



HAL
open science

Couplage de procédés d'ozonation et de nanofiltration pour la réutilisation des eaux usées urbaines

Zoukifli Amadou Yacouba

► **To cite this version:**

Zoukifli Amadou Yacouba. Couplage de procédés d'ozonation et de nanofiltration pour la réutilisation des eaux usées urbaines. Autre. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONTG055 . tel-03329660

HAL Id: tel-03329660

<https://theses.hal.science/tel-03329660v1>

Submitted on 31 Aug 2021

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En génie des procédés

École doctorale : GAIA (n° 584)

Unité de recherche : Institut Européen des Membranes, UMR 5635
(CNRS - ENSCM - UM)

Couplage de procédés d'ozonation et de nanofiltration pour la réutilisation des eaux usées urbaines

Présentée par Zoukifli AMADOU YACOUBA
Le 25 Novembre 2020

Sous la direction de Stephan BROSILLON et
Julie MENDRET

Devant le jury composé de

Gael PLANTARD, Professeur, PROMES, Université de Perpignan

Hélène ROUX DE BALMANN, Directrice de Recherche, LGC, CNRS, Toulouse

Rabani ADAMOU, Professeur, LAMEE, Université Abdou Moumouni de Niamey, Niger

Geoffroy LESAGE, Maître de conférences, IEM, Université de Montpellier

Stephan BROSILLON, Professeur, IEM, Université de Montpellier

Julie MENDRET, Maître de conférences-HDR, IEM, Université de Montpellier

Rapporteur - Président du Jury

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Co-Directrice de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Les travaux entrant dans le cadre de cette thèse ont été conduits sous la direction de Monsieur Brosillon Stephan, professeur à l'université de Montpellier et de Madame Mendret Julie, Maître de conférences à l'université de Montpellier, par ailleurs coordinatrice du projet « saware » dans lequel s'inscrit la thèse avec le co-encadrement de Monsieur Lesage Geoffroy, Maître de conférences à l'université de Montpellier. Je souhaite leur exprimer toute ma gratitude pour la confiance et l'accompagnement qu'ils m'ont accordé malgré leur emploi chargé.

Je souhaite également adresser mes vifs remerciements, à Monsieur Plantard Gael, Professeur à l'université de Perpignan, rapporteur et président du jury, à Madame Roux-De Balmann Hélène, Directrice de recherche CNRS, LGC de Toulouse, rapporteure et Monsieur Adamou Rabani, Professeur à l'université Abdou Moumouni de Niamey, Examineur, pour les rapports et les discussions enrichissantes lors de la soutenance.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du comité de suivi : Hélène Carrère et Vincent Goetz et du conseil des sages : Michel Roustan, Alain Grasmick et Roger Ben Aim pour leurs efforts consentis pour le succès du projet.

Je tiens à remercier l'ensemble des techniciens, des ingénieurs et du personnel administratif et la direction de l'Institut Européen des Membranes pour leur aide inestimable. Je remercie Eddy Petit et Loubna Karfan Atfane, Christelle, Bruno, Christophe, Jim, Valerie, pour leur disponibilité, leur patience et leur gentillesse.

J'adresse ma profonde gratitude à Messieurs François Zaviska, Marc Heran, Mathieu Rivallin pour leurs inestimables assistances technique et logistique. Grand merci à Antonin Azais pour sa disponibilité.

Je remercie les stagiaires impliqués dans ce projet : Zoé, Taghrid, Saad, Marion, Victor, Jean Baptiste, Sajjad et Eduardo pour leurs apports significatifs dans l'aboutissement de l'étude.

Pendant cette période, j'ai eu la chance de partager la compagnie d'adorables collègues doctorants et postdoctorants : Amine, Gbenro, Gothier, Aracelys, Pélagie, Céline, Mathias, Zineb, Lucie, Alice, Clémentine, Boukary, Alexandra, Roua, Ghofrane ... ; merci à vous toutes et tous pour les bons moments passés ensemble.

Je remercie toute ma famille : ma maman, mes frères et sœurs, mes oncles et tantes, mes cousins et cousines ainsi que mes neveux et nièces de m'avoir soutenu et d'avoir supporté mes absences parfois prolongées. Merci à Elhadji Hassane, Khalifa Cheikh Abdoulaye, Elhadji Mounkaila, Elhadji Fadal, Mariama, Sibtio, Nazirou, Nayé, Sagari, Seyni, 1000 merci à Nayé gna et Rabi grâce à qui je n'ai pas manqué de spécialités culinaires de la maison.

Mes amis : des 2 Leini, Secko, Badjé, jusqu'à Kimba, Chayaou, Issa, ... ainsi que ceux dont les noms ne sont pas cités, je vous remercie et vous renouvèle toute mon amitié. Infiniment merci à Habiboulaye, Mr Souley Jibo, Elhadji Chamsou, Elhadji Ababacari, Adama, ...

Abdoulaye, Djamila, Issaka, Khorou Daouda, Medina, merci à vous.

Dans l'incapacité de citer tout le monde, que tous ceux et toutes celles qui ont contribué de près ou de loin à la bonne marche de l'étude reçoivent l'expression de ma profonde gratitude.

Production scientifique

Publications

1. Yacouba, Z. A., Mendret, J., Lesage, G., Zaviska, F., & Brosillon, S. (2020). Removal of organic micropollutants from domestic wastewater: The effect of ozone-based advanced oxidation process on nanofiltration. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101869, 2021.
2. Z. Amadou Yacouba, J. Mendret, G. Lesage, F. Zaviska, E. Petit, S. Brosillon. Fate and toxicity of carbamazepine and its degradation by-products during coupling of ozonation and nanofiltration. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. Soumis le 13 Novembre 2020
3. Z. Amadou Yacouba, J. Mendret, G. Lesage, F. Zaviska, S. Brosillon. Interest of ozone-based partial degradation of organic matter to prevent severe inorganic fouling in of nanofiltration membrane. À soumettre
4. Le Thi Xuan Huong; Thi Van Nguyen; Zoukifli Amadou Yacouba; Laetitia Zoungrana; Florent Avril; Eddy Petit; Julie Mendret; Valerie Bonniol; Mikhael Bechelany; Stella Lacour; Geoffroy Lesage; Marc Cretin. (2016). Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes: toward an optimization of electro-Fenton treatment. *Chemosphere* 161; 308-318, 2017
5. Le Thi Xuan Huong, Van Nguyen, T., Zoukifli, A. Y., Zoungrana, L., Avril, F., Lacour, S., Geoffroy Lesage; Marc Cretin (2016). Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media. *Chemosphere*, 172, 1-9, 2017

Production scientifique

Communications orales

1. Z. A. Yacouba, J. Mendret, F. Zaviska, G. Lesage, S. Brosillon. Coupling ozonation and nanofiltration for removal of pharmaceuticals pollutants in wastewater for sustainable reuse. 24th IOA world congress & exhibition on ozone and advanced oxidation, selected for book publishing. October 20-25, Nice, France
2. Mendret J., Amadou Yacouba Z., Zaviska F., Lesage G., Brosillon S. Couplage de l'ozonation et de la nanofiltration pour la réutilisation des eaux usées urbaines. XVIIème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. 15 - 17 Octobre 2019, Nantes, France
3. Amadou Yacouba Z., Mendret J., Lesage G., Zaviska F., Brosillon S. Zero-discharge advanced treatment for a safe and sustainable urban wastewater reuse. Indo-French workshop on Water Treatment & Management. March 28-29, 2018, UPES-Dehradun, India

Abréviations

Lettres grecques

Δ_A :	Différence d'absorbance entre l'échantillon et un blanc	cm^{-1}
$\Delta\pi$:	Pression osmotique	bar
ΔP :	Pression transmembranaire	bar
Δ_{ex} :	Incrément de longueur d'onde d'excitation	nm
Δ_{em} :	Incrément de longueur d'onde d'émission	nm
ε_{Sp} :	Porosité de l'espaceur	-
λ_{em} :	Longueur d'onde d'émission	nm
λ_{ex} :	Longueur d'onde d'excitation	nm
μ :	Viscosité dynamique de l'eau	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
μ_{P} :	Rayon moyen de soluté/pore (modèle log-normal)	nm
σ_{P} :	Ecart type géométrique (modèle log-normal)	nm
φ :	Facteur d'association de l'eau d'après Wilke-Chang	
Φ_i :	Volume de la zone i	$\text{R.U.}\cdot\text{nm}^2$
Φ_{T} :	Volume de la matrice d'excitation-émission	$\text{R.U.}\cdot\text{nm}^2$

Abréviations

A :	Surface membranaire utile	cm^2
A₂₅₄ :	Absorbance UV à 254 nm	cm^{-1}
ACT :	Acétaminophène	-
ARP :	Aire du pic Raman	$\text{U.A.}\cdot\text{nm}$
ATL :	Aténolol	-
b :	Chemin optique de la cellule en spectrophotométrie	cm
BAC :	Procédé Boue Activée Conventionnel	-
BàM :	BioRéacteur à Membranes	-
CAP :	Charbon Actif en Poudre	-
CBZ :	Carbamazépine	-
COD :	Carbone Organique Dissous	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
COT :	Carbone Organique Total	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
DBO₅ :	Demande Biologique en Oxygène en 5 jours	$\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$

DCO :	Demande Chimique en Oxygène	mgO ₂ .L ⁻¹
d_F :	Diamètre d'un filament de l'espaceur	mm
d_H :	Diamètre hydraulique équivalent	mm
DIO :	Demande Instantanée en Ozone	mgO ₃ .L ⁻¹
DOM :	<i>Disssolved Organic Matter</i>	-
DCOM :	<i>Disssolved and Colloidal Organic Matter</i>	-
Dow :	Coefficient de Distribution Octanol-Eau	-
DTZ :	Acide Diatrizoïque	-
EPS :	<i>Extracellular Polymeric Substances</i>	-
ESP :	Epaisseur de l'espaceur	mm
f :	Constante de proportionnalité (méthode à l'indigo)	-
FRV :	Facteur de Reduction Volume	-
H_c :	Hauteur du canal	mm
I (λ _{ex} , λ _{em}) :	Intensité de fluorescence	R.U
IF :	Indice de Fluorescence	-
In :	Inhibition de la bioluminescence de <i>V.fischeri</i>	%
k :	Coefficient de Diffusion	m ² .s ⁻¹
k_{HO•} :	Constante Réactionnelle des Radicaux Hydroxyles	M ⁻¹ .s ⁻¹
k_{O₃} :	Constante Réactionnelle de l'Ozone Moléculaire	M ⁻¹ .s ⁻¹
J_p :	Flux de perméat	L.h ⁻¹ .m ⁻²
LC :	Chromatographie liquide	-
L_c :	Largeur du canal	mm
L_M :	Longueur de maille de l'espaceur	mm
Lu :	Luminescence (test Microtox)	-
MEE :	Matrice Excitation Emission	-
LGM :	La Grande-Motte	-
MES :	Matière En Suspension	mg.L ⁻¹
MF :	Microfiltration	-
MOD :	Matière Organique Dissoute	-
MOE :	Matière Organique des Effluents	-
MOFB :	Matière Organique Facilement Biodégradable	-
MON :	Matière Organique Naturelle	-
MS :	Spectroscopie de masse	-

NF :	Nanofiltration	-
OI :	Osmose Inverse	-
Pow :	Coefficient de Partage Octanol Eau	-
PMS :	Produits Microbiens Solubles	-
POA :	Procédé d'Oxydation Avancée	-
PPSP :	Produits Pharmaceutiques et de Soins Personnel	-
PTM :	Pression Transmembranaire	bar
Q_G :	Débit volumique de gaz	Nm ³ .s ⁻¹
Re :	Nombre de Reynolds	-
REUE :	Réutilisation d'Eaux Usées après Epuration	-
R_m :	Résistance hydraulique de la membrane	m ⁻¹
r_p :	Rayon de Pore	nm
r_s :	Rayon du Soluté (ou de Stokes)	nm
STEP :	Station d'Epuration	-
t :	Durée de filtration ou d'ozonation	h
T° :	Température	K ou °C
UF :	Ultrafiltration	-
V_{Ech} :	Volume de l'échantillon (méthode à l'indigo)	mL
V :	Volume de réacteur	m ³
V_{SP} :	Volume de l'espaceur	mm ³
V_{Tot} :	Volume total de l'espaceur	mm ³
Y :	Taux de conversion	%
[O₃]_{gaz} :	Concentration en ozone dans la phase gaz	g.Nm ³
[O₃]_L :	Concentration en ozone dissous	mg.L ⁻¹ ou M

Tables des matières

Abréviations	v
Tables des matières	viii
Liste des figures	xiv
Liste des Tables	xvii
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	7
A. Position du Problème.....	9
1. Constat de stress hydrique	9
2. Pertinence de la réutilisation des eaux usées	9
3. Classification des eaux usées.....	11
4. Procédés conventionnels de traitement des eaux usées	13
5. Limites des méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées.....	14
B. Caractérisation des effluents secondaires de BâM	15
1. Matière organique.....	16
2. Composition ionique	19
C. Micropolluants.....	19
1. Source des micropolluants.....	20
2. Elimination des micropolluants par les BâM	20
3. Occurrence des micropolluants dans les effluents secondaires de BâM	25
4. Risques des micropolluants pour l'environnement et la santé publique.....	27
4.1. Ecotoxicité.....	27
4.2. Micropolluants et résistance des gènes et des bactéries aux antibiotiques	31
5. Réglementation et normes sur les micropolluants	32
D. Procédés de traitements tertiaires pour la réutilisation des eaux usées	33
I. Procédés de séparation membranaire	34
I.1. Procédés de NF en traitement tertiaires des eaux usées pour la réutilisation.....	36

I.2.	Colmatage et flux de perméat en NF.....	37
I.3.	Mécanismes de rétention en NF.....	38
I.4.	Rétention par exclusion stérique.....	42
I.5.	Rétention par répulsion électrostatique et adsorption :.....	42
I.6.	Gestion des retentats de NF.....	43
II.	Les Procédés oxydatifs.....	43
II.1.	Le Procédé d’ozonation.....	46
II.2.	Ozonation en traitement tertiaires des eaux usées.....	46
III.	Couplage de procédés NF/O3.....	52
E.	Conclusion et objectifs de la thèse.....	55
F.	Références.....	57
Chapitre II.	Matériels et méthodes.....	77
1.	Micropolluants cibles pour l’étude.....	79
1.1	Sélection des micropolluants cibles.....	79
❖	Composés pharmaceutiques.....	79
❖	Antibiotiques.....	80
❖	Pesticides.....	81
1.2	Caractéristiques physico-chimiques des micropolluants cibles.....	82
1.3	Analyse des micropolluants et des sous-produits de dégradation.....	83
1.3.1	Gradient de l’analyse en HPLC.....	83
1.3.2.	Détermination de la limite de détection (LOD) et de la limite de quantification (LOQ) et analyse des échantillons.....	85
1.3.3.	Analyse des sous-produits d’ozonation.....	85
2.	Les matrices utilisées.....	86
2.1	Effluent réel.....	86
2.2	Effluent synthétique.....	87
2.3	Caractérisation des effluents.....	88
2.3.1.	Paramètres déterminés in-situ dont la mesure s’effectue pendant le prélèvement de l’échantillon.....	89
2.3.2.	Demande biochimique en oxygène (DBO).....	89
2.3.3.	Demande chimique en oxygène (DCO).....	90
2.3.4.	Carbone organique total (COT).....	90

2.3.5.	Absorbance UV-visible (UV254).....	91
2.3.6.	Capacité d'absorbance UV spécifique (SUVA).....	91
2.3.7.	Caractérisation de la matière organique dissoute des effluents (MOdE) : la spectroscopie de fluorescence à trois-dimensions (Fluo 3DMEE).....	92
2.3.8.	Composition ionique	95
2.3.9.	Test de toxicité d'un effluent.....	96
3.	Nanofiltration	100
3.1.	Dispositif expérimental de la NF.....	100
3.2.	Protocole expérimental.....	100
3.3.	Choix et caractérisation de la membrane.....	104
3.3.1.	Choix de la membrane.....	104
3.3.2.	Caractérisation du colmatage et lavages des membranes.....	104
3.4.	Détermination des paramètres expérimentaux	105
3.4.1.	Vitesse tangentielle de la solution dans la cellule	105
3.4.2.	Détermination de la pression efficace	106
3.4.3.	Détermination du flux et de la perméabilité	110
3.4.4.	Détermination de la résistance au flux	111
3.4.5.	Détermination de la rétention en NF	112
4.	Le procédé d'ozonation	112
4.1	Pilote d'ozonation.....	112
4.2	Protocole expérimental.....	113
4.3	De la dose d'ozone appliquée à la dose d'ozone spécifique.....	114
4.4	Détermination de l'ozone dissous	115
4.5	Détermination de la demande immédiate en ozone (DIO).....	116
5.	Références	120

Chapitre III : Removal of organic micropollutants from domestic wastewater: effect of ozone-based advanced oxidation process on nanofiltration 125

Objectifs et principes du chapitre III.....		127
1.	Introduction	131
2.	Materials and methods.....	133
2.1	Micropollutants and matrix selection	133

2.1.1	Selection of micropollutants.....	133
2.1.2	Synthetic effluent.....	134
2.1.3	Real effluent	134
2.2	Membranes selection and nanofiltration protocol	135
2.2.1	Membranes selection and characterization.....	135
2.2.2	Cross-flow nanofiltration unit and experimental protocol.....	135
2.2.3	Fouling characterization	136
2.3	Ozone pilot semi-batch ozonation protocol.....	137
2.4	Evaluation of the nanofiltration (NF) and Ozonation systems performance	138
2.4.1	Micropollutant analysis by direct LC-MS/MS	138
2.4.2	Global indicator for pollution monitoring: TOC, UV254 and SUVA analysis	138
2.4.3	NF Removal rate determination	139
2.4.4	Dissolved organic matter (DOM) characterization using 3DEEM fluorescence	139
3.	Results and discussions	139
3.1	Performances of NF system.....	139
3.1.1	Flux evolution.....	140
3.1.2	Monitoring of removal performances during NF: OMPs removal mechanisms	141
3.2	Ozonation of MBR real effluent.....	142
3.2.1.	Instantaneous ozone demand determination.....	142
3.2.2.	Ozonation of real wastewater	143
3.2.3.	Ozonation of micropollutants in real wastewater	146
3.3	Impact of pre-ozonation on NF performances.....	147
3.3.1.	Impact of pre-ozonation on NF flux evolution.....	147
3.4	Fouling and resistance of the NF membrane	149
4.	Conclusion.....	150
5.	Synthèse et perspectives	151
6.	References	153

Chapitre IV : Interest of ozone-based partial degradation of organic matter to prevent severe inorganic fouling of nanofiltration membrane 161

Objectifs et principes du chapitre IV

 163

1 Introduction

 166

2 Materials and methods.....

 167

2.1.	Matrix selection for the study.....	167
	Real secondary effluent matrix.....	167
	Synthetic ionic solution matrix composition.....	167
2.2.	Nanofiltration experiments.....	168
2.2.1.	Membrane selection and characterization	168
2.2.2.	Cross-flow nanofiltration unit and experimental protocol.....	169
2.2.3.	Membrane fouling propensity test.....	170
2.2.4.	Osmotic pressure	170
2.2.5.	Concentration polarization	171
2.3.	Bench-scale ozonation system setup	171
2.4.	Chemical analysis.....	173
2.4.1.	Ionic chromatography.....	173
2.4.2.	Global indicators for pollution monitoring: TOC, UV254 and SUVA analysis	173
3	Results and discussions	173
3.1.	Flux evolution and fouling mechanisms during nanofiltration.....	173
3.2.	Nanofiltration of synthetic ionic solution.....	175
3.2.1.	Impact of osmotic pressure.....	176
3.2.2.	Visual appreciation of membrane surface	177
3.3.	Performances of ozonation process on real MBR effluent.....	178
3.3.1.	Ozonation of dissolved organic matter	178
3.4.	Nanofiltration of ozonated real MBR effluent	179
3.4.1.	Flux evolution and fouling mechanisms.....	179
3.5.	NF performance comparison for different matrixes (non-ozonated real MBR, Synthetic ionic solution and ozonated real MBR effluent)	180
3.6.	Cleaning and NF performances recovery	182
4	Conclusion.....	183
5	Synthèse et perspectives.....	185
6	References	187

Chapitre V: Fate and toxicity of carbamazepine and its degradation by-products during coupling of ozonation and nanofiltration for urban wastewater	191
Objectifs et principes du chapitre V	193

1	Introduction	197
2	Materials and methods.....	199
2.1.	Carbamazepine solution	199
2.2.	Ozonation setup	199
2.3.	Nanofiltration setup	200
2.3.1.	Nanofiltration membrane selection and characterization	200
2.3.2.	Crossflow nanofiltration unit.....	200
2.4.	Evaluation of the nanofiltration and ozonation system performances.....	201
2.4.1.	Non-targeted analyses and confirmation of the identified transformation products	201
2.4.2.	Global indicator for pollution monitoring	202
3	Results and discussions	203
3.1.	Performance of ozonation process.....	203
3.1.1.	Monitoring carbamazepine degradation	203
3.1.2.	Mineralization of carbamazepine during ozonation	204
3.1.3.	Chemical pathway of carbamazepine during ozonation.....	205
3.1.4.	Ozonation process optimization for coupling to nanofiltration process	206
3.1.5.	Monitoring of carbamazepine degradation by-products.....	207
3.1.6.	Monitoring of toxicity during ozonation	208
3.2.	Performance of nanofiltration system.....	210
3.2.1.	Permeate flux evolution.....	210
3.2.2.	Removal performance during nanofiltration process	211
4	Conclusion.....	214
5	Synthèse et perspectives	215
6	References	217

Conclusion et perspectives	223
---	------------

Annexes	I
----------------------	----------

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1 : Production journalière de différents types d'eaux usées par personne	12
Figure I. 2 : Représentation schématique de l'origine et du devenir des composés de la DOM au cours du cycle de l'eau avec	18
Figure I. 3 : Occurrence en effluents secondaires de STEPs de quelques micropolluants d'intérêt pour l'étude.....	27
Figure I. 4: Illustration d'amélioration de rétention par adsorption sur la MO	39
Figure I. 5 : Rétention de quelques molécules d'intérêt par exclusion stérique en NF	42
Figure I. 6 : Voies d'action de l'ozone sur les molécules à dégrader (Azais 2015)	46

Chapitre II

Figure II. 1 : Formule sémi-développée de l'acétaminophène.....	79
Figure II. 2 : Formule sémi-développée de la carbamazépine.....	80
Figure II. 3 : Formule sémi-développée de la tétracycline	81
Figure II. 4 : Formule sémi-développée du sulfaméthoxazole	81
Figure II. 5 : Formule sémi-développée de la terbutryne	82
Figure II. 6 : Pics de Rayleigh et de Raman obtenus en spectrofluorométrie (adapté de Azaïs 2015)..	94
Figure II. 7: Mécanisme de bioluminescence d'un organisme	97
Figure II. 8 : Schéma illustratif des taux de conversion	102
Figure II. 9 : Courbe du flux en fonction de la pression.....	108
Figure II. 10 : Schéma du phénomène de concentration de polarisation.....	109
Figure II. 11 : Schéma du réacteur utilisé pour les expériences courantes d'ozonation	114
Figure II. 12 : Illustration de la demande immédiate en ozone (DIO)	117
Figure II. 13 : Schéma du réacteur en colonne utilisée pour la détermination de la DIO	117
Figure II. 14 : Détermination de la DIO de l'effluent du Bàm de La Grande Motte	118

Chapitre III

Figure III. 1: Experimental setup of nanofiltration bench scale pilot.....	136
Figure III. 2: Experimental setup of ozonation lab scale pilot.	137
Figure III. 3:Relative flux evolution for real MBR effluent (MBR eff) and ultra-pure water (UPW)	140
Figure III. 4: Micropollutants removal efficiency from real MBR effluent using NF90.	141
Figure III. 5: Determination of the instantaneous ozone demand (DIO).....	143
Figure III. 6: Evolution of global parameter of the real matrix during ozonation.....	143
Figure III. 7: 3DEEM fluorescence spectra and volumes of fluorescence for different fractions of DCOM during ozonation.....	145
Figure III. 8: Evolution of OMPs concentration in doped real MBR effluent in function of time of ozonation.	146

Figure III. 9 : Monitoring of flux evolution for different ozonated matrixes spiked with micropollutants (1000 µg/L).....	148
Figure III. 10: a. Effect of ozonation on fouling and b. resistance in NF90.....	149

Chapitre IV

Figure IV. 1: Experimental setup of nanofiltration bench scale pilot	169
Figure IV. 2 : Schematic illustration of concentration polarization phenomenon.....	171
Figure IV. 3: Experimental setup of ozonation bench-scale pilot.	172
Figure IV. 4: Flux evolution in NF experiment applied to MBR real effluent matrix	174
Figure IV. 5: Flux evolution in NF experiment applied to MBR real effluent and synthetic ionic solution matrixes	175
Figure IV. 6: Evolution of differential osmotic pressure in NF for real MBR effluent and SIS.....	176
Figure IV. 7: SEM of membrane surfaces at different states.	177
Figure IV. 8: Monitoring of the mineralization rate of the real matrix during ozonation	178
Figure IV. 9: Evolution of global parameters of the real matrix during ozonation.	179
Figure IV. 10: Flux evolution in NF experiment applied to ozonated and non-ozonated MBR real effluent.	180
Figure IV. 11: Flux evolution in NF experiment applied to synthetic ionic solution and non ozonated and ozonated MBR real effluent matrixes.....	181
Figure IV. 12: Flux recovery after pure water, NaOH and HCl cleanings in NF experiments applied to non-ozonated and ozonated real MBR effluent and synthetic ionic solution.....	182

Chapitre V

Figure V. 1: Experimental setup of ozonation lab-scale pilot	200
Figure V. 2: Evolution of CBZ concentration during ozonation.....	204
Figure V. 3: Evolution of total organic carbon (TOC) during CBZ ozonation in UPW.	204
Figure V. 4: Chemical pathway of CBZ during ozonation process,.....	206
Figure V. 5: Areas of CBZ ozone-based oxidation byproducts versus time during ozonation	207
Figure V. 6: Relative evolution of the normalized areas of CBZ and its ozonation by-products during ozonation of UPW doped with CBZ	208
Figure V.7:Acute toxicity evolution of the solution containing CBZ and its ozonation by-products.	209
Figure V. 8: Evolution of permeate flux versus recovery rate during nanofiltration experiments applied to ozonated and non-ozonated CBZ solution using ultrapure water (UPW) matrix.....	210
Figure V. 9 : Evolution of TOC in retentate and permeate streams during nanofiltration of ozonated CBZ solution.	211
Figure V. 10: CBZ and its ozonation byproducts removal efficiency using NF90 membrane.	212
Figure V. 11: Evolution of acute toxicity of CBZ solution ozonated, in retentate and permeate streams of NF90 throughout different recovery rate using 45% screening microtox test	213

Annexes

Figure B. 1 : Gradient d'analyse pour les micropolluants sélectionnés avec les temps de rétention pour chaque molécule en chromatographie liquide haute performance (HPLC).....	IV
Figure B.2 : Exemple de correction obtenue après soustraction du blanc (eau ultrapure, EUP) et normalisation par l'aire de Raman dans une matrice d'émission- excitation en spectrofluorometrie à 3D	V
Figure B. 4 : Détermination de la DIO de l'effluent du BàM de La Grande Motte	VII
Figure C.1 : Bilan des matières des micropolluants pendant l'expérience de NF appliquée à l'effluent réel BàM non ozoné	IX
Figure C.2 : Bilan des matières du carbone organique total (COT) pendant l'expérience de NF appliquée à l'effluent réel BàM non ozoné	IX
Figure C.3 : Bilan des matières de la demande chimique en oxygène (DCO) pendant l'expérience de NF appliquée à l'effluent réel BàM non ozoné.	X
Figure D. 1 : Evolution des bromures et des bromates lors de l'ozonation de l'effluent de BàM de la STEP de La Grande-Motte.....	XI

Liste des Tables

Chapitre I

Tableau I. 1 : Normes de rejet des eaux usées traitées en France.....	11
Tableau I. 2 : Pollution journalière par personne équivalente	12
Tableau I. 3 : Caractéristiques des effluents secondaires de Bàm	15
Tableau I. 4 : Composition ionique des effluents secondaires de Bàm.....	19
Tableau I. 5 : Elimination des micropolluants en traitement secondaire de STEP.....	22
Tableau I. 6: Valeurs des EC(50) trouvées dans la littérature pour le sulfaméthoxazol (SUL)	29
Tableau I. 7: Valeurs des EC(50) trouvées dans la littérature pour la terbutryne (TER)	30
Tableau I. 8: Valeurs des EC(50) trouvées dans la littérature pour l'acétaminophène (ACT)	30
Tableau I. 9: Valeurs des EC(50) d'après la littérature pour la tétracycline (TET).....	30
Tableau I. 10: Valeurs des EC(50) d'après la littérature pour la carbamazépine (CBZ)	31
Tableau I. 11 : Facteurs impactant la sélectivité des micropolluants pour trois procédés membranaires	35
Tableau I. 12 : Comparaison entre la NF et l'OI.....	36
Tableau I. 13 : Mécanismes de rétention en eau pure	40
Tableau I. 14 : Mécanismes de rétention en matrice réelle	41
Tableau I. 15 : Quelques POA et les agents oxydatifs correspondants	44
Tableau I. 16 : Comparaison de différents POAs.....	45
Tableau I. 17 : Quelques cas d'étude de l'ozonation en traitement tertiaire.....	48
Tableau I. 18 Quelques données sur l'ozonation de molécules d'intérêt pour l'étude.....	50
Tableau I. 19 : Quelques données sur le couplage de procédés NF/Ozone appliqué en traitement tertiaire	53

Chapitre II

Tableau II. 1: Liste des composés retenus pour l'étude	82
Tableau II. 2 : Propriétés physico-chimiques des composés pharmaceutiques	82
Tableau II. 3 : Propriétés physico-chimiques des antibiotiques	83
Tableau II. 4 : Propriétés physico-chimiques de la terbutryne	83
Tableau II. 5 : Réactivité à l'ozone des micropolluants cibles.....	83
Tableau II. 6 : Ions fragments et paramètres de l'analyse par LC-MS/MS	84
Tableau II. 7 : Limites de détection et de quantification des molécules sélectionnées en Chromatographie liquide haute performance (HPLC)	85
Tableau II. 8 : Caractéristiques de l'effluent réel sélectionné.....	87
Tableau II. 9 : Composition de la solution ionique synthétique.....	88
Tableau II. 10 : Paramètres retenus pour l'analyse en spectrofluorométrie 3D MEE.....	92
Tableau II. 11 : Désignation des différentes fractions de la matière organique adoptée pour cette étude	93
Tableau II. 12 : Coefficient de diffusion des ions à 20°C	110

Chapitre III

Table III. 1 : Physico-chemical characteristics of selected micropollutants	133
Table III. 2 : Characteristics of real MBR effluent.....	134
Table III. 3 : The instrument detection limit (IDL) and quantification limit (IQL) of selected micropollutants analysis in HPLC-MS/MS.....	138
Table III. 4: Resistances of both ozonated and non-ozonated matrixes in NF90	149

Chapitre IV

Table IV. 1 : Characteristics of real MBR effluent	167
Table IV. 2 : Ionic composition of real MBR effluent and synthetic solution	168
Table IV. 3 : Salts used to prepare the synthetic ion solution	168
Table IV. 4 Values of permeate flux at the beginning and end of studied NF experiments.....	182

Chapitre V

Table V. 1: Physico-chemical characteristics of carbamazepine.....	199
--	-----

Annexes

Tableau B. 1 : Composition du solvant sur la durée d'élution pendant l'analyse des micropolluants sélectionnés par chromatographie liquide haute performance (HPLC).....	IV
Tableau B. 3.a : Consignation des données expérimentales lors des expériences de nanofiltration à un taux de conversion précis	VI
Tableau B.3.b : Consignation des données expérimentales de nanofiltration entre 2 taux de conversion successifs	V

Introduction Générale

Depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, la population mondiale croit de façon exponentielle engendrant un fort taux d'urbanisation et un accroissement de l'industrialisation. Cela a comme conséquence une augmentation des besoins en eau. Par ailleurs, moins de 0,6% des ressources en eau du globe reste facilement accessible pour lesquels plus de 70% sont utilisés en agriculture.

La combinaison du fort taux d'urbanisation et de l'industrialisation exerce une pression double sur les ressources d'eau disponibles : elles sont non seulement surexploitées mais également soumises à une contamination croissante due aux rejets d'eaux contaminées par les activités humaines. La raréfaction qui en résulte nécessite de trouver des ressources d'eaux alternatives et l'une des solutions serait de ne plus considérer les eaux usées comme un déchet mais plutôt comme une ressource d'eau offrant ainsi une solution alternative.

Cependant, les méthodes conventionnelles jusque-là utilisées pour le traitement secondaire des eaux usées ont montré des limites quant à la production d'effluent réutilisable. En effet, la présence d'une multitude de micropolluants notamment organiques (pharmaceutiques, cosmétiques, pesticides, surfactants, ...) a été mise en évidence dans les effluents secondaires des stations de traitement des eaux usées. Cependant, même présents à des faibles concentrations (de l'ordre du ng à quelques µg/L), ces micropolluants sont susceptibles d'avoir des conséquences néfastes sur les organismes vivants des écosystèmes aquatiques et même sur les êtres humains à travers divers canaux de contamination et de bio accumulation (cycle de l'eau, chaîne alimentaire, ...). Nombre de recherches démontrent la responsabilité des micropolluants comme menace pour l'environnement notamment en termes d'écotoxicité.

Pour protéger les milieux récepteurs et la santé publique des risques liés aux micropolluants et garantir une réutilisation sûre et durable des eaux usées traitées, il est nécessaire d'avoir recours à des techniques de traitement tertiaire adéquates pour une meilleure élimination des micropolluants des effluents secondaires. Ainsi plusieurs procédés de traitements tertiaires sont étudiés, développés et mis en oeuvre : les procédés d'oxydation avancée, les procédés d'adsorption, les procédés de séparation membranaire et les procédés biologiques, entre autres.

Les procédés de séparation membranaire (ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse, ...) suscitent l'intérêt de nombreux chercheurs car ils permettent une bonne élimination de micropolluants et la production d'effluent de qualité. De ces procédés, celui de l'ultrafiltration (UF) assure une bonne perméabilité mais retient peu les micropolluants. Au contraire, le procédé d'osmose inverse (OI) retient bien les micropolluants mais avec une perméabilité

limitée, ce procédé est très énergivore. Un recours peut être fait au procédé de nanofiltration (NF) qui offre un compromis entre une bonne sélectivité (point faible de l'UF) et une bonne productivité et donc plus économe en consommation énergétique (point faible de l'OI). Cependant, comme l'ensemble des procédés membranaire, la NF reste confrontée au problème de gestion des concentrats produit car l'ensemble des polluants éliminés du perméat sont concentrés dans le retentât selon le facteur de réduction volumique appliqué. De plus, les membranes de NF sont très sensibles au colmatage.

Pour lutter contre l'occurrence des micropolluants en effluents secondaires, les procédés d'oxydation avancée constituent aussi une solution prometteuse (procédés Fenton, procédés d'ozonation, de peroxonation, ...). Ces procédés dégradent les molécules à travers une série de réactions chimiques au moyen d'agents oxydants. L'ozone est très souvent désigné comme meilleur agent oxydant après les radicaux hydroxyles qui présentent l'inconvénient majeur d'une très forte instabilité. L'ozonation permet de dégrader la matière organique des effluents, mais l'inconvénient du procédé est son taux de minéralisation assez limité. De plus, la dégradation partielle des composés est susceptible de conduire à la formation de sous-produits présentant, dans certaines conditions opératoires, les mêmes risques de toxicités que les composés-mère.

Le couplage des procédés d'ozonation et de nanofiltration suscite l'intérêt de certains chercheurs qui se mobilisent pour généraliser son application.

Ainsi, SAWARE est un projet de recherche appliquée dont l'objectif est de développer un système intégré innovant et intensif, pour le traitement d'un effluent urbain issu d'un bioréacteur à membranes (BàM), couplant la nanofiltration et un procédé d'oxydation avancé à base d'ozone pour une réutilisation des eaux sûre et durable. La principale innovation du projet SAWARE réside dans l'effet synergique attendu du couplage BàM / O₃ / NF pour le traitement avancé de l'effluent secondaire contenant un cocktail de substances prioritaires ciblées par la législation. Le BàM a été choisi comme traitement secondaire car il permet d'éliminer les matières en suspension et est donc adapté comme traitement en aval de la NF et de l'ozonation.

Ce travail de doctorat est intégré au projet SAWARE et a pour objectif de lever certains verrous scientifiques :

- ✓ Quels sont les mécanismes de colmatage en NF lors de la filtration d'un effluent urbain ? Ce colmatage est-il impacté par une étape de pré-ozonation ?

- ✓ Quels sont les mécanismes de rétention des micropolluants en NF ?
- ✓ Quel est l'impact de la composition de la matrice aqueuse sur le procédé d'ozonation ?
- ✓ Quel est le chemin réactionnel au cours de la dégradation des micropolluants par le procédé d'ozonation ?
- ✓ Quelle est l'évolution de la toxicité des sous-produits de dégradation ?
- ✓ Quelle est l'évolution de la toxicité du retentât et du perméat en NF ?

Ce manuscrit de thèse apporte des réponses à ces questions à travers les 5 chapitres suivants :

Le premier chapitre est constitué d'une synthèse bibliographique sur la caractérisation des effluents secondaires, l'élimination et l'occurrence des micropolluants au cours du traitement secondaire, les menaces qu'ils représentent pour l'environnement et la santé publique. Des procédés de traitement tertiaire notamment de nanofiltration et d'ozonation y sont également abordés avant de conclure et d'énoncer les objectifs de la thèse.

Le second chapitre présente le matériel et les méthodologies adoptées pendant cette étude. Le troisième chapitre porte sur l'élimination de micropolluants et de la matière organique par le couplage de procédés d'ozonation et de nanofiltration.

Le quatrième chapitre aborde l'impact du taux de minéralisation par une pré-ozonation sur le colmatage lors de la nanofiltration. Le cinquième chapitre étudie le chemin réactionnel d'une des molécules cibles et l'évolution de la toxicité engendrée lors de l'ozonation ainsi que la rétention des sous-produits de dégradation en nanofiltration.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

A. Position du Problème

Ce chapitre traite de la nécessité de la réutilisation des eaux usées, de la caractérisation des effluents secondaires de l'occurrence de micropolluants dans les effluents secondaires, des risques liés aux micropolluants et des procédés de traitement tertiaires pour une meilleure élimination des micropolluants organiques.

1. Constat de stress hydrique

Selon l'Organisation des Nations Unies, la pénurie d'eau affecte plus de 40% de la population mondiale et devrait augmenter dans les années à venir. Plus de 1,7 milliard de personnes vivent actuellement dans des bassins fluviaux où l'utilisation de l'eau est supérieure à la quantité disponible (Costanza et al. 2016). Par exemple, en 2007, 11% de la population européenne et 17% de son territoire étaient touchés par la pénurie d'eau, ce qui a généré 100 milliards d'euros de coût liés aux sécheresses au cours des 30 dernières années (European Union 2010).

D'autre part, moins de 3% des ressources en eau disponibles sur la planète restent facilement accessibles et 70% des eaux douces sont utilisées en agriculture (Baechler 2012). L'augmentation de la demande en eau consécutive à l'accroissement de la population et des activités industrielles, exerce une pression double sur les ressources disponibles (Gündoğdu et al. 2017, Pandey et al. 2017) :

- 1- Une diminution de la ressource qui se trouve excessivement exploitée (Rijsberman 2006).
- 2- Le rejet de grande quantité d'eau après usage. C'est ce qu'on appelle conventionnellement eaux usées, et qui vient donc perturber davantage les ressources disponibles.

2. Pertinence de la réutilisation des eaux usées

Sato *et al.* ont conduit une étude sur la production, le traitement et l'usage des eaux usées dans différents pays et régions (Sato et al. 2013). Sur 181 pays concernés par l'étude, seulement 113 ont pu fournir des données sur la production alors que les données sur l'utilisation des eaux usées ne sont disponibles que pour 62 pays. Cette étude révèle que sur près de 301 millions d'hectares irrigués dans le monde seulement 20 millions le seraient avec des eaux usées traitées ou non, soit seulement 6,6%. En effet selon Mateo-Sagasta *et al.* environ 330 km³ d'eaux usées seraient produits par an dans le monde (Mateo-Sagasta et al. 2015). 40 milliards de m³ d'eaux usées sont traitées chaque année en Europe et seulement 0,964 milliard sont réutilisées. En

France, seulement 7,7 millions de m³ sont réutilisées sur 4,6 milliards d'eaux usées arrivant aux stations d'épuration. Cela représente une source potentielle importante d'eau pour irriguer des millions d'hectares d'espace agricole.

Cependant, jusqu'à nos jours, seule une petite quantité d'eau usée est réutilisée, moins de 0,2% en France et un petit peu plus de 2% en Europe (Gündoğdu et al. 2017, Pandey et al. 2017). Pour pallier ce problème d'accessibilité à la ressource en eau, une solution serait de ne plus considérer les eaux usées comme un « déchet », mais plutôt comme une ressource importante à valoriser. En effet, L'objectif 6.3 de développement durable (ODD) des nations unies vise à l'horizon 2030, une amélioration de la qualité de l'eau en réduisant la pollution, en éliminant l'enfouissement de déchets, en réduisant au minimum les émissions de produits chimiques et de matières dangereuses, en diminuant de moitié la proportion d'eaux usées non traitées et en augmentant considérablement à l'échelle mondiale le recyclage et la réutilisation sans danger de l'eau (Farigoul in press, Costanza et al. 2016).

La réutilisation pourrait être au profit de plusieurs secteurs d'activités comme l'agriculture. L'usage des eaux usées traitées ne se limite pas seulement aux secteurs évoqués, selon les pays, il peut aussi concerner la recharge des nappes, ou même la réinjection directe dans le réseau d'alimentation en eau potable, entre autres besoins.

Selon le type de réutilisation envisagée, différentes normes définissent les exigences en termes d'abattement de pollution pour une assurer une réutilisation saine et sûre. Dans le secteur de l'agriculture, l'OMS a défini des normes à suivre afin de protéger les consommateurs ; ces normes peuvent varier selon les types de produits à irriguer. Ainsi, les exigences pour l'irrigation de légumes qui se consomment crus sont différentes du cas où l'irrigation est utilisée sur des produits qui doivent subir une cuisson. Ces exigences sont moins strictes lorsque l'on passe à l'irrigation d'espace verts, ou de loisirs. Certaines zones communautaires et/ou Etats adoptent leurs propres normes.

Par exemple en France, l'arrêté du 2 août 2010 relatif à l'utilisation d'eaux issues du traitement d'épuration des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation de cultures ou d'espaces verts dans sa version consolidée du 11 août 2014 définit 4 niveaux de normes sanitaires ([Tableau I. 1](#)), à travers une instruction interministérielle relative à la réutilisation des eaux usées traitées pour l'irrigation de cultures ou d'espaces verts.

Tableau I. 1 : Normes de rejet des eaux usées traitées en France

Paramètres	Unité	Niveau de qualité sanitaire des eaux usées traitées			
		A	B	C	D
MES	mg/L	<15	Conforme à la réglementation des rejets d'eaux usées traitées pour l'exutoire de la station d'épuration hors période d'irrigation		
DCO	mg/L	<60			
E. Coli	CFU/100mL	≤25 0	≤10000	≤10000 0	-
Entérocoques fécaux	Abattement log	≥4	≥3	≥2	≥2
Phages ARN F-spécifiques	Abattement log	≥4	≥3	≥2	≥2
Spoires de bactéries anaérobies sulfito-réductrices	Abattement log	≥4	≥3	≥2	≥2

3. Classification des eaux usées

Il est important de distinguer les différents types d'eaux usées brutes selon leur nature et leur source :

Ainsi, les eaux usées reçues dans les stations d'épuration sont classées selon :

- la zone de leur production : en eaux usées domestiques (produites dans les zones résidentielles) et eaux usées industrielles (issues des activités industrielles)
- leurs constituants : en eaux vannes (urines (eaux jaunes) et excréments (eaux noires)), eaux grises (eaux d'activités courantes : évier, douches, ...), eaux issues des procédés industriels mais aussi des eaux bleues (eaux pluviales) qui peuvent être distinguées dans le cas des réseaux unitaires.

En effet le centre de l'information sur l'eau distingue trois catégories d'eaux usées :

⇒ Les eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau et sont, essentiellement, porteuses de pollution organique :

- eaux ménagères (salles de bains et cuisines) sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques...
- eaux-vannes (rejets des toilettes) chargées de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux. La [Figure I. 1](#) illustre la production journalière d'eaux usées par personne.

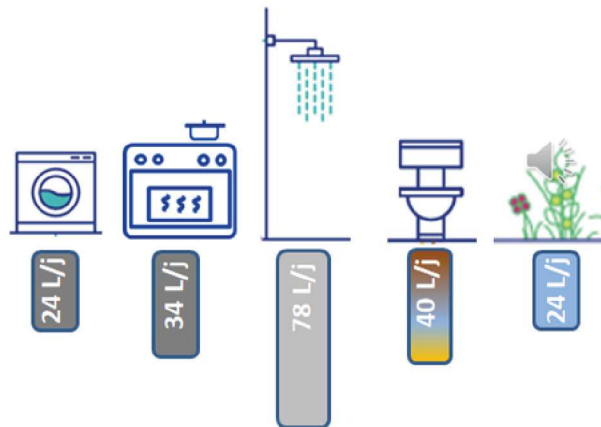


Figure I. 1: production journalière de différents types d'eaux usées par personne (adapté de Eme and Boutin, 2015).

La pollution journalière produite par personne équivalente est récapitulée dans le [Tableau I. 2](#) suivant.

Tableau I. 2 : pollution journalière par personne équivalente (Roustan 2014)

Paramètres	Unité/	Valeurs/jour
MES	g	90
DCO	g DCO	135
DBO ₅	g	60
Matières azotés	g N	9,9
phosphore (issus des détergents)	g P	2,5

⇒ Les eaux usées industrielles

Bien qu'elles ne soient reçues dans les réseaux de collecte qu'après avoir subi un prétraitement pour éliminer tous dangers pour le bon fonctionnement des usines de dépollution, elles sont différentes des eaux usées domestiques et leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent contenir des polluants spécifiques tels que :

- des solvants
- des métaux lourds

- des micropolluants organiques
- des hydrocarbures...

⇒ **Les eaux pluviales et de ruissellement**

Les eaux de pluie ne sont pas dépourvues de pollutions et peuvent constituer une cause de dégradation importante de la qualité des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. Ces eaux se chargent :

- d'impuretés, présents dans l'air (fumées industrielles, résidus de pesticides...),
- de résidus déposés, en ruisselant sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus, métaux lourds...).

Lorsque le système d'assainissement est dit « unitaire », les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques. En cas de fortes précipitations, les contraintes de préservation des installations de dépollution peuvent imposer un déversement (délestage) de ce « mélange » très pollué dans le milieu naturel. Enfin, dans les zones urbaines, les surfaces construites rendent les sols imperméables et amplifient le ruissellement des. Les eaux pluviales peuvent être collectées en même temps que les eaux usées domestiques ou bien séparément. On parle alors de réseau unitaire ou séparatif.

4. Procédés conventionnels de traitement des eaux usées

Pour protéger les écosystèmes récepteurs, les eaux usées sont traitées à travers des stations d'épuration avant leur rejet dans l'environnement. En fonction de la taille et de la nature des constituants des eaux usées à traiter, le processus d'épuration conventionnel peut se résumer comme suit :

- ✓ le prétraitement qui consiste en un dégrillage, dessablage et déshuilage, a pour but de débarrasser l'effluent de tous les polluants grossiers, sables et huiles qui perturberaient le fonctionnement des étapes ultérieures.
- ✓ Le traitement primaire (ni systématique ni indispensable), lui consiste en une décantation (qui peut être améliorée par ajout de coagulant ou floculant) qui va éliminer tous les polluants dont le poids permet de les récupérer au fond d'un bassin de sédimentation.
- ✓ Puis suivra l'étape principale qui est le traitement secondaire. L'objectif principal de cette étape qui est le cœur de la station d'épuration est d'éliminer une majeure partie de

la pollution organique dissoute (DCO et DBO) pour satisfaire aux normes de rejets sur ces critères. Différents types de traitements secondaires existent parmi lesquels on peut noter : les procédés physico-chimiques mais aussi les procédés biologiques qui sont principalement utilisés (Roustan 2014). Le traitement physico-chimique permet une meilleure coagulation des boues et favorise notamment la fixation des phosphates provenant des engrais ou des activités agricoles. On distingue les procédés biologiques extensifs qui sont le lagunage à macrophyte et le lagunage à microphyte. Il existe aussi les procédés biologiques intensifs parmi lesquels on trouve des procédés à biomasse fixé (disques biologiques et lits bactériens) et des procédés à biomasse libre (boues activées floculées et granulaires et bioréacteurs à membranes). En France, par exemple, plus de 95 des eaux usées sont traitées par boues activées (Roustan 2014)

Lorsque la réglementation l'exige (rejets en zone sensible) ou dans le but de protéger le milieu récepteur des risques d'eutrophisation, il est possible d'intégrer au traitement secondaire, le traitement de l'azote. Cette étape n'est possible que pour un procédé biologique dimensionné à faible charge ou aération prolongée (charge massique $< 0,15 \text{ kg DBO}_5/\text{kg MVS/j}$) l'effluent subit une nitrification et une dénitrification qui permettra d'éliminer une partie de l'azote amoniacale et de le transformer en azote gazeux (N_2).

- ✓ Après le bassin d'aération, un bassin dit de décantation secondaire permet de séparer la biomasse épuratrice de l'eau traitée. Dans le but d'accroître l'efficacité de cette étape de séparation, ce bassin secondaire peut être remplacé par une étape de séparation membranaire, qui est généralement directement installée dans le réacteur biologique, l'efficacité de l'élimination de la pollution particulaire est ainsi améliorée. Cela procure deux avantages supplémentaires : gain d'espace grâce à la compacité des opérations membranaires mais aussi une meilleure qualité de l'eau traitée grâce à la barrière stérique des membranes qui retiens presque 100% de MES et au découplage des temps de séjour hydraulique et des solides qui permet d'atteindre des rendements d'épuration supérieurs sur la matière organique et les formes azotées. C'est ce qu'on appelle communément bioréacteur à membrane (BàM).

5. Limites des méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées

Quelle que soit la technique de traitement utilisée, elle doit proposer un compromis entre les contraintes suivantes : la production d'effluent dont la composition respecte les normes de rejet et un coût le plus bas possible.

Cependant, depuis 3 à 4 décennies déjà, une nouvelle problématique est en train de prendre de l'ampleur, c'est celle des micropolluants. En effet des concentrations de ces derniers ont été détectées dans les différents compartiments de l'environnement. Et les eaux usées sont connues comme l'un des principaux vecteurs de contamination pour l'environnement. En effet, bien que leurs concentrations soient faibles comparativement aux autres types de polluants, ces faibles concentrations qui arrivent dans les stations d'épuration (STEPS) ne sont presque pas éliminées. Ceci, parce que ces stations ne sont pas adaptées pour l'élimination de ces derniers ; en tout cas, pas les procédés de traitement secondaires conventionnels.

En effet, jusqu'à nos jours l'un des procédés conventionnels de traitement secondaire les plus répandus est le traitement biologique par boues activées, qui est moins efficace pour les composés perturbateurs endocriniens (EDC) et les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) (Esplugas et al. 2007). Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'élimination des micropolluants, l'utilisation de Bàm constitue une meilleure alternative par rapport aux boues activées conventionnelles. Alturki *et al.* indiquent que les Bàm éliminent efficacement les composés organiques à l'état de trace et plus particulièrement ceux qui ont des propriétés hydrophobes et biodégradables (Alturki et al. 2010). Mais une grande quantité de micropolluants sont hydrophiles, peu biodégradables ou de faible poids moléculaires sont retrouvés en sortie de Bàm (Niewersch et al. 2016).

B. Caractérisation des effluents secondaires de Bàm

Les caractéristiques des effluents secondaires sont relativement variables et dépendent fortement de la zone de production, de différents procédés de traitement d'eaux usées mais également de la nature de l'eau qui est consommée par la population. Le [tableau I. 3](#) donne des ordres de valeurs de caractéristiques illustratives des effluents secondaires.

Tableau I. 3 : caractéristiques des effluents secondaires de Bàm (Melin et al. 2006, Zanetti et al. 2010, Chon et al. 2012, Jin et al. 2013, Azais 2015).

Paramètres	Unités	Valeurs
DBO	mg/L	0,0-15,0
DCO	mg/L	5,7-50,3
COD	mg/L	5,0-14,93
MES	mg/L	<2,0
pH	-	5,3-8,0
Conductivité	µS/cm	211,6 - 304,4

Dans le but d'harmoniser les données et afin de proposer des procédés de traitement tertiaires adaptés à l'usage des eaux usées traitées, un certain nombre de paramètres ont été retenus pour caractériser les effluents secondaires. On peut noter :

- la matière organique,
- la matière inorganique / composition ionique
- les micropolluants,

D'autres paramètres de caractérisation plus globale sont également utilisés pour évaluer l'impact réel des effluents sur les écosystèmes récepteurs. Ce sont entre autres :

- L'écotoxicité
- La présence de gènes de résistance aux antibiotiques ou de bactéries résistantes aux antibiotiques.

1. Matière organique

Lors de la caractérisation de la matière organique, deux composantes principales sont à distinguer : la composante particulaire et la fraction dissoute et colloïdale (Azais 2015, Michael-Kordatou et al. 2015). Pour un effluent secondaire de BâM, la matière organique est présente essentiellement sous forme dissoute ou colloïdale (DCOM = dissolved and colloidal organic matter) car la barrière membranaire a retenu la quasi-totalité de la fraction organique particulaire. Elle est le résultat de transformation chimique, physique et biologique de matière organique de différentes origines :

- Celle d'origine naturelle appelée matière organique naturelle ou NOM (natural organic matter)
- Celle d'origine anthropique qui découle des activités humaines (qui peuvent être domestiques ou industrielles).

Selon Jacquin qui a conduit une étude sur la caractérisation de la matière organique des bioréacteurs à membrane (Jacquin 2017) la NOM est un ensemble de molécules issues de la synthèse, du rejet ou de la dégradation d'êtres vivants, mais contenant également des fragments biologiques sans modification. Ces molécules sont un mélange hétérogène en termes de taille, étant donné qu'elles peuvent avoir une masse molaire comprise entre 400 Da et 3000 Da (Zhao 2011). Jacquin distingue, en conséquence, deux sous-groupes pour la NOM (Jacquin 2017):

- Les molécules issues de la dégradation des êtres vivants à travers différents mécanismes d'ordre biologique (lyse bactérienne, chaîne alimentaire), physique

(changements de température, changements de pression) ou chimique (hydrolyse, photolyse). Elles sont appelées biomolécules. Elles sont principalement composées d'acides aminés, de protéines, de lipides, de sucres et/ou de polysaccharides (Leenheer and Croué 2003). Ces biomolécules constituent seulement 15 à 20% du carbone organique contenu dans la NOM (Hansell and Carlson 2014).

- Le second sous-groupe concerne la matière organique du premier sous-groupe (biomolécules) qui a subi une dégradation avancée. Elles sont désignées géomolécules et sont souvent associées aux substances humiques et fulviques. En effet, l'hypothèse prédominante sur leur origine est que les biomolécules ont été transformés en géomolécules suivant un processus de dégradation ou d'association (Buffle and Chalmers 1988). Ces molécules composent la majeure partie de la NOM, soit 60 à 75% du carbone organique contenu dans la DOM (Sillanpää 2014). Ce sont des molécules solubles ou colloïdales, difficilement ou très difficilement biodégradables et qui sont donc présentes dans les effluents secondaires des STEPs.

Aux produits de transformations de la NOM, s'ajoutent une autre partie issue de l'activité biologique des bioréacteurs des stations d'épuration. En effet, la matière organique qui rentre dans les STEP (NOM) est profondément modifiée par le traitement biologique. Selon plusieurs auteurs, la matière organique dissoute contenue dans le surnageant des BâM serait principalement produite au sein du bioréacteur sous la forme de substances extracellulaires polymériques (EPS, Extracellular Polymeric Substances) (Noguera et al. 1994, Tang et al. 2010, Chon et al. 2016, Kunacheva et al. 2017). Selon les mêmes auteurs, la matière organique facilement biodégradable (MO_{FB}) est vite dégradée pour permettre la croissance cellulaire et la formation de substances extracellulaires polymériques (EPS, Extracellular Polymeric Substances). Le processus de transformation de la matière organique naturelle et anthropique en matière organique dissous est schématisé par la [Figure I. 2](#).

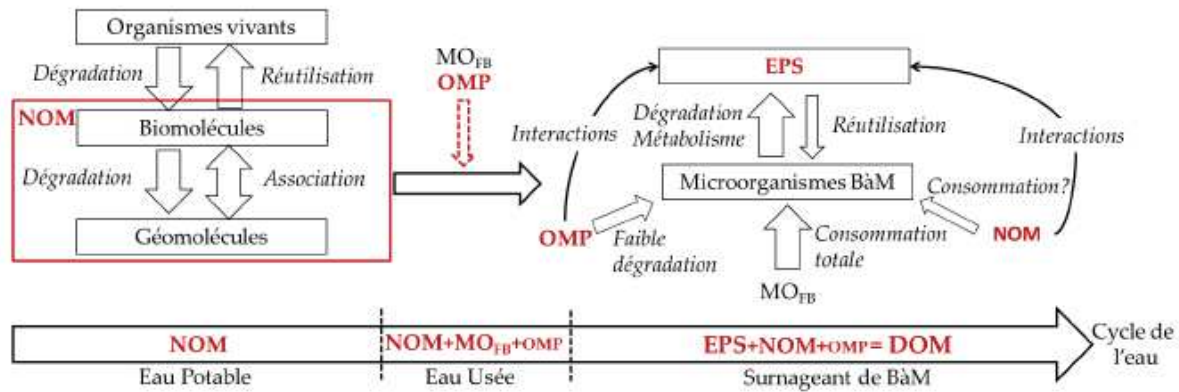


Figure I. 2 : Représentation schématique de l'origine et du devenir des composés de la DOM au cours du cycle de l'eau avec NOM, OMP, MO_{FB} et EPS, la matière organique naturelle, les micropolluants issus de l'activité anthropique, la matière organique facilement biodégradable et les substances extracellulaires polymériques, respectivement (Jacquin 2017).

La composition exacte de la DCOM ne peut donc être déterminée de manière précise et complète, car c'est un mélange de milliers de composés biologiques et chimiques. Toutefois, pour harmoniser les indicateurs de performances des différents procédés, l'état de la pollution organique des effluents se caractérise à travers des paramètres globaux dont les principaux sont:

- la demande biochimique en oxygène à 5 jours, 30 jours ou ultime (DBO₅, DBO₃₀, DBO_u),
- la demande chimique en oxygène totale ou dissoute (DCOt, DCOd),
- mais aussi le carbone organique total (COT) ou dissout (COD)
- ou encore l'aromaticité qui peut être suivie à travers l'absorbance à 254nm.

Des paramètres additionnels sont conventionnellement mesurés pour informer sur la couleur, la turbidité, le pH, la température, entre autres.

La contamination d'origine bactériologique des effluents secondaires de B&M est très faible car les membranes d'UF couramment utilisées affichent de très bons rendements d'élimination des bactéries. En effet, la contamination d'origine bactériologique, est suivie souvent à travers, mais pas exclusivement, des indicateurs de contamination fécale. Comme l'ont confirmé Zanetti *et al.*, le passage des indicateurs de contamination bactériologique dans le perméat des B&M est limité puisqu'ils sont retenus dans le réacteur par exclusion stérique. Quant aux Coliphages, vu que leur taille est inférieure à celle des pores des membranes, ils pourraient se retrouver dans le perméat (Zanetti et al. 2010).

2. Composition ionique

Des études antérieures ont mis en évidence une possible influence de la composition ionique sur certains procédés de traitement tertiaire (Azaïs et al. 2016). En effet, la composition ionique peut fortement impacter les interactions entre les micropolluants et la matière organique. Par exemple une concentration élevée de calcium diminuerait l'adsorption des micropolluants sur la matière organique, le calcium jouant le rôle de compétiteur, les micropolluants non associés à la MON sont alors moins retenus par l'opération membranaire (Xin et al. 2015). Au contraire, d'autres chercheurs ont mis en évidence l'effet bénéfique de la présence de calcium en nanofiltration (NF). Ainsi Chang *et al.* ont démontré que le calcium contribue à la rétention de composés hydrophobe et neutre (Chang et al. 2012). Xin *et al.* Reportent qu' une concentration élevée de calcium peut engendrer un foisonnement du gel colmatant améliorant ainsi la perméabilité du système gel-membrane (Xin et al. 2015). Le [Tableau I. 4](#) résume des valeurs de composition ionique des effluent secondaires de Bàm issues de la littérature (Melin et al. 2006, Chon et al. 2012, Jin et al. 2013).

Tableau I. 4 : composition ionique des effluents secondaires de Bàm (Melin et al. 2006, Zanetti et al. 2010, Chon et al. 2012, Jin et al. 2013, Azais 2015).

Paramètres	Valeurs	Paramètres	Valeurs
NH₄⁺ (mg/L)	0,1-0,3	Co (µg/L)	0,3-0,4
NO₃⁻ (mg/L)	1,5-128,0	Cr (µg/L)	0,4-0,9
NO₂⁻ (mg/L)	0,1-30	Cu (µg/L)	58,5-100,7
Pb (µg/L)	1,4-2,7	Ni (µg/L)	15,8-17,1
Ca (µg/L)	4,3-29,1	As (µg/L)	2,3-3,1
Mg (µg/L)	6,4	B (µg/L)	29,2-34,8

C. Micropolluants

Selon le plan micropolluants 2016 - 2021 du gouvernement français pour préserver la qualité des eaux et la biodiversité, « un micropolluant peut être défini comme une substance indésirable détectable dans l'environnement à très faible concentration (microgramme par litre voire nanogramme par litre). 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 de sa bioaccumulation. De nombreuses molécules présentant des propriétés

chimiques différentes sont concernées (plus de 110 000 molécules sont recensées par la réglementation européenne), qu'elles soient organiques ou minérales, biodégradables ou non tels les plastifiants, détergents, métaux, hydrocarbures, pesticides, cosmétiques ou encore les médicaments ».

Les micropolluants sont aussi désignés sous l'appellation « contaminants émergents ». D'après l'association des laboratoires de référence, des centres de recherche et des organisations connexes pour la surveillance des substances environnementales émergentes : NORMAN (<http://www.norman-network.net>), le terme «contaminants émergents» ne fait pas nécessairement référence seulement aux «nouvelles substances, c'est-à-dire les produits chimiques nouvellement introduits et leurs produits de transformation et / ou métabolites, mais également les produits chimiques (composés synthétiques et naturels) ayant des effets nocifs sur l'environnement précédemment non reconnus (Michael-Kordatou et al. 2015). Parmi les contaminants émergents on peut noter : les composés perturbateurs endocriniens (CPE), les résidus pharmaceutiques et produits de soins personnels (PPSP) et de nombreux autres composés complexes (plastifiants, surfactants, pesticides, détergents, nanoparticules, métaux lourds, micro et nano plastiques, HAPs, etc.) (Nikolaou et al. 2007, Fatta-Kassinos et al. 2011, Luo et al. 2014).

Dans cette étude, nous nous focaliserons sur les micropolluants organiques.

1. Source des micropolluants

On peut distinguer plusieurs sources pour les micropolluants parmi lesquels : les industries chimiques et pharmaceutiques, les fermes agricoles, les centres hospitaliers ainsi que les ménages qui constituent les principaux émetteurs. En effet, les ruissellements d'eau de pluie des zones agricoles pourraient transporter dans une moindre mesure, des résidus de pesticides et produits pharmaceutiques des fermes d'élevage, vers les égouts. Les eaux usées domestiques sont les principales sources d'apport de micropolluants dans les STEPs.

2. Elimination des micropolluants par les Bàm

De nombreuses études ont été conduites sur l'élimination des micropolluants par les procédés de traitement conventionnels. Les principaux mécanismes d'élimination des micropolluants organiques dans les Bàm sont la volatilisation, la biodégradation et l'adsorption sur les matières particulaires (Kappel et al. 2014) . Selon le type de micropolluants à éliminer, une très grande variabilité est observée allant de l'élimination complète à un taux de rétention nul (Hai et al. 2014). Ahmad *et al.* vont plus loin en précisant que les mécanismes de nitrification et

dénitrification contribuent significativement à cette élimination. Toutefois, selon les mêmes auteurs, les produits pharmaceutiques et pesticides sont les plus récalcitrants de tous les composés dégradés dans les réacteurs biologiques (Ahmed et al. 2017). Ils proposent une hiérarchisation de l'efficacité des traitements secondaires selon la classe de micropolluants comme suit :

Perturbateurs endocriniens > produits de soins corporels > pesticides > produits pharmaceutiques.

Cependant, même si les Bàm affichent des performances nettement supérieures à celles des boues activées conventionnelles, à travers la rétention de la matière particulaire, leurs rendements épuratoires restent assez limités pour les composés bio-résistants hydrophiles (Jean-Marc Choubert et al. 2016). En effet, la taille des pores des membranes étant nettement supérieure à celle des micropolluants, les mécanismes d'exclusion stérique sont très minoritaires voir quasiment inexistantes.

Ainsi, Reif et al observent, d'un côté, une élimination de 98% pour l'ibuprofène, 84% pour le naproxène, et 91% pour l'érythromycine par un pilote de Bàm ; et d'un autre, un faible taux d'élimination (<10%) pour les substances suivantes : carbamazépine, diazépam, diclofénac, et triméthoprim (Reif et al. 2008). Grandclément *et al.* notent des rendements d'élimination de la carbamazépine et du diclofénac de seulement 13% et 58% respectivement (Bernhard et al. 2006, Grandclément et al. 2017). Carson et al, eux, ont rapporté un taux d'élimination nul pour le diclofénac (Carson et al. 2009).

D'avantages de données bibliographiques sur les performances des traitements secondaires de STEP en termes d'élimination de micropolluants sont présentées dans le [Tableau I. 5](#).

Tableau I. 5 : Elimination des micropolluants en traitement secondaire de STEP adapté de (Taheran et al. 2016, Wieck et al. 2016, Yang et al. 2017, Barancheshme and Munir 2018).

Composés	Concentrations en entrée (µg/l)	Concentrations en sortie (µg/L)	Taux d'élimination (%)	Types de traitement	Références	
Acetaminophene (ACT)	5	0,65	87	BàM	(Nguyen et al. 2013a)	
	50	0,05	99,9		(Tambosi et al. 2010b)	
	1	0,004	99,6		(Radjenovic et al. 2007)	
	9,25	0,013875	99,8		(Radjenović et al. 2009)	
	11,5	0,115	99	Boues activées	(Kim et al. 2007a)	
Carbamazapine (CBZ)	5	3,4	32	BàM	(Nguyen et al. 2013a)	
	20	18	10		(Reif et al. 2008)	
	25	19,6	21,6		(Nguyen et al. 2013b)	
	1	1	0		(Radjenovic et al. 2007)	
	1,8	1,575	12,5		(Clara et al. 2005b)	
	1,2	1,1472	4,4		(Clara et al. 2005b)	
	0,7	0,7	0		(Clara et al. 2005b)	
	5	2,1	58		(Wijekoon et al. 2013)	
	2	1,736	13,2		(Alturki et al. 2010)	
	2	1,50	24,8		(Tadkaew et al. 2010)	
			0,097		NA	(Kostich et al. 2014)
		0,1578	0,0757		52	(Fernández-López et al. 2016)
		0,297	0,407		-38	BàM
		0,526	0,582	-13	BàM	(Jean-Marc CHOUBERT et al. 2016)
	0,346	0,424	-24	BàM	(Jean-Marc CHOUBERT et al. 2016)	

Composés	Concentrations en entrée (µg/l)	Concentrations en sortie (µg/L)	Taux d'élimination (%)	Types de traitement	Références
Diclofenac (DCF)	5	4,25	15	BàM	(Nguyen et al. 2013a)
	2,8	2,156	23		(Quintana et al. 2005)
	0,251	0,085089	66,1		(Kimura et al. 2007)
	10	10	0		(Reif et al. 2008)
	25	12,5	50		(Nguyen et al. 2013a)
	690	310,5	55		(Yang et al. 2013a)
	1	0,126	87,4		(Radjenovic et al. 2007)
	3,2	3,2	0		(Clara et al. 2005b)
	4,1	2,0295	50,5		(Clara et al. 2005b)
	3,2	2,1472	32,9		(Clara et al. 2005b)
	5	3,7	26		(Wijekoon et al. 2013)
	2	1,652	17,4		(Alturki et al. 2010)
	1,3	0,4654	64,2		(Radjenović et al. 2009)
	2	1,7008	14,9		(Tadkaew et al. 2010)
	Sulfamethoxazole (SUL)	0,571	0,441		21
103,999		0,192	41	BàM	(Jean-Marc CHOUBERT et al. 2016)
179,547		0,205	47	BàM	(Jean-Marc CHOUBERT et al. 2016)
50		20,25	59,5	BàM	(Tambosi et al. 2010b)
10		4,8	52		(Reif et al. 2008)
1		0,395	60,5		(Radjenovic et al. 2007)
0,14		0,05418	61,3		(Clara et al. 2005b)
2		0,172	91,4		(Alturki et al. 2010)
0,77		0,157465	79,5		(Radjenović et al. 2009)
2		0,302	84,9		(Tadkaew et al. 2010)
0,474		0,096	79,7	Boue activée + chloration	(Zhou et al. 2013)
0,58		0,25			(Carballa et al. 2004)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

	Concentrations en entrée (µg/l)	Concentrations en sortie (µg/L)	Taux d'élimination (%)	Types de traitement	Références
	0,139	0,045	65	BàM	(Jean-Marc CHOUBERT et al. 2016)
	0,586	0,236	57	BàM	(Jean-Marc CHOUBERT et al. 2016)
	0,168	0,047	69	BàM	(Jean-Marc CHOUBERT et al. 2016)
Tétracycline (TET)	0,2415	0,0225	90,6	Boues activées + chloration	(Zhou et al. 2013)
	0,257	0,152	44		(Leung et al. 2012)
	0,077	0,0077	90	Boues activées	(Leung et al. 2012)
	0,025	0,014	44	Boues activées	(Leung et al. 2012)
	1,616	0,195	87,9		(Xu et al. 2015)
Terbutryn (TER)		0,11		Boues activées	(Munz et al. 2017)
		0,19		Boues activées	(De la Cruz et al. 201232)
	0,15				(Terzić et al. 2008)
		0,02			(Singer et al. 2010)
	0,116				(Wick et al. 2010)
					(Bollmann et al. 2014)
		0,115	0-60		(Campos-Mañas et al. 2017)
	0,05	0,02			
	0,2	0,08			
	0,08	0,03			(Campo et al. 2013)
	0,02	0,01			
	0,011	0,39			(Westlund and Yargeau 2017)
	0,07			(Köck-Schulmeyer et al. 2013)	

Quel que soit le taux d'élimination en traitement secondaire, vu le caractère nocif des micropolluants pour les organismes des milieux récepteurs, la problématique de leur occurrence mobilise nombre de chercheurs. En effet, n'étant pas spécifiquement conçus pour l'élimination des micropolluants, les procédés d'épuration conventionnels, même améliorés tels les Bàm, enregistrent généralement des efficacités non satisfaisantes quant à l'élimination de ces contaminants émergents, ce qui entraîne le relargage de ces derniers dans les milieux récepteurs (Alturki et al. 2010, Urriaga et al. 2013, Luo et al. 2014, Ceconet et al. 2017, Shraim et al. 2017, Tiwari et al. 2017).

3. Occurrence des micropolluants dans les effluents secondaires de Bàm

Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'occurrence des micropolluants dans les effluents secondaires de STEP (Belgiorno et al. 2007, Kim et al. 2007a, Nikolaou et al. 2007, Bueno et al. 2012, Campo et al. 2013, Köck-Schulmeyer et al. 2013, Bollmann et al. 2014, Dong et al. 2016, Gogoi et al. 2018).

Azais avait étudié l'ozonation comme moyen de gestion des retentats de nanofiltration. Il avait sélectionné comme indicateur d'efficacité, quatre molécules cibles pour lesquelles des concentrations supérieures au $\mu\text{g.L}^{-1}$ ont été détectées en entrée des STEPs ; voire même des concentrations pouvant atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{g/L}$ pour le plus abondant des composés : l'acetaminophen (ACT) (Kasprzyk-Hordern et al. 2008a, Tran et al. 2013, Azais 2015).

Azais avait noté, en accord avec d'autres études la résistance de l'acide diatrizoïque (DTZ) et de la carbamazépine (CBZ) aux traitements biologiques à boues activées (Clara et al. 2004, Joss et al. 2005, Zhang et al. 2008, Azais 2015). Des auteurs ont même observé des concentrations en CBZ plus élevées dans l'effluent que dans l'influent de STEP (Clara et al. 2005a, Castiglioni et al. 2006, Kasprzyk-Hordern et al. 2008b). Cette augmentation au cours du traitement de la concentration en CBZ, proviendrait de la déconjugaison de métabolites de type glucuronide (Vieno et al. 2007). Notons que malgré le fort taux d'élimination de composés comme l'ACT (>95%), l'importance des concentrations qui arrivent dans les STEPs, fait que des teneurs pouvant dépasser le seuil du $\mu\text{g.L}^{-1}$ sont souvent détectés dans les effluents.

Ainsi les stations d'épuration constituent une source importante d'apport de micropolluants organiques dans les écosystèmes aquatiques. Des traces de micropolluants sont détectées dans les eaux de surface et même les eaux souterraines, à des concentrations certes relativement faibles du fait essentiellement d'un effet de dilution d'autant plus pour des composés comme le

DTZ qui est dégradable en conditions environnementales (Kormos et al. 2011). En revanche, une dégradation par photolyse à hauteur de 30 % en vingt jours dans un réacteur batch contenant de l'eau de rivière est rapportée pour la CBZ (Andreozzi et al. 2002). En conditions réelles, sa photodégradation peut prendre plusieurs semaines à plusieurs mois, la CBZ s'adsorbant et s'accumulant dans les sédiments (Löffler et al. 2005, De Laurentiis et al. 2012). L'aténolol (ATL) et l'ACT sont éliminés par biodégradation et photodégradation, leurs temps de demi-vie en rivière allant de quelques jours à plusieurs semaines (Wang et al. 2012, De Laurentiis et al. 2014, Azais 2015).

L'occurrence des micropolluants dans les eaux de surface pourrait contaminer les eaux souterraines qui constituent de potentielles ressources en eau potable bien que les phénomènes de sorption et de biodégradation qui ont lieu au cours de l'infiltration dans les sols sont à l'origine d'un abattement de la pollution organique résiduelle (Ray et al. 2002). Les conditions d'oxydo-réduction de l'aquifère, semblent également influencer sur l'élimination des micropolluants lors de l'infiltration (Grünheid et al. 2005). En effet, Maeng et al notent une élimination efficace de l'ATL et l'ACT lors de la réalimentation artificielle d'aquifères (Maeng et al. 2011). En revanche, Drewes et *al.* n'observent aucun changement de la teneur en CBZ après infiltration dans un aquifère avec un temps de résidence estimé à six ans (Drewes et al. 2002). Ces observations sont confirmées par les travaux de Massman qui soulignent qu'aucune dégradation de la CBZ n'est observée quel que soit l'état redox de l'aquifère (Massmann et al. 2006).

Les occurrences des molécules d'intérêt retenues pour ce projet sont récapitulées sur la [Figure I.3](#).

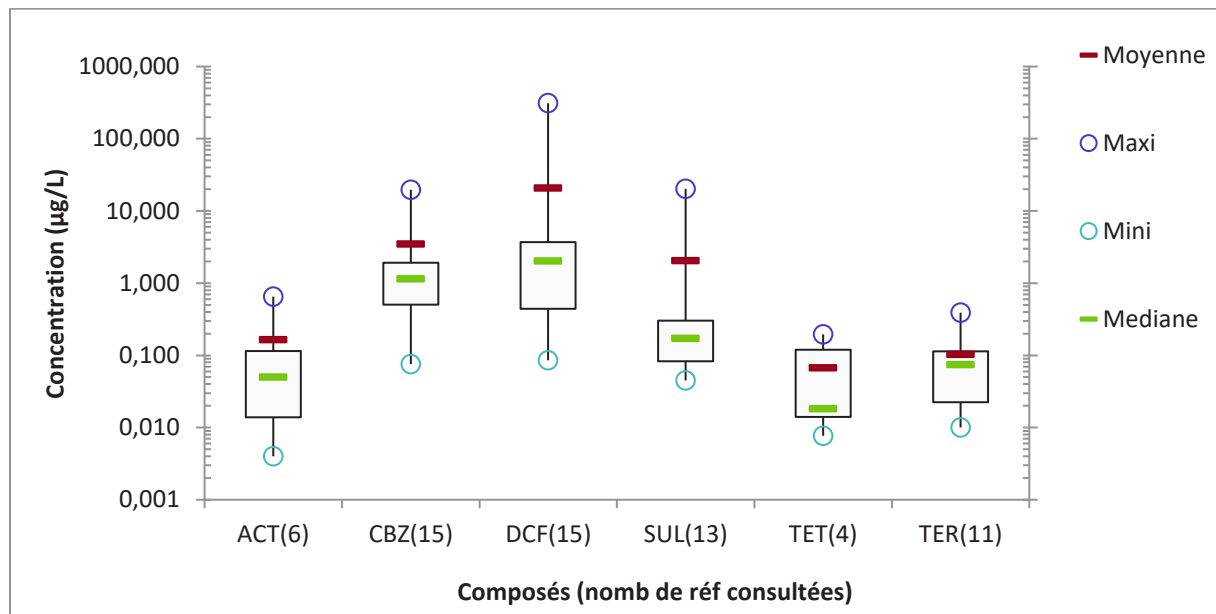


Figure I. 3 : Occurrence en effluents secondaires de STEPs de quelques micropolluants d'intérêt pour l'étude (voire les références en annexe 1).

4. Risques des micropolluants pour l'environnement et la santé publique

La présence des micropolluants dans les écosystèmes aquatiques a été mise en évidence par plusieurs auteurs. Que ce soit dans les rivières, l'eau de mer, ou dans les eaux usées et ce à différentes zones géographiques notamment en Europe, en Chine ou aux Etats unis. Ces micropolluants sont susceptibles d'engendrer de l'écotoxicité.

4.1. Ecotoxicité

Une substance, un cocktail de substances ou une solution est défini(e) comme toxique lorsqu'elle est susceptible de provoquer des perturbations et/ou des altérations des fonctions d'un organisme vivant, entraînant des effets nocifs à son développement. Il existe au moins trois types de toxicité attribués aux OMP :

- La toxicité aiguë : le polluant cause la mort ou des désordres physiologiques importants immédiatement ou peu de temps après l'exposition ;
- La toxicité chronique : le polluant cause des effets irréversibles à long terme par une absorption continue de petites doses de polluants. Elle permet d'évaluer la latence dans l'apparition des effets, la nature de ces effets (modifications des fonctions et organes atteints), les effets cancérigènes et s'il y a accumulation de composés dans l'organisme ;
- La génotoxicité : le polluant cause des dommages non négligeables sur le matériel génétique de l'organisme par l'absorption de très faibles doses de polluants.

Différentes études ont mis en évidence l'existence de toxicité dans les effluents secondaires des traitements d'eaux usées :

- Ainsi Chen *et al.* ont, dans une étude consistant à évaluer l'efficacité de traitements tertiaires, confirmé la toxicité de l'effluent secondaire utilisé comme matrice de l'étude. Ils ont observé dans ledit effluent secondaire, des concentrations de micropolluants organiques de l'ordre de 0.69–14.71 µg/L, une génotoxicité (exprimée en concentration équivalente de 4-Nitroquinoline 1-oxide (4-NQO)) de 22.64 µg 4-NQO/L et une activité estrogenique (exprimée en concentration équivalente de 17β-estradiol (E2) de 1.4 µg E2/L (Chen et al. 2017). Le niveau de toxicité des substances est souvent exprimé en EC50 pour Effective Concentration. L'EC50 représente la concentration d'une substance nécessaire pour induire 50% d'effet ou de réponse, sur une population (algues, invertébrés, bactéries, poissons...) après un temps d'exposition déterminé.

Cette concentration efficace médiane est donc une mesure couramment effectuée pour connaître la toxicité ou l'efficacité d'un produit.

Selon la directive européenne 93/67/CEE, les substances chimiques sont classées selon différentes classes de risque (sur la base de la valeur la plus basse de leur EC50).

- $EC50 \leq 1 \text{ mg L}^{-1}$: composés très toxiques pour les organismes aquatiques ;
- $1 \text{ mg L}^{-1} \leq EC50 \leq 10 \text{ mg L}^{-1}$: composés toxiques pour les organismes aquatiques ;
- $10 \text{ mg L}^{-1} \leq EC50 \leq 100 \text{ mg L}^{-1}$: composés nocifs pour les organismes aquatiques ;
- $EC50 \geq 100 \text{ mg L}^{-1}$: composés non toxiques.

Plusieurs chercheurs ont déterminé la valeur de EC50 pour différentes substances comme récapitulé dans les [Tableau I. 6](#) à [Tableau I. 10](#) pour cinq micropolluants d'intérêt qui sont : le sulfaméthoxazole, la terbutryne, l'acetaminophene, la tétracycline et la carbamazepine.

Tableau I. 6: Valeurs des EC(50) trouvées dans la littérature pour le sulfaméthoxazol (SUL).

Organismes	Natures	Valeurs (mg/L)	Références
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	EC(50) 72h	0.52	(Isidori et al. 2005)
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ,	EC (50) 72h	1.53	(Eguchi et al. 2004)
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ,	EC (50) 72h	1.9	(Yang et al. 2013b)
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ,	EC (50) 72h	13.4	(Gagné et al. 2006)
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ,	EC (50) 96h	0.146	(Ferrari et al. 2004)
<i>Chlorella vulgaris</i>	EC (50) 48h	1.57	(Baran et al. 2006)
<i>Synechococcus leopolensis</i>	EC (50) 96h	0.0268	(Ferrari et al. 2004)
<i>Synechococcus leopolensis</i>	EC (50)	0,0268	(Ferrari et al. 2004)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	EC (50)	0.21	(Isidori et al. 2005)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	EC (50) 48h	>100	(Ferrari et al. 2004)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	EC (50) 48h	15.51	(Isidori et al. 2005)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	1.87	(Aruoja et al. 2011)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	>100	(Ferrari et al. 2004)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	25.20	(Isidori et al. 2005)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	123.1	(Park and Choi 2008)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50)	75	(Vestel et al. 2016)
<i>Brachionus calyciflorus</i>	EC (50) 48h	26.27	(Isidori et al. 2005)
<i>Brachionus calyciflorus</i>	EC (50)	100	(Ferrari et al. 2004)
<i>Brachionus calyciflorus</i>	EC (50)	9.63	(Isidori et al. 2005)
<i>Moina macrocopa</i> ,	EC (50) 48h	70.4	(Park and Choi 2008)
<i>Cyclotella meneghiniana</i>	EC (50)	2.4	(Ferrari et al. 2004)
<i>Thamnocephalus platyurus</i>	EC (50) 24h	35.36	(Isidori et al. 2005)
<i>Thamnocephalus platyurus</i>	EC (50) 24h	>250	(Gagné et al. 2006)
<i>Hydra attenuata</i>	EC (50) 96h	19.3	(Gagné et al. 2006)
<i>Pimephales promelas</i>	EC (50) 96h	90	(Sanderson et al. 2003)
<i>Danio rerio</i>	EC (50) 96h	>1000	(Isidori et al. 2005)
<i>Oryzias latipes</i>	EC (50) 96h	562.5	(Park and Choi 2008)
Green Algae	EC (50) 96h	6.61	(Aruoja et al. 2011)

Tableau I. 7: Valeurs des EC(50) trouvées dans la littérature pour la terbutryne (TER).

Organismes	Natures	Valeurs (mg/L)	Références
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	6.54	(Benfenati et al. 2013)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	3.42	(Aruoja et al. 2011)
Green Algae	EC (50) 96h	<1	(Aruoja et al. 2011)

Tableau I. 8: Valeurs des EC(50) trouvées dans la littérature pour l'acétaminophène (ACT).

Organismes	Natures	Valeurs (mg/L)	Références
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 5min	92,2	(Nunes et al. 2014)
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 5min	549,7	(Kim et al. 2007b)
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 15min	567,5	(Kim et al. 2007b)
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 30min	650	(Henschel et al. 1997)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 96h	26,6	(Kim et al. 2007b)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	4,7	(Nunes et al. 2014)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	30,1	(Kim et al. 2007b)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	50	(Henschel et al. 1997)
<i>Daphnia magna</i>	EC(50) 48h	9,2	(Kühn et al. 1989)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	20,1	(Han et al. 2006)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 24h	13	(Kühn et al. 1989)
<i>Daphnia magna</i>	EC(50) 24h	55,5	(Calleja et al. 1994)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	EC (50) 72h	317,4	(Nunes et al. 2014)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	EC (50) 96h	>240	(Wang et al. 2015)

Tableau I. 9: Valeurs des EC(50) d'après la littérature pour la tétracycline (TET).

Organismes	Natures	Valeurs (mg/L)	Références
<i>Anabaena</i>	EC 50	6.2	(González-Pleiter et al. 2013)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	EC 50	0.09	(Halling-Sørensen 2000)
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	EC 50	3.31	(González-Pleiter et al. 2013)
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	EC 50	2.2	(Halling-Sørensen 2000)
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	EC 50	1	(Yang et al. 2013b)
<i>Lemna minor</i>	EC 50	1.06	(Pomati et al. 2004)
<i>Daphnia magna</i>	EC 50	44.8	(Wollenberger et al. 2000)

Tableau I. 10: Valeurs des EC(50) d'après la littérature pour la carbamazépine (CBZ).

Organismes	Natures	Valeurs (mg/L)	Références
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 5min	52,5 ± 3,3	(Kim et al. 2007b)
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 5min	87,4	(Jos et al. 2003)
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 15min	52,5 ± 6,4	(Kim et al. 2007b)
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 15min	>81	(Ferrari et al. 2004)
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 15min	78,4	(Jos et al. 2003)
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 15min	28,3	(Harada et al. 2008)
<i>Vibrio fischeri</i>	EC (50) 60min	64,2	(Jos et al. 2003)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	EC (50) 96h	48,9	(Harada et al. 2008)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	>100	(Kim et al. 2007b)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 96h	76,3 ± 11,9	(Kim et al. 2009)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 24h	112,2	(Jos et al. 2003)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	97,2	(Jos et al. 2003)
<i>Daphnia magna</i>	EC(50) 48h	>13,8	(Ferrari et al. 2003)
<i>Daphnia magna</i>	EC (50) 48h	>100	(Cleuvers 2003)
<i>Daphnia magna</i>	EC(50) 48h	111	(Han et al. 2006)

4.2. Micropolluants et résistance des gènes et des bactéries aux antibiotiques

Le problème des micropolluants notamment les produits pharmaceutiques présents dans les eaux usées ne se limite pas seulement à leur persistance dans l'environnement et leur bioaccumulation à travers la chaîne trophique mais selon plusieurs études plus ou moins récentes, ceux-ci seraient aussi la cause du développement et de la prolifération de gènes de résistance aux antibiotiques et de bactéries résistantes aux antibiotiques. Ceci serait favorisé par le contact entre les micropolluants et microorganismes dans les réacteurs biologiques des stations d'épuration. L. Rizzo et al. qui ont réalisé une revue critique sur la contribution des différents procédés biologiques, traitements avancés et de désinfection, ont conclu que les stations d'épuration urbaines peuvent être une source de développement et de prolifération de bactéries ainsi que de transfert pour les gènes résistants (Rizzo et al. 2013). Même si Munir et al (Munir et al. 2011), ont signalé que les BâM relargueraient nettement moins de gènes et bactéries de résistance que les procédés conventionnels, le problème doit tout de même être résolu par le choix de traitement tertiaire adéquat. Des médicaments antimicrobiens ont été régulièrement retrouvés dans des affluents arrivants dans les STEP. Ces composés dont les résidus d'antibiotiques peuvent contribuer au développement de vecteurs de résistance et peut aussi stimuler la distribution horizontale des gènes et bactéries de résistance.

En effet, des bactéries résistantes aux antibiotiques issues de STEPs ont été suivies aux travers des procédés de traitement des eaux de consommation (eau potable) et leur résistance à l'étape de chloration a été relevée (Mao et al. 2015). La contribution de 30 antibiotiques au développement et à la prolifération de gènes et bactéries résistantes aux antibiotiques a été suivie en procédant à des analyses systématiques d'échantillons prélevés à chacune des étapes du procédé de traitement. Lors de cette étude, les gènes de résistance ont été détectés pour chacune des classes d'antibiotiques à savoir 20 molécules antibiotiques pour la tétracycline, 4 pour les sulfonamide, 4 pour les quinolones et 2 pour les macrolides. La présence de 16 antibiotiques appartenant aux 4 classes précitées a été mise en évidence par les auteurs avec la technique HPLC-MS/MS pour des limites de quantification allant de 0,3 à 2ng/L pour l'effluent secondaire. Selon ces auteurs, de tous les ARGs testés, les gènes résistants aux sulfonamides sont les plus nombreux ainsi les gènes *sul1* et *sul2* sont les plus rencontrés dans toutes les étapes du procédé de traitement avec une moyenne de gènes résistants aux sulfonamides de $6,7 \pm 7,2 \times 10^5$ copies/mL dans les échantillons de l'effluent et de $2,2 \pm 0,8 \times 10^{11}$ copies/g de boues séchées (Mao et al. 2015).

5. Réglementation et normes sur les micropolluants

Pour mieux protéger l'environnement et la santé publique, différentes réglementations ont été instituées au niveau européen pour une utilisation et/ou réutilisation sûre et durable des ressources en eau, dont quelques-unes sont énumérées ci-après :

- la politique sur les produits dangereux : Directive 76/464/CEE du 04/05/76 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté, JOCE n°L129 du 18 mai 1976, codifiée par la directive n° 2006/11/CE du 15/02/06 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté ;
- la politique des produits chimiques: Directive n°2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau et le règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), et instituant une Agence européenne des produits chimiques ;

- la politique relative aux produits phytopharmaceutiques: règlement (CE) n° 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE, et directive 2009/128/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 instituant un cadre d'action communautaire pour parvenir à une utilisation durable des pesticides;
- la politique des produits biocides: directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides;
- la politique en matière de produits pharmaceutiques: directive 2001/82/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 novembre 2001 instituant un code communautaire relatif aux médicaments vétérinaires et directive 2001/83/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 novembre 2001 instituant un code communautaire relatif aux médicaments à usage humain;
- en ce qui concerne la politique relative aux polluants organiques persistants (POP): le règlement (CE) n° 850/2004 du Parlement européen et du Conseil du 29 avril 2004 concernant les polluants organiques persistants;

Pour relever le défi posé par l'occurrence des micropolluants en effluent secondaire de traitement conventionnels, de nombreuses études ont été conduites et en cours pour développer des traitements tertiaires adéquats.

D. Procédés de traitements tertiaires pour la réutilisation des eaux usées

L'élimination partielle des micropolluants par les procédés conventionnels, y compris les BRM, rend nécessaire, le recours aux traitements tertiaires des eaux usées. Plusieurs recherches ont été conduites ou en cours pour développer et optimiser des procédés de traitement tertiaires pour une meilleure élimination des polluants réfractaires aux procédés conventionnels. En effet, contrairement aux procédés de traitements secondaires qui ne dégradent les micropolluants que partiellement ou pas du tout, les procédés de traitement avancé comme le charbon actif, l'ozonation, l'irradiation UV, la sonolyse et la filtration membranaire, entre autre, améliorent considérablement la dégradation et/ou l'élimination des contaminants dits émergents (Yoon et al. 2006, Han et al. 2012, Al-Hamadani et al. 2016, Kim et al. 2018).

Les différents procédés de traitement avancés peuvent être classifiés en trois principales catégories qui sont les procédés de séparation membranaire (nanofiltration, osmose directe, osmose inverse, distillation membranaire, ...), les procédés oxydatifs (procédés fenton,

procédés photo-catalytiques, procédés à base d’ozone, ...) et les procédés d’adsorption (charbon actif, filtration sur sable, ...). Deux grandes catégories de procédés attirent l’attention et l’intérêt des chercheurs. Les procédés de séparation membranaire et les procédés d’oxydation avancée. Chacune de ces catégories présente des avantages et des inconvénients.

En effet, l’ozonation et les procédés d’oxydation avancée ont des efficacités allant de faible à excellente sur la dégradation des pesticides, les antibiotiques de moyenne à bonne pour les tensioactifs tandis que la NF affiche une bonne élimination des pesticides, excellente pour les antibiotiques et les tensioactifs ; des auteurs ont défini les qualificatifs comme suit : Excellent >90%, bonne 70 à 90%, moyenne de 40 à 70% faible de 20 à 40% et mauvaise >20% (Yoon et al. 2006, Han et al. 2012, Al-Hamadani et al. 2016, Kim et al. 2018).

I. Procédés de séparation membranaire

Les procédés de séparation membranaire, agissant comme une barrière, ont démontré leur efficacité dans l’élimination des micropolluants, bien que d’autres mécanismes additionnels contribuent à cette performance. Les deux principaux procédés de séparation membranaires utilisés en traitement tertiaire sont l’ultrafiltration et l’osmose inverse. Le premier a comme avantage une consommation énergétique relativement faible couplé à un flux de perméat très important mais avec un rendement d’élimination des micropolluants très faible. Le second présente une rétention des micropolluants quasi-totale tant dis que la consommation énergétique est très élevée avec un flux assez faible. Ainsi pour concilier cette exigence en termes de retentions des contaminants émergents et ce à un coût abordable, a vu le jour la nanofiltration. En effet, la sélectivité de la NF est certes inférieure à celle de l’osmose inverse mais nettement supérieure à celle de l’UF et inversement pour le flux et donc la consommation énergétique nécessaire à son exploitation (Al-Jlil 2017, Sert et al. 2017). Yangali-Quintanilla *et al.* 2011 ont conduit une étude comparative sur la sélectivité de la NF et de l’OI à l’échelle pilote et réelle, les résultats de leur étude montrent une efficacité pour la NF presque égale à celle de l’OI (Yangali-Quintanilla et al. 2011).

L’osmose inverse et la nanofiltration de même que l’osmose directe sont tous affectés par les mêmes paramètres lors de l’élimination de micropolluants comme l’illustre le [Tableau I. 11](#) (Taheran et al. 2016).

Tableau I. 11 : facteurs impactant la sélectivité des micropolluants pour trois procédés membranaires.

Membrane process	Osmose directe	Osmose inverse	Nanofiltration
Hydrophobicité	+	+	+
charge surface membranaire	+	+	+
Charge de soluté	+	+	+
Polarité	+	+	+
Géométrie molécule	+	+	+
Rétention des sels	+	+	+
Membrane MWCO	+	+	+
Diffusion du soluté	+	+	+
Colmatage	+	+	+
Complexité Structurale	-	-	-

Parmi les procédés de séparation membranaires, la nanofiltration s'est révélée intéressante quant à un meilleur compromis entre sélectivité et flux de perméation (Umpuch et al. 2010). En effet son utilisation en traitement des eaux usées mobilise de plus en plus de chercheurs qui y voient une meilleure alternative à l'OI en termes de rapport sélectivité/flux. Le [Tableau I. 12](#) présente une comparaison des procédés de NF et d'OI.

Tableau I. 12 : comparaison entre la NF et l'OI adapté de Mendret (2017).

Paramètres	NF	OI
Taille des pores	1-2 nm	<1 nm
Consommation énergétique	faible à modérée » 0,2-0,3 kWh/m ³	élevée » 0,7 kWh/m ³
Rétention des sels	modérée 20-98%	élevée >95%
Post-traitement (reminéralisation)	pas nécessaire	nécessaire
Rétention des micropolluants	faible à élevée = fonction (membrane, molécules)	faible à élevée = fonction (molécules)
Disponibilité des membranes	faible à moyenne	élevée
Cout d'investissement (\$/m ³ /j)	338,2	334,3
Cout exploitation (\$/m ³ /j)	0,52	0,72

Les études comparatives démontrent que bien que les mêmes facteurs affectent les procédés de NF et d'OI, la NF présente des avantages économiques sur l'OI pour un compromis sélectivité/flux nettement avantageux par-rapport à l'OI.

Cependant, malgré leur efficacité en termes d'élimination de micropolluants, les procédés de séparation membranaire restent confrontés aux défis majeurs communs que sont l'amélioration du couple sélectivité/flux et la gestion des concentrats.

I.1. Procédés de NF en traitement tertiaires des eaux usées pour la réutilisation

L'utilisation de la nanofiltration en traitement tertiaire, pour la réutilisation des eaux usées, mobilise de plus en plus de chercheurs (Alturki et al. 2010, Azaïs et al. 2014, 2016, Corzo et al. 2018, Giagnorio et al. 2019, Gönder et al. 2020, Kaya and Dayanir 2020). La membrane UF de Bàm retenant la quasi-totalité des particules et une bonne partie de la turbidité, produit une matrice permettant de meilleures performances pour la NF par rapport à un effluent de boue activée conventionnelle (Radjenović et al. 2009, Alturki et al. 2010, Chon et al. 2011, Valderrama et al. 2012, Lan et al. 2018, Khouni et al. 2020, Mannina et al. 2020). Ceci

favorisera le rôle primordial attendu de la NF qui est la rétention de micropolluants. En effet de nombreuses études ont confirmé l'efficacité de la NF dans la rétention de pesticides, de produits pharmaceutiques, de perturbateurs endocriniens et micropolluants (Van der Bruggen and Vandecasteele 2003, Radjenović et al. 2008, Chang et al. 2012, Flyborg et al. 2017, Garcia-Ivars et al. 2017, Guidi et al. 2017).

Ainsi, Alturki *et al* ont appliqué un couplage de Bàm et NF/OI pour l'élimination de 40 produits pharmaceutiques et autres micropolluants organiques (Alturki et al. 2010). Ils confirment l'efficacité de la NF pour l'élimination des composés hydrophiles réfractaires au Bàm. Azais et al. ont conduit des études sur l'utilisation de la NF pour l'élimination des micropolluants en traitement tertiaires et les résultats démontrent que la NF élimine bien les quatre produits pharmaceutiques cibles sélectionnés (Azaïs et al. 2014). Nombre d'auteurs voient en la NF une technique puissante pour l'élimination des micropolluants (Acero et al. 2016, Abtahi et al. 2018, Wei et al. 2018, Wang et al. 2020, Xu et al. 2020). L'efficacité de la NF pour l'élimination de pesticides phénoliques et les alkyles phtalates a été démontrée par Kiso *et al* (Kiso et al. 2001).

La NF s'est, certes révélée au fil des études comme un bon moyen de retenir les micropolluants, permettant d'envisager une réutilisation du perméat. Cependant, elle reste confrontée aux défis majeurs des procédés membranaires que sont le colmatage et la gestion des concentrats. La compréhension des mécanismes de rétention des micropolluants demeure aussi importante.

I.2. Colmatage et flux de perméat en NF

Lors d'une expérience de nanofiltration en traitement d'eau usée réelle, le flux de perméat diminue avec la durée. Ceci est lié au colmatage pour lequel trois étapes principales peuvent être distinguées (Mänttari et al. 2000, Fersi et al. 2009).

- Le blocage des pores de la membrane
- La formation de couche de colmatage principalement dû à un dépôt sur la surface de la membrane de matière organique. Des matières inorganiques peuvent s'agglomérer à la matière organique et tout cela forme donc une couche de complexes assez foisonnée.
- La troisième étape consiste donc en un compactage de ladite couche entraînant, à un stade avancé, une chute drastique du flux de perméat.

D'autre facteur non moins important contribuant à la chute de flux est la polarisation de concentration (Azaïs et al. 2014). En effet selon ces auteurs, la polarisation de concentration engendre une résistance importante au flux de perméat.

Différentes solutions peuvent être adoptées pour prévenir ou atténuer le colmatage des membranes parmi lesquelles : prétraitement de la solution d'alimentation, lavages récurrents de la membranes à intervalles réguliers avant colmatage, stopper la croissance bactérienne pour prévenir le bio-colmatage, (Al-Jlil 2017).

I.3. Mécanismes de rétention en NF

La principale raison pour laquelle recours est faite aux procédés membranaires dont la NF en traitement tertiaires des eaux usées est l'élimination des micropolluants réfractaires aux traitements secondaires. Plusieurs facteurs impactent les performances des membranes en termes de rétention : le (bio)-colmatage ; la dégradation de la membrane par oxydation et hydrolyse ; dommages mécaniques ; colloïdes inorganiques ; matières organique adsorbées, coagulants ; complexes de silice et autres complexes inorganiques (Al-Jlil 2017). La rétention des molécules en NF résulte donc d'une combinaison de multitudes de facteurs qui peuvent être classés comme suit (Taheran et al. 2016) :

- L'exclusion stérique qui est un phénomène mécanique dû à la supériorité de la taille des molécules à celle des pores de la membrane
- La répulsion électrostatique, et l'adsorption sur la surface membranaire, dépendantes de la nature physico-chimique (charge) de la surface membranaire et des molécules
- Les conditions opératoires aussi, en plus d'avoir un impact sur les mécanismes précités, engendrent des mécanismes supplémentaires contribuant à majorer ou à atténuer la rétention des molécules en NF (flux de perméat, température, pH, nature et dimension du gâteau formé).
- La nature de la matrice a également une grande influence sur la rétention des molécules (la composition ionique, la concentration en sel, et la même la composition macromoléculaire de la matière organique de l'effluent...) (Figure I. 4).

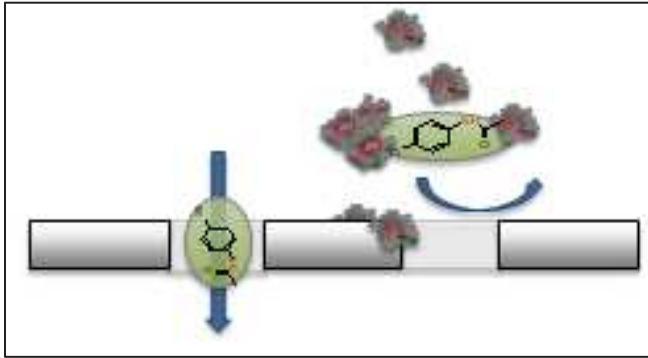


Figure I. 4: Illustration d'amélioration de rétention par adsorption sur la MO (Azais 2015).

Les [tableaux I. 13 et 14](#) recapitulent les mécanismes de rétention en eau pure et en matrice réelle.

Tableau I. 13 : Mécanismes de rétention en eau pure adapté de (Van der Bruggen et al. 2006, Azaïs et al. 2016).

Mécanismes	Paramètres importants	Différents scénarios (non exclusif)
Exclusion stériques	MWCO membrane, r_p	Si $M_w > MWCO \rightarrow$ rétention moyenne à élevée.
	M_w molécule r_s géométrie du soluté	Formation de complexes avec la MO > taille des pores \rightarrow rétention des dites complexes $r_p > r_s \rightarrow$ rétention faible à moyenne
Adsorption	Log Kow des molécules	LogKow < 2 \rightarrow molécules hydrophiles \rightarrow rétention faible
	Angle de contact de la membrane charge des molécules	LogKow > 2 \rightarrow molécules hydrophobes \rightarrow rétention moyenne à élevée Membrane et molécules mêmes charges \rightarrow rétention moyenne Membrane et molécules charges opposées \rightarrow rétention élevée
Répulsion électrostatique	charge de la surface membranaire	Membrane et molécules charges opposées \rightarrow rétention élevée
	charge des molécules pH	Potentielle zéta faible \rightarrow rétention moyenne Potentielle zéta fort \rightarrow rétention élevée

r_p = rayon de pore

r_s = Rayon du Soluté (ou de stokes)

Tableau I. 14 : Mécanismes de rétention en matrice réelle adapté de (Van der Bruggen et al. 2006, Azaïs et al. 2016).

Facteurs d'influence	Paramètres	Influence sur le colmatage	Influence sur la rétention
Concentration en sels	Sels de calcium Sels de magnésium	Foisonnement du gâteau dû à l'agglomération des sels à la EfOM → atténuation du colmatage Adsorption des cations sur la membrane → augmentation de répulsion électrostatique des molécules de charges positives	Augmentation de concentration de sels → diminution de site d'adsorption sur la EfOM →diminution de la rétention →densification du dépôt de gâteau et diminution du flux selon (Byun et al. 2015)
Force ionique			Polarisation avancée dû à l'environnement ionique → faible augmentation de la rétention
EfOM	Macromolécules, Produits microbien solubles		
Autres facteurs	Flux de perméat	Croissance du flux → Croissance du colmatage	Croissance du flux → croissance de la polarisation de concentration →Croissance de la rétention jusqu'à un certain seuil puis relargage

I.4. Rétention par exclusion stérique

Le mécanisme de base par lequel les membranes retiennent les polluants est qu'elles constituent une barrière physique. Ainsi, par simple encombrement, les molécules ayant des poids moléculaires supérieurs au seuil de coupure de la membrane se retrouvent bloquées du côté de l'alimentation de la membrane. C'est ce phénomène qui est désigné sous le terme « exclusion stérique ». La Figure I. 5 illustre la rétention par exclusion stérique de quelques molécules par différents types de membrane NF (avec MWCO signifiant seuil de coupure en anglais pour molecular weigh cut-off) :

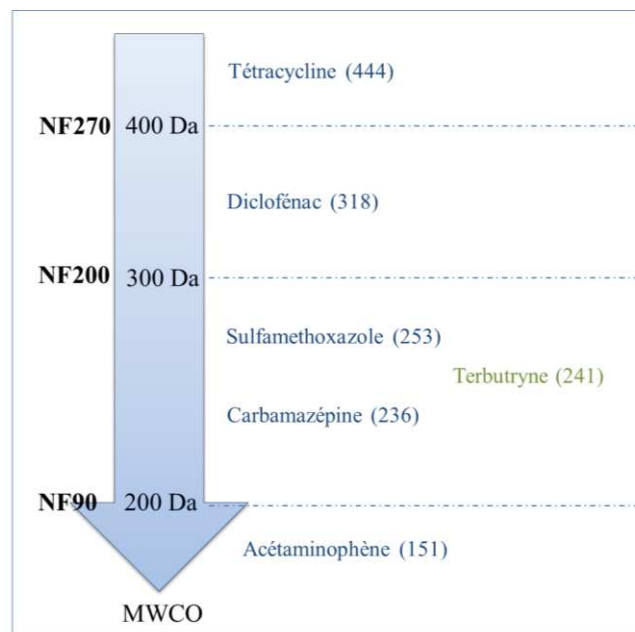


Figure I. 5 : Rétention de quelques molécules d'intérêt par exclusion stérique en NF.

I.5. Rétention par répulsion électrostatique et adsorption :

Les mécanismes de rétention par répulsion électrostatique et de sorption sont des phénomènes très complexes car résultants de la combinaison de la charge et de l'hydrophobicité du soluté, de la surface membranaire ainsi que de la concentration en sels de la matrice. Azais et al, ont étudié la rétention en NF en fonction du flux et ont remarqué que la rétention des molécules croît avec le flux de perméation jusqu'à un certain seuil à partir duquel la polarisation de concentration accentuée par cette augmentation de flux aura pour conséquence un relargage des molécules dans le perméat (Azaïs et al. 2016). (Byun et al. 2015) ont étudié l'influence de la concentration de calcium sur la nanofiltration et ont conclu que lorsque cette dernière augmente, elle engendre une densification du gâteau et une diminution du flux de perméat. Le calcium

peut également occuper les sites d'adsorption sur la MO diminuant ainsi la rétention des composés qui hydrophile de taille inférieure au seuil de coupure de la membrane.

I.6. Gestion des retentâts de NF

Il est important de rappeler ici que les procédés de séparation membranaire éliminent certes les polluants du perméat, mais les concentrent du côté retentât. Ce qui n'en fait alors qu'un déplacement du problème, notamment en concentrant dans le retentat, les polluants qui étaient dilués dans un volume beaucoup plus grand. L'un des défis majeurs à relever pour la NF reste donc la gestion des retentâts (Chelme-Ayala et al. 2009, Tomasini et al. 2019) qui peuvent atteindre jusqu'à 20% du volume d'alimentation pour un procédé allant à des facteurs de réduction volumique d'environ 5 (FRV5), correspondant à 80% de taux de conversion. Selon donc la quantité d'influent traité par le procédé, les quantités de concentrâts à gérer peuvent être plus ou moins importantes. Le rejet dans les plans d'eau et égouts sont la finalité de la majorité de ces retentâts. De plus, entre autres techniques de gestion, les concentrâts de nanofiltration sont soit re-circulés en traitements secondaire ou épandus comme amendement de sol dans les domaines agricoles. Tandis que dans le premier c'est l'équilibre de fonctionnement qu'une accumulation de toxicité pourrait perturber, dans le second cas, c'est une menace pour la santé publique que pourrait constituer une contamination d'aliment cultivé. Pour donc pallier ce problème que pose l'accumulation de ces polluants, des prétraitements sont donc appliqués à ces retentâts avant application. Les procédés d'oxydation avancées notamment à base d'ozone sont connus pour leur efficacité dans la transformation de composés réfractaires à biodégradables (Azaïs et al. 2017a, Deng 2020).

II. Les Procédés oxydatifs

L'autre catégorie de procédés faisant l'objet de plusieurs projets de recherche dans le domaine du traitement tertiaire est celle des procédés d'oxydation avancée. Le terme procédé d'oxydation avancé (POA) est défini comme les processus d'oxydation qui génèrent des radicaux hydroxyles permettant ainsi d'accélérer la dégradation de composés bio-résistants en traitement de l'eau (Kasprzyk-Hordern et al. 2003). Ces procédés utilisent généralement une combinaison d'agents oxydants (ozone, peroxyde d'hydrogène, ...), d'irradiation (UV, ultrasons) et de catalyseurs comme moyen de générer des radicaux hydroxyles (Huang et al. 1993). Les principales méthodes de POA sont récapitulées dans le [Tableau I. 15](#).

Tableau I. 15 : Quelques POA et les agents oxydatifs correspondants.

Procédés	Agents oxydants
Fenton	H_2O_2/Fe^{2+} ;
	H_2O_2/Fe^{3+}
	$TiO_2/h\nu/O_2$
Photo-catalyse	H_2O_2/UV
	O_3/UV
Ozone	O_3
Peroxone	O_3/H_2O_2

Quelques procédés d'oxydation en traitement tertiaire ont certains de leurs avantages et défis restant à relever, récapitulés dans le [Tableau I. 16](#).

Tableau I. 16 : Comparaison de différents POAs (Ahmed et al. 2017).

Procédés	Avantages	Défis	Références
Ozonation	Forte affinité avec les contaminants émergents en présence de H ₂ O ₂	Forte consommation énergétique, Formation de sous-produits d'oxydation, Interférence des radicaux hydroxyles	(Araña et al. 2002, Benner et al. 2008)
Fenton et Photo-fenton	Dégradation et minéralisation des contaminants émergents	Diminution de OH° en formant des complexes chlorure et sulfate de Fe(III) ou à cause du piégeage de OH° en formant du Cl ₂ ° et SO ₄ ° en présence des ions chlorure et sulfate	(Ahmed et al. 2017)
Photocatalysis (TiO₂)	Possible utilisation de la lumière du soleil en lieu et place de la lumière UV, Dégrade les composés organiques persistants, Fort taux de réaction en utilisant des catalyseurs	Difficile de traiter de grand volume d'eau usée Le coût associé à la lampe UV artificielle et à l'électricité Séparation et réutilisation de particules photo-catalytiques à partir de suspension de lisier	(Ahmed et al. 2017)
	Coût bas et stabilité chimique et facile récupération du catalyseur TiO ₂ ;		

II.1. Le Procédé d'ozonation

II.1.1 Principe d'ozonation

L'ozone est un puissant oxydant capable de réagir avec la pollution carbonée en transformant les molécules en des molécules de plus petites tailles. Le principe d'ozonation se base sur deux voies d'action distinctes (Azais 2015) :

- ✓ Une voie dite selon laquelle l'ozone réagit en tant qu'oxydant sur les molécules à dégrader
- ✓ Une autre dite indirecte, à travers laquelle, la dégradation se fait dans une chaîne de réaction où l'ozone réagit d'abord avec des molécules d'eau pour former du peroxyde d'hydrogène qui se décompose par la suite en radicaux hydroxyles. Et ce sont les radicaux hydroxyles ainsi formés qui attaquent les molécules des composés à dégrader.

La voie d'ozonation est tributaire de plusieurs facteurs et conditions opératoires parmi lesquels le pH de la matrice. Ainsi lorsque le pH de la solution est acide/très acide, c'est l'ozone moléculaire qui est prépondérante dans la solution favorisant la voie directe. En revanche, dans un milieu alcalin ou le pH est basique, on assiste à une abondance des radicaux hydroxyles favorisant la voie indirecte. La [Figure I. 6](#) illustre les voies d'action de l'ozone sur les polluants.

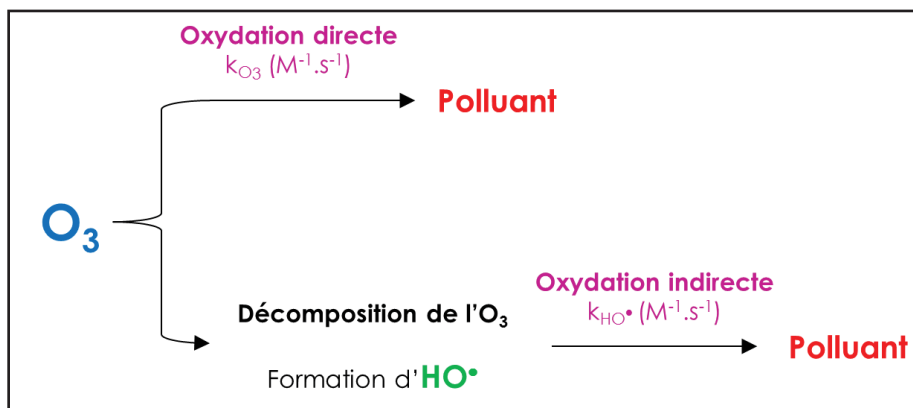


Figure I. 6 : Voies d'action de l'ozone sur les molécules à dégrader adapté de Azais (2015).

II.2. Ozonation en traitement tertiaires des eaux usées

L'ozonation est utilisée comme traitement à part entière ou comme prétraitement pour améliorer la biodégradabilité ou pour booster les performances d'autre traitement ultérieur (Ahmed et al. 2017). Ainsi, un certain nombre d'études expérimentales ont déjà été conduites in situ. Choubert *et al.* ont étudié les performances d'un réacteur d'ozonation en termes d'élimination de substance prioritaires et émergents entre l'étape de la nitrification par biofiltration et celle de dénitrification aux moyens de biofiltres. L'étude qui a été conduite entre 2013 et 2016 sur la

STEP des Bouillides à Sophia-Antipolis visait l'élimination de 23 métaux et 53 substances organiques dont des produits pharmaceutiques et pesticides entre autres (Choubert et al. 2017). Si pour les métaux l'ozonation s'est révélée inefficace, le taux de dégradation de 90% pour la majorité des micropolluants organiques et même jusqu'à 70% pour ceux qui sont moins réactifs à l'ozone. Selon les mêmes auteurs, un abattement moyen de 80% ne requiert que 0,2-0,4 mgO₃/mgC de dose spécifique d'ozone pour les micropolluants rapidement oxydables (comme le diclofénac, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole et l'estrone) (Choubert et al. 2017). Le [Tableau I. 17](#) présente le récapitulatif de quelques cas d'étude de l'ozonation en traitement tertiaire.

Tableau I. 17 : Quelques cas d'étude de l'ozonation en traitement tertiaire.

Procédé utilisé (échelle)	Concentration initiale mat. org	Dose appliquée		Temps de contact (min)	Rendement	Références	Observations
		mgO ₃ /L	mgO ₃ /mgC				
Ozonation (step réel)		5	0,5-1,6	13-15	>80%	(Choubert et al. 2017)	step des Bouillides, à Sophia Antipolis en France
Ozonation (step réel)			0,55g O ₃ /gDCO	13-43	abattement moyen >80%	(Bourgin et al. 2018)	step de Neugut en Suisse
Ozonation (step réel)		6,6		10-30	décoloration complète	(Ried et al. 2009)	step de Ranica, Italie
	40-80 mgDCO/L	10					
	80-115 mgDCO/L	15					
Ozonation (pilote inséré sur step réel)		1-6			réduction de la toxicité > 90%		step de Wüeri in Regensdorf en Suisse
Ozonation (échelle pilote)	40-80 µg/L	0,95		60	98%	(Prieto- Rodríguez et al. 2013)	
Ozonation (labo)	19,2mgDCO/L	4		10_20	99%	(Liu et al. 2014)	degradation de micropolluants (4 antibiotiques) dans le retentat de NF en Chine
Ozonation (labo)		3			>23%	(Ormad et al. 2010)	degradation de micropolluants (44 pesticides) en Espagne

II.2.1. Ozonation des micropolluants d'intérêt pour l'étude

L'utilisation de l'ozone pour la dégradation de polluants émergents suscite beaucoup d'intérêt dans le traitement tertiaire des eaux usées. En effet, nombre de chercheurs ont démontré son efficacité pour une bonne élimination des micropolluants organiques. Ahmed et al. observent une efficacité allant de 90 à 100% pour la majorité des contaminants émergents (Ahmed et al. 2017). Ainsi les produits pharmaceutiques, les pesticides et même les tensioactifs sont significativement dégradés (Ahmed et al. 2017). Avec des concentrations reçues de 0,1 µg/L de nonylphénol et de carbamazépine, de 10µg/L de diclofenac, 100µg/L de paracétamol, et bien d'autres, l'ozonation affiche un taux de dégradation de l'ordre de 100% (Esplugas et al. 2007, Rivera-Utrilla et al. 2013). De plus, Lee et al. qui ont mis en évidence l'intérêt d'une ozonation suivie de bio filtration par rapport à l'osmose inverse, ont signalés que le diclofénac n'était pas détecté dans l'effluent secondaire de BRM consécutif à l'ozonation (Lee et al. 2012).

Le [Tableau I. 18](#) récapitule les principales données de quelques études qui ont porté sur la dégradation des molécules, intéressantes pour cette étude, par ozonation :

Par ailleurs, comme pour l'ensemble des procédés d'oxydation, et encore plus pour l'ozonation, la dégradation des molécules conduit rarement à une minéralisation totale. L'ozonation produit donc des sous-produits de transformations qui peuvent être plus toxiques que les composés-mères (Le et al. 2016, 2017, Oropesa et al. 2017). Un traitement en aval s'impose alors pour assurer une réutilisation sans risque de l'effluent ainsi traité.

Tableau I. 18 Quelques données sur l'ozonation de molécules d'intérêt pour l'étude.

Composés	Procédés	Concentration ozone	Concentration initiale-composés	Durée de la réaction (min)	Taux d'abattement (%)	Références
Acetaminophene	ozonation	7mgO ₃ /L		10	>95	(Azaïs et al. 2017b)
		2 mg/L			100	(Lee et al. 2012)
		44mg/L	100mg/L		95	(Bouziani 2016)
		0,72mgO ₃ /mgDCO	151,37ng/L	1,7	99,7	(Singh et al. 2015)
Carbamazépine	ozonation	20mgO ₃ /L		20	90	(Azaïs et al. 2017b)
	ozone/biofiltration	4 mg/L			100	(Lee et al. 2012)
	ozonation	0,72mgO ₃ /mgDCO	381ng/L	1,7	99,7	(Singh et al. 2015)
		5mg/L	1 ng/L	15	>90	(Sui et al. 2010)
	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ (5mg/L) + H2O2 (3.5 mg/L)	180ng/L		>99	(Gerrity et al. 2011)
Diclofénac	ozonation		4 mg/L	40	95	(Naddeo et al. 2009)
			40 mg/L	40	90	
		0,72mgO ₃ /mgDCO	159,7ng/L	1,7	97,1	(Singh et al. 2015)
		5mg/L	1 ng/L	15	>90	(Sui et al. 2010)
	O ₃ /H ₂ O ₂	O3 (5mg/L) + H2O2 (3.5 mg/L)	165ng/L		>99	(Gerrity et al. 2011)

Composés	Procédés	Concentration ozone	Concentration initiale-composés	Durée de la réaction (min)	Taux d'abattement (%)	Références
	ozone/biofiltration	4 mg/L			98	(Lee et al. 2012)
		0,72mgO ₃ /mgDCO	1567,5ng/L	1,7	99,7	(Singh et al. 2015)
Sulfamethoxazole	ozonation	5mg/L	0,62µg/L		100	(Huber et al. 2003, Ternes et al. 2003, Ikehata et al. 2006, Tambosi et al. 2010a)
	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ (5mg/L) + H ₂ O ₂ (3.5 mg/L)	443ng/L		98	(Gerrity et al. 2011)
Tetracycline	ozonation	0,72mgO ₃ /mgDCO	253ng/L	1,7	89,6	(Singh et al. 2015)
Nonylphénol	ozonation	15mg/L	1 ng/L		>79	(Hernández-Leal et al. 2011)

III. Couplage de procédés NF/O3

Le couplage de procédés oxydatifs et membranaires constitue une solution stratégique pour une gestion durable des eaux usées et la problématique des micropolluants (Plantard et al. 2018). En effet, l'application d'une oxydation sur un effluent lorsqu'il est en amont d'un procédé de séparation membranaire, permet d'atténuer le phénomène de colmatage et diminuer le volume de concentrât à gérer par une augmentation du taux de conversion. Lorsque le procédé oxydatif est appliqué en aval du procédé de séparation membranaire, sur le retentât, il constitue un traitement efficace sur ce dernier avant rejet dans le milieu récepteur ; de plus, il permet une bonne dégradation des micropolluants concentrés dans le retentât. Cela apporte donc une double solution, d'abord au problème de colmatage et de gestion des retentâts souvent volumineux des procédés membranaires, mais aussi assure une bonne rétention des sous-produits de dégradation souvent toxiques des procédés oxydatifs. Certains auteurs ont étudié le couplage de ces procédés et ont souligné des intérêts majeurs que procure ce dernier.

(Acero et al. 2016) Espagne) ont étudié trois procédés de traitement sur le retentât de l'ultrafiltration et de la nanofiltration appliqués à des effluents secondaires municipaux. Cette étude qui a été réalisée à l'échelle du laboratoire consistait à étudier et comparer l'efficacité des procédés de coagulation à base de fer et d'aluminium, d'oxydation à base d'ozone, chlorure et de permanganate de potassium mais aussi d'adsorption sur charbon actif en poudre. L'élimination de la matière organique de l'effluent ainsi que 11 micropolluants pharmaceutiques a été utilisée comme indicateur de performance pour l'étude comparative. Les auteurs ont conclu que l'ozonation offre une efficacité meilleure que l'oxydation à base de chlore et de permanganate pour l'élimination des polluants et de l'absorbance à l'UV₂₅₄. D plus Deng (2020) a conduit une étude sur l'application de l'ozonation aux concentrâts de NF/OI dans le traitement des eaux usées municipales. L'étude conclut sur l'efficacité de l'ozonation à transformer les micropolluants biorésistants à biodégradables (Deng 2020).

Byun, Taurozzi, and Tarabara (2015), quant à eux, ont étudié à l'échelle de laboratoire, l'effet des chemins réactionnels en pré-ozonation sur le flux de perméat de nanofiltration dans le couplage des 2 procédés et ont noté que pour une dose d'ozone élevée, le flux de perméat en NF diminue très peu (Byun et al. 2015). Le [Tableau I. 19](#) récapitule quelques résultats importants sur le couplage de procédés d'ozonation et de NF appliqué en traitement tertiaire.

Tableau I. 19 : quelques données sur le couplage de procédés NF/Ozone appliqué en traitement tertiaire.

Composés	Matrice et Concentration initiales	Ozonation	Nanofiltration	Configuration	Taux d'abattement	Effet toxicité	Références
	Effluent BRM dopé	5gO ₃ /nm ³ , 300 min	NF90	NF-Ozone	25% pour la DCO	possible augmentation de la toxicité	(Azaïs et al. 2017b)
Acétaminophène	736 µg/L concentré à 2557 µg/L				100% transformé		
Carbamazépine	738 µg/L concentré à 2969 µg/L				100% transformé		
	15µg/L, eau naturelle	8.1mgO ₃ /L 15min	2 fois 5,2 m ² en parallèle	NF-Ozone	>95% pour NF/O3 à FRV4		(Miralles-Cuevas et al. 2014)Miralles-Cuevas et al, (2013, Espagne)
Carbamazépine	C ₀ = 14,1-15,8 µg/L		FRV4 = 138-141 µg/L				
Sulfaméthoxazole	C ₀ = 13,5-15,4 µg/L		FRV10 = 144-146 µg/L				
Effet O ₃ et Ca ²⁺ sur colmatage de NF	Ca ²⁺ 0mM pH7	2.5 mgO ₃ /mgTOC 0-60 min		Pré-ozone-NF	baisse du flux 10%		(Byun et al. 2015)
	Ca ²⁺ 1mM pH2,8				baisse du flux 40%		
	Ca ²⁺ 1mM pH11,4				baisse du flux 45%		

Composés	Matrice et Concentration initiales	Ozonation	Nanofiltration	Configuration	Taux d'abattement	Effet toxicité	Références
Effet de préozone sur colmatage UF par NOM		0-4 mgO ₃ /L		Pré-ozone-NF	minéralisation incomplète, --> diminution du colmatage		(Cheng et al. 2016)
Carbamazepine	172ng/L	0,4mgO ₃ /mgDCO	NF90	Pré-ozone-NF	concentration effluent<LOD		(Park et al. 2017)
Sulfamethoxazole	143ng/L						
4 antibiotiques	effluent secondaire dopé avec 200µg/L de chaque antibio	UV(254nm)/O ₃ (4mg/L)- 30min	NFX de 75cm ²	NF-Ozone	retention en NF> 98%, Dégradation > 87%	augmentation de biodégradabilité et toxicité	(Liu et al. 2014)

E. Conclusion et objectifs de la thèse

Les Bàm apportent une solution significativement bien meilleure que les boues activées conventionnelles pour l'épuration des eaux usées, mais ils n'étaient pas conçus pour l'élimination des micropolluants. Les effluents secondaires constituent alors une source importante de relargage de polluants réfractaires dans les milieux récepteurs. L'occurrence de plus en plus croissante de micropolluants dans les écosystèmes aquatiques pose une problématique importante par rapport à la réutilisation de ces ressources en eau. En effet la réutilisation directe des eaux usées contenant des micropolluants, dont les effets écotoxicologiques sont prouvés, constitue une menace sérieuse pour l'environnement et la santé publique.

D'une part les procédés de séparation membranaires retiennent certes, les micropolluants mais restent confrontés aux défis posés par leur colmatage souvent précoce et la gestion de leur retentats. D'autre part, les procédés d'oxydation avancée dégradent certes les micropolluants mais peuvent conduire à la formation de sous-produits potentiellement plus toxiques.

Les technologies hybrides intégrant des procédés membranaires et d'oxydation pourraient donc constituer une alternative prometteuse à explorer. En effet, le couplage de l'ozone et de la NF permet d'utiliser les avantages de l'un contre les inconvénients de l'autre ; l'oxydation de la MO par l'ozone contre le colmatage de le problème de gestion de retentât de la NF et la sélectivité de la NF pour retenir les sous-produits de dégradation. Coupler l'ozonation à la NF serait une bonne alternative car, selon certains auteurs, l'ozonation permet d'améliorer la biodégradabilité des micropolluants réfractaires aux traitements conventionnels et concentrés par la NF. Ceci permettrait d'envisager une recirculation de retentât de NF en traitement secondaire et ainsi d'offrir une bonne gestion de ces retentats.

Cependant, de nombreux défis restent encore à relever pour la concrétisation de ce couplage et cette thèse porte donc sur l'étude du couplage desdites opérations dans une configuration d'une pré-ozonation en amont et de nanofiltration en aval. Les objectifs principaux de la thèse sont :

- Etudier des mécanismes de colmatage et de rétention de micropolluants en NF,
- Identifier les chemins réactionnels lors la dégradation de molécules en ozonation,
- Déterminer l'influence de la matrice réelle sur l'ozonation,
- Evaluer l'impact d'une ozonation préliminaire sur les mécanismes de rétention et de colmatage en NF.

F. Références

- Abtahi, S.M.; Ilyas, S.; Joannis Cassan, C.; Albasi, C.; de Vos, W.M. 2018. Micropollutants removal from secondary-treated municipal wastewater using weak polyelectrolyte multilayer based nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 548: 654–666.
- 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. *Chemical Engineering Journal* 289: 48–58.
- 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. *Journal of Hazardous Materials* 323: 274–298.
- Al-Hamadani, Y.A.J.; Chu, K.H.; Flora, J.R.V.; Kim, D.-H.; Jang, M.; Sohn, J.; et al. 2016. Sonocatalytical degradation enhancement for ibuprofen and sulfamethoxazole in the presence of glass beads and single-walled carbon nanotubes. *Ultrasonics Sonochemistry* 32: 440–448.
- Al-Jlil, S. 2017. Performance of nano-filtration and reverse osmosis processes for wastewater treatment. *Materiali in tehnologije* 51: 541–548.
- Alturki, A.A.; Tadkaew, N.; McDonald, J.A.; Khan, S.J.; Price, W.E.; Nghiem, L.D. 2010. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *Journal of Membrane Science* 365: 206–215.
- Andreozzi, R.; Marotta, R.; Pinto, G.; Pollio, A. 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36: 2869–2877.
- Araña, J.; Herrera Melián, J.A.; Doña Rodríguez, J.M.; González Díaz, O.; Viera, A.; Pérez Peña, J.; et al. 2002. TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater. *Catalysis Today* 76: 279–289.
- Aruoja, V.; Sihtmäe, M.; Dubourguier, H.-C.; Kahru, A. 2011. Toxicity of 58 substituted anilines and phenols to algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and bacteria *Vibrio fischeri*: Comparison with published data and QSARs. *Chemosphere* 84: 1310–1320.
- Azais, A. 2015. Ozonation des concentrats de nanofiltration dans le cadre de la réutilisation des eaux usées urbaines. Université de Montpellier, Montpellier, France, 297p.

- Azaïs, A.; Mendret, J.; Petit, E.; Brosillon, S. 2016. Evidence of solute-solute interactions and cake enhanced concentration polarization during removal of pharmaceuticals from urban wastewater by nanofiltration. *Water Research* 104: 156–167.
- Azaïs, A.; Mendret, J.; Cazals, G.; Petit, E.; Brosillon, S. 2017a. Ozonation as a pretreatment process for nanofiltration brines: Monitoring of transformation products and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 338: 381–393.
- Azaïs, A.; Mendret, J.; Cazals, G.; Petit, E.; Brosillon, S. 2017b. Ozonation as a pretreatment process for nanofiltration brines: Monitoring of transformation products and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 338: 381–393.
- Azaïs, A.; Mendret, J.; Gassara, S.; Petit, E.; Deratani, A.; Brosillon, S. 2014. Nanofiltration for wastewater reuse: Counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds. *Separation and Purification Technology* 133: 313–327.
- Baechler, L. 2012. La bonne gestion de l'eau : un enjeu majeur du développement durable. *L'Europe en Formation* n° 365: 3–21.
- Baran, W.; Sochacka, J.; Wardas, W. 2006. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. *Chemosphere* 65: 1295–1299.
- Barancheshme, F.; Munir, M. 2018. Strategies to Combat Antibiotic Resistance in the Wastewater Treatment Plants. *Frontiers in Microbiology* 8.
- Belgiorno, V.; Rizzo, L.; Fatta, D.; Della Rocca, C.; Lofrano, G.; Nikolaou, A.; et al. 2007. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination* 215: 166–176.
- Benfenati, E.; Manganaro, A.; Gini, G. 2013. VEGA-QSAR: AI inside a platform for predictive toxicology. : 8.
- Benner, J.; Salhi, E.; Ternes, T.; von Gunten, U. 2008. Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Research* 42: 3003–3012.
- Bernhard, M.; Müller, J.; Knepper, T.P. 2006. Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research* 40: 3419–3428.

- Bollmann, U.E.; Tang, C.; Eriksson, E.; Jönsson, K.; Vollertsen, J.; Bester, K. 2014. Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources. *Water Research* 60: 64–74.
- Bourgin, M.; Beck, B.; Boehler, M.; Borowska, E.; Fleiner, J.; Salhi, E.; et al. 2018. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research* 129: 486–498.
- Bouziani, M. 2016. Traitement de l'acétaminophène par ozonation dans un milieu basique et étude écotoxicologique de la solution résuëlle. PhD Thesis, École de technologie supérieure.
- Bueno, M.J.M.; Gomez, M.J.; Herrera, S.; Hernando, M.D.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. 2012. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution* 164: 267–273.
- Buffle, J.; Chalmers, R.A. 1988. Complexation reactions in aquatic systems. .
- Byun, S.; Taurozzi, J.S.; Tarabara, V.V. 2015. Ozonation as a pretreatment for nanofiltration: Effect of oxidation pathway on the permeate flux. *Separation and Purification Technology* 149: 174–182.
- Calleja, M.C.; Persoone, G.; Geladi, P. 1994. Human acute toxicity prediction of the first 50 MEIC chemicals by a battery of ecotoxicological tests and physicochemical properties. *Food and Chemical Toxicology* 32: 173–187.
- Campo, J.; Masiá, A.; Blasco, C.; Picó, Y. 2013. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *Journal of Hazardous Materials* 263: 146–157.
- Campos-Mañas, M.C.; Plaza-Bolaños, P.; Sánchez-Pérez, J.A.; Malato, S.; Agüera, A. 2017. Fast determination of pesticides and other contaminants of emerging concern in treated wastewater using direct injection coupled to highly sensitive ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1507: 84–94.
- Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J.M.; Llompart, M.; García-Jares, C.; Rodríguez, I.; et al. 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38: 2918–2926.
- Carson, O.L.; Howe, Dr.K.J.; Thomson, B.M. 2009. State of Knowledge of Pharmaceutical, Personal Care Product, and Endocrine Disrupting Compound Removal during

- Municipal Wastewater Treatment. New Mexico Environment Department, The university of New Mexico, .
- Castiglioni, S.; Bagnati, R.; Fanelli, R.; Pomati, F.; Calamari, D.; Zuccato, E. 2006. Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy. *Environmental Science & Technology* 40: 357–363.
- Cecconet, D.; Molognoni, D.; Callegari, A.; Capodaglio, A.G. 2017. Biological combination processes for efficient removal of pharmaceutically active compounds from wastewater: A review and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5: 3590–3603.
- Chang, E.-E.; Chang, Y.-C.; Liang, C.-H.; Huang, C.-P.; Chiang, P.-C. 2012. Identifying the rejection mechanism for nanofiltration membranes fouled by humic acid and calcium ions exemplified by acetaminophen, sulfamethoxazole, and triclosan. *Journal of Hazardous Materials* 221–222: 19–27.
- Chelme-Ayala, P.; Smith, D.W.; El-Din, M.G. 2009. Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review A paper submitted to the *Journal of Environmental Engineering and Science*. *Canadian Journal of Civil Engineering* 36: 1107–1119.
- Chen, Z.; Li, M.; Wen, Q. 2017. Comprehensive evaluation of three sets of advanced wastewater treatment trains for treating secondary effluent: Organic micro-pollutants and bio-toxicity. *Chemosphere* 189: 426–434.
- Cheng, X.; Liang, H.; Ding, A.; Qu, F.; Shao, S.; Liu, B.; et al. 2016. Effects of pre-ozonation on the ultrafiltration of different natural organic matter (NOM) fractions: Membrane fouling mitigation, prediction and mechanism. *Journal of Membrane Science* 505: 15–25.
- Chon, K.; KyongShon, H.; Cho, J. 2012. Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: Removal of nutrients, organic matter and micropollutants. *Bioresource Technology* 122: 181–188.
- Chon, K.; Lee, K.; Kim, I.-S.; Jang, A. 2016. Performance assessment of a submerged membrane bioreactor using a novel microbial consortium. *Bioresource Technology* 210: 2–10.
- Chon, K.; Sarp, S.; Lee, S.; Lee, J.-H.; Lopez-Ramirez, J.A.; Cho, J. 2011. Evaluation of a membrane bioreactor and nanofiltration for municipal wastewater reclamation: Trace contaminant control and fouling mitigation. *Desalination* 272: 128–134.

- Choubert, J.-M.; PENRU, Y.; Mathon, B.; Guillon, A.; Esperanza, M.; CRETOLLIER, C.; et al. 2017. Elimination de substances prioritaires et émergentes des eaux résiduaires urbaines par ozonation : évaluation technique, énergétique et environnementale. IRSTEA, SUEZ, agence de l'eau, 167p.
- Clara, M.; Strenn, B.; Kreuzinger, N. 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research* 38: 947–954.
- Clara, M.; Kreuzinger, N.; Strenn, B.; Gans, O.; Kroiss, H. 2005a. The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research* 39: 97–106.
- Clara, M.; Strenn, B.; Gans, O.; Martinez, E.; Kreuzinger, N.; Kroiss, H. 2005b. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39: 4797–4807.
- Cleuvers, M. 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters* 142: 185–194.
- Corzo, B.; de la Torre, T.; Sans, C.; Escorihuela, R.; Navea, S.; Malfeito, J.J. 2018. Long-term evaluation of a forward osmosis-nanofiltration demonstration plant for wastewater reuse in agriculture. *Chemical Engineering Journal* 338: 383–391.
- Costanza, R.; Fioramonti, L.; Kubiszewski, I. 2016. The UN Sustainable Development Goals and the dynamics of well-being. *Frontiers in Ecology and the Environment* 14: 59–59.
- De la Cruz, N.; Giménez, J.; Esplugas, S.; Grandjean, D.; de Alencastro, L.F.; Pulgarín, C. 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research* 46: 1947–1957.
- De Laurentiis, E.; Chiron, S.; Kouras-Hadef, S.; Richard, C.; Minella, M.; Maurino, V.; et al. 2012. Photochemical Fate of Carbamazepine in Surface Freshwaters: Laboratory Measures and Modeling. *Environmental Science & Technology* 46: 8164–8173.
- De Laurentiis, E.; Prasse, C.; Ternes, T.A.; Minella, M.; Maurino, V.; Minero, C.; et al. 2014. Assessing the photochemical transformation pathways of acetaminophen relevant to surface waters: Transformation kinetics, intermediates, and modelling. *Water Research* 53: 235–248.
- Deng, H. 2020. A review on the application of ozonation to NF/RO concentrate for municipal wastewater reclamation. *Journal of Hazardous Materials*: 122071.

- Dong, H.; Yuan, X.; Wang, W.; Qiang, Z. 2016. Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study. *Journal of Environmental Management* 178: 11–19.
- Drewes, J.E.; Heberer, T.; Reddersen, K. 2002. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Water Science and Technology* 46: 73–80.
- Eguchi, K.; Nagase, H.; Ozawa, M.; Endoh, Y.S.; Goto, K.; Hirata, K.; et al. 2004. Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae. *Chemosphere* 57: 1733–1738.
- Eme, C.; Boutin, C. 2015. Composition des eaux usées domestiques par source d'émission à l'échelle de l'habitation.
- Esplugas, S.; Bila, D.M.; Krause, L.G.T.; Dezotti, M. 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials* 149: 631–642.
- European Union. 2010. Water Scarcity and Drought in the European Union. .
- Farigoul, S. In press. Objectif 6 : Garantir l'accès de tous à des services d'alimentation en eau et d'assainissement gérés de façon durable. *Développement durable*.
- Fatta-Kassinos, D.; Vasquez, M.I.; Kümmerer, K. 2011. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere* 85: 693–709.
- Fernández-López, C.; Guillén-Navarro, J.M.; Padilla, J.J.; Parsons, J.R. 2016. Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain. *Ecological Engineering* 95: 811–816.
- Ferrari, B.; Paxéus, N.; Giudice, R.L.; Pollio, A.; Garric, J. 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55: 359–370.
- Ferrari, B.; Mons, R.; Vollat, B.; Fraysse, B.; Paxéus, N.; Giudice, R.L.; et al. 2004. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environmental Toxicology and Chemistry* 23: 1344–1354.
- Fersi, C.; Gzara, L.; Dhahbi, M. 2009. Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes. *Desalination* 244: 321–332.

- Flyborg, L.; Björleinius, B.; Ullner, M.; Persson, K.M. 2017. A PLS model for predicting rejection of trace organic compounds by nanofiltration using treated wastewater as feed. *Separation and Purification Technology* 174: 212–221.
- Gagné, F.; Blaise, C.; André, C. 2006. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64: 329–336.
- Garcia-Ivars, J.; Martella, L.; Massella, M.; Carbonell-Alcaina, C.; Alcaina-Miranda, M.-I.; Iborra-Clar, M.-I. 2017. Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. *Water Research* 125: 360–373.
- Gerrity, D.; Gamage, S.; Holady, J.C.; Mawhinney, D.B.; Quiñones, O.; Trenholm, R.A.; et al. 2011. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. *Water Research* 45: 2155–2165.
- Giagnorio, M.; Ricceri, F.; Tagliabue, M.; Zaninetta, L.; Tiraferri, A. 2019. Hybrid Forward Osmosis–Nanofiltration for Wastewater Reuse: System Design. *Membranes* 9: 61.
- Gogoi, A.; Mazumder, P.; Tyagi, V.K.; Tushara Chaminda, G.G.; An, A.K.; Kumar, M. 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development* 6: 169–180.
- Gönder, Z.B.; Balcıoğlu, G.; Vergili, I.; Kaya, Y. 2020. An integrated electrocoagulation–nanofiltration process for carwash wastewater reuse. *Chemosphere* 253: 126713.
- González-Pleiter, M.; Gonzalo, S.; Rodea-Palomares, I.; Leganés, F.; Rosal, R.; Boltes, K.; et al. 2013. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment. *Water Research* 47: 2050–2064.
- Grandclément, C.; Seyssiecq, I.; Piram, A.; Wong-Wah-Chung, P.; Vanot, G.; Tiliacos, N.; et al. 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research* 111: 297–317.
- Grünheid, S.; Amy, G.; Jekel, M. 2005. Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. *Water Research* 39: 3219–3228.
- Guidi, L.R.; Santos, F.A.; Ribeiro, A.C.S.R.; Fernandes, C.; Silva, L.H.M.; Gloria, M.B.A. 2017. A simple, fast and sensitive screening LC-ESI-MS/MS method for antibiotics in fish. *Talanta* 163: 85–93.

- Gündoğdu, M.; Kabay, N.; Yiğit, N.Ö.; Kitiş, M.; Pek, T.Ö.; Yüksel, M. 2017. Effect of concentrate recirculation on the product water quality of integrated MBR – NF process for wastewater reclamation and industrial reuse. *Journal of Water Process Engineering*.
- Hai, F.I.; Nguyen, L.N.; Nghiem, L.D.; Liao, B.-Q.; Koyuncu, I.; Price, W.E. 2014. Trace Organic Contaminants Removal by Combined Processes for Wastewater Reuse. In: Fatta-Kassinos, D.; Dionysiou, D.D.; Kümmerer, K. (Eds.), *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse*, Vol. 45, Springer International Publishing, Cham, p.39–77.
- Halling-Sørensen, B. 2000. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming. *Chemosphere* 40: 731–739.
- Han, G.H.; Hur, H.G.; Kim, S.D. 2006. Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: Occurrence and toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25: 265–271.
- Han, J.; Liu, Y.; Singhal, N.; Wang, L.; Gao, W. 2012. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. *Chemical Engineering Journal* 213: 150–162.
- Hansell, D.A.; Carlson, C.A. 2014. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, 712p.
- Harada, A.; Komori, K.; Nakada, N.; Kitamura, K.; Suzuki, Y. 2008. Biological effects of PPCPs on aquatic lives and evaluation of river waters affected by different wastewater treatment levels. *Water Science and Technology* 58: 1541–1546.
- Henschel, K.-P.; Wenzel, A.; Diedrich, M.; Fließner, A. 1997. Environmental Hazard Assessment of Pharmaceuticals. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 25: 220–225.
- Hernández-Leal, L.; Temmink, H.; Zeeman, G.; Buisman, C.J.N. 2011. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research* 45: 2887–2896.
- Huang, C.P.; Dong, C.; Tang, Z. 1993. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management* 13: 361–377.
- Huber, M.M.; Canonica, S.; Park, G.-Y.; von Gunten, U. 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology* 37: 1016–1024.

- Ikehata, K.; Jodeiri Naghashkar, N.; Gamal El-Din, M. 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science & Engineering* 28: 353–414.
- Isidori, M.; Lavorgna, M.; Nardelli, A.; Pascarella, L.; Parrella, A. 2005. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Science of The Total Environment* 346: 87–98.
- Jacquin, C. 2017. Caractérisation de la Matière Organique Dissoute (DOM) et de ses interactions avec une séparation par membrane, pour l'amélioration du contrôle des BioRéacteurs à Membranes (BàM). Université de Montpellier, 267p, (https://ged.biu-montpellier.fr/florabium/jsp/win_main_biu.jsp?nnt=2017MONTT063&success=%2Fjsp%2Fwin_main_biu.jsp&profile=anonymous).
- Jean-Marc CHOUBERT; Clément CRETOLLIER; Antoine LEJEUNE; Lysiane DHERRET; Karyn Le MENACH; Sylvie AUGAGNEUR; et al. 2016. Elimination de micropolluants prioritaires et émergents des eaux résiduaires urbaines par les bioréacteurs à membranes (BRM) immergées. .
- Jin, X.; Li, E.; Lu, S.; Qiu, Z.; Sui, Q. 2013. Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. *Journal of Environmental Sciences* 25: 1565–1574.
- Jos, A.; Repetto, G.; Rios, J.C.; Hazen, M.J.; Molero, M.L.; del Peso, A.; et al. 2003. Ecotoxicological evaluation of carbamazepine using six different model systems with eighteen endpoints. *Toxicology in Vitro* 17: 525–532.
- Joss, A.; Keller, E.; Alder, A.C.; Göbel, A.; McArdell, C.S.; Ternes, T.; et al. 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39: 3139–3152.
- Kappel, C.; Kemperman, A.J.B.; Temmink, H.; Zwijnenburg, A.; Rijnaarts, H.H.M.; Nijmeijer, K. 2014. Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 453: 359–368.
- Kasprzyk-Hordern, B.; Ziółek, M.; Nawrocki, J. 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 46: 639–669.
- Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. 2008a. Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid

- chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391: 1293–1308.
- Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. 2008b. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research* 42: 3498–3518.
- Kaya, Y.; Dayanir, S. 2020. Application of nanofiltration and reverse osmosis for treatment and reuse of laundry wastewater. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*.
- Khouni, I.; Louhichi, G.; Ghrabi, A. 2020. Assessing the performances of an aerobic membrane bioreactor for textile wastewater treatment: Influence of dye mass loading rate and biomass concentration. *Process Safety and Environmental Protection* 135: 364–382.
- Kim, J.-W.; Ishibashi, H.; Yamauchi, R.; Ichikawa, N.; Takao, Y.; Hirano, M.; et al. 2009. Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on freshwater crustacean (*Thamnocephalus platyurus*) and fish (*Oryzias latipes*). *The Journal of Toxicological Sciences* 34: 227–232.
- Kim, S.; Chu, K.H.; Al-Hamadani, Y.A.J.; Park, C.M.; Jang, M.; Kim, D.-H.; et al. 2018. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal* 335: 896–914.
- Kim, S.D.; Cho, J.; Kim, I.S.; Vanderford, B.J.; Snyder, S.A. 2007a. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41: 1013–1021.
- Kim, Y.; Choi, K.; Jung, J.; Park, S.; Kim, P.-G.; Park, J. 2007b. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International* 33: 370–375.
- Kimura, K.; Hara, H.; Watanabe, Y. 2007. Elimination of Selected Acidic Pharmaceuticals from Municipal Wastewater by an Activated Sludge System and Membrane Bioreactors. *Environmental Science & Technology* 41: 3708–3714.
- Kiso, Y.; Kon, T.; Kitao, T.; Nishimura, K. 2001. Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 182: 205–214.
- Köck-Schulmeyer, M.; Villagrasa, M.; López de Alda, M.; Céspedes-Sánchez, R.; Ventura, F.; Barceló, D. 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of The Total Environment* 458–460: 466–476.
- Kormos, J.L.; Schulz, M.; Ternes, T.A. 2011. Occurrence of Iodinated X-ray Contrast Media and Their Biotransformation Products in the Urban Water Cycle. *Environmental Science & Technology* 45: 8723–8732.

- Kostich, M.S.; Batt, A.L.; Lazorchak, J.M. 2014. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. *Environmental Pollution* 184: 354–359.
- Kühn, R.; Pattard, M.; Pernak, K.-D.; Winter, A. 1989. Results of the harmful effects of selected water pollutants (anilines, phenols, aliphatic compounds) to *Daphnia magna*. *Water Research* 23: 495–499.
- Kunacheva, C.; Soh, Y.N.A.; P.Trzcinski, A.; C.Stuckey, D. 2017. Soluble microbial products (SMPs) in the effluent from a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) under different HRTs and transient loading conditions. *Chemical Engineering Journal* 311: 72–81.
- Lan, Y.; Groenen-Serrano, K.; Coetsier, C.; Causserand, C. 2018. Nanofiltration performances after membrane bioreactor for hospital wastewater treatment: Fouling mechanisms and the quantitative link between stable fluxes and the water matrix. *Water Research* 146: 77–87.
- Le, T.X.H.; Nguyen, T.V.; Yacouba, Z.A.; Zoungrana, L.; Avril, F.; Petit, E.; et al. 2016. Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes: Toward an optimization of Electro-Fenton treatment. *Chemosphere* 161: 308–318.
- Le, T.X.H.; Nguyen, T.V.; Amadou Yacouba, Z.; Zoungrana, L.; Avril, F.; Nguyen, D.L.; et al. 2017. Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media. *Chemosphere* 172: 1–9.
- 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 Research* 46: 1005–1014.
- LEENHEER, A.J.; Croué, J.-P. 2003. Peer review : Characterizing dissolved aquatic organic matter. 37: 18A–26A.
- Leung, H.W.; Minh, T.B.; Murphy, M.B.; Lam, J.C.W.; So, M.K.; Martin, M.; et al. 2012. Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China. *Environment International* 42: 1–9.
- 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. *Chemical Engineering Journal* 240: 211–220.
- Löffler, D.; Römbke, J.; Meller, M.; Ternes, T.A. 2005. Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems. *Environmental Science & Technology* 39: 5209–5218.

- Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H.H.; Nghiem, L.D.; Hai, F.I.; Zhang, J.; et al. 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.
- Maeng, S.K.; Sharma, S.K.; Lekkerkerker-Teunissen, K.; Amy, G.L. 2011. Occurrence and fate of bulk organic matter and pharmaceutically active compounds in managed aquifer recharge: A review. *Water Research* 45: 3015–3033.
- Mannina, G.; Cosenza, A.; Rebouças, T.F. 2020. A plant-wide modelling comparison between membrane bioreactors and conventional activated sludge. *Bioresource Technology* 297: 122401.
- Mänttari, M.; Puro, L.; Nuortila-Jokinen, J.; Nyström, M. 2000. Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 165: 1–17.
- Mao, D.; Yu, S.; Rysz, M.; Luo, Y.; Yang, F.; Li, F.; et al. 2015. Prevalence and proliferation of antibiotic resistance genes in two municipal wastewater treatment plants. *Water Research* 85: 458–466.
- Massmann, G.; Greskowiak, J.; Dünnebier, U.; Zuehlke, S.; Knappe, A.; Pekdeger, A. 2006. The impact of variable temperatures on the redox conditions and the behaviour of pharmaceutical residues during artificial recharge. *Journal of Hydrology* 328: 141–156.
- Mateo-Sagasta, J.; Raschid-Sally, L.; Thebo, A. 2015. Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use. In: Drechsel, P.; Qadir, M.; Wichelns, D. (Eds.), *Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World*, Springer Netherlands, Dordrecht, p.15–38.
- Melin, T.; Jefferson, B.; Bixio, D.; Thoeye, C.; De Wilde, W.; De Koning, J.; et al. 2006. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination* 187: 271–282.
- Mendret, J. 2017. Couplage de la filtration membranaire et de l'oxydation avancée pour le traitement des eaux. .
- Michael-Kordatou, I.; Michael, C.; Duan, X.; He, X.; Dionysiou, D.D.; Mills, M.A.; et al. 2015. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water Research* 77: 213–248.
- Miralles-Cuevas, S.; Audino, F.; Oller, I.; Sánchez-Moreno, R.; Sánchez Pérez, J.A.; Malato, S. 2014. Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)–EDDS complex and ozonation). *Separation and Purification Technology* 122: 515–522.

- Munir, M.; Wong, K.; Xagorarakis, I. 2011. Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan. *Water Research* 45: 681–693.
- Munz, N.A.; Burdon, F.J.; de Zwart, D.; Junghans, M.; Melo, L.; Reyes, M.; et al. 2017. Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. *Water Research* 110: 366–377.
- Naddeo, V.; Belgiorno, V.; Ricco, D.; Kassinos, D. 2009. Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application. *Ultrasonics Sonochemistry* 16: 790–794.
- Nguyen, L.N.; Hai, F.I.; Kang, J.; Price, W.E.; Nghiem, L.D. 2013a. Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes. *International Biodeterioration & Biodegradation* 85: 474–482.
- Nguyen, L.N.; Hai, F.I.; Yang, S.; Kang, J.; Leusch, F.D.L.; Roddick, F.; et al. 2013b. Removal of trace organic contaminants by an MBR comprising a mixed culture of bacteria and white-rot fungi. *Bioresource Technology* 148: 234–241.
- Niewersch, C.; Arias, A.; Gliron, J.; Sukpova, M.; Vila, S.; Gilbert, G.; et al. 2016. Report on innovative membrane technologies and schemes for water reuse. Dow Chem, Tarragona, Spain, 163p.
- Nikolaou, A.; Meric, S.; Fatta, D. 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387: 1225–1234.
- Noguera, D.R.; Araki, N.; Rittmann, B.E. 1994. Soluble microbial products (SMP) in anaerobic chemostats. *Biotechnology and Bioengineering* 44: 1040–1047.
- Nunes, B.; Antunes, S.C.; Santos, J.; Martins, L.; Castro, B.B. 2014. Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: A headache to environmental regulators? *Ecotoxicology and Environmental Safety* 107: 178–185.
- Ormad, M.P.; Miguel, N.; Lanao, M.; Mosteo, R.; Ovelleiro, J.L. 2010. Effect of Application of Ozone and Ozone Combined with Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide in the Removal of Pesticides From Water. *Ozone: Science & Engineering* 32: 25–32.
- Oropesa, A.L.; Beltrán, F.J.; Floro, A.M.; Sagasti, J.J.P.; Palma, P. 2017. Ecotoxicological efficiency of advanced ozonation processes with TiO₂ and black light used in the degradation of carbamazepine. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Pandey, A.K.; Singh, B.; Upadhyay, S.; Pandey, S.; Mishra, V.K.; Jain, P.A. 2017. Solution for Sustainable Development for Developing Countries: Waste Water Treatment by Use of

- Membranes - A Review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 6: 1212–1228.
- 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. *Journal of Membrane Science* 523: 255–263.
- Park, S.; Choi, K. 2008. Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems. *Ecotoxicology* 17: 526–538.
- Plantard, G.; Azais, A.; Mendret, J.; Brosillon, S.; Goetz, V. 2018. Coupling of photocatalytic and separation processes as a contribution to mineralization of wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 134: 115–123.
- Pomati, F.; Netting, A.G.; Calamari, D.; Neilan, B.A. 2004. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology* 67: 387–396.
- Prieto-Rodríguez, L.; Oller, I.; Klammerth, N.; Agüera, A.; Rodríguez, E.M.; Malato, S. 2013. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Research* 47: 1521–1528.
- Quintana, J.B.; Weiss, S.; Reemtsma, T. 2005. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research* 39: 2654–2664.
- Radjenovic, J.; Petrovic, M.; Barceló, D. 2007. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387: 1365–1377.
- Radjenović, J.; Petrović, M.; Barceló, D. 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* 43: 831–841.
- Radjenović, J.; Petrović, M.; Ventura, F.; Barceló, D. 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research* 42: 3601–3610.
- Ray, C.; Soong, T.W.; Lian, Y.Q.; Roadcap, G.S. 2002. Effect of flood-induced chemical load on filtrate quality at bank filtration sites. *Journal of Hydrology* 266: 235–258.
- Reif, R.; Suárez, S.; Omil, F.; Lema, J.M. 2008. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination* 221: 511–517.

- Ried, A.; Mielcke, J.; Wieland, A. 2009. The Potential Use of Ozone in Municipal Wastewater. *Ozone: Science & Engineering* 31: 415–421.
- Rijsberman, F.R. 2006. Water scarcity: Fact or fiction? *Agricultural Water Management* 80: 5–22.
- Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Ferro-García, M.Á.; Prados-Joya, G.; Ocampo-Pérez, R. 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93: 1268–1287.
- Rizzo, L.; Manaia, C.; Merlin, C.; Schwartz, T.; Dagot, C.; Ploy, M.C.; et al. 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. *Science of The Total Environment* 447: 345–360.
- Roustan, M. 2014. Eau : données et statistiques. *TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR*: 18.
- Sanderson, H.; Johnson, D.J.; Wilson, C.J.; Brain, R.A.; Solomon, K.R. 2003. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. *Toxicology Letters* 144: 383–395.
- Sato, T.; Qadir, M.; Yamamoto, S.; Endo, T.; Zahoor, A. 2013. Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. *Agricultural Water Management* 130: 1–13.
- Sert, G.; Bunani, S.; Yörükoğlu, E.; Kabay, N.; Egemen, Ö.; Arda, M.; et al. 2017. Performances of some NF and RO membranes for desalination of MBR treated wastewater. *Journal of Water Process Engineering* 16: 193–198.
- Shraim, A.; Diab, A.; Alsuhaime, A.; Niazy, E.; Metwally, M.; Amad, M.; et al. 2017. Analysis of some pharmaceuticals in municipal wastewater of Almadinah Almunawarah. *Arabian Journal of Chemistry* 10: S719–S729.
- Sillanpää, M. 2014. *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*. Butterworth-Heinemann, 383p.
- Singer, H.; Jaus, S.; Hanke, I.; Lück, A.; Hollender, J.; Alder, A.C. 2010. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environmental Pollution* 158: 3054–3064.
- Singh, S.; Seth, R.; Tabe, S.; Yang, P. 2015. Oxidation of Emerging Contaminants during Pilot-Scale Ozonation of Secondary Treated Municipal Effluent. *Ozone: Science & Engineering* 37: 323–329.

- 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 Research* 44: 417–426.
- Tadkaew, N.; Sivakumar, M.; Khan, S.J.; McDonald, J.A.; Nghiem, L.D. 2010. Effect of mixed liquor pH on the removal of trace organic contaminants in a membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 101: 1494–1500.
- Taheran, M.; Brar, S.K.; Verma, M.; Surampalli, R.Y.; Zhang, T.C.; Valero, J.R. 2016. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of The Total Environment* 547: 60–77.
- Tambosi, J.L.; Yamanaka, L.Y.; José, H.J.; Moreira, R. de F.P.M.; Schröder, H.F. 2010a. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Química Nova* 33: 411–420.
- Tambosi, J.L.; de Sena, R.F.; Favier, M.; Gebhardt, W.; José, H.J.; Schröder, H.F.; et al. 2010b. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. *Desalination* 261: 148–156.
- Tang, S.; Wang, Z.; Wu, Z.; Zhou, Q. 2010. Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 178: 377–384.
- Ternes, T.A.; Stüber, J.; Herrmann, N.; McDowell, D.; Ried, A.; Kampmann, M.; et al. 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 37: 1976–1982.
- Terzić, S.; Senta, I.; Ahel, M.; Gros, M.; Petrović, M.; Barcelo, D.; et al. 2008. Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of The Total Environment* 399: 66–77.
- Tiwari, B.; Sellamuthu, B.; Ouarda, Y.; Drogui, P.; Tyagi, R.D.; Buelna, G. 2017. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology* 224: 1–12.
- Tomasini, H.R.; Hacifazlioglu, M.C.; Kabay, N.; Bertin, L.; Pek, T.O.; Yuksel, M. 2019. Concentrate management for integrated MBR-RO process for wastewater reclamation and reuse-preliminary tests. *Journal of Water Process Engineering* 29: 100455.
- Tran, N.H.; Hu, J.; Ong, S.L. 2013. Simultaneous determination of PPCPs, EDCs, and artificial sweeteners in environmental water samples using a single-step SPE coupled with HPLC–MS/MS and isotope dilution. *Talanta* 113: 82–92.

- Urutiaga, A.M.; Pérez, G.; Ibáñez, R.; Ortiz, I. 2013. Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. *Desalination* 331: 26–34.
- Umpuch, C.; Galier, S.; Kanchanatawee, S.; Balmann, H.R. 2010. Nanofiltration as a purification step in production process of organic acids: Selectivity improvement by addition of an inorganic salt. *Process Biochemistry* 45: 1763–1768.
- Valderrama, C.; Ribera, G.; Bahí, N.; Rovira, M.; Giménez, T.; Nomen, R.; et al. 2012. Winery wastewater treatment for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR): A comparative case study. *Desalination* 306: 1–7.
- Van der Bruggen, B.; Vandecasteele, C. 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution* 122: 435–445.
- Van der Bruggen, B.; Verliefde, A.; Braeken, L.; Cornelissen, E.R.; Moons, K.; Verberk, J.Q.; et al. 2006. Assessment of a semi-quantitative method for estimation of the rejection of organic compounds in aqueous solution in nanofiltration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 81: 1166–1176.
- Vestel, J.; Caldwell, D.J.; Constantine, L.; D'Aco, V.J.; Davidson, T.; Dolan, D.G.; et al. 2016. Use of acute and chronic ecotoxicity data in environmental risk assessment of pharmaceuticals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35: 1201–1212.
- Vieno, N.; Tuhkanen, T.; Kronberg, L. 2007. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research* 41: 1001–1012.
- Wang, D.C.-Y.; Chu, W.-L.; Kok, Y.-Y. 2015. Assessment of Paracetamol (Acetaminophen) Toxicity in Microalgae. *Polish Journal of Environmental Studies* 24: 735–741.
- Wang, L.; Xu, H.; Cooper, W.J.; Song, W. 2012. Photochemical fate of beta-blockers in NOM enriched waters. *Science of The Total Environment* 426: 289–295.
- Wang, P.; Wang, F.; Jiang, H.; Zhang, Y.; Zhao, M.; Xiong, R.; et al. 2020. Strong improvement of nanofiltration performance on micropollutant removal and reduction of membrane fouling by hydrolyzed-aluminum nanoparticles. *Water Research* 175: 115649.
- Wei, C.-H.; Wang, N.; HoppeJones, C.; Leiknes, T.; Amy, G.; Fang, Q.; et al. 2018. Organic micropollutants removal in sequential batch reactor followed by nanofiltration from municipal wastewater treatment. *Bioresource Technology* 268: 648–657.

- Westlund, P.; Yargeau, V. 2017. Investigation of the presence and endocrine activities of pesticides found in wastewater effluent using yeast-based bioassays. *Science of The Total Environment* 607–608: 744–751.
- Wick, A.; Fink, G.; Ternes, T.A. 2010. Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217: 2088–2103.
- Wieck, S.; Olsson, O.; Kümmerer, K. 2016. Possible underestimations of risks for the environment due to unregulated emissions of biocides from households to wastewater. *Environment International* 94: 695–705.
- Wijekoon, K.C.; Hai, F.I.; Kang, J.; Price, W.E.; Guo, W.; Ngo, H.H.; et al. 2013. The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. *Bioresource Technology* 144: 247–254.
- Wollenberger, L.; Halling-Sørensen, B.; Kusk, K.O. 2000. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*. *Chemosphere* 40: 723–730.
- Xin, Y.; Bligh, M.W.; Kinsela, A.S.; Wang, Y.; David Waite, T. 2015. Calcium-mediated polysaccharide gel formation and breakage: Impact on membrane foulant hydraulic properties. *Journal of Membrane Science* 475: 395–405.
- Xu, J.; Xu, Y.; Wang, H.; Guo, C.; Qiu, H.; He, Y.; et al. 2015. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere* 119: 1379–1385.
- Xu, R.; Qin, W.; Tian, Z.; He, Y.; Wang, X.; Wen, X. 2020. Enhanced micropollutants removal by nanofiltration and their environmental risks in wastewater reclamation: A pilot-scale study. *Science of The Total Environment* 744: 140954.
- Yang, S.; Hai, F.I.; Nghiem, L.D.; Nguyen, L.N.; Roddick, F.; Price, W.E. 2013a. Removal of bisphenol A and diclofenac by a novel fungal membrane bioreactor operated under non-sterile conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation* 85: 483–490.
- Yang, W.; Tang, Z.; Zhou, F.; Zhang, W.; Song, L. 2013b. Toxicity studies of tetracycline on *Microcystis aeruginosa* and *Selenastrum capricornutum*. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 35: 320–324.
- Yang, Y.; Ok, Y.S.; Kim, K.-H.; Kwon, E.E.; Tsang, Y.F. 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment* 596–597: 303–320.

- 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 and Water Treatment* 34: 50–56.
- Yoon, Y.; Westerhoff, P.; Snyder, S.A.; Wert, E.C. 2006. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science* 270: 88–100.
- Zanetti, F.; De Luca, G.; Sacchetti, R. 2010. Performance of a full-scale membrane bioreactor system in treating municipal wastewater for reuse purposes. *Bioresource Technology* 101: 3768–3771.
- Zhang, Y.; Geißen, S.-U.; Gal, C. 2008. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73: 1151–1161.
- Zhao, H. 2011. Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. phdthesis, Université de Toulon, (<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00626538>).
- Zhou, L.-J.; Ying, G.-G.; Liu, S.; Zhao, J.-L.; Yang, B.; Chen, Z.-F.; et al. 2013. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China. *Science of The Total Environment* 452–453: 365–376.

Chapitre II. Matériels et méthodes

1. Micropolluants cibles pour l'étude

1.1 Sélection des micropolluants cibles

Les principaux paramètres considérés comme critères de choix lors de la sélection de molécules à même de représenter les contaminants émergents ont été : l'occurrence dans les effluents secondaires des stations d'épuration (qui est le résultat des quantités consommées et la résistance aux traitements conventionnels), leur facilité d'analyse avec les techniques à notre disposition et la diversité de leurs poids moléculaires. Quatre produits pharmaceutiques (acétaminophène, carbamazépine, sulfaméthoxazole et tétracycline) et un herbicide (terbutryn) ont donc été sélectionnés pour cette étude.

❖ Composés pharmaceutiques

- ✓ Acétaminophène (ACT) (figure II. 1): l'acétaminophène, également connu sous le nom de paracétamol, est largement utilisé comme médicament contre la douleur et la fièvre cet analgésique est l'un des produits pharmaceutiques humains les plus fréquemment détectés dans l'environnement (Liang et al. 2016). Bien qu'il ait un rendement d'élimination en traitement secondaire élevé, vue la grandeur des concentrations arrivant dans les stations d'épuration, des quantités suffisamment grandes pour causer des dommages aux organismes vivant des milieux récepteurs, sont détectées dans les effluents secondaires. En effet, près de 200 médicaments contiennent du paracétamol, seul ou associé à d'autres substances. Son mode d'action sur l'organisme est discuté, cependant des avancées récentes ont mis en évidence son action inhibitrice sur la fraction peroxydase des cyclo-oxygénases centrales et périphériques entraînant un blocage de la synthèse des prostaglandines (Boutaud et al. 2002, Toussaint et al. 2010, Brune and Hinz 2011). Selon la directive européenne 93/67/CEE, cette substance est considérée comme toxique pour les organismes aquatiques.

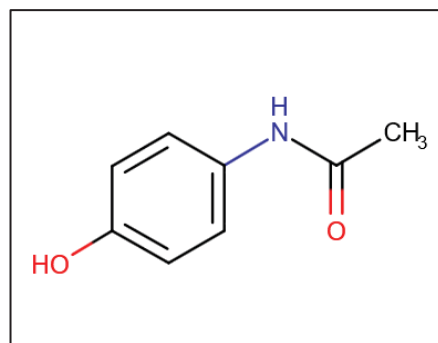


Figure II. 1 : Formule semi-développée de l'acétaminophène.

- ✓ La carbamazépine (CBZ) ([figure II. 2](#)), un médicament qui est utilisé contre l'épilepsie est également beaucoup consommée à travers le monde, il serait l'antiépileptique le plus consommé au monde (Zhang et al. 2008). Environ 13% de la CBZ consommée est libérée directement par les fèces et l'urine sans aucune transformations structurales (Bahlmann et al. 2014). Ce composé arrive en quantité relativement faible dans les stations d'épuration, mais les procédés de traitement secondaire ont montré un faible rendement dans son élimination (Bernhard et al. 2006, Grandclément et al. 2017). Par conséquent, ce médicament se retrouve en concentration plus ou moins importante dans l'environnement et dans les eaux : 2 ng.L⁻¹ dans l'eau de mer (Weigel et al. 2001), 610 ng.L⁻¹ dans les eaux souterraines (Drewes et al. 2002), jusqu'à 67,7 µg.L⁻¹ dans la rivière Jarama (Espagne) (Valcárcel et al. 2011) et 41,6 ng.mg⁻¹ dans les sédiments (Thacker 2005). Selon la directive européenne 93/67/CEE, cette substance est considérée comme nocive pour les organismes aquatiques.

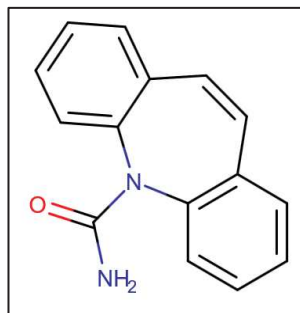


Figure II. 2 : Formule semi-développée de la carbamazépine.

❖ Antibiotiques

En plus de leur potentielle toxicité pour l'environnement et pour les espèces des différents compartiments (eau, air et sol) et même pour l'homme à travers la chaîne trophique commune à la majorité des micropolluants, les antibiotiques sont suspectés d'être responsable du développement d'une nouvelle menace pour la santé publique : la prolifération des gènes et bactéries résistantes aux antibiotiques. Deux antibiotiques ont été choisis comme indicateurs de performance pour l'étude des procédés de traitement hybrid : le sulfaméthoxazole et la tétracycline.

- ✓ La tétracycline (TET) ([figure II. 3](#)) est un antibiotique couramment utilisé en France. Cette substance active agit sur la production des protéines entraînant l'arrêt de la croissance des bactéries. Selon la directive européenne 93/67/CEE, cette substance est considérée comme très toxique pour les organismes aquatiques. De plus, la tétracycline est l'un de ces antibiotiques dont la contribution à la résistance des gènes et des bactéries

a été mise en évidence par des recherches précédentes. Retrouvée en grande quantité car utilisée dans l'élevage, sa persistance est confirmée par Gao et al. qui signale sa détection 6ans après que son usage eut cessé (Gao et al. 2012).

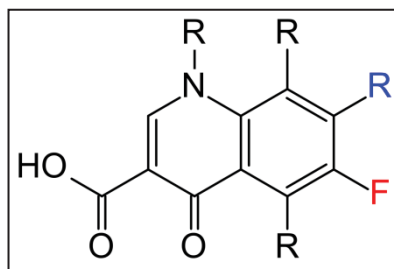


Figure II. 3 : Formule sémi-développée de la tétracycline.

✓ Le sulfamethoxazole (SUL) (figure II. 4) est un antibiotique bactériostatique sulfamidé, utilisé en association avec le triméthoprim, pour le traitement de diverses maladies bactériennes. Selon la directive européenne 93/67/CEE, cette substance est considérée comme très toxique pour les organismes aquatiques.

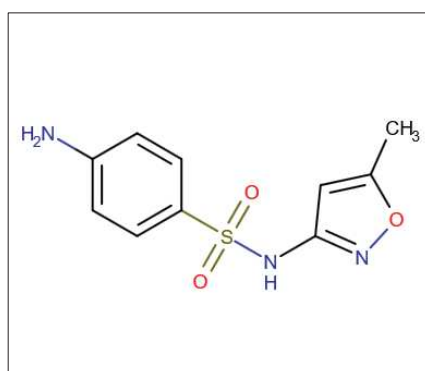


Figure II. 4 : Formule sémi-développée du sulfamethoxazole.

❖ Pesticides

Trebutryne (TER) (figure II. 5): Au-delà des composés pharmaceutiques, d'autres micropolluants seront aussi analysés pendant cette étude, notamment les pesticides. La terbutryne a été choisie pour son occurrence dans les effluents secondaires (De la Cruz et al. 2012, Munz et al. 2017). La terbutryne (TER) est un herbicide appartenant à la classe de substance active triazine, inhibant la photosynthèse au niveau du photosystème II (blocage du transfert d'électrons). Cet herbicide n'est plus autorisé à la commercialisation depuis le 31 décembre 2003 en France. Selon la directive européenne 93/67/CEE, cette substance est considérée comme très toxique pour les organismes aquatiques.

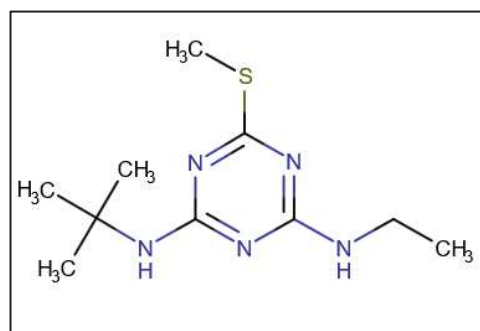


Figure II. 5 : Formule semi-développée de la terbutryne.

Le [tableau II. 1](#) récapitule les composés retenus pour l'étude

Tableau II. 1 : liste des composés retenus pour l'étude.

Composés	Classes
Acétaminophen	Analgésique
Carbamazépine	Antiépileptique
Sulfaméthoxazole	Antibiotique
Tétracycline	Antibiotique
Terbutryne	Pesticide

1.2 Caractéristiques physico-chimiques des micropolluants cibles

Les propriétés physico-chimiques des molécules sélectionnées pour cette étude, sont essentiellement rapporté du fournisseur de produits chimiques PUBCHEM ([tableau II. 2](#)).

Tableau II. 2 : Propriétés physico-chimiques des composés pharmaceutiques.

Propriétés	Composés	
	Acétaminophène	Carbamazépine
classe	Analgésique, antipyrétique	Anti-épileptique
Formule brute	C ₈ H ₉ NO ₂	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
Masse molaire	151,16	236,27
Log Kow	0,45	2,45
Solubilité dans l'eau (mg/L)	14000 (à 25 °C)	17,7
pKa	9,46	13

Les deux antibiotiques sélectionnés pour l'étude ont leurs propriétés physico-chimiques récapitulées dans le [tableau II. 3](#) qui suit.

Tableau II. 3 : Propriétés physico-chimiques des antibiotiques.

Propriétés	Tétracycline	Sulfamethoxazole
Formule brute	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
Masse molaire (g/mol)	444.44	253.276
Log Kow	-1.37	0.89
Solubilité dans l'eau (mg/L)	231 (à 25 °C)	610 (à 37 °C)
pka	3,3	pKa1 = 1.6; pKa2 = 5.7

Les propriétés physico-chimiques du pesticide sont récapitulées dans le [tableau II. 4](#) suivant.

Tableau II. 4 : Propriétés physico-chimiques de la terbutryne.

Classe de pesticide	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Log Kow	Solubilité dans l'eau (mg/L)	pKa
Herbicide	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241,357	3,5	35,9	4,3

Le [tableau II. 5](#) recapitule les constantes de réactivité des molécules sélectionnées pour l'étude

Tableau II. 5 : Réactivité à l'ozone des micropolluants cibles.

Composés	Coefficient de réactivité à l'ozone (K _{O3}) en M ⁻¹ s ⁻¹	Références
Acétaminophène	2,57 x 10 ⁶	(Najjar et al. 2014)
Carbamazépine	3,0 x 10 ⁵	(Huber et al. 2003)
Tétracycline	1.9 x 10 ⁶	(Khan et al. 2010)
Sulfamethoxazole	2,5 x 10 ⁶	(Huber et al. 2003)
Terbutryne		

1.3 Analyse des micropolluants et des sous-produits de dégradation

1.3.1 Gradient de l'analyse en HPLC

Une chromatographie liquide haute performance couplée à une spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) a été utilisée pour analyser les micropolluants dans la matrice aqueuse et a été réalisée avec une pompe Waters 2695, un échantillonneur automatique avec une boucle

de 20 µl, un module de séparation Waters 2695 (HPLC), et un spectromètre de masse Waters Micromass (Wythenshawe, Manchester, UK) Quattro Micro équipé de l'ESI en mode positif. Une colonne C18 (HSS-T3 (100 mm * 2,1 mm, particules de 3,5 µm) a été utilisée avec l'éluant A (90 % d'eau de qualité HPLC + 10 % d'acétonitrile de qualité HPLC (ACN) + 0,1 % d'acide formique) et l'éluant B (ACN + 0,1 % d'acide formique). Le débit était de 0,25 ml min⁻¹ et le volume d'injection a été fixé à 5 µL. Le gradient d'élution a commencé avec 95 % de l'éluant A pendant 1 min, diminuant à 5 % pendant 5 à 6 min, pour remonter à 95 % à 10 min (conditions initiales). La colonne a été rééquilibrée pendant 3 min avant les injections supplémentaires. Pour obtenir la meilleure sensibilité, la SM a été ajustée pour faciliter le processus d'ionisation et les conditions de détection étaient les suivantes : potentiel capillaire 3,5 kV, tension du cône 25 V, température de la source 120°C, température de désolvantation 450°C, débit de gaz du cône 50 NL h⁻¹ et débit de gaz de désolvantation 450 NL h⁻¹. L'azote a été utilisé comme gaz de nébulisation et l'argon comme gaz de collision. L'énergie de collision a été optimisée pour chaque composé (entre 14 et 22 V selon les composés).

Les paramètres d'optimisation de l'analyse sont récapitulés dans le [tableau II. 6](#) suivant.

Tableau II. 6 : Ions fragments et paramètres de l'analyse par LC-MS/MS.

	Ratio masse/charge ion parent (m/z)	Ratio masse/charge ion fils (m/z)	Tension de cône (V)	Energie de collision (eV)	Dwell time (s)	Mode ion	Temps de rétention (min)
ACT	152,1	93,1	25	22	0,3	ES+	2,76
CBZ	237,1	194,2	22	18	0,3	ES+	7,45
TER	242,1	186,4	27	18	0,3	ES+	7,92
SUL	254,2	156,1	18	14	0,330	ES+	2
TET	445,2	410,2	19	17	0,330	ES+	1,70

A l'issue de l'optimisation, le gradient obtenu et retenu, pour les analyses ultérieures, est présenté dans le tableau B.1 de l'annexe B et matérialisé avec les temps de rétention par la figure B.1 de l'annexe B.

1.3.2. Détermination de la limite de détection (LOD) et de la limite de quantification (LOQ) et analyse des échantillons

Une fois le gradient défini, les limites de détection et de quantification ont été déterminées. C'est la méthode basée sur le ratio signal/bruit qui a été utilisée avec un rapport de 3 pour la LOD et de 10 pour la LOQ. Une moyenne a été déterminée sur cinq répliques de la mesure. Les valeurs obtenues dans une matrice d'eau ultra-pure sont présentées dans le [tableau II. 7](#).

Tableau II. 7 : Limites de détection et de quantification des molécules sélectionnées en Chromatographie liquide haute performance (HPLC).

	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
ACT	4	11
CBZ	3	10
TER	22	65
SUL	0,13	0,74
TET	0,4	2,09

Afin de pouvoir déterminer des faibles concentrations lors des expériences, par exemple dans le perméat lorsque le taux de rétention de la membrane NF est élevé ($> 90\%$), la solution d'alimentation a été dopée avec $1000 \mu\text{g/L}$ de chaque micropolluant. En revanche, une concentration différente a été utilisée pour la détermination des cinétiques de dégradation par ozonation ($1000 \mu\text{g/L}$) ou pour l'étude du couplage avec suivi de sous-produits en NF (20mg/L de CBZ).

Pour chaque analyse, les échantillons à quantifier sont encadrés par des échantillons standards servant à l'établissement de courbes d'étalonnage réalisées dans les mêmes matrices que les échantillons d'analytes afin d'éviter les effets de matrice sur la détection (étalonnage externe). Deux courbes de calibrage ont été réalisées, à partir d'échantillons standards analysés avant et après les échantillons d'analyte, de sorte à prendre en compte une éventuelle évolution de la précision instrumentale. Chaque échantillon a été analysé en duplicatas.

1.3.3. Analyse des sous-produits d'ozonation

Les analyses des sous-produits de dégradation ont été conduites en collaboration entre la plateforme d'analyse de l'IEM et celle de spectroscopie de masse du plateau technique du Laboratoire Mesures Physiques (LMP) de la faculté des sciences de l'université de Montpellier.

L'analyse des sous-produits a concerné seulement la carbamazépine, pour laquelle un chemin réactionnel a été établi sur la base des données de littératures. Elle a consisté à rechercher l'ensemble des sous-produits possibles issus de l'ozonation du composé, déjà identifiés lors de précédentes études et à établir et compléter le chemin réactionnel. Ces sous-produits ont ensuite été suivis en NF pour évaluer leur rétention. Pour assurer le suivi des sous-produits en NF, une forte concentration de CBZ a été dissoute de sorte à atteindre la solubilité maximale du composé-mère. Afin d'éviter de devoir acheter des standards pour chaque sous-produit, les aires de la spectrométrie de masse ont été utilisées en lieu et place des concentrations massiques et/ou molaires.

Les sous-produits ont été détectés par chromatographie liquide ultraperformante (UPLC). Ils sont ensuite analysés par spectrométrie de masse à haute résolution à temps de vol (HR-ESI-MS TOF). Les détails concernant les techniques utilisées sont à retrouver au chapitre V (2.4.1)

2. Les matrices utilisées

Selon les objectifs spécifiques visés dans une expérience, différentes matrices ont été utilisées.

2.1 Effluent réel

Dans le but d'être le plus proche des conditions réelles, un effluent réel de STEP a été utilisé comme matrice pour réaliser les expériences.

L'effluent réel sélectionné provient de la station d'épuration de "La Grande Motte", une ville du sud de la France près de Montpellier. L'effluent secondaire a été prélevé à la sortie du bioréacteur à membrane (BRM) présentant les caractéristiques suivantes : Membrane plane immergée Kubota (SMU RW400) (0,2 μm) ; Membrane en polyéthylène chloré de 16 240 m² surface développée. L'effluent est donc un perméat UF de surnageant de boues activées.

L'effluent a été immédiatement stocké à près de 0°C après l'échantillonnage afin de limiter la variation de la composition et réchauffé à température ambiante (20°C +/- 1°C) avant de procéder aux expériences. La durée de stockage de l'échantillon varie de 1 à 6 mois selon l'intensité des expériences sur la période. En effet, le suivi des paramètres de caractérisation a permis de constater que les valeurs n'évoluent pas significativement pour des périodes allant jusqu'à 6 mois de stockage. Les résultats de caractérisation de la matrice réelle sont détaillés dans le [tableau II. 8](#).

Tableau II. 8 : Caractéristiques de l'effluent réel sélectionné.

Paramètres	unité	Moyenne	Minimum	Maximum
pH		7.40	7.10	7.80
Conductivité	$\mu\text{S}/\text{cm}$	3300	2460	3940
COT	mgC/L	6.70	5.50	8.60
DCO	$\text{mg O}_2/\text{L}$	19.10	13.60	23.00
Absorbance at 254 nm		0.14	0.13	0.16
SUVA ₂₅₄	$\text{L}/\text{mg}/\text{m}$	2.1	1.9	2.4
MES	mg/L	2.50	2.30	2.70
Ammonium NH_4^+	mg/L	2.00	0.12	4.10
Bromure Br^-	mg/L	1.20	0.95	1.50
Calcium Ca^{2+}	mg/L	134.70	100.70	156.00
Chloride Cl^-	mg/L	602.10	498.40	754.00
Magnesium Mg^{2+}	mg/L	48.50	33.20	67.00
Nitrate NO_3^-	mg/L	9.00	3.00	30.20
Nitrate NO_2^-	mg/L	7.70	0.08	8.00
Orthophosphate PO_4^{3-}	mg/L	10.00	7.94	12.00
Potassium K^+	mg/L	34.10	22.50	44.00
Sodium Na^+	mg/L	321.90	287.00	370.60
Sulfate SO_4^{2-}	mg/L	153.70	144.50	559.50

2.2 Effluent synthétique

Lorsque les composants de l'effluent réel tels que la matière organique dissoute, ne permettent pas une meilleure compréhension des mécanismes étudiés, des matrices synthétiques ont été préparé et utilisées.

L'eau ultra-pure

L'eau ultra-pure utilisé est une eau de type 1+ nommée « eau milli-Q » avec une résistivité de 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ à 25°C et un COD inférieur à 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obtenue par un système couplant les procédés Elix 5 et Milli-Q Academic de Millipore. Elle a été utilisée comme matrice de référence aussi bien pour les expériences d'ozonation que pour celles de nanofiltration. En effet, avant d'effectuer toute expérience avec l'effluent réel du Bàm, cette matrice a été utilisée en premier lieu et a servi de référence de comparaison. Elle a été utilisée pour la préparation de solution de micropolluants afin d'étudier les mécanismes et cinétiques de leur dégradation par l'ozone et les mécanismes de leur rétention en NF. Elle a également servi à d'autres besoins spécifiques tels que mais pas seulement :

- Le déconditionnement (mouillage, compactage, ...) de la membrane en NF
- La détermination de l'ozone dissous en ozonation, ...

Solution Ionique Synthétique

Dans le but d'évaluer l'impact de la matière organique et la composition ionique sur le colmatage des membranes en NF, une solution ionique synthétique (SIS) imitant la composition ionique de la matrice réelle a été préparée dans de l'eau ultra-pure (tableau II. 9).

Tableau II. 9 : Composition de la solution ionique synthétique.

Ions	unité	Effluent réel Bàm	Solution ionique synthétique
Ammonium NH_4^+	mg /L	1.80	2.00
Bromure Br^-	mg /L	1.20	0.00
Calcium Ca^{2+}	mg /L	134.70	130.70
Chlorure Cl^-	mg /L	602.10	640.30
Hydrogencarbonate HCO_3^-	mg /L	254.00	290.50
Magnesium Mg^{2+}	mg /L	48.50	47.50
Nitrate NO_3^-	mg /L	9.00	7.30
Nitrite NO_2^-	mg /L	7.70	0.00
Orthophosphate PO_4^{3-}	mg /L	10.00	9.60
Potassium K^+	mg /L	34.10	30.40
Sodium Na^+	mg /L	321.90	324.10
Sulfate SO_4^{2-}	mg /L	153.70	101.40

2.3 Caractérisation des effluents

Le choix et l'optimisation de procédé de traitement tertiaire adéquat à appliquer nécessite une bonne caractérisation des effluents secondaires de Bàm. Un certain nombre de critères globaux sont couramment utilisés pour cela. En effet, Selon Rodier et al., l'objectif des critères globaux de pollution est d'évaluer grâce à un paramètre unique le risque polluant associé aux effluents (Jean 2009). Ils citent quelques exemple d'impacts liés aux paramètres de caractérisation sur les milieux naturels récepteurs (Jean 2009):

- la présence de matières en suspension provoque la mort des poissons par asphyxie et empêche la pénétration de la lumière dans les eaux,
- les matières oxydables consomment l'oxygène dissous et entraînent l'asphyxie des êtres vivants,
- la présence de substances à effet toxique dans les rejets inhibe le développement de certains organismes aquatiques ou provoque leur mortalité,
- le rejet de composés azotés et phosphorés peut provoquer un développement exagéré de végétaux dans les eaux de surface (eutrophisation).

Ainsi des techniques analytiques classiques sont presque systématiquement utilisées pour caractériser les matrices :

2.3.1. Paramètres déterminés in-situ dont la mesure s'effectue pendant le prélèvement de l'échantillon

La température, le pH et la conductivité sont mesurée au moyen d'un conductimètre tablette Edge™ multi-paramètres fournie par HANNA INSTRUMENT.

2.3.2. Demande biochimique en oxygène (DBO)

La détermination de la DBO consiste à mettre l'échantillon en contact avec une population de microorganismes et d'évaluer la dégradation par voie biochimique (biodégradation) à travers la quantité d'oxygène consommée (Jean 2009). C'est la norme française NF EN 1899-1 qui en définit la procédure. Elle est déterminée pour différentes périodes à savoir 5 ; 7 et 21 jours.

Le protocole consiste, après ajustement si nécessaire du pH entre 6 et 8 et de la température à 20°C, à (Azais 2015) :

- la préparation de la solution d'ensemencement par dissolution d'une capsule de microorganismes pré-conditionnés ou POLYSEED (interlab) dans 500 mL de solution nutritive (eau déionisée + 1 sachet nutritif). Puis d'agiter le mélange pendant 1 heure avant de le laisser au repos pendant 15 min pour assurer une bonne décantation ;
- la dilution si nécessaire de l'échantillon de sorte que la valeur estimée soit entre 0 et 40 mgO₂/L en considérant 80% de la demande chimique en oxygène (DCO) pour un volume total de 432 mL ;
- Puis mélanger dans un flacon en verre ambré de 500 mL :
 - ✓ 2 mL d'une solution d'ATU (allyl thio-urée) à 10 g.L⁻¹ de sorte à empêcher les réactions de nitrification de l'azote ammoniacal
 - ✓ 1 sachet nutritif d'environ 1 mL (Hach, formule APHA),
 - ✓ 4 mL d'une solution d'ensemencement,
 - ✓ Et 432 mL de l'échantillon à analyser
- Les flacons sont ensuite hermétiquement fermés par des têtes de mesure manométriques (Oxitop DBO IS-6, WTW) qui enregistrent la pression au cours du temps d'incubation.
- L'ensemble est ensuite incubé dans une enceinte thermostatée à l'abri de la lumière pendant toute la période de l'expérience.

Etant dans le cas d'un perméat de Bàm, les valeurs obtenues pour les différentes mesures sont autour de 0mgO₂/L témoignant ainsi de l'efficacité du procédé de Bàm.

2.3.3. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxydation par voie chimique des matières existant dans l'eau. Elle correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures) (Jean 2009). La méthode étant basée sur l'oxydation des matières par excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) consiste à :

- ✓ Utiliser un tube de réactifs prêts à l'emploi (Merck Spectroquant®) pour une gamme de 0 à 60 $mgO_2.L^{-1}$ avec dilution de l'échantillon si nécessaire ;
- ✓ Injecter 2 mL de l'échantillon dans le tube et chauffer pendant 2h à 150°C ;
- ✓ Laisser décanter le tube pendant 15 min avant de quantifier les ions $Cr_2O_7^{2-}$ (jaunes) restants dans l'échantillon par dosage spectrophotométrique à 600 nm
- ✓ La quantité d' O_2 consommée est déterminée par le ratio d'une mole de $K_2Cr_2O_7$ pour 1,5 mole d' O_2 .

Les tubes étant équipés d'un code-barres, préenregistré dans la mémoire du spectromètre, la valeur de la DCO est donnée directement après lecture.

2.3.4. Carbone organique total (COT)

Le carbone organique total regroupe comme son nom l'indique, l'ensemble des matières carbonées présentes dans l'échantillon incluant les composés aussi bien dissout que particulaires. Etant dans un effluent secondaire de B&M utilisant une membrane d'ultrafiltration, l'échantillon est presque dépourvu de composés particulaires. Le COT se résume alors au carbone organique dissout (COD).

C'est un analyseur TOC-VCSN (Shimadzu Japon) qui a été utilisé. La méthode utilisée s'appelle « Non Purgeable Organic Carbon » (NPOC) permettant de doser tous les carbones organiques contenus dans l'échantillon sauf les Composés Organiques Volatils (COVs).

Des courbes d'étalonnage sont réalisées avec de l'hydrogénophthalate de potassium pour une gamme de concentrations de 0 à 25 $mg.L^{-1}$ et des dilutions sont effectuées à chaque fois que la valeur estimée du COT est supérieure à 25 $mg.L^{-1}$ pour les cas des rejets aux taux de conversion élevés dans le cas de la NF par exemple. La méthode consiste d'abord à une purge du carbone inorganique et de la partie organique volatile par ajout de l'acide chlorhydrique à 2 $mol.L^{-1}$. Cet acide représente 5% des 150 μL de volume d'injection. La partie inorganique et organique volatile est ainsi transformée en CO_2 qui est dégagé par un gaz vecteur (air synthétique d'Air Products, 79,1 \pm 1 % de N_2 et 20,9 \pm 1 % d' O_2) circulant à un débit de 150 \pm

10 mL.min⁻¹ pour une pression de 200 kPa. L'échantillon contenant tous les composés organiques non volatiles est ensuite injecté dans le four du COT-mètre qui contient un catalyseur au platine déposé sur des billes d'alumine et dans lequel les molécules organiques sont oxydées par voie thermique à 680°C en présence d'air. La quantité de COT est alors déterminée par la quantité de CO₂ produite par cette oxydation qui est ensuite mesurée par spectrophotométrie infrarouge.

2.3.5. Absorbance UV-visible (UV254)

L'absorbance UV visible (200 à 350nm) est utilisée pour la détermination de nombreux composés organiques des effluents résiduaires. Plus particulièrement, l'absorbance UV à 254nm est reconnue par nombre de chercheurs comme étant caractéristiques de la présence de noyaux à liaisons insaturées (composés aromatiques, doubles liaisons) (Saadi et al. 2006, Wu et al. 2006, Jean 2009).

La mesure de l'absorbance est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre double-faisceaux UV-2401 PC de Shimadzu. Pour éviter l'instabilité causée par l'interférence due aux cuves en plastique, des cuves quartz d'un centimètre de trajet optique sont utilisées.

2.3.6. Capacité d'absorbance UV spécifique (SUVA)

Dans le but de pouvoir comparer l'absorbance de différents échantillons, la valeur de l'absorbance UV à 254 nm (cm⁻¹) est alors rapportée à celle du COD (mgCOD.L⁻¹). Le ratio ainsi trouvé s'appelle : capacité d'absorbance UV spécifique ou le anglais *Specific UV Absorbance* : SUVA (L.cm⁻¹.mgCOD⁻¹). Certains auteurs le présentent comme un bon moyen de suivi de l'efficacité de procédés d'oxydation en termes d'élimination de la pollution organique (Weishaar et al. 2003, Bahr et al. 2007). Selon Azais et al., cet indice, particulièrement utilisé, présente une valeur relativement constante entre 1 et 3 L.cm⁻¹.mgCOD⁻¹ pour un effluent secondaire (Azais 2015).

Par, ailleurs, en plus des paramètres de caractérisation classiques, des techniques analytiques spécifiques et plus adaptées sont utilisées. En effet, que ce soit pour une bonne compréhension des mécanismes de rétention pour le procédé de séparation membranaire ou atteindre des meilleurs taux de dégradation par le procédé d'ozonation, il est nécessaire de pousser les analyses pour bien connaître la composition aussi bien quantitative que qualitative de la matrice de l'effluent à traiter. Ces analyses permettront également de mieux évaluer et apprécier l'efficacité des différents procédés étudiés. Ainsi des techniques de caractérisation de la matière

organique dissoute des effluents (MOdE), de caractérisation de la composition ionique ou encore des tests de toxicité sont également utilisé(e)s.

2.3.7. Caractérisation de la matière organique dissoute des effluents (MOdE) : la spectroscopie de fluorescence à trois-dimensions (Fluo 3DMEE)

La spectrofluorométrie à trois dimensions matrice-excitation-émission (3D-EEM) est l'une des techniques utilisées pour une caractérisation sémi-qualitative de la matière organique dissoute de différentes matrices. Jacquin et al. qui ont étudié la méthode pour une détermination rapide et pseudo-quantitative des substances humiques et protéiques dans un BâM à échelle réelle, ont conclu qu'elle donne des résultats fortement corrélés avec la matière organique de l'effluent réelle de BâM. C'est une technique comparative qui est basée sur la variation de fluorescence des différents échantillons. Un balayage de 200-500nm et de 280-600 nm respectivement pour l'excitation et l'émission permet de caractériser l'ensemble des composés organiques (Chen et al. 2003).

Un spectromètre Perkin-Elmer LS-55 (USA) a été utilisé pour produire des spectres 3DEEM. L'analyse de l'échantillon est réalisée dans une cuve en quartz placée dans une cellule réfrigérée par un cryostat à 25°C. Ladite cellule est équipée d'un système d'agitation magnétique pour prévenir toute décantation pendant l'analyse. Le spectromètre est piloté par un logiciel « Biolight Studio » pour l'acquisition des données et de traitement d'image. Les paramètres retenus pour l'analyse sont récapitulés dans le [tableau II. 10](#) suivant :

Tableau II. 10 : Paramètres retenus pour l'analyse en spectrofluorométrie 3D MEE.

Paramètre	Unité	Valeur
λ_{ex}	nm	200 – 500
λ_{em}	nm	280 – 600
Vitesse de scan	nm.min ⁻¹	1 500
Incrément	nm	10
Largeur de fente excitation	nm	10
Largeur de fente émission	nm	10
λ filtre interne	nm	290

Selon les plages de couple de valeurs en excitation et émission, la matière organique peut être classifiée comme présenté dans le [tableau II. 11](#). Les auteurs qui ont adopté cette classification, ont considéré des plages de valeurs de 200-360 et de 280-480 respectivement pour l'excitation et l'émission (Hudson et al. 2007, Henderson et al. 2011, Murphy et al. 2011). Les plages de

valeurs des auteurs précédents sont plus serrées que celles adoptées par Chen *et al* et Jacquin *et al* qui eux, vont respectivement de 200-500 et 280-600 (Chen et al. 2003, Jacquin et al. 2017, 2018).

Tableau II. 11 : désignation des différentes fractions de la matière organique adoptée pour cette étude adaptée de Jacquin et al (Jacquin et al. 2017; 2018).

Région	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Type de fluorophores
I	200 - 250	280 - 330	Protéines aromatiques I - type tyrosine (PMS)
II	200 - 250	330 - 380	Protéines aromatiques II - type tyrosine (PMS)
III	250 - 280	310 - 360	Protéines - type tryptophane
IV	200 - 250	380 - 480	Substances fulviques-like
V	250 - 360	380 - 480	Substances humiques microbiennes et naturelles + nutriments en eau usée

Lors de l'acquisition de données, pour chaque couple de valeur émission-excitation, est associée une intensité en unités arbitraires. Lors de l'acquisition, des interférences entre excitation et émission sur certaines plages de longueur d'ondes, produit des bandes de forte intensité même sur une eau ultrapure appelée bande de Rayleigh et de Raman. De plus, l'acuité de l'appareil fait qu'en fonction de la charge de l'échantillon, il peut arriver d'atteindre des intensités maximales en dehors de zones précitées : on parle de saturation. L'échantillon est alors dilué successivement jusqu'à obtention d'une intensité normale dans les plages ou la saturation était observée. Des mesures ponctuelles sont réalisées dans les zones ciblées de saturation.

Un programme spécialement développé à cet effet, sur Matlab® par Wade Sheldon (Université de Géorgie, USA) (Zepp et al. 2004) et adapté par Jacquin *et al.*, permet d'intégrer la valeur de l'intensité sur les deux axes aboutissant à la matrice (Jacquin et al. 2017, 2018). Le processus de traitement des données collectées a été décrit par Azais (Azais 2015). La méthode consiste d'abord à éliminer les bandes de Rayleigh et de Raman en soustrayant la matrice de l'eau ultrapure à celle de l'échantillon. Ensuite, une méthode de géométrie algorithmique (triangulation de Delaunay) est utilisée pour corriger les intensités soustraites avec une marge de $\pm 10 - 15$ nm. Pour permettre une comparaison des MEE de différents échantillons, les matrices corrigées sont normalisées. Ainsi, après normalisation par la concentration en COD, les intensités spécifiques en unités arbitraires sont converties en unité Raman en rapportant l'intensité pour chaque couple excitation-émission à l'aire sous le pic de Raman (Lawaetz and

Stedmon 2009). La **figure II. 6** illustre le pic de Raman à $\lambda_{ex} = 348 \text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 370 \text{ à } 420 \text{ nm}$, pour une aire (A_{RP}) de 1306 U.A.nm.

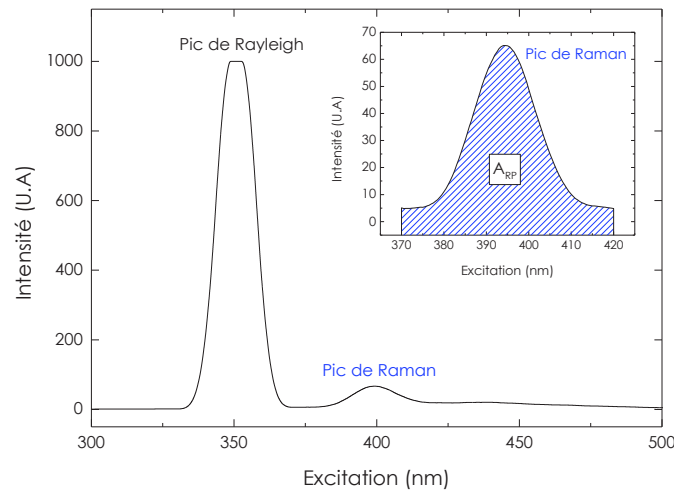


Figure II. 6 : Pics de Rayleigh et de Raman obtenus en spectrofluorométrie (adapté de Azaïs 2015).

L'intensité en RU est donnée par l'équation II. 1 à partir de l'intensité en UA et de l'aire sous la courbe de Raman.

$$I_{R.U. (\lambda_{ex}\lambda_{em})} = \frac{I_{A.U. (\lambda_{ex}\lambda_{em})}}{A_{RP}} \quad \text{Équation II. 1}$$

La figure de l'annexe B.2 montre les matrices eau ultrapure et réelle avant et après soustraction de la matrice EUP et correction.

Au-delà de l'analyse qualitative, une analyse quantitative est rendu possible par l'intégration de l'intensité sur le couple Excitation-émission pour les différentes zones connue sous le nom d'intégration régionale des intensités de fluorescence (ou *Fluorescence Regional Integration*, FRI). Elle est réalisée. Le volume (R.U.nm⁻²[mgC.L⁻¹]⁻¹) en-dessous de chacune des zones est calculé selon la méthodologie décrite par Chen et al. (Chen et al. 2003) et adaptée de Azaïs à travers les équations suivantes (Azais 2015) :

$$\Phi_T = \sum_{i=1}^{i=5} \Phi_i \quad \text{Équation II. 2}$$

$$\Phi_i = \sum_{ex} \sum_{em} I_{(\lambda_{ex}, \lambda_{em})} \Delta\lambda_{ex} \Delta\lambda_{em} \quad \text{Équation II. 3}$$

avec :

Φ_T : volume de la MEE

Φ_i : volume de la zone i (avec i allant de I à V)

I : intensité (R.U)

Δ_{ex} : incrément de longueur d'onde d'excitation (2 nm)

Δ_{em} : incrément de longueur d'onde d'excitation (0,5 nm)

Dans le but rendre comparable les aires (nm²) de différentes zones mais aussi pour différentes matrices, le volume total de chaque zone est normalisé par un facteur de correction qui est égal à l'aire totale de la MEE divisée par l'aire de la région i. Ce qui permet de déterminer un pourcentage de fluorescence par zone exprimé par l'équation II. 4 :

$$P(\%) = \frac{\Phi_{i, Norm}}{\Phi_{T, Norm}} \quad \text{Équation II. 4}$$

avec :

$\Phi_{T, Norm}$: volume de la MEE normalisé ;

$\Phi_{i, Norm}$: volume de la zone i normalisé.

2.3.8. Composition ionique

La chromatographie ionique (CI) est la technique analytique utilisée pour la détermination de la composition ionique. Les anions et les cations ont été analysés sur deux systèmes chromatographiques différents. Le principe repose sur la séparation dans une colonne échangeuse d'ions. L'identification des ions se fait sur la base du temps de rétention et la quantification sur la conductivité qui est fonction de la charge et de la concentration et cela au moyen de courbes d'étalonnage préalablement établie pour chaque ion. Un surpresseur est utilisé pour éliminer la conductivité de l'éluant et ainsi prévenir d'éventuelles interférences dans la quantification des ions.

- Les concentrations des composés anioniques ont été déterminées avec un système ICS 1000 (Thermofisher Dionex, France) équipé d'une colonne Dionex AS19 alimentée à un débit d'éluant de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Un éluant KOH a été utilisé comme phase mobile selon le gradient suivant : 10 mM pendant 10 min, puis 45 mM pendant 20 min et 10 mM pendant 10 min.
- Les concentrations des composants cationiques ont été déterminées avec un système ICS 900 (Thermofisher Dionex, France) équipé d'une colonne Dionex CS12A alimentée par 20 mM d'acide méthanesulfonique à un débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3.9. Test de toxicité d'un effluent

dégradabilité des polluants par un procédé quelconque, la chimie analytique renseigne sur la nature et la concentration des composés en présence mais ne révèle pas la valeur de la toxicité intrinsèque des polluants (Gan 2012). Ainsi, pour mieux évaluer la dangerosité d'une ou plusieurs substances, que ce soit un polluant que l'on trouve dans les milieux naturels (ex : un pesticide) ou un nouveau produit industriel dont on souhaite connaître les effets potentiels sur l'environnement, un recours est fait aux tests d'écotoxicité.

Une mesure d'écotoxicité consiste à exposer un organisme vivant (ou une cellule) à une substance dont on souhaite évaluer la toxicité. Cette substance peut être ingérée (la substance est ajoutée dans la nourriture), injectée directement dans l'animal, inhalée (c'est à dire respirée) ou encore se trouver dans le milieu de vie de l'organisme comme dans le cas ci-étudié.

Plusieurs types de mesure d'écotoxicité dont l'essai de mobilité de daphnie, le test d'inhibition de bioluminescence, le test poisson, sont utilisés aujourd'hui avec chacun ses avantages et ses inconvénients (Sekkat, Guerbet, and Jouany 2001). C'est un test d'inhibition de bactéries bioluminescentes qui a été utilisé pour cette étude : le test Microtox.

Le test Microtox est basé sur la mesure de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* à un temps initial, puis après ajout d'une solution potentiellement toxique à un temps t. La différence d'intensité entre les mesures permet de décrire l'état de la population bactérienne et par conséquent le taux d'inhibition de la bioluminescence en présence de polluants toxiques.

❖ Principe de de la bioluminescence

La bioluminescence correspond à une production et une émission de lumière par un organisme. Une réaction biochimique se produit entre une protéine substrat (luciférine) et une enzyme (luciférase). Ces dernières s'associent en un complexe qui catalyse la réaction d'oxydation de

la luciférine par le dioxygène (O_2). L'oxydation fait passer la luciférine d'un état stable à un état électroniquement excité et instable. Le retour à un état stable de la luciférine permet l'émission d'un photon qui produit de la lumière (généralement dans le spectre du vert ou du bleu) (Miyashiro and Ruby 2012) La [figure II. 7](#) réalisée et présentée ci-dessous, résume le mécanisme de bioluminescence d'un organisme.

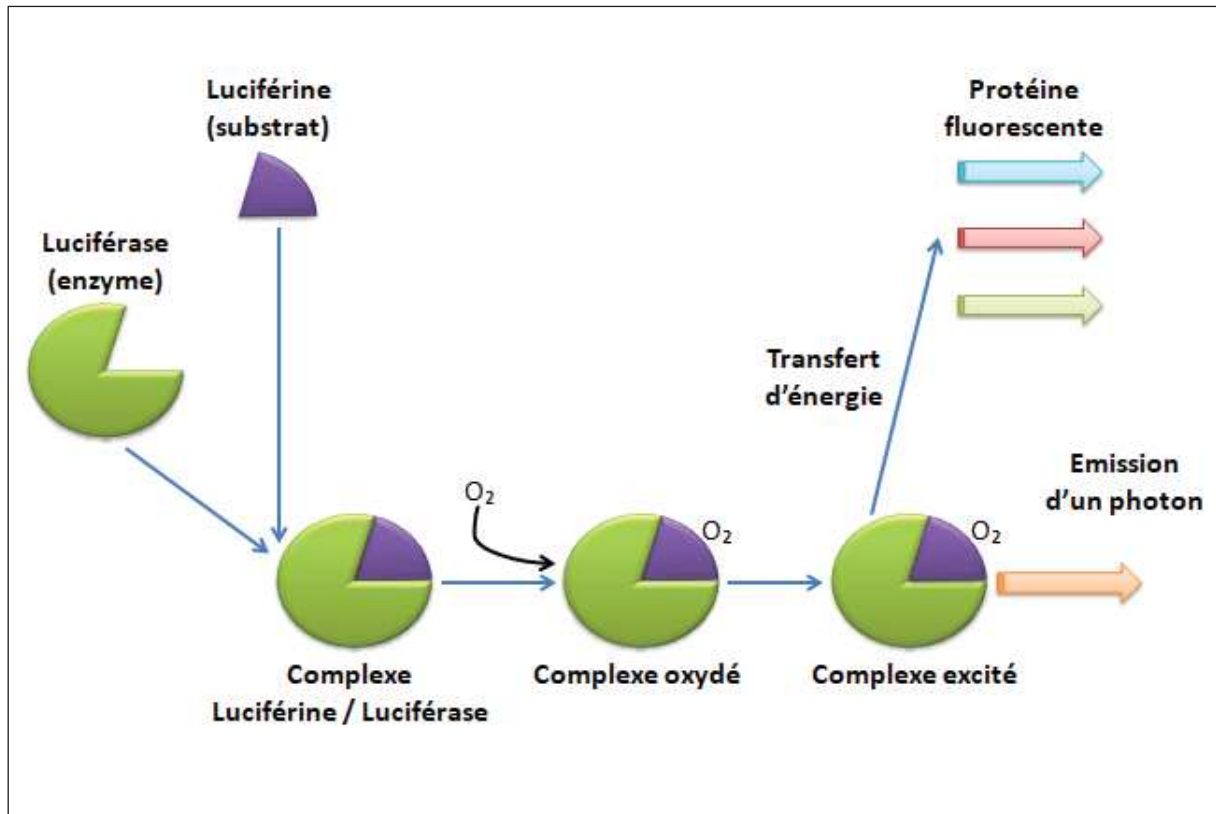


Figure II. 7: Mécanisme de bioluminescence d'un organisme.

Différents tests peuvent être réalisés via le Microtox, en fonction du type de toxicité mise en évidence et le temps de contact :

- Microtox aiguë : une courte exposition des bactéries à la substance toxique permet de déterminer le degré d'inhibition du toxique sur l'émission de lumière. C'est ce test qui a été choisi pour cette étude.

Deux autres types de test sont possibles mais dont la mise en œuvre est plus exigeante que le test de toxicité aiguë :

- Microtox chronique : une exposition des bactéries pendant 24h à la substance toxique permet de renseigner sur l'effet à long terme d'une substance.
- Mutatox : utilisation d'une souche non luminescente de bactérie pour déterminer l'effet génotoxique d'une substance ou d'un composé chimique.

❖ Evaluation de la toxicité aigüe par Microtox®

Le test est commercialisé sous le label de Microtox® par la firme Microbics et normalisé AFNOR T 90-320 et ISO 11348-3:2007. C'est un test *in vitro* d'écotoxicité aquatique, monospécifique et statique qui utilise la souche *Vibrio fischeri* NRRL B-11177. Les bactéries qui constituent le réactif sont reçues lyophilisées et peuvent être congelées conservées pendant un an à - 20°C. L'appareil utilisé est le Microtox 500 de MODERNWATER piloté par le logiciel MicrotoxOmni qui permet d'acquérir et de traiter les données. C'est un photomètre équipé de différents puits thermostatés permettant de maintenir les cuvettes qui seront lues à des températures de 15 et 27 °C et la cuvette pour la conservation de la solution bactérienne reconstituée entre 5 à 7°C.

Avant d'analyser les échantillons un test de contrôle est effectué avec une solution de sulfate de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) à 100 mg.L^{-1} pour vérifier que l'état de fonctionnement de l'appareil. Une EC50 (concentration qui inhibe 50 % de la luminescence) de 3 à 10 mg/L doit alors être obtenue pour un temps de contact de 15 min.

❖ Protocole expérimental

Deux types de tests sont réalisés pour déterminer la toxicité aigüe d'une solution :

- Le basic test permettant de déterminer la concentration efficace ou concentration de la solution permettant d'obtenir un taux d'inhibition donnée (par exemple EC50 signifie la concentration de la solution permettant d'obtenir 50% d'effet sur la luminescence des bactéries).
- Et le screening test ou test de dépistage qui permet de comparer la toxicité relative de différents échantillons.

La concentration est exprimée en % de volume total (volume d'échantillon + volume de dilution). En effet pour simuler le milieu marin, une solution d'ajustement osmotique en chlorure de sodium (NaCl 22%) est diluée de sorte que la solution finale soit concentrée à 2% de NaCl.

Selon la toxicité présumée de l'échantillon, différents pourcentages de volume sont utilisés : 45% pour les échantillons moyennement toxiques, jusqu'à 81,9% pour les échantillons moins toxiques et seulement 2% pour les plus toxiques. Ces pourcentages sont adoptés comme nom des différents protocoles utilisés.

C'est le screening test ou test de dépistage qui a été utilisé pour cette étude car offrant la possibilité de comparer la toxicité de plusieurs échantillons offrant ainsi la possibilité d'établir une cinétique de toxicité pendant les expériences.

❖ **Exemple du 81,9% screening test (Azais 2015)**

La première étape consiste à réactiver la souche *V.fischeri* en plaçant le tube contenant les bactéries lyophilisées et congelées 10 min dans de l'eau tiède pour décongélation. Ensuite, 500 µL de la solution de réactivation (NaCl, 2 %) sont ajoutés afin de recréer les conditions salines nécessaires pour éviter un choc osmotique. Après incubation à 15°C pendant 15 min, la suspension de bactérie est complétée à 5 mL par ajout de solution de conservation et est conservée à 5°C. La suspension bactérienne est conservée au maximum pendant 3 h.

La deuxième étape consiste à préparer les tubes A1 à A5 (éventuellement les tubes C1 à C5 et E1 à E5) de l'incubateur par ajout de 100 µL de solution d'ajustement osmotique (SAO) à 22 % en NaCl et 1 mL d'échantillon (blanc dans A1). L'ajout de 100 µL de la SAO permet d'obtenir dans les tubes A une concentration en NaCl de 2 % égale à la concentration de réactivation dans la suspension bactérienne. Par la suite, 100 µL de la suspension bactérienne sont ajoutés dans les tubes B1 à B5 (éventuellement D1 à D5 et F1 à F5) de l'incubateur. Après 15 min d'incubation à 15°C, la luminescence des bactéries seules est mesurée notée $LU_{(t=0)}$. Après lecture, 900 µL des tubes A (échantillons à tester) sont transférés dans les tubes B pour mettre en contact les échantillons à tester avec les bactéries. La luminescence est ensuite mesurée après 5 min et 15 min de temps de contact ($LU_{(t)}$). Finalement, l'échantillon (1 mL) sera dilué une première fois par ajout de 100 µL de la SAO à une concentration de 90,9 % puis une nouvelle fois lors du transfert de 900 µL des tubes A dans les tubes B (volume final de 1 mL) amenant la concentration d'exposition aux bactéries de l'échantillon à 81,9 %. Le taux d'inhibition observé peut être exprimé comme :

$$I (\%) = \left(1 - \frac{RLU_{(t)}}{RLU_{(t=0)}} \right) \times 100 \qquad \text{Équation II. 5}$$

Sachant que sans aucune toxicité apparente, la luminescence des bactéries diminue avec le temps et sous l'action des conditions environnementales, il convient alors de compenser les erreurs dues à ces facteurs par la prise en compte de la variabilité de la luminescence $R_{(t)}$ du blanc (A1).

$$\text{En posant : } R_{(t)} = \frac{R_{\text{BLANC}(t)}}{R_{\text{BLANC}(t=0)}} \times 100, \quad \text{Équation II. 6}$$

il en résulte que le taux d'inhibition lié à la toxicité des échantillons sera alors :

$$I(\%) = 1 - \frac{RLU_{(t)}}{R_{(t)} \times RLU_{(t=0)}} \times 100 \quad \text{Équation II. 7}$$

3. Nanofiltration

3.1. Dispositif expérimental de la NF

Les expériences de filtration sont réalisées dans une cellule Osmonics Sepa CF II (Sterlitech Corp.). Cette cellule est conçue pour des coupons de membrane plane de 140 (14 x 10) cm² de surface filtrante. La solution de filtration circule sur la surface membranaire à travers un espacer de 1.194mm d'épaisseur. Une pompe (Hydra-Cell, Wanner Engineering, Inc.) a été utilisée pour alimenter la cellule SEPA à partir d'une cuve d'alimentation en acier inoxydable de 30 L de volume. Un cryothermostat (F32, Julabo) a servi à maintenir constante la température de la solution d'alimentation à 20 ± 1 °C ; prévenir une augmentation de la température du système résultant de la dissipation de l'énergie de la pompe. Deux capteurs de pression situés à l'entrée et à la sortie de la cellule de filtration permettent un suivi régulier de la pression. Une vanne de contrôle sur la recirculation du retentât a été utilisée pour ajuster la pression transmembranaire (PTM).

3.2. Protocole expérimental

Deux types d'expérience ont été conduits en NF :

- ✓ L'expérience générale a consisté à suivre l'évolution de certains paramètres (flux, colmatage, rétention de soluté, ...) en fonction du volume de perméat extrait exprimé relativement au volume d'alimentation sous forme de taux de conversion. La pression transmembranaire retenue était de 10 bars.
- ✓ Mais également à chacun des taux de conversion définis, l'effet de la pression sur les paramètres suivis a été évalué en faisant des mesures aux pressions de 6, 8 et 10 bars.

Après la réalisation d'un plan d'expérience visant à réduire le nombre d'expériences au minimum nécessaire pour l'acquisition d'un maximum de données expérimentales, le protocole détaillé ci-dessous é été élaboré :

- Remplir la cuve avec 16 L d'eau de la solution en procédant de la manière suivante : Préparer la solution en mettant les volumes de solutions mères nécessaires pour les 16 L dans un contenant en verre de 5L, mettre d'abord 2 L de la matrice (eau ultrapure ou effluent réel) dans la cuve puis les 5L avec le soluté (micropolluants et/ou ions) et rincer le contenant avec les 9 L restants de la matrice avant de les verser dans la cuve.
- Apprêter la balance, les chronomètres, deux conductimètres ainsi que les tableaux B.3.a et B.3.b de données préparés (présenté à l'annexe B. 3) pour consigner les données pendant l'expérience
- Taux de conversion de 0,1% : procéder à la mesurer du flux de perméat aux pressions de 10 ; 8 et 6 bars, en filtrant dans un circuit fermé, c'est-à-dire en recirculant le perméat dans la cuve d'alimentation.
- Puis fixer la pression à 10 bars, et extraire le perméat jusqu'au taux de conversion de 15% soit 2,4 L et enregistrer le flux et la conductivité à chaque fois que le perméat est déversé dans une cuve de cumule disposée près du pilote pour éviter à la masse d'atteindre la limite maximale de la balance de précision.
- Mesure l'effet de la pression à comme au tau taux de conversion de départ en procédant à la mesurer du flux de perméat aux pressions de 10 ; 8 et 6 bars, en filtrant dans un circuit fermé, c'est-à-dire en recirculant le perméat dans la cuve d'alimentation.
- Puis fixer la pression de nouveau à 10 bars pour continuer la filtration, jusqu'au taux de conversion de 40%, soit 6,4 L de perméat extrait en consignant l'heure, le flux et la conductivité pour chaque déversement du perméat de la balance vers le perméat cumulé.
- Et ainsi de suite jusqu'aux taux de conversion de 80 et de 85% ou maximum atteint en cas de colmatage précoce.

- A chaque taux de conversion et à chaque pression :
 - ✓ Le flux est enregistré,
 - ✓ la conductivité est mesurée
 - ✓ et les retentions des micropolluants et des ions sont suivis au cours du de l'expérience dans des échantillons de 20 mL dont le prélèvement est également pris en compte dans le calcul des bilans de matières.

Le taux de conversion est déterminé par le rapport entre le volume total de perméat extrait depuis le début de l'expérience et le volume initial d'alimentation.

$$Y = \frac{V_{pcum}}{V_{ia}} \quad \text{Équation II. 8}$$

Y : le taux de conversion (%)

V_{pcum} : le volume de perméat cumulé

V_{ia} : volume initial d'alimentation

Quelques taux de conversions et les volumes d'alimentation restants correspondant sont illustrés par la [figure II. 8](#).

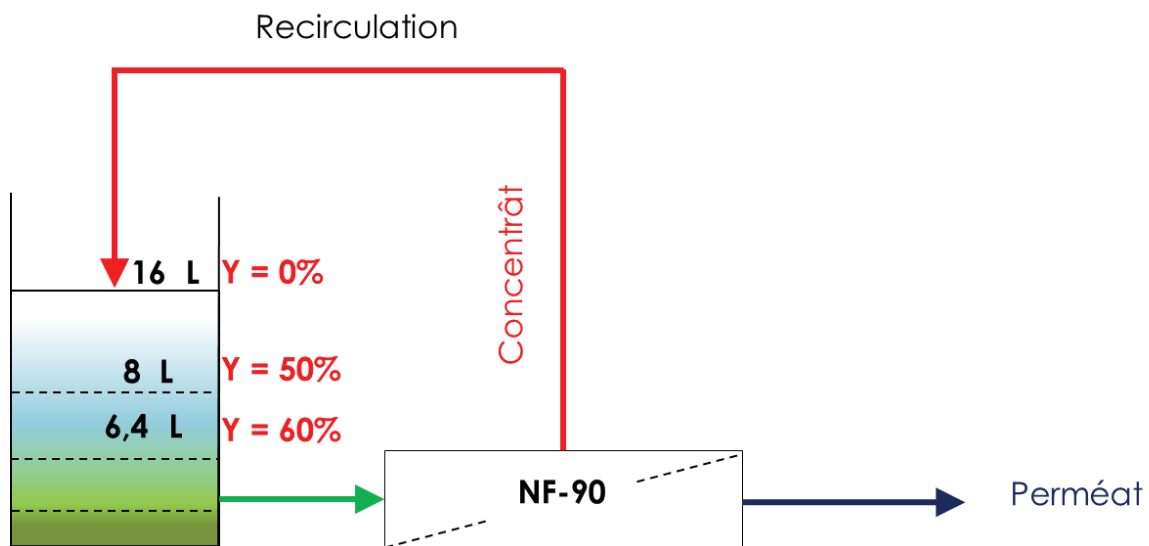


Figure II. 8 : schéma illustratif des taux de conversion.

➤ Détermination du volume mort

Le volume mort de l'ensemble du pilote (conduites, pompe et cellule) est déterminé de la manière suivante :

- ➔ Rincer le système avec de l'eau ultrapure et vider le système
- ➔ Faire recirculer dans le système (pendant une durée 12h) une matrice de concentration en sel et volume connus dont la concentration en sel est préalablement mesurée à travers la conductivité
- ➔ Puis recalculer la concentration en sel qui devrait baisser suite à une dilution par le volume mort du système.

Soit :

- n_a et n_b le nombre de mole de sel avant et après dilution

- V_i volume initiale de la solution de sel
- V_a volume additionnel ou volume mort
- C_a et C_b la conductivité de la solution de sel avant et après dilution.

La conductivité étant proportionnelle à la concentration, on peut écrire :

$$\text{➤ } c_a = \frac{n_a}{V_i} , \quad \text{Équation II. 9}$$

$$\text{➤ } n_a = c_a \cdot V_i \quad \text{Équation II. 10}$$

$$\text{➤ } c_b = \frac{n_b}{V_i + V_a} \quad \text{Équation II. 11}$$

$$\text{➤ } n_b = c_b \cdot (V_i + V_a) \quad \text{Équation II. 12}$$

Vu que le nombre moles de sel ne change pas après la dilution, on aura :

$$n_a = n_b \quad \text{Équation II. 13}$$

$$\text{➤ } c_a \cdot V_i = c_b \cdot (V_i + V_a) \quad \text{Équation II. 14}$$

Alors le volume additionnel ou volume mort est donné par la relation suivante :

$$\text{➤ } V_a = \frac{V_i \cdot (c_a - c_b)}{c_b} \quad \text{Équation II. 15}$$

➤ Test d'adsorption

L'adsorption des micropolluants dans le système (cuve d'alimentation, tubes et cellule de filtration) est déterminée suivant le protocole qui suit :

- ➔ Rincer bien le système avec de l'eau milliQ pour le débarrasser de toute trace de micropolluants
- ➔ + prendre un échantillon avant et après rinçage pour vérifier la concentration des micropolluants
- ➔ Faire recirculer une solution de concentration et volume très bien connus de micropolluants ; en allumant la pompe à pression nulle et de procéder à des prélèvements d'échantillons à différents temps $t = 1 \text{ min} ; 2 \text{ min} ; 6 \text{ min} ; 12 \text{ min} ; 24 \text{ min} ; 40 \text{ min} ; 1 \text{ h} ; 2 \text{ h} ; \dots$ et à 12h.
- ➔ La diminution de la concentration qui sera constatée provient d'une part de la dilution due au volume mort précédemment déterminé et d'autre part, de l'adsorption qui sera ainsi quantifiée.

La cuve d'alimentation, les tubes et la cellule de filtration étant en acier inoxydable, la diminution de la concentration mesurée imputables à l'adsorption sur les composants non membranaires est pratiquement négligeable.

3.3.Choix et caractérisation de la membrane

3.3.1. Choix de la membrane

Une membrane en polyamide NF-90 de DOW Filmtec a été sélectionnée pour cette étude. Cette membrane est considérée comme une membrane NF "fine" avec un seuil de coupure estimé à environ 150 Da, ce qui semble approprié pour la rétention des micropolluants sélectionnés. En effet, Kimura *et al.* ont montré que la membrane polyamide présentait des meilleures performances en termes de rejet de certains produits pharmaceutiques et perturbateurs endocriniens par rapport à la membrane d'acétate de cellulose (Kimura et al. 2003).

Avant chaque expérience, un coupon de membrane a d'abord été imbibé pendant 12h dans de l'eau ultra-pure pour éliminer le conservateur puis compacté à 18 bars pendant 1 h au moins sinon jusqu'à stabilité du flux. Par la suite, ces coupons de membrane ont été entièrement caractérisés en termes de perméabilité et de rétention de chlorure de sodium.

La perméabilité de la membrane NF90 a été déterminée à 10 bars à $8,4 \pm 1,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ avec un taux de rétention de NaCl proche de $88 \pm 04 \%$.

Après chaque expérience, la membrane a été stockée dans une solution de 200 mg.L^{-1} de Na_2SO_3 à 4°C et cette solution de conservation a été renouvelée toutes les deux semaines.

3.3.2. Caractérisation du colmatage et lavages des membranes

Le colmatage a été caractérisé en considérant le type de lavage qui a permis de récupérer le flux perdu. Dans cette optique, deux types de lavage ont été envisagés : un simple lavage à l'eau ultra-pure juste après l'expérience et un lavage chimique en deux étapes. La première étape consiste en un lavage utilisant de l'hydroxyde de sodium (NaHO) à 0,1 N et la seconde de l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 N pendant 6 h pour chaque étape de lavage chimique.

L'influence de chaque lavage est évaluée sur :

- ➔ les caractéristiques fonctionnelles de la membrane en mesure la perméabilité
- ➔ les caractéristiques structurales de la membrane à travers des analyses MEB appliquées sur des coupons prélevés à chaque étape de l'expérience. Voir chapitre IV (à la section 2.2.3) pour les détails techniques sur la MEB.

Dans le but de faire un bilan de matière, les eaux de lavage sont analysées pour les :

- paramètres organiques principaux :
 - DCO
 - COT
- micropolluants :
 - HPLC

3.4.Détermination des paramètres expérimentaux

3.4.1. Vitesse tangentielle de la solution dans la cellule

La vitesse tangentielle à la membrane V_t dépend du débit de retentât Q_R , de la géométrie de la cellule (elle est rectangulaire dans le cas de notre cellule) mais aussi du type d'espaceur utilisé. Elle est donnée par l'équation II. 16 suivante (Azais 2015):

$$V_t = \frac{Q_R}{L_C H_C \varepsilon_{SP}} \quad \text{Équation II. 16}$$

avec : L_C : largeur du canal (95,25 mm),
 H_C : hauteur du canal (1,2 mm),
 ε_{SP} : porosité de l'espaceur.

Pour les espaceurs utilisés dans cette étude, Schock et Michel proposent de calculer la porosité ainsi que suit (Schock and Miquel 1987) :

$$\varepsilon_{SP} = 1 - \frac{V_{SP}}{V_{TOT}} \quad \text{Équation II. 17}$$

$$V_{SP} = \frac{1}{2} \pi d_F^2 L_M \quad \text{Équation II. 18}$$

$$V_{TOT} = L_M^2 E_{SP} \quad \text{Équation II. 19}$$

avec : V_{SP} : volume de l'espaceur (maille),
 V_{TOT} : volume total,
 d_F : diamètre d'un filament de l'espaceur (= 0,57 mm),
 L_M : longueur de chaque maille,

H_C : hauteur du canal (= 1,2 mm),
 E_{SP} : épaisseur de l'espaceur (= 1,06 mm).

Considérant les valeurs indiquées, la relation entre débit de retentât (Q_R en L.h⁻¹) et vitesse tangentielle (m.s⁻¹) est la suivante :

$$V_T = 1,15 \cdot 10^{-2} Q_R \quad \text{Équation II. 20}$$

Le nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement de la cellule est calculé à partir de la masse volumique et de la viscosité de l'eau selon l'équation suivante :

$$Re = \frac{\rho V_T d_H}{\mu} \quad \text{Équation II. 21}$$

où d_H est le diamètre hydraulique équivalent, lui-même calculé à partir des propriétés de l'espaceur :

$$d_H = \frac{\varepsilon_{SP}}{\frac{1}{2 E_{SP}} + \frac{(1 - \varepsilon_{SP})}{d_F}} \quad \text{Équation II. 22}$$

Une vitesse tangentielle de à 0,5 m.s⁻¹ a été retenue correspondant à un débit de 153 L.h⁻¹. Le débit de la pompe est déterminé par les fréquences du régime de fonctionnement de la pompe.

3.4.2. Détermination de la pression efficace

Lors de cette étude, c'est le gradient de pression qui est utilisé comme force motrice pour le flux de perméation. Le gradient de pression est désigné par un terme plus précis qu'est la pression efficace. Elle est déterminée par la différence entre la pression transmembranaire (ΔP) et la pression osmotique ($\Delta \pi$) :

$$P_{eff} = \Delta P - \Delta \pi \quad \text{Équation II. 23}$$

ΔP est la pression transmembranaire obtenue en soustrayant de la moyenne des pressions d'alimentation ($P_{entrée}$ et P_{sortie}) la pression du perméat (pression atmosphérique). Au cours de cette étude, la pression transmembranaire a été fixée à 1000 kPa (10 bars) :

$$\Delta P = P_{\text{alim}} - P_{\text{perm}}$$

Équation II. 24

Avec :

P_{alim} : pression coté alimentation

P_{perm} : pression coté perméat = pression atmosphérique

Vue que la pression coté alimentation est mesurée en relatif, la pression transmembranaire se résume à la pression coté alimentation :

$$P_{\text{alim}} = \frac{P_{\text{concentrat}} + P_{\text{retentat}}}{2}$$

Équation II. 25

$P_{\text{concentrat}}$: pression coté concentrât

P_{retentat} : pression coté retentât

$\Delta\pi$ est la différence de pression osmotique dont la détermination a été faite de deux manières différentes ; une méthode graphique et une méthode numérique à partir de la composition ionique de la matrice :

Méthode graphique

Elle consiste à tracer le flux en fonction de la pression en se basant sur la relation de Darcy. Et selon la loi de Darcy, le flux (J_p) est donné par la relation suivante :

$$J_p = A(\Delta P - \Delta\pi)$$

Équation II. 26

$$J_p = A\Delta P - A\Delta\pi$$

Équation II. 26

Soit une fonction linéaire du type :

$$J_p = a\Delta P + b$$

Équation II. 27

La pression osmotique $\Delta\pi$ correspond à la valeur ΔP de l'abscisse lorsque celle du flux à l'ordonnée est nulle :

$$J_p = 0$$

Équation II. 28

$$a\Delta P + b = 0$$

Équation II. 29

$$A\Delta P - A\Delta\pi = 0$$

Équation II. 30

$$\Delta P = \Delta\pi$$

Équation II. 31

Ceci se justifie par le fait pour avoir un flux de perméat, la pression hydraulique doit dépasser la pression osmotique qui agit en sens opposition et donc qu'à flux nul, la pression se résume à la pression osmotique. La [figure II. 9](#) illustre une représentation du flux en fonction de la pression.

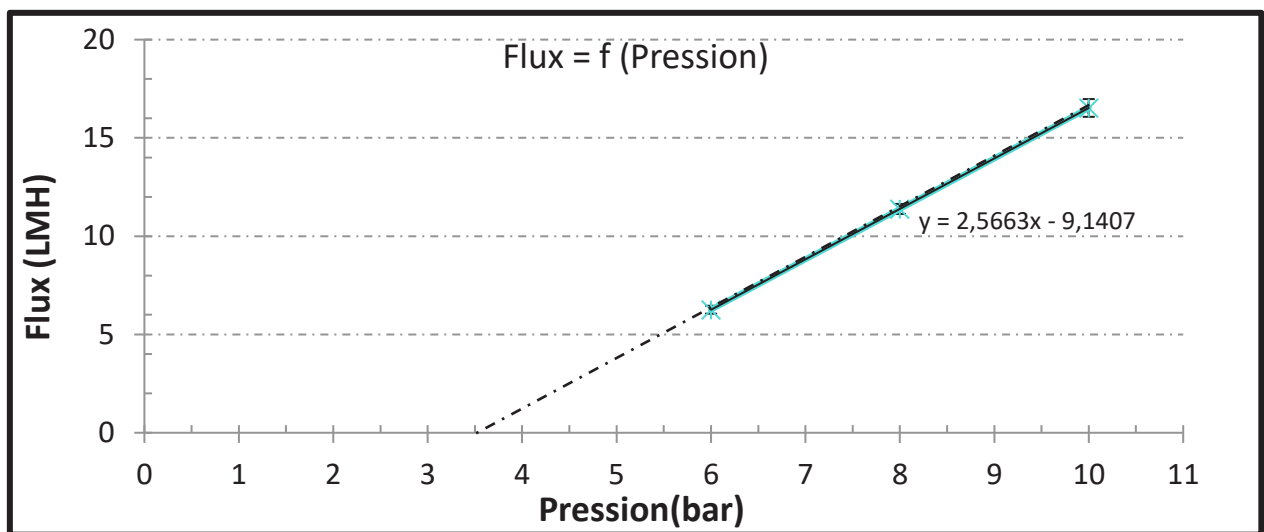


Figure II. 9 : Courbe du flux en fonction de la pression.

Avec : $a = A$, la perméabilité de la membrane et $b = - A.\Delta\pi$

Avec :

A : la perméabilité de la membrane ($m^3/s/m^2/Pa$)

ΔP (= x sur le schéma illustratif) : la différence de pression transmembranaire (Pa)

$\Delta\pi$: la différence de pression osmotique (Pa)

Méthode numérique

Elle est donnée par la différence entre les pressions osmotiques coté alimentation et coté perméat.

$$\Delta\pi = \pi_{\text{alim}} - \pi_{\text{perm}}$$

Équation II. 32

Les ions étant majoritairement bien retenus dans cette étude, la pression osmotique coté perméat est négligeable devant celle du coté alimentation.

Pour un ion donné, la pression osmotique se calcule par :

$$\pi = C . R . T$$

Équation II. 33

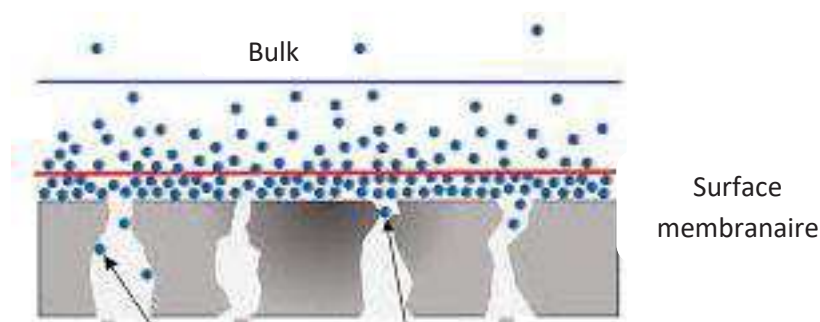
Ce qui donne pour l'ensemble de n ions :

$$\pi = R . T \sum_{i=1}^n C_i$$

Équation II. 34

Effet de de polarisation de concentration

Du coté de l'alimentation, la pression osmotique n'est pas homogène dans le milieu, le phénomène de la polarisation de concentration des ions fait que la pression est plus importante à la surface membranaire (π_{memb}) que dans le mélange appelé « bulk » en anglais (π_{bulk}). Voir [figure II. 10](#) pour illustration.



[Figure II. 10](#) : Schéma du phénomène de concentration de polarisation.

Lors du prélèvement des échantillons, c'est donc la concentration dans le « bulk » qui est mesuré, la surface membranaire étant inaccessible. Les deux valeurs de la pression osmotique sont liées par la relation suivante (Zaviska et al. 2015) :

$$\pi_{\text{memb}} = \pi_{\text{bulk}} . e^{\frac{J_p}{D}}$$

Équation II. 35

Donc

$$\Delta\pi = \pi_{\text{bulk}} . e^{\frac{J_p}{D}} - \pi_{\text{perm}}$$

Équation II. 36

avec :

- R : constante des gaz parfaits (pris = 8,314, (unité SI))
- T : température de la solution (en °K)
- C : concentration de l'ion (en mol/m³)
- n : nombre d'ions en solution
- D : coefficient de diffusion (en m²/s)
- J_p : flux (en m³/s/m²)

Le [tableau II. 12](#) suivant récapitule les valeurs des coefficients de diffusion pour les différents ions analysés dans cette étude :

Tableau II. 12 : coefficient de diffusion des ions à 20°C.

ions	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻
k (à 20°C) en m ² /s	0,96	1,42	0,51	0,51	0,58	1,47	1,39	1,38	0,78	0,44	1,46

3.4.3. Détermination du flux et de la perméabilité

Pour déterminer le flux, le volume de perméat récupéré par unité de temps est rapporté à la surface filtrante de la membrane. Le traitement est fait au moyen d'un logiciel développé au sein du laboratoire IEM et connecté à la balance de précision servant à mesurer la masse de perméat.

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad \text{Équation II. 37}$$

$$Q_p = \frac{V_p}{t} \quad \text{Équation II. 38}$$

$$V_p = m \cdot \rho \quad \text{Équation II. 39}$$

Avec

J_p : flux de perméat

Q_p : débit de perméat

S : surface filtrante de la membrane

V_p : volume de perméat recueilli

t : temps de mesure

m : masse de perméat enregistrée avec la balance de précision

ρ : densité de l'eau (matrice utilisée)

La perméabilité (A) est obtenue en rapportant le flux à la pression transmembranaire :

$$A = \frac{J_p}{PTM} \quad \text{Équation II. 40}$$

3.4.4. Détermination de la résistance au flux

La résistance est donnée par la relation suivante :

$$J = \frac{\Delta P - \sigma \Delta \pi}{\eta \cdot R_{tot}} \quad \text{Équation II. 41}$$

Où

J : est le flux de perméat ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$),

ΔP : la pression transmembranaire (Pa),

$\Delta \Pi$: la pression osmotique (Pa)

σ : le coefficient de reflection,

η : la viscosité de l'eau (Pa.s),

R_{tot} : la résistance totale à la filtration (m^{-1})

Selon, Fersi *et al.*, la résistance totale est donnée par l'addition de plusieurs composantes dues notamment à la membrane, au colmatage et à la polarisation de la concentration (Fersi et al. 2009).

$$R_{tot} = R_m + R_{cp} + R_f \quad \text{Équation II. 42}$$

$$L_{p0} = \frac{1}{\eta \cdot R_m} \quad \text{Équation II. 43}$$

$$R_m = \frac{1}{\eta \cdot L_{p0}} \quad \text{Équation II. 44}$$

$$R_{cp} + R_f = R_{tot} - R_m \quad \text{Équation II. 45}$$

$$R_f = \frac{\Delta P - \sigma \Delta \pi}{\eta \cdot J_{washing}} - R_m \quad \text{Équation II. 46}$$

$$R_{cp} = R_{tot} - R_f - R_m \quad \text{Équation II. 47}$$

Avec

R_m la résistance de la membrane

R_f la résistance du colmatage (fouling)

Et R_{cp} la résistance de concentration de polarisation

3.4.5. Détermination de la rétention en NF

La rétention d'un composé est déterminée par la différence entre la concentration dans l'alimentation et celle dans le perméat. Pour l'exprimer en ratio, cette différence est rapportée à la concentration dans l'alimentation :

$$R = \frac{C_{a\text{ lim}} - C_p}{C_{a\text{ lim}}} \quad \text{Équation II. 48}$$

Avec :

R : taux de rétention (%)

$C_{a\text{ lim}}$: concentration dans l'alimentation

C_p : concentration dans le perméat

4. Le procédé d'ozonation

4.1 Pilote d'ozonation

Le pilote d'ozonation à l'échelle du laboratoire consiste en un réacteur semi-continu (continu au gaz et batch au liquide) à agitation en verre ($V_{\text{reactor}} = 3 \text{ L}$, 400 tr/min) sous contrôle thermostatique (20°C) alimenté en continu par un générateur d'ozone (BMT 803 N) à partir d'un oxygène pur de qualité laboratoire. Avant la diffusion dans le réacteur, l'ozone est dilué avec l'oxygène pour obtenir un débit de gaz de 60 L h^{-1} et introduit par le fond du réacteur à travers un diffuseur poreux. Un analyseur d'ozone gazeux (BMT 964) est utilisé pour quantifier la concentration d'ozone gazeux ($[\text{O}_3]_{\text{gaz}}$). Afin d'assurer un fonctionnement parfait de l'analyseur d'ozone, l'ozone gaz est préalablement déshumidifié par un déshumidificateur BMT puis détruit à l'aide d'une cartouche de charbon actif (CAT-RS, BMT). Pour évacuer l'excédent d'ozone produit, un régulateur de contre-pression (70 kPa) est utilisé pour contourner le réacteur et l'amener au destructeur. Deux débitmètres massique (brooks) reliées à un ordinateur sont utilisées pour déterminer la concentration souhaitée pour le mélange oxygène/ozone. Pendant la réaction, un agitateur est utilisé pour homogénéiser et augmenter la vitesse de dissolution de l'ozone dans la solution. Une pompe de recirculation est utilisée pour l'échantillonnage.

4.2 Protocole expérimental

Il y'a eu principalement deux types de protocoles suivis pour l'étude de l'ozonation :

L'ozonation de mélange des molécules sélectionnées en eau ultrapure et en matrice réelle. En plus de la cinétique de dégradation des molécules, l'évolution des paramètres caractéristiques de la pollution organique (DCO, Absorbance UV_{254}) a également été suivie. Le taux de minéralisation ainsi que la matière organique dissoute à travers la spectrofluorométrie 3D ont également été investigués. Enfin, le pH et l'évolution de l'écotoxicité ont aussi été suivis. Une concentration d'ozone gazeux de $5g/Nm^3$ a été appliquée pour des temps de réaction allant de 5 min à 30 min avec jusqu'à 5h soit 300 min pour quelques expériences de suivi des paramètres caractéristiques de la pollution organique (DCO, Absorbance UV_{254}) et de la minéralisation.

Puis le carbamazépine (CBZ) a été ozoné seule pour l'identification de ses sous-produits et l'établissement de son chemin réactionnel. Afin d'obtenir des concentrations de sous-produits suffisamment élevées, une concentration de CBZ de $20mg/L$ a été ozonée avec une dose d'ozone appliquée nécessaire de $30g/Nm^3$. Les sous-produits d'ozonation ont eu leur rétention étudiée lors de procédés de NF conduits après l'ozonation.

L'expérience consiste à appliquer à la solution une concentration d'ozone gazeux et à déterminer la dose d'ozone transférée et l'ozone dissous en fonction du temps de réaction. Les échantillons pour différentes analyses sont prélevés au moyen d'une boucle de recirculation actionnée par une pompe péristaltique Watson Marlow (modèle 323 S) fonctionnant à $150\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondant à un débit de $1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce qui permet de recirculer le volume total du réacteur chaque deux minutes.

Les doses d'ozone transférées ont été déterminées au moyen des concentrations de l'ozone gazeux enregistrées par l'analyseur. L'ozone dissous a été par la méthode à l'indigo mis au point par Bader et Hoigné (Bader and Hoigné 1981). Au cours des expériences avec de l'eau ultrapure dopée (UPW) ou l'effluent de la STEP, des micropolluants ont été ajoutés soit directement de la solution mère dans le réacteur, soit dans la solution avant qu'elle ne soit introduite dans le réacteur. Après chaque expérience, le réacteur en verre était nettoyé avec des lavages acides (HNO_3 , 2 %), puis avec de l'eau déionisée.

4.3 De la dose d'ozone appliquée à la dose d'ozone spécifique

Les expériences sur l'ozonation ont été conduites dans un réacteur en mode batch pour le liquide et continue pour le gaz comme illustré par le schéma de la [figure II. 11](#).

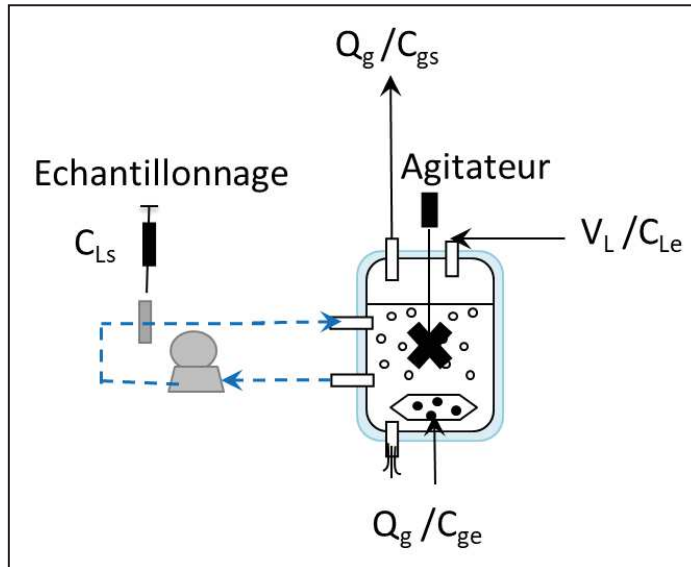


Figure II. 11 : schéma du réacteur utilisé pour les expériences courantes d'ozonation.

Avec :

Q_g : Débit gaz (m^3/h)

C_{ge} : Concentration d'ozone dans le gaz en entrée (g/Nm^3)

C_{gs} : Concentration d'ozone dans le gaz en sortie (g/Nm^3)

V_L : volume du liquide dans le réacteur (3L soit $0,003m^3$)

C_{Le} : Concentration d'ozone dans le liquide en entrée ($= 0 g/m^3$)

C_{Ls} : Concentration d'ozone dans le liquide en sortie (g/m^3) ou ozone dissous

La dose d'ozone transférée (DOT en gO_3/m^3) est donnée par l'équation II. 48 suivante :

$$DOT = \frac{Q_g * (C_{ge} - C_{gs}) * t}{V_L} \quad \text{Équation II. 49}$$

Et la dose d'ozone spécifique est donnée par le ratio entre DOT et COD

$$[O_3]_{spec} = \frac{DOT}{COD} \quad \text{Équation II. 50}$$

Avec :

t : la durée de réaction considérée (h)

COD : carbone organique dissout (gC/m^3)

$[O_3]_{spec}$: la dose d'ozone spécifique (gO_3/gC)

4.4 Détermination de l'ozone dissous

La concentration en ozone dissous a été déterminée par la méthode à l'indigo. La méthode basée sur la dégradation sélective, en milieu acide par l'ozone de l'indigo trisulfonate de potassium ($C_{16}H_7K_3N_2O_{11}S_3$, (616,72 g.mol⁻¹)) qui est un colorant bleu, ($\sim 20\ 000 \pm 1\ 000\ M^{-1}cm^{-1}$ à 600 nm) a été développée par Bader et Hoigné (Bader and Hoigné 1981). La méthode dont le principe consiste en une attaque rapide de l'ozone sur la double liaison carbone insaturée de la molécule d'indigo est efficace pour des concentrations d'ozone allant de 5 $\mu g.L^{-1}$ à environ 30 $mg.L^{-1}$ avec une constante réactionnelle entre l'ozone et l'indigo évaluée supérieure à $1.107\ M^{-1}s^{-1}$. La réaction de l'ozone sur l'indigo conduit à une diminution linéaire de son absorbance du fait de la formation d'acide isatin sulfonique incolore à 600 nm avec stoechiométrie de 1 mole d'ozone pour 1 mole d'indigo trisulfonate.

Une solution mère en indigo trisulfonate de potassium (0,77 g/L) est réalisée par ajout de 0,385 g d'indigo trisulfonate et d'un à d'un millilitre d' H_3PO_4 (85 %) dans une fiole de 500 mL complétée à l'eau milli-Q. Elle a une absorbance initiale de $0,20 \pm 0,01\ cm^{-1}$, la solution est renouvelée lorsqu'une dilution au 1:100 donne une absorbance de $0,16\ cm^{-1}$ à 600 nm ou après 4 mois de conservation à 4°C. Selon la concentration d'ozone d'ozone estimée deux solutions filles de dosage ou réactif d'indigo sont préparées et conservée une semaine à 4°C dans l'obscurité. La première concerne les concentrations d'ozone allant de 0,01 à 0,1 $mg.L^{-1}$ et consiste en la dilution de 5 mL de solution mère avec 2,5 g de NaH_2PO_4 et 1,75 mL d' H_3PO_4 dans une fiole jaugée de 250 mL complétée à l'eau milli-Q. Pour des concentrations de 0,05 à plus de 0,3 $mg\ O_3.L^{-1}$ un second réactif (réactif d'indigo II) devra être utilisé (25 mL de la solution mère + 2,5 g NaH_2PO_4 + 1,75 mL H_3PO_4 à compléter à 250 mL avec de l'eau milliQ).

Lors de la mesure, il est recommandé d'ajouter 1 mL du réactif indigo et 9 mL d'échantillon (Azais 2015). Si la concentration en ozone dissous est trop élevée et induit une décoloration complète, une dilution de l'échantillon avec de l'eau ultrapure est envisagée. La concentration en ozone dissous est enfin déterminée par l'équation II. 50 suivante :

$$C_{LS} = \frac{V_{Tot} * \Delta A}{f * b * V_{Ech}} \quad \text{Équation II. 51}$$

avec :

V_{Tot} : volume total de l'échantillon (soit 10 mL) ;

ΔA : différence d'absorbance entre l'échantillon et le blanc (cm^{-1}) ;

b : chemin optique de la cellule (cm) ;

V_{Ech} : volume de l'échantillon (mL, ici 1 mL sauf dilution) ;

f : constante de proportionnalité.

Le facteur f est calculé sur la base du ratio stoechiométrique de 1 mole d'ozone consommé par mole d'indigo soit une diminution d'absorbance de 2.104 cm^{-1} par mol.L^{-1} d'ozone donc une diminution d'absorbance de $0,42 \text{ cm}^{-1}$ par mg.L^{-1} d'ozone.

4.5 Détermination de la demande immédiate en ozone (DIO)

Définition de la DIO

Lors d'un procédé d'ozonation, la consommation d'ozone dépend de la concentration et de la nature des composés cibles mais aussi et surtout de la nature de la matrice. En effet avant d'attaquer les composés cibles, le plus souvent en faible concentration, l'ozone est consommé d'abord par la matière organique plus facilement oxydable dans les 20 toutes premières secondes. C'est donc après oxydation de cette matière organique que la quantité supplémentaire d'ozone s'attaquera aux composés cibles. Cette quantité d'ozone prioritairement consommée par la matrice est appelée **demande immédiate en ozone**. Roustan *et al.* proposent le schéma d'illustration représentée par la [figure II. 12](#) (Roustan et al. 1998).

$$DIO = C_{in} - C_0 \quad \text{Équation II. 52}$$

A n'importe quel moment de la réaction, la concentration est donnée par la relation suivante :

$$C = C_{in} - C_0 * e^{-kt} \quad \text{Équation II. 53}$$

Avec

C_{in} : concentration introduite

C_0 : concentration résiduaire mesurée après la consommation de la DIO

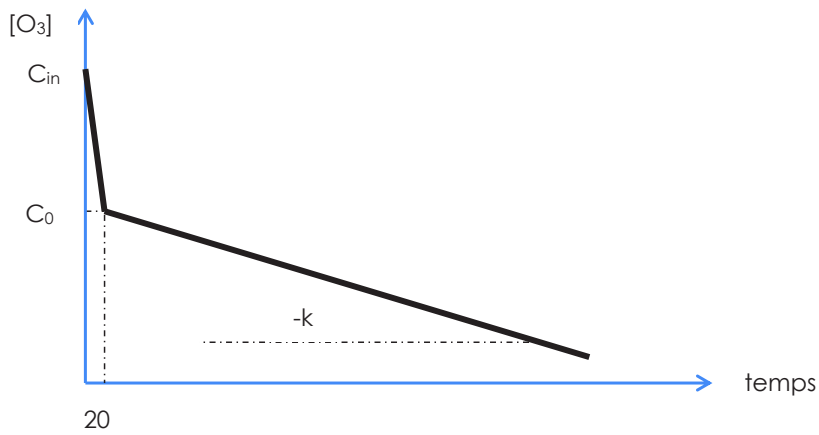


Figure II. 12 : illustration de la demande immédiate en ozone (DIO).

Méthode de détermination de la DIO et la Cinétique de consommation d'ozone (k)

Roustan *et al.* proposent une procédure de détermination de deux paramètres importants du procédé d'ozonation : la DIO et la cinétique de consommation de l'ozone. Cette méthode consiste à tracer la courbe de la concentration en ozone dissous (CLs) en fonction de la dose d'ozone transférée (DOT) (Roustan et al. 1998).

Détermination de la dose d'ozone transférée : DOT

Pour un réacteur continu aussi bien pour le gaz que pour le liquide, utilisé, les débits et concentration en entrée et sortie dans les deux phases (gaz et liquide) sont les paramètres déterminants (figure II. 13).

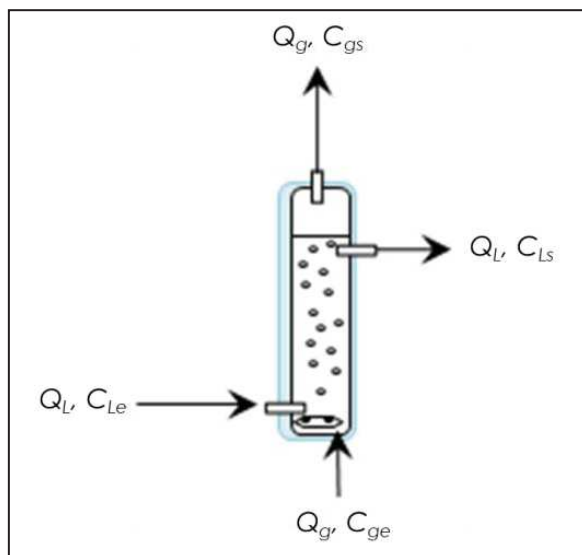


Figure II. 13 : Schéma du réacteur en colonne utilisée pour la détermination de la DIO.

Avec :

Q_L : Débit liquide (0,0218 m³/h)

C_{Le} : Concentration d'ozone dans le liquide en entrée (g/m^3)

C_{Ls} : Concentration d'ozone dans le liquide en sortie (g/m^3)

Q_g : Débit gaz (m^3/h)

C_{ge} : Concentration d'ozone dans le gaz en entrée (g/Nm^3)

C_{gs} : Concentration d'ozone dans le gaz en sortie (g/Nm^3)

A partir de ces données, la dose d'ozone transférée est déterminée comme suit :

Le flux transféré F_t

$$F_t = Q_g (C_{ge} - C_{gs}) \quad \text{Équation II. 54}$$

La dose d'ozone transférée (DOT)

$$DOT = \frac{F_t}{Q_L} \quad \text{Équation II. 55}$$

$$DOT = \frac{Q_g (C_{ge} - C_{gs})}{Q_L} \quad \text{Équation II. 56}$$

Détermination de la DIO et la cinétique de consommation de l'ozone k

La courbe de la [figure II. 14](#) présente les résultats d'expériences réalisées sur l'effluent de BRM de la station d'épuration de la grande Motte.

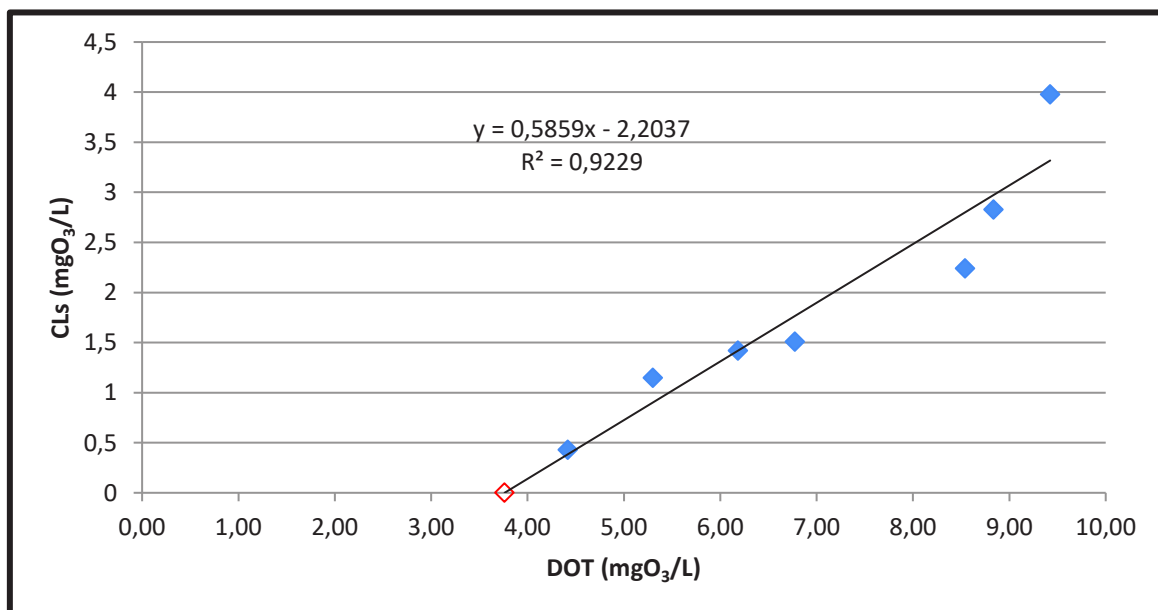


Figure II. 14: Détermination de la DIO de l'effluent du BâM de La Grande Motte.

La DIO correspond à la valeur de l'abscisse DOT lorsque l'ordonnée CLs est nulle. Quant à la cinétique, elle correspond à la pente k de la même droite. Pour l'effluent de La Grande Motte, $DIO = 3,76 \text{ g/m}^3$ et $k = 0,064 \text{ mn}^{-1}$ voire l'annexe B.4 pour les détails de la détermination.

5. Références

- Azais, A. 2015. Ozonation des concentrâts de nanofiltration dans le cadre de la réutilisation des eaux usées urbaines. Université de Montpellier, Montpellier, France, 297p.
- Bader, H.; Hoigné, J. 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water research* 15: 449–456.
- Bahlmann, A.; Brack, W.; Schneider, R.J.; Krauss, M. 2014. Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. *Water Research* 57: 104–114.
- Bahr, C.; Schumacher, J.; Ernst, M.; Luck, F.; Heinzmann, B.; Jekel, M. 2007. SUVA as control parameter for the effective ozonation of organic pollutants in secondary effluent. *Water Science and Technology* 55: 267–274.
- Bernhard, M.; Müller, J.; Knepper, T.P. 2006. Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research* 40: 3419–3428.
- Boutaud, O.; Aronoff, D.M.; Richardson, J.H.; Marnett, L.J.; Oates, J.A. 2002. Determinants of the cellular specificity of acetaminophen as an inhibitor of prostaglandin H2 synthases. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99: 7130–7135.
- Brune, K.; Hinz, B. 2011. Paracetamol, ibuprofen, or a combination of both drugs against knee pain: an excellent new randomised clinical trial answers old questions and suggests new therapeutic recommendations. *Annals of the Rheumatic Diseases* 70: 1521–1522.
- Chen, W.; Westerhoff, P.; Leenheer, J.A.; Booksh, K. 2003. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 37: 5701–5710.
- De la Cruz, N.; Giménez, J.; Esplugas, S.; Grandjean, D.; de Alencastro, L.F.; Pulgarín, C. 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research* 46: 1947–1957.
- Drewes, J.E.; Heberer, T.; Reddersen, K. 2002. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Water Science and Technology* 46: 73–80.
- Fersi, C.; Gzara, L.; Dhahbi, M. 2009. Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes. *Desalination* 244: 321–332.
- Gan, A. 2012. Effect of Soil Filtration and Ozonation in the Change of Baseline Toxicity in Wastewater Spiked with Organic Micro-pollutants. PhD Thesis.

- Gao, P.; Munir, M.; Xagorarakis, I. 2012. Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. *Science of The Total Environment* 421–422: 173–183.
- Grandclément, C.; Seyssiecq, I.; Piram, A.; Wong-Wah-Chung, P.; Vanot, G.; Tiliacos, N.; et al. 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research* 111: 297–317.
- Henderson, R.K.; Subhi, N.; Antony, A.; Khan, S.J.; Murphy, K.R.; Leslie, G.L.; et al. 2011. Evaluation of effluent organic matter fouling in ultrafiltration treatment using advanced organic characterisation techniques. *Journal of Membrane Science* 382: 50–59.
- Huber, M.M.; Canonica, S.; Park, G.-Y.; von Gunten, U. 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology* 37: 1016–1024.
- Hudson, N.; Baker, A.; Reynolds, D. 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications* 23: 631–649.
- Jacquín, C.; Lesage, G.; Traber, J.; Pronk, W.; Heran, M. 2017. Three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo-quantitative determination of protein- and humic-like substances in full-scale membrane bioreactor (MBR). *Water Research* 118: 82–92.
- Jacquín, C.; Teychene, B.; Lemee, L.; Lesage, G.; Heran, M. 2018. Characteristics and fouling behaviors of Dissolved Organic Matter fractions in a full-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal* 132: 169–181.
- Jean, R. 2009. L'analyse de l'eau. In: 9. DUNDO, Paris, 1526p.
- Khan, M.H.; Bae, H.; Jung, J.-Y. 2010. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: Proposed degradation intermediates and pathway. *Journal of Hazardous Materials* 181: 659–665.
- Kimura, K.; Amy, G.; Drewes, J.E.; Heberer, T.; Kim, T.-U.; Watanabe, Y. 2003. Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* 227: 113–121.
- Lawaetz, A.J.; Stedmon, C.A. 2009. Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water. *Applied Spectroscopy* 63: 936–940.

- Liang, C.; Lan, Z.; Zhang, X.; Liu, Y. 2016. Mechanism for the primary transformation of acetaminophen in a soil/water system. *Water Research* 98: 215–224.
- Miyashiro, T.; Ruby, E.G. 2012. Shedding light on bioluminescence regulation in *Vibrio fischeri*. *Molecular Microbiology* 84: 795–806.
- Munz, N.A.; Burdon, F.J.; de Zwart, D.; Junghans, M.; Melo, L.; Reyes, M.; et al. 2017. Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. *Water Research* 110: 366–377.
- Murphy, K.R.; Hambly, A.; Singh, S.; Henderson, R.K.; Baker, A.; Stuetz, R.; et al. 2011. Organic Matter Fluorescence in Municipal Water Recycling Schemes: Toward a Unified PARAFAC Model. *Environmental Science & Technology* 45: 2909–2916.
- Najjar, N.; Touffet, A.; Deborde, M.; Journel, R.; Leitner, N. 2014. Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity. *Separation and Purification Technology* 136: 137–143.
- Roustan, M.; Debellefontaine, H.; Do-Quang, Z.; Duguet, J.-P. 1998. Development of a method for the determination of ozone demand of a water. *Ozone science and engineering* 20: 513–520.
- Saadi, I.; Borisover, M.; Armon, R.; Laor, Y. 2006. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere* 63: 530–539.
- Schock, G.; Miquel, A. 1987. Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules. *Desalination* 64: 339–352.
- Thacker, P.D. 2005. Pharmaceutical data elude researchers. *Environmental Science & Technology* 39: 193A-194A.
- Toussaint, K.; Yang, X.C.; Zielinski, M.A.; Reigle, K.L.; Sacavage, S.D.; Nagar, S.; et al. 2010. What do we (not) know about how paracetamol (acetaminophen) works? *Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics* 35: 617–638.
- Valcárcel, Y.; González Alonso, S.; Rodríguez-Gil, J.L.; Gil, A.; Catalá, M. 2011. Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. *Chemosphere* 84: 1336–1348.
- Weigel, S.; Bester, K.; Hühnerfuss, H. 2001. New method for rapid solid-phase extraction of large-volume water samples and its application to non-target screening of North Sea water for organic contaminants by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 912: 151–161.

- Weishaar, J.L.; Aiken, G.R.; Bergamaschi, B.A.; Fram, M.S.; Fujii, R.; Mopper, K. 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology* 37: 4702–4708.
- Wu, J.; Pons, M.N.; Potier, O. 2006. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy. *Water Science and Technology* 53: 449–456.
- Zepp, R.G.; Sheldon, W.M.; Moran, M.A. 2004. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation–emission matrices. *Marine Chemistry* 89: 15–36.
- Zhang, Y.; Geißen, S.-U.; Gal, C. 2008. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73: 1151–1161.

Chapitre III : Removal of organic micropollutants from domestic wastewater: effect of ozone-based advanced oxidation process on nanofiltration

Objectifs et principes du chapitre III

Les micropolluants, du fait de leur occurrence croissante dans les écosystèmes aquatiques, constituent une menace avérée pour l'environnement et même pour la santé publique. L'efficacité partielle des méthodes de traitement conventionnel nécessite le développement de nouveaux procédés pour assurer l'élimination des micropolluants réfractaires des effluents secondaires des eaux usées. Ainsi des recherches sont conduites sur les procédés de séparation membranaire et les procédés d'oxydation avancées (POA).

Si les procédés de séparation membranaire ont montré leur efficacité dans la rétention des micropolluants, la gestion de leur concentrât ainsi que la prévention et l'atténuation du colmatage des membranes constituent un défi majeur pour une généralisation de leur usage. Les POA ont également montré leur efficacité dans la dégradation des micropolluants mais peuvent produire des sous-produits de transformation potentiellement plus toxiques que les composés-mères.

Une combinaison de procédés d'oxydation et de séparation membranaire, pourrait être une solution efficace. Ainsi, ce chapitre se propose d'étudier le couplage de l'ozonation et de la nanofiltration pour l'élimination de micropolluants en effluent secondaire. En effet, l'ozonation pourrait dégrader les micropolluants et la matière organique colmatante et les performances de la nanofiltration, quant à elles, seront ainsi nettement améliorées. Les sous-produits de dégradation issus de l'ozonation des micropolluants pourront, en outre, être retenus.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le flux de perméat et le colmatage en NF ainsi que le mécanisme de rétention des micropolluants sélectionnés puis de suivre la dégradation des micropolluants et de la MO de l'effluent par le procédé d'ozonation. Enfin, l'impact de la pré-ozonation sur le procédé de NF sera évalué à travers l'étude du colmatage et du flux de NF au cours de la filtration de la matrice ozonée.

La matrice sélectionnée pour l'étude est l'effluent réel de la station d'épuration à bioréacteur à membrane (BàM) de la grande Motte. De l'eau milliQ a été choisie comme matrice de référence. Les matrices ont été dopées pendant l'étude par un mélange de cinq micropolluants dont le choix se justifie par leur occurrence et les potentielles menaces qu'ils représentent pour la santé publique comme évoquées dans le chapitre I.

Comme indicateurs de performance, en NF, le flux, la résistance au flux et la rétention des micropolluants ont été suivi en fonction du taux de conversion. Lors de la réaction d'ozonation,

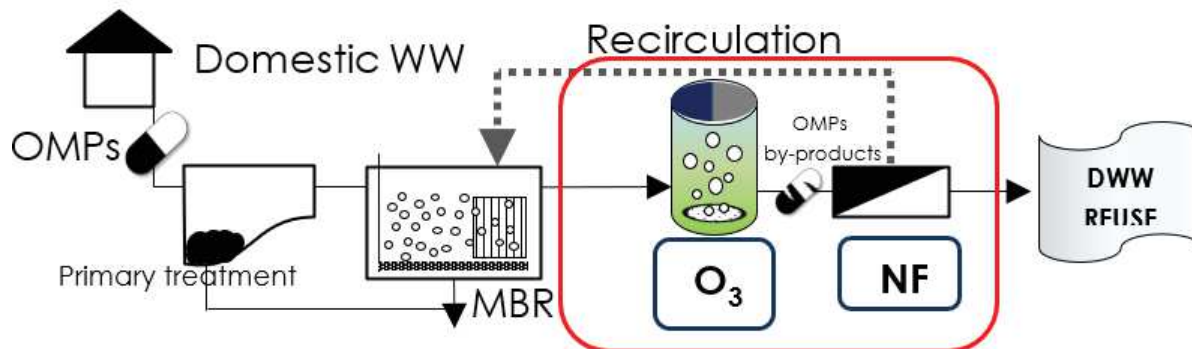
c'est la dégradation des micropolluants et les caractéristiques de la MO (COT et SUVA) qui ont servi d'indicateurs de performance. La matière organique dissoute a également été caractérisée grâce à la spectrométrie à fluorescence 3D. Le suivi de ces différents paramètres sur la matrice de référence et la matrice réelle ozonée et non ozonée permet d'évaluer l'impact de la pré-ozonation sur le procédé de NF.

Removal of organic micropollutants from domestic wastewater: effect of ozone-based advanced oxidation process on nanofiltration.

Z. Amadou Yacouba*, J. Mendret*, G. Lesage*, F. Zaviska*, S. Brosillon*

* Institut Européen des Membranes, IEM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier,

Graphical abstract



Highlights

- An innovative integrated system for the treatment of urban wastewater was developed
- Rejection and fouling during nanofiltration were investigated
- Pre-ozonation greatly enhances nanofiltration performances
- Micropollutants were well degraded by ozonation
- Synergistic effect of hybrid process was demonstrated for micropollutants removal

Abstract

The objective of this study was to develop an innovative and advanced integrated “membrane and oxidation” system for the treatment of domestic wastewater by coupling membrane bioreactor (MBR), nanofiltration (NF) and ozonation. Five contaminants were selected (acetaminophen, carbamazepin, sulfamethoxazole, tetracyclin and terbutryn). The MBR effluent samples have been fully characterized using conventional analysis (COD, TOC, UV254, ionic chromatography...) and advanced characterization analyses (3D fluorescence excitation–emission matrices (3DEEM)) before being spiked with 1ppm of each of the selected pharmaceuticals. NF process experiments were carried out in batch and semi-batch mode using a flat sheet membrane system (NF-90). Selected OMPs were well rejected by NF (between 84% and 98%) and the main fouling mechanisms observed were pore blocking and gel layer formation. MBR effluent was then pre-treated in an ozonation pilot unit’s with ozone gas inlet

fixed at 5g.Nm^{-3} . The complete degradation by ozonation of carbamazepine and sulfamethoxazole took 15 to 20 min and more than 30 min for terbutryn. Acetaminophen, tetracyclin and dissolved organic matter were almost totally ozonated in 5 min. The overall mineralization rate was low. The pre-ozonation enables the NF fouling resistance to be decreased by almost 40%.

Keywords: Wastewater reuse, organic micropollutants, Nanofiltration, pre-Ozonation

List of symbol

$[\text{O}_3]_{\text{gas}}$: applied gas ozone concentration (gO_3/Nm^3)
ACT: acetaminophen
CBZ: carbamazepin
COD: chemical oxygen demand (gO_2/m^3)
Da: Dalton
DCOM: dissolved and colloidal organic matter
DWW: domestic wastewater
HPLC: high performance liquid chromatography
LC-MS/MS: liquid chromatography tandem mass spectrometry
MBR: membrane bioreactor
MWCO: molecular weight cut-off
NF: Nanofiltration
OMPs: organic micropollutants
RO: Reverse Osmosis
SUL: sulfamethoxazole
TER: terbutryn
TET: tetracyclin
TMP: transmembrane pressure (bar)
TOC: total organic carbon
TSS : Total Suspended Solid (mg/L)
UPW: ultrapure water
 UV_{254} : UV absorbance at 254 nm of wavelength
 v : tangential velocity (m/s)
 V_{reactor} : volume of reactor (m^3)
 v_{stir} : stirring velocity (m/s)
WW: wastewater
Y: permeate recovery rate (%)

1. Introduction

To overcome water shortage which is becoming a growing worldwide challenge, domestic wastewater (DWW) must be considered as a promising water resource instead of mere waste. Indeed, wastewater can be reused for different applications among which agricultural, industrial and municipal uses but also for ground water recharge (Kellis et al. 2013). Even though, occurrence of organic micropollutants (OMPs) in municipal wastewater constitutes an important limiting factor pointed out by many authors (Bollmann et al. 2014; Dong et al. 2016; Gogoi et al. 2018). According to Ganiyu et al., most of the pharmaceuticals administered for both human and animal uses are excreted unmodified via urine and feces and directly introduced into sewage systems (Ganiyu et al. 2015). An important factor limiting the wastewater reuse is the inefficiency of conventional waste water treatment plant (WWTP) in removing OMPs (Martin Ruel et al. 2010). Even in the case of secondary treatment processes improved by MBR, OMPs are not fully removed and some specific compounds showed really low removal efficiencies (between 8 and 32% for pesticides such as atrazine and fenoprop) (Ahmed et al. 2017). Consequently, pharmaceuticals and antibiotics have been found widespread in different environmental compartments due to their persistence and low biodegradability (Terzić et al. 2008).

To fulfill public regulations requirements and achieve sustainable development goals in terms of ensuring safe and sustainable access to water (SDG 6, UN) (Costanza, Fioramonti, and Kubiszewski 2016), tertiary treatment processes capable of removing bio-resistant compounds are being developed and investigated. Activated carbon adsorption, ozonation and membrane separation processes, such as NF and RO, have been investigated in wastewater treatment schemes. Tight nanofiltration and reverse osmosis remove well the majority of organic micropollutants (above 95%). The efficiency of such membrane processes depends mainly on the type of membrane, the effluent matrix and the micropollutants physico-chemical properties (Cartagena et al. 2013; Garcia-Ivars et al. 2017, Licona et al. 2018). These last years, some authors have demonstrated that nanofiltration (NF) could be a good alternative to reverse osmosis (RO) for urban wastewater reuse (Yangali-Quintanilla et al. 2010; Bellona et al. 2012; Azaïs et al. 2017). Indeed, it offers a very good compromise between permeability and selectivity. Due to the more important permeate flux compared to RO while having an acceptable OMPs removal, nanofiltration requires less energy and seems more appropriate in an economical point of view for the treatment of such refractory effluents (Nikbakht Fini, Madsen, and Muff 2019; Song, Lee, and Ng 2020). However, there is still the problem of the brine management and the propensity to fouling which both represent an object for many

researchers mobilization (Contreras, Kim, and Li 2009; Gan et al. 2019). Lan *et al.* have investigated the performances of NF on MBR effluent and pointed out that colloidal organic fouling played a major role in flux decline (Lan et al. 2018). Moreover, According to Mänttari *et al.* (2000), the humic-like substances adsorb onto the polyamide-based thin film composite and cellulose acetate NF membrane surface forming a gel layer which induces an additional resistance to the flux passage (Mänttari et al. 2000; Azaïs et al. 2014; 2016a). Fersi *et al.* distinguished two stages in fouling related to gel layer in filtration process: the gel layer formation and the gel layer compression (Fersi, Gzara, and Dhahbi 2009). Because of a decrease in porosity, the second stage accelerates the flux decline, and this phenomenon was observed after 60% of recovery rate.

Beside the membrane processes, advanced oxidation processes are also investigated for OMPs elimination (Deng 2020). They offer the advantages in degrading well micropollutants (Mizuno et al. 2018). Ozone is the second most powerful oxidizing agent after hydroxyl radicals and is much more stable than hydroxyl radicals. Ozonation was firstly used as final treatment process for effluent disinfection and to oxidize iron and manganese in the end of 19th century (Langlais, Reckhow, and Brink 2019). Nowadays, ozonation is subject to many investigation as promising treatment process to eliminate emerging OMPs (Esplugas et al. 2007; Mizuno et al. 2018; Azaïs et al. 2017). However, oxidation sometimes leads to more toxic byproducts than parent compounds and an additional treatment must be added to remove this new toxicity from the final effluent (Le et al. 2016; 2017; Oropesa et al. 2017).

The aim of this study was to combine pre-ozonation and NF processes to eliminate selected OMPs in real MBR secondary effluent. Combining ozonation with NF seems an appropriate synergetic solution to take advantages of these processes while limiting their drawbacks (Byun, Taurozzi, and Tarabara 2015; Vatankhah et al. 2018; Ghernaout 2020). Indeed, while NF membrane act as an efficient physical barrier against toxicity due to OMPs and their by-products, pre-ozonation can efficiently degrades these refractory pollutants and also maintain the good flux performances of the NF process by limiting membrane fouling.

The specific objectives were to investigate the fouling propensity and OMPs removal mechanisms in NF, to study the effect of the matrix composition on ozonation process and to evaluate the effect of pre-ozonation on fouling and flux evolution in NF.

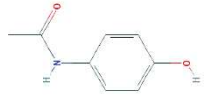
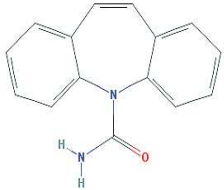
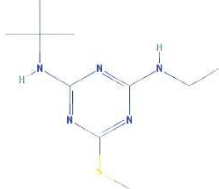

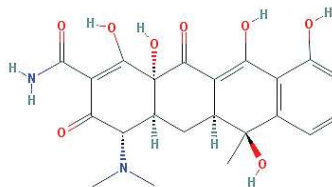
2. Materials and methods

2.1 Micropollutants and matrix selection

2.1.1 Selection of micropollutants

Four pharmaceuticals, acetaminophen (ACT), carbamazepine (CBZ), sulfamethoxazole (SUL) and tetracyclin (TET) and one herbicide, terbuthryn (TER) have been selected for this study (table III. 1).

Table III. 1 : Physico-chemical characteristics of selected micropollutants.

Compounds	MW g.mol ⁻¹	kO ₃ mol.l ⁻¹ .S ⁻¹	Log- K _{ow}	Charge at pH7	semi-structural formula
Acetaminophen (ACT) C ₈ H ₉ NO ₂	151	6.5 .10 ⁶ ^a	0.45	neutral	
Carbamazepin (CBZ) C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236	3.0 .10 ⁵ ^b	2.45	Neutral	
Terbutryn (TER) C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241	-	3.50	Neutral	
Sulfamethoxazole (SUL) C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253	2.5 .10 ⁶ ^b	0.89	negative	
Tetracyclin (TET) C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	444	1.9 .10 ⁶ ^c	-1.37	Neutral	

a. (Hamdi El Najjar et al. 2014) b. (Huber et al. 2003) c. (Khan, Bae, and Jung 2010)

These molecules were selected because of their representativeness for different class of emerging contaminants found widespread in WWTP secondary effluent (Terzić et al. 2008; Leung et al. 2012; Nguyen et al. 2013; Yang et al. 2017; Barbosa et al. 2016), the diversity of their MW, hydrophobicity (Log K_{ow}) and oxidation rates (kO₃). Some of these molecules especially the terbuthryn, are in the list of the 15 new priority substances which must be completely removed from all treated WW by 2020 (DIRECTIVE 2013/39/EU). In order to be

able to determine low concentrations in permeate when high rejection rates of the membrane are achieved, the feed solution was spiked with 1000 μgL^{-1} of each OMP. All the products were purchased from Sigma-Aldrich France and were of analytical grade.

2.1.2 Synthetic effluent

As reference matrix, ultrapure water was spiked with 1000 μgL^{-1} of each targeted micropollutants. Before running any experiment with the real MBR effluent, this matrix was used first and served as comparison baseline.

2.1.3 Real effluent

The real effluent was taken from a full scale domestic WWTP equipped with MBR, located close to Montpellier, France. The plant was designed to treat 13,000 m^3/d of domestic wastewater and was performing biological nitrogen removal (nitrification/denitrification). MBR was equipped with KUBOTA Submerged Membrane Unit (SMU RW400) (KUBOTA, Japan) flat sheet microporous membranes made of chlorinated polyethylene (total surface of 16,240 m^2), with an average pore size of 0.2 μm . The characteristics of the MBR permeate are presented in [table III. 2](#). The effluent was immediately stored at nearly 4°C after sampling to limit the variation of the composition and rewarm at room temperature ($20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) before conducting the experiments. No significant change was observed in the sample characteristics after the storage period.

Table III 2: Characteristics of real MBR effluent.

Parameters	Unit	Average	Minimum	Maximum
pH		7.40	7.10	7.80
Electric conductivity	$\mu\text{S}/\text{cm}$	3300	2460	3940
TOC	mgC/L	6.70	5.50	8.60
COD	$\text{mg O}_2/\text{L}$	19.10	13.60	23.00
Absorbance at 254 nm	cm^{-1}	0.14	0.13	0.16
SUVA ₂₅₄	$\text{L}/\text{mg}/\text{m}$	2.1	1.9	2.4
TSS	mg/L	2.50	2.30	2.70
Ammonium NH_4^+	mg/L	2.00	0.12	4.10
Bromure Br^-	mg/L	1.20	0.95	1.50
Calcium Ca^{2+}	mg/L	134.70	100.70	156.00
Chloride Cl^-	mg/L	602.10	498.40	754.00
Magnesium Mg^{2+}	mg/L	48.50	33.20	67.00
Nitrate NO_3^-	mg/L	9.00	3.00	30.20
Nitrate NO_2^-	mg/L	7.70	0.08	8.00
Orthophosphate PO_4^{3-}	mg/L	10.00	7.94	12.00
Potassium K^+	mg/L	34.10	22.50	44.00
Sodium Na^+	mg/L	321.90	287.00	370.60
Sulfate SO_4^{2-}	mg/L	153.70	144.50	559.50

2.2 Membranes selection and nanofiltration protocol

2.2.1 Membranes selection and characterization

The NF-90 polyamide membrane from DOW Filmtec has been selected for this study. This membrane is considered as a “tight” NF membrane with an estimated MWCO around 150 Da which seems appropriate for the retention of the selected micropollutant. Before experimentation, each membrane has been firstly soaked in ultrapure water to remove preservative agent then compacted at 18 bars for one hour at least or still stability of the flux was reached. Thereafter, these membranes have been fully characterized in terms of permeability and sodium chloride retention.

The NF-90 membrane permeability was determined at 10 bars at $8.4 \pm 1.0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ with a NaCl rejection close to $88 \pm 4 \%$. After experiments, membranes were stored in a $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ solution at 4°C .

2.2.2 Cross-flow nanofiltration unit and experimental protocol

An Osmonics Sepa CF II cell (Sterlitech Corp.) was used to carry out the filtration experiments using flat sheet membrane coupons with an effective membrane area of 140 cm^2 . A pump (Hydra-Cell, Wanner Engineering, Inc.) was used to feed the Sepa cell with the solution from a 16 L feed vessel. A cryothermostat (F32, Julabo) maintained constant the feed water temperature ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) to prevent an increase in liquid flow temperature. During this study, the transmembrane pressure (TMP) was regulated using a micrometric pressure control valve located on the retentate outlet. The experimental setup is presented in [figure III.1](#). Experiments were performed at a crossflow velocity (v_T) of 0.5 m s^{-1} with a spacer in feed channel of 47 Mil (1.194 mm). The bench-scale NF system was operated at a constant TMP of 10 bars all along the filtration experiment until reaching 80% of water recovery (or at least the maximum water recovery reachable). The effect of the pressure on the NF membrane efficiency has been examined at different water recovery rates corresponding to ~0%, 15%, 40% and 60% at 6, 8 and 10 bar pressure. It must be noted that to evaluate the effect of the pressure at a fixed water recovery, the concentrate and permeate was both recirculated into the feed tank.

Finally, after each filtration experiment the NF unit was cleaned by first recirculating caustic soda (NaOH, 2%) solution then acid (HNO_3 , 2 %) solution. After each base and acid cleaning, the system is fully rinsed with deionized water until a conductivity of $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ and a neutral pH were reached.

Before the experiment, the feed water was placed in the storage tank and recirculated for 24 h ($v_T = 0.5 \text{ m s}^{-1}$) without TMP to ensure that compound adsorption onto pipes and membrane

had reached a steady-state. The flux was recording all along the experiment by measuring the permeate weight every 30 second using a scale connected to a computer. Samples were collected from each compartment (feed, concentrated and permeate) for analysis. The volume of the collected sample for different analysis was considered in the mass balance and the apparent rejection calculation. Considering that the NF system is made of stainless-steel material, it was assumed that compound (micropollutant or organic matter) adsorption is exclusively occurring on membrane material.

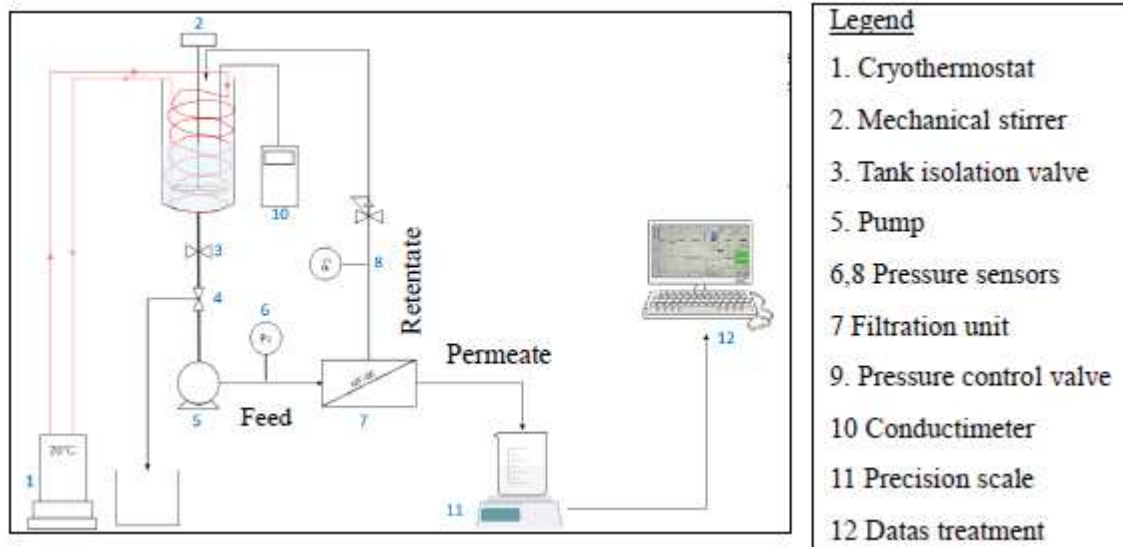


Figure III. 1: Experimental setup of nanofiltration bench scale pilot.

2.2.3 Fouling characterization

Membrane fouling was estimated considering the flux recovery after different type of washing procedure. Reversible fouling was evaluated first (immediately after experiments) by conducting ultrapure water cleaning. Then, the irreversible organic fouling was evaluated by the determination of flux recovery after 6h of sodium hydroxide (0.1N) cleaning. Finally, the inorganic fouling (scaling) was determined after 6h recirculation of hydrochloride acid (0.1N) cleaning solution. The flux recovery is given by the following equation.

$$Flux_{recovery} = \frac{J_{initial} - J_{cleaning}}{J_{initial} - J_{final}} \quad \text{Equation 1}$$

With:

J_{initial} : initial flux measured before the experiment (LMH)

J_{cleaning} : flux measured after different cleaning steps (LMH)

J_{final} : final flux measured after the experiment and before the cleaning (LMH)

2.3 Ozone pilot semi-batch ozonation protocol

The ozonation lab-scale pilot (figure III. 2) consists of a glass stirred batch reactor ($V_{\text{reactor}} = 3$ L) under thermostatic control (20°C) continuously feed by an ozone generator (BMT 803 N) from a lab-grade pure oxygen tank. Before diffusion in the reactor, the ozone is diluted with the oxygen to achieve a gas flow of 60 L h^{-1} and introduced from the bottom of the reactor through a porous diffuser. An ozone gas analyzer (BMT 964) is used to monitor the gas ozone concentration ($[\text{O}_3]_{\text{gas,in}}$) after dehumidification. The effect of pre-ozonation on NF process is studied for two different reaction contact times (15 and 30 min) for which indigo method (Bader and Hoigné 1981) was used to determine the dissolved ozone concentration.

Two electro valves connected to a computer are used to determine the desired concentration for the mix oxygen/ozone. During the reaction an agitator is used to homogenized (400 rpm) and increase the ozone dissolution rate in the solution. A recirculating pump is used for sampling. The experiment consists in applying an ozone gas concentration and to determine the transferred ozone doze. Finally, the specific ozone doze was defined on a well characterized effluent. Different contact times were tested depending on the parameter the experiment aimed to monitor (0 min to 5 hours).

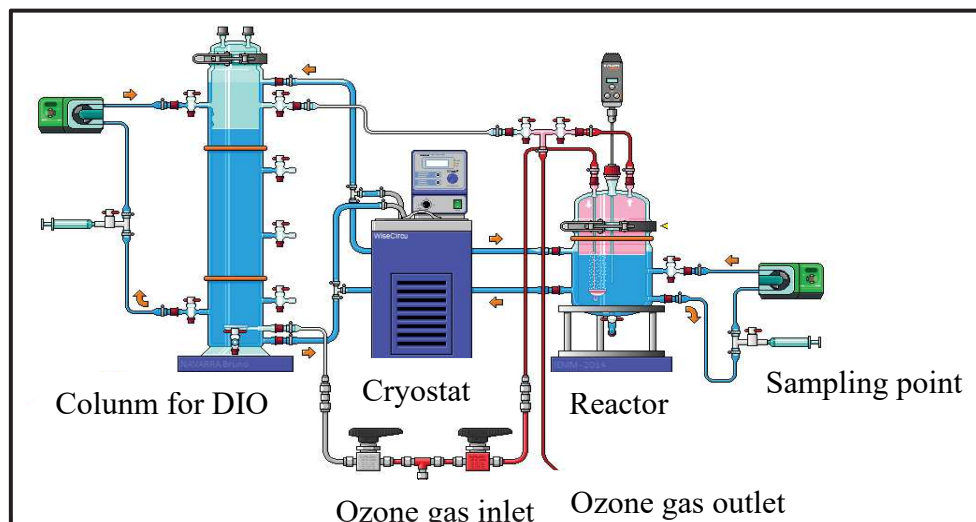


Figure III. 2: experimental setup of ozonation lab-scale pilot.

2.4 Evaluation of the nanofiltration (NF) and Ozonation systems performance

2.4.1 Micropollutant analysis by direct LC-MS/MS

Liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) were used to quantify OMPs and was performed with a Waters 2695 pump, autosampler with a 20 μ l loop, a Waters 2695 separation module (HPLC), and a Waters Micromass (Wythenshawe, Manchester, UK) Quattro Micro mass spectrometer equipped with ESI in positive mode. A C18 column (HSS-T3 (100 mm * 2.1 mm, 3.5 μ m)) was used with eluent A (90 % HPLC grade water + 10 % HPLC grade acetonitrile (ACN) + 0.1% formic acid) and eluent B (ACN + 0.1% formic acid). The flowrate was 0.25 mL min⁻¹ and the injection volume was fixed at 5 μ L. To achieve the best sensitivity, the MS was adjusted to facilitate the ionization process and the detection conditions were: capillary potential 3.5 kV, cone voltage 25 V, source temperature 120°C, desolvation temperature 450°C, cone gas flow 50 NL h⁻¹, and desolvation gas flow of 450 NL h⁻¹. Nitrogen was used as a nebulizer gas and argon as a collision gas. The collision energy was optimized for each compound (between 14 to 22 V according to the compounds). Each calibration curves were made in the same matrices as the analyte samples to avoid matrix effects on detection (external calibration). Two calibration curves were made, by analyzing standard samples before and after analyte samples, to avoid instrumental drift. Each sample was analyzed in duplicate. The instrument quantification limit (IQL) and the instrument detection limit (IDL) were determined according to a detection limit method based on a signal to noise of 3 and 10 for five replicates. The IQL and IDL obtained in ultrapure water are presented in [table III. 3](#).

Table III. 3: The instrument detection limit (IDL) and quantification limit (IQL) of selected micropollutants analysis in HPLC-MS/MS.

	IDL (μ g/L)	IQL (μ g/L)
ACT	4.00	11.00
CBZ	3.00	10.00
TER	22.00	65.00
SUL	0.13	0.74
TET	0.40	2.09

2.4.2 Global indicator for pollution monitoring: TOC, UV254 and SUVA analysis

The specific UV absorbance (SUVA₂₅₄) corresponds to the ratio of UV254 absorbance, measured in a 1 cm quartz cuvette using a UV-vis spectrophotometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan) and TOC value (Weishaar et al. 2003). TOC analysis was performed using a TOC-VCSN Shimadzu analyzer (Shimadzu Japan).

2.4.3 NF Removal rate determination

The NF removal rate of any parameter is determined by the difference between the feed and permeate concentrations. It is then divided by feed concentration and expressed in percentage:

$$R = \frac{C_{feed} - C_p}{C_{feed}} \quad \text{Equation 2}$$

With:

R : removal rate (%)

C_{feed} : concentration in feed stream

C_p : concentration in permeate stream

2.4.4 Dissolved organic matter (DOM) characterization using 3DEEM fluorescence

A Perkin-Elmer LS-55 spectrometer (USA) was used to produce 3DEEM spectra. Measurements set-up and data analysis were described in details in Jacquin et al. (Jacquin et al. 2017). Samples were scanned in ranges of 200–500 nm and 280–600 nm in excitation (Ex) and emission (Em) respectively at the speed of 1500 nm/min and the increment at 10 nm, while slit width was fixed at 10 nm in excitation and emission. The 3DEEM spectra were divided into five fractions: Region I+II corresponded to aromatic protein-like fluorophores (tyrosine) ranging from Ex = 200–250 nm/Em m = 280–380 nm, Region III was associated tfulvic acid-like fluorophores (Ex = 200–250 nm/Em m = 380–600 nm), Region IV and V corresponded to proteins main derived from soluble microbial product fluorophores (tryptophane) (Ex = 250–350 nm/Em m = 280–380 nm) anhumic acid-like fluorophores and their hydrolysates (Ex = 380–600 nm/Em m = 250–500 nm), respective (Jacquin et al. 2018; 2017; Chen et al. 2003). A MilliQ water control spectrum was used to normalize all spectra.

3. Results and discussions

3.1 Performances of NF system

The performances of the NF system have been evaluated on both synthetic and real effluents considering the permeate flux and OMPs retention. The experimentations have been conducted for 15-25 hours to reach at least 80 % of water recovery (Y=80%). Removal rates of TOC and ions in real MBR effluent have been presented in a previous study (Azais et al. 2014). Depending on the stage of fouling by real MBR effluent (with virgin membrane or with fouled membranes), NF-90 membranes are able to reject between 92% and 98% of TOC, between 83% and 97% of monovalent ions (Cl^- , Na^+ , K^+ and NO_3^-) and between 93% and 100% of divalent ions (SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+}).

3.1.1 Flux evolution

As a reference baseline, an experiment was conducted on ultrapure water spiked with 1000 µg/L of each selected OMPS. Thereafter, same experiment was conducted (with a new membrane coupon) on real MBR effluent also spiked with OMPS to evaluate the impact of such matrix on water flux decline. The results of these experiments are presented in figure III. 3 with the relative flux (ratio between the actual flux and the initial flux) on the y-axis according to the recovery rates on the x-axis:

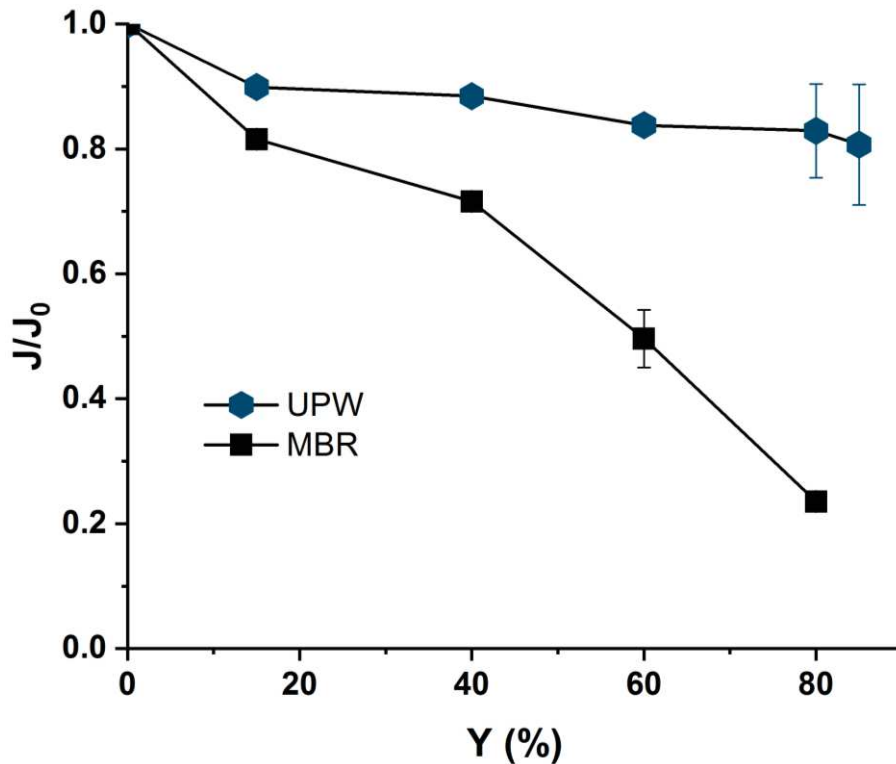


Figure III.3: Relative flux evolution for real MBR effluent (MBR eff) and ultra-pure water (UPW): $TMP = 10$ bars, $pH = 7$, $V = 0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $J_{0,MBR} = 53 \text{ LMH}$, $J_{0,UPW} = 63 \text{ LMH}$, $Y = 0.1\%$; 15%; 40%; 60%; 80% and 85%.

The flux decline evolution associated to the filtration of the synthetic solution (the reference baseline) displays only a slight decrease in the flux, 24 % after 17 hours corresponding of 85% water recovery. This might be explained by steric hindrance of higher MW OMPs and adsorption of the most hydrophobic OMPS which reduce slightly the flux. Concerning the real MBR effluent filtration, the flux decrease is much more pronounced up to 68% reduction of the initial flux after 25 hours experiment corresponding to 80% of water recovery. The major factor leading to the flux drop could come from dissolved and colloidal organic matter (DCOM) fouling associated to high molecular weight compounds such as protein-like, fulvic and humic-like substances. Such substances have been identified as revealed by the 3DEEM fluorescence spectrometry (see matrix characterization in chapter 3.2.2).

In addition to the colloidal fouling, the real MBR effluent contains non negligible salts concentration (see table III. 2). Considering that tight NF membrane such as NF-90 has relatively high salt rejection, it induces inevitably a difference of salt concentration on both side of the membrane resulting in a decrease of the driving force due to osmotic pressure difference. Salt concentration increases in the feed compartment with the water recovery resulting in an increasing osmotic pressure.

3.1.2 Monitoring of removal performances during NF: OMPs removal mechanisms

During the previous experiment, samples were taken from NF feed and permeate streams to monitor the influence of recovery rate on selected micropollutants removal. Moreover, to assess the impact of the TMP on micropollutants removal, samples were also picked for each recovery rate at different pressures (6, 8 and 10 bars). Removal rates at 0.1 and 80% recovery rates are shown in figure III. 4.

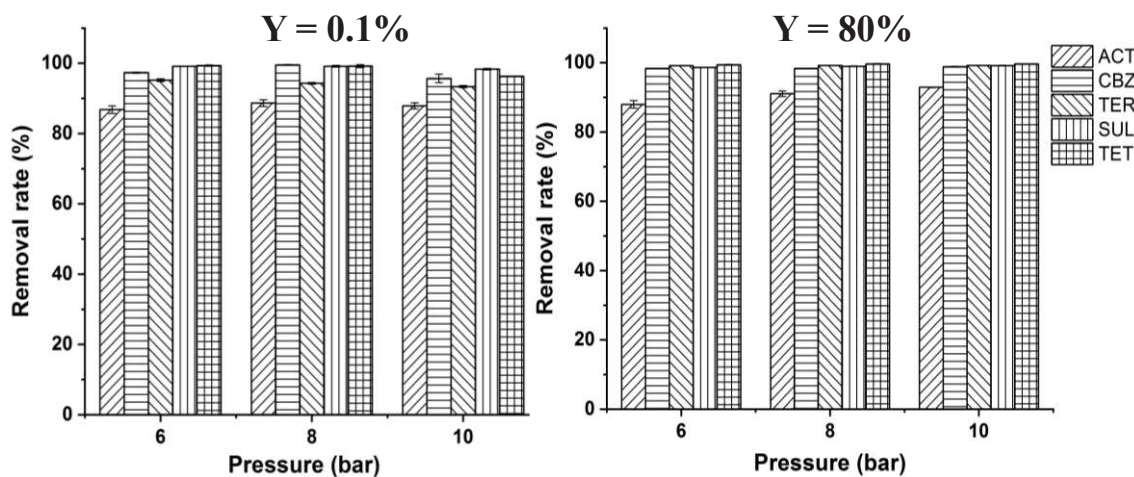


Figure III.4: Micropollutants removal efficiency from real MBR effluent using NF-90, TMP = 10 bars, $v = 0.5 \text{ m.s}^{-1}$, $Y = 0.1\%$ and 80% .

Removal rate of micropollutants is related to its molecular weight. The bigger it is, the better the removal is. Except for ACT for which the molecular weight (151 Da) is on the limit of the MWCO of the membrane (estimated to 150-200 Da), a very good removal rate has been observed for all the other selected micropollutants. So the main removal mechanism seems to be steric hindrance as it was also observed by other authors (Garcia-Ivars et al. 2017). These authors noticed an impact of real effluent matrix on the retention of uncharged micropollutants. In our study, additionally to the size exclusion, an adsorption competition test using calcium revealed that the tetracyclin was also adsorbed on the effluent organic matter and that adsorption on organic matter may improve its retention. For the most hydrophobic compounds

(Carbamazepin and Terbutryn), interactions with fouled membrane surface might contribute to their removal (Ganiyu et al. 2015). Sulfamethoxazol is charged negatively and might undergo in electrostatic repulsive interactions with the membrane surface. Thus, electrostatic repulsion could contribute to enhance its removal.

As shown on [figure III. 4](#), OMPs removal rate is also linked to the fouling state of the membrane. OMPs removal is lower at 0.1% water recovery where the membrane was unfouled than for the fouled membrane at 80% water recovery. As already observed by other authors, fouling layer constitutes a second barrier to improve the NF membrane removal ability (Azaïs et al. 2014; Azaïs et al. 2016a; Lan et al. 2018).

3.2 Ozonation of MBR real effluent

The ozone-based degradation of dissolved organic matter (DOM) and selected micropollutants was investigated and in this aim, the instantaneous ozone demand (IOD) constitutes a key parameter which was first determined.

3.2.1. Instantaneous ozone demand determination

In order to optimize the specific ozone dose to apply, the IOD and consumption coefficient (k) were firstly determined. The IOD corresponds to the transferred ozone dose (TOD) that is instantaneously consumed by the organic matter of the effluent, with k (mn^{-1}) the consumption kinetics, before any remaining ozone is detected in the outlet liquid phase (CLs). The two parameters were determined according to Roustan et al. method and their values are $3.76 \text{ mgO}_3 / \text{mgDOC}$ ([figure III. 5](#)) corresponding to a specific ozone doze of $0.56 \text{ mgO}_3/\text{mgC}$ and 0.064 mn^{-1} respectively (Roustan et al. 1998).

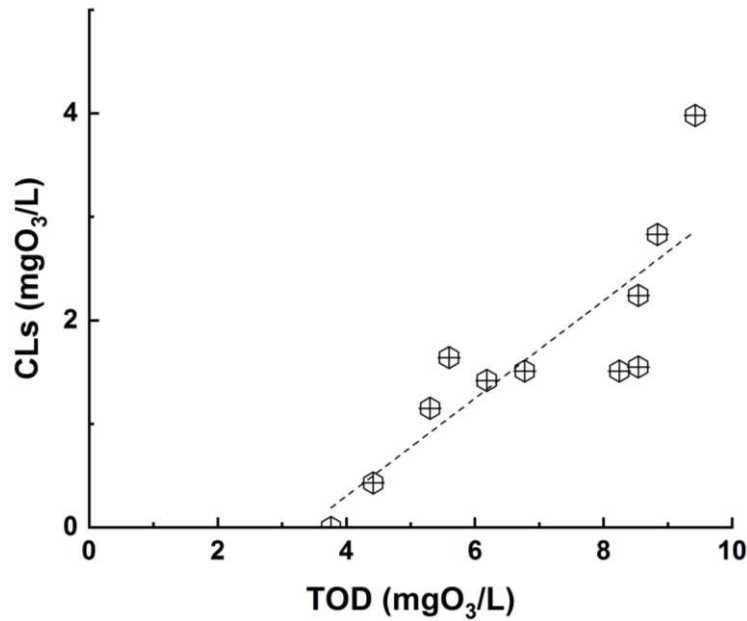


Figure III. 7: Determination of the instantaneous ozone demand (DIO) with: x-axis : transferred ozone dose and y-axis : dissolved ozone in the outlet liquid phase quantified by indigo-method. $V_{\text{reactor}} = 4\text{L}$, liquid flow rate = $6.7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$. contact-time = 10 min.

3.2.2. Ozonation of real wastewater

The ozonation of the real wastewater were monitored through following parameters: UV_{254} , COD and TOC. In order to better understand the phenomenon, the experiments were run for 5 hours, figure III. 6 shows the evolution of sub mentioned parameters as a function of both time and ratio TOD/TOC:

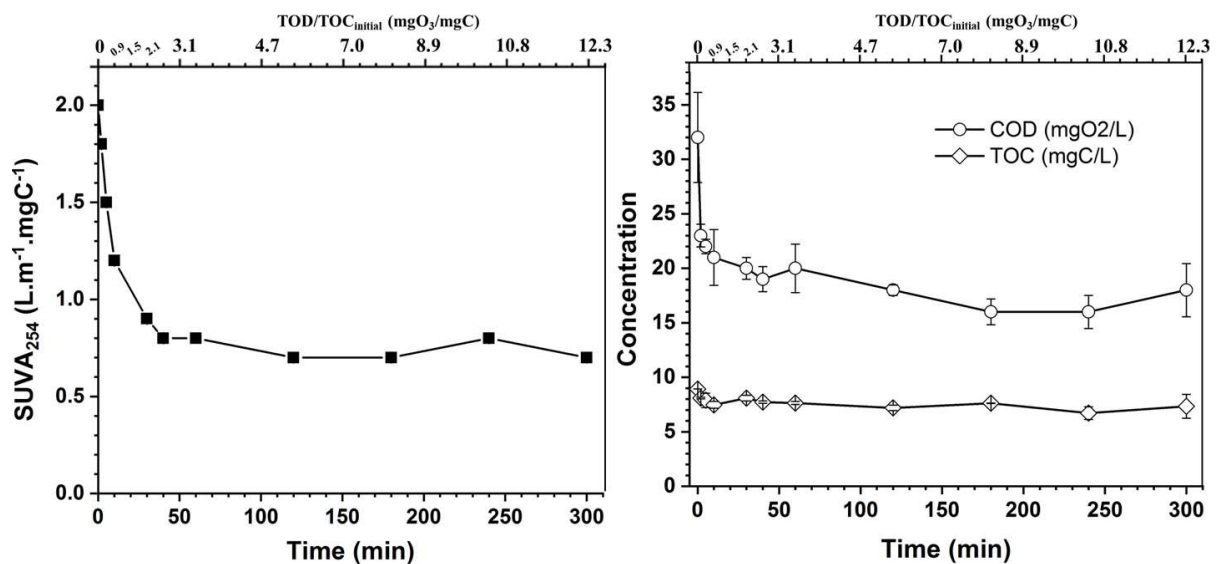


Figure III. 6: Evolution of global parameter of the real matrix during ozonation. left: $SUVA_{254}$, right: COD and TOC removal, $T^\circ = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{reactor}} = 3 \text{ L}$, $V_{\text{stir}} = 400 \text{ rpm}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 5 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$.

It can be seen in [figure III. 6](#) that the specific UV absorbance at 254 nm drastically decreases since the beginning of the reaction to stabilize after 30 min (2.1 mgO₃/mgC). Indeed, by attacking the double-bound of the carbon chain monitored throughout the UV absorbance at 254nm, the ozonation process is known to be efficient in aromaticity degradation (Azaïs et al. 2017; Cheng et al. 2016).

Moreover, the COD decreases for 40% from its initial value of 32 mgO₂ /L in the first 15 min to 20 min (1.2 to 1.5 mgO₃/mgC) to stabilize around 50%.

As revealed by previous studies (Byun, Taurozzi, and Tarabara 2015; Azaïs et al. 2016b), the curve of TOC degradation over time, confirms the inefficiency of ozone in terms of organic matter mineralization, with only a very slight decrease even after five hours of ozonation (Byun, Taurozzi, and Tarabara 2015). The low change in TOC is not detrimental, because ozonation main goal is to limit the fouling of NF by transforming DCOM into lower MW compounds. The second goal of ozone at this stage is to transform bio-refractory molecules into more biodegradable compounds that should be further biodegraded (after recirculation of NF concentrate to the MBR).

Furthermore, the evolution of organic matter was characterized through three-dimensional emission-excitation fluorescence (3DEEM). 3DEEM spectra and the percentage of fractions are illustrated in [figure III. 7](#).

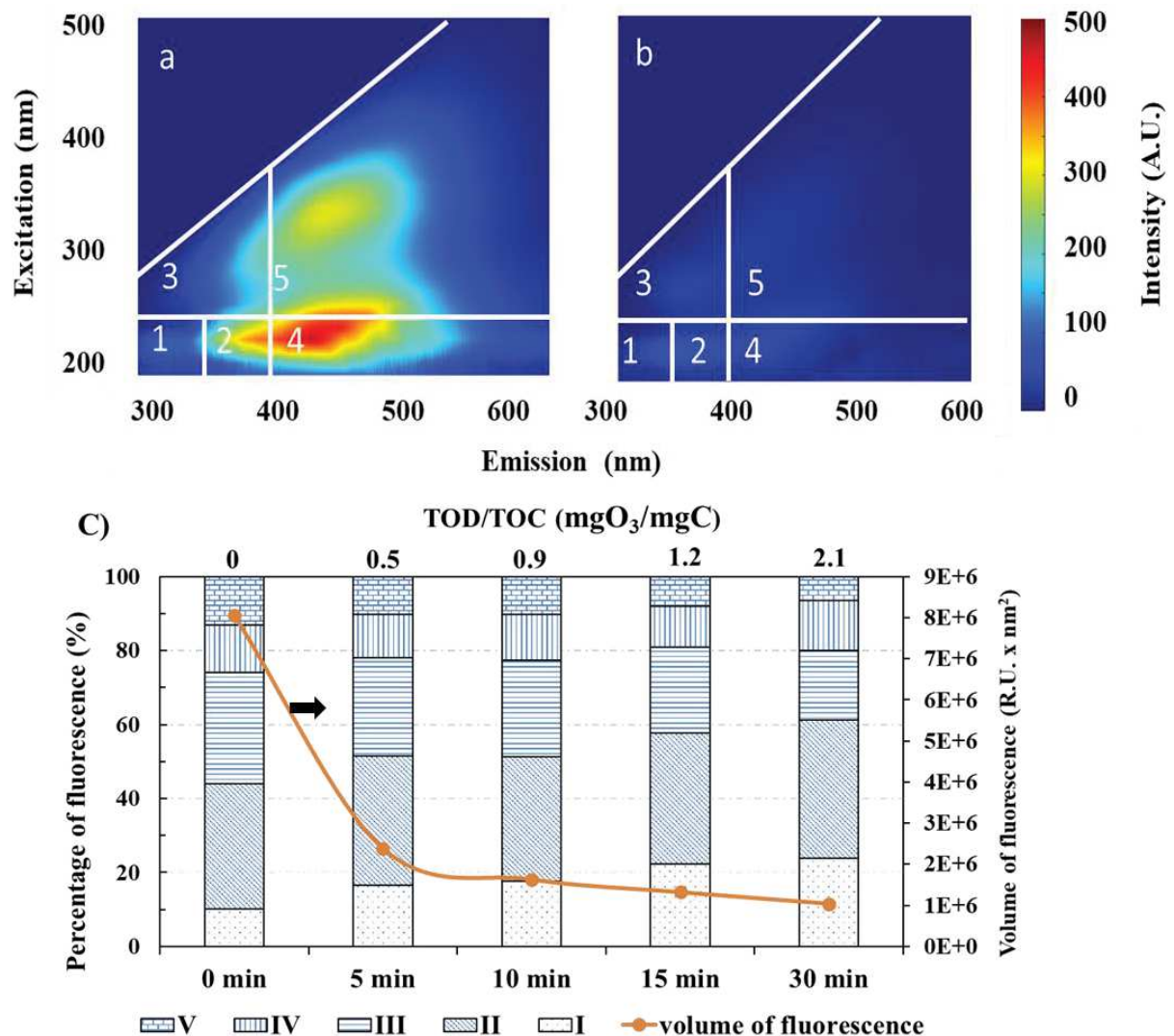


Figure III. 7: 3DEEM fluorescence spectra and volumes of fluorescence for different fractions of DCOM during ozonation ($T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{reactor}} = 3\text{ L}$, $V_{\text{stir}} = 400\text{ rpm}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 5\text{ gO}_3/\text{Nm}^3$). a) 3DEEM spectra after 0 min of ozonation; b) 3DEEM spectra after 30 min of ozonation; c) volume and % volume of the five 3DEEM regions. Region I, region II, region III, region IV and region V correspond to aromatic proteins-like type I, aromatic proteins-like type II, fulvic-like, SMP-like and humic-like fluorophores, respectively.

3DEEM spectrum presented in figure III. 7. a demonstrate that MBR permeate is mainly constituted of fluorescent molecules located in the protein-like and SMP-like regions (zones II and III), as well as in the fulvic-like and humic-like substances regions (zones IV and V). Figure III. 7. c shows that DOM repartition in fractions does not change significantly during 30 min ozonation time (2.1 mgO₃/mgC). However, an important decrease of the overall volume of fluorescence was observed after only 5 min ozonation contact time with almost 70% drop, then a slight linearly decrease over time to reach almost 90 % drop after 30min of ozonation (figure III. 7. b). The differences between figure III. 7.a and figure III. 7.b is due to the first 5 min of reaction (0.5 mgO₃/mgC). These results are concordant with the observation of Liu *et al.* who

monitored the evolution of DCOM during ozonation and noticed a significant decrease in the intensities of all DCOM fluorophores after 30 min ozonation contact time (2.1 mgO₃/mgC) (Liu et al. 2016).

3.2.3. Ozonation of micropollutants in real wastewater

During the ozonation of real MBR effluent before coupling with NF, the degradation rate of five selected micropollutants has been monitored for 30 min and the results are presented in figure III. 8.

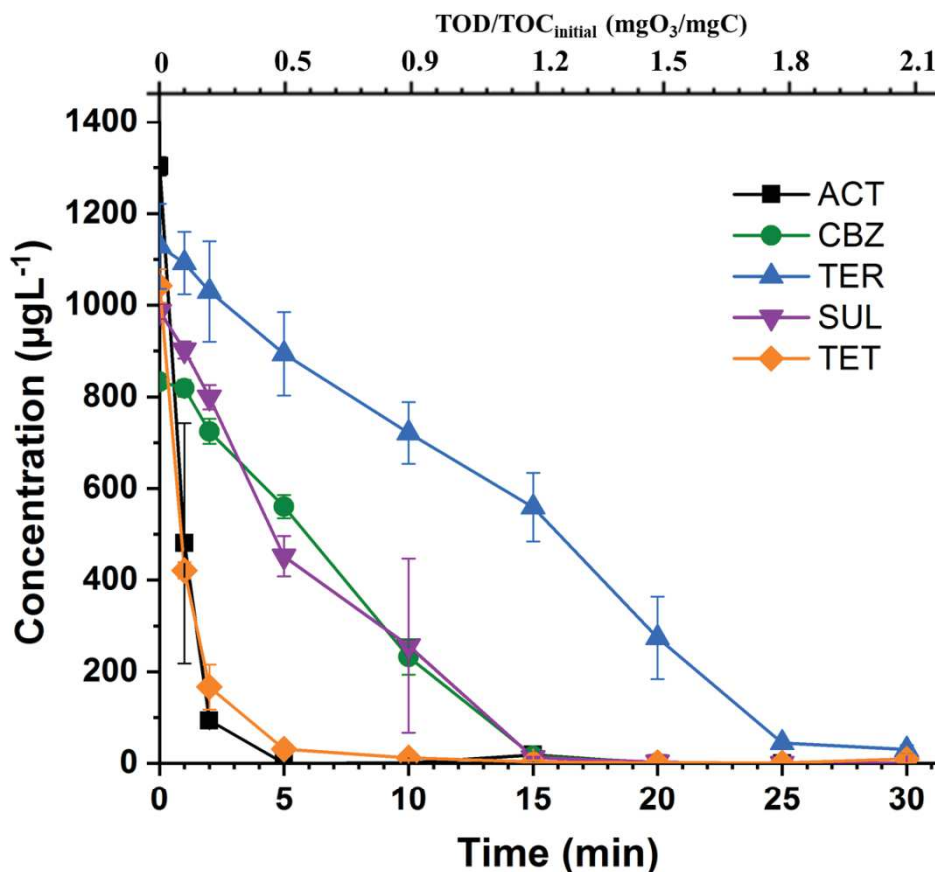


Figure III. 8: Evolution of OMPs concentration in doped real MBR effluent in function of time of ozonation. $V_{\text{reactor}} = 3 \text{ L}$, $V_{\text{stir}} = 400 \text{ rpm}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 5 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$.

The monitoring of the degradation of the selected micropollutants revealed three categories of micropollutants: the first group constituted by ACT and TET which shows 90% degradation rate in the first 5 min (0.5 mgO₃/mgC) and total degradation after 10 min (0.9 mgO₃/mgC) of ozonation reaction time. This has been confirmed by some authors who have determined the ozone reactivity kinetics constants (k_{O_3}) for these molecules (Hamdi El Najjar et al. 2014; Huber et al. 2003; Khan, Bae, and Jung 2010). For ACT, Najjar et al. obtained $2.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in pure water and for TET, Khan et al., evaluated the ozone reactivity kinetics constant at $1.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (Najjar et al. 2014; Khan, Bae, and Jung 2010). The second group composed of

CBZ and SUL shows 70% degradation in the first 10 min and almost total degradation after 15 min (1.2 mgO₃/mgC) to 20 min (1.5 mgO₃/mgC) of ozonation reaction time. The ozone reactivity kinetics coefficients have been determined in literature for this second group as well. $3.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $2.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were obtained for CBZ and SUL respectively (Huber et al. 2003). Finally, the third category including TER is the less reactive compound to ozone. 70% of the initial concentration is degraded by ozone after 20 min and only a degradation of 90% to 95% of the initial concentration is achieved after 25 min to 30 min (2.1 mgO₃/mgC) reaction time. Terbutryn is part of a class of micropollutants (triazins) known to be more resistant to ozone degradation; the low reactivity towards ozone of the compound may be explained by stability of triazinic rings (Ormad et al. 2008).

3.3 Impact of pre-ozonation on NF performances

In order to investigate the impact of the pre-ozonation on the nanofiltration performances, some experiments were conducted immediately after MBR effluent ozonation. The performances were compared to that of non-ozonated matrix. As the micropollutants were almost totally degraded during ozonation, their removal was not monitored in ozonated matrix except for the terbutryn which is still present at significant concentration (30 µg/L) but totally eliminated at 80% of water recovery. So, the impact of pre-ozonation on NF is limited to the flux and the fouling study.

3.3.1. Impact of pre-ozonation on NF flux evolution

In this section, the impact of ozonation on nanofiltration efficiency (permeability) has been studied. The flux evolution for both reference and real MBR effluent, ozonated and non-ozonated, are presented in [figure III. 9](#).

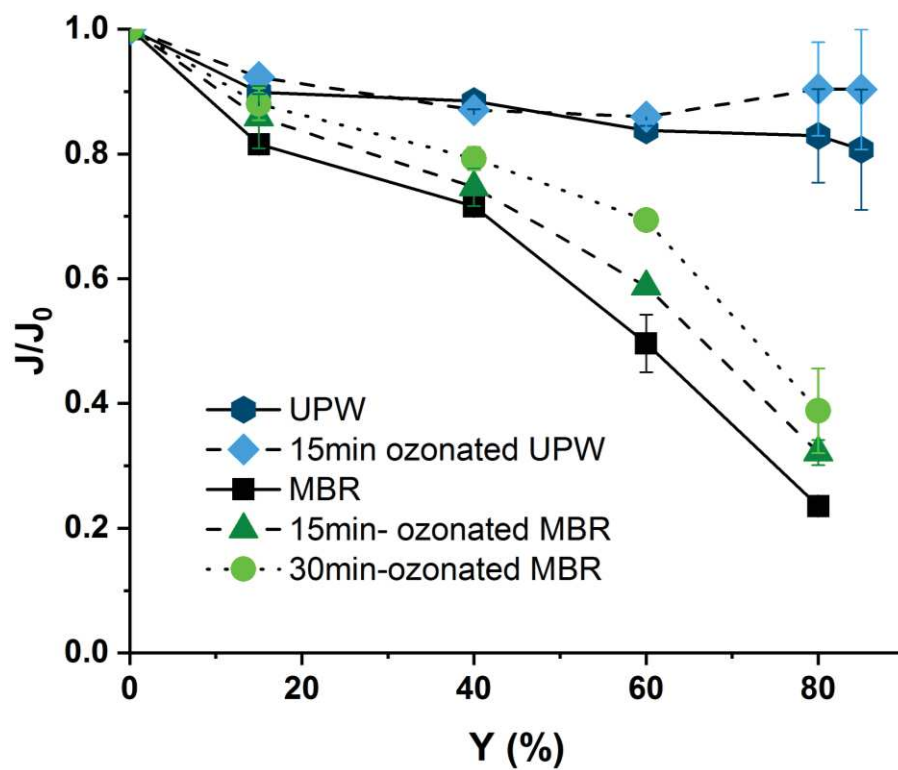


Figure III. 9: Monitoring of flux evolution for different ozonated matrixes spiked with micropollutants (1000 $\mu\text{g/L}$). $\text{TMP} = 10 \text{ bars}$, $v = 0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. $J_{0,\text{UPW}} = 63 \text{ LMH}$, $J_{0,\text{UPW}+15\text{minO}_3} = 74 \text{ LMH}$, $J_{0,\text{MBR}} = 53 \text{ LMH}$, $J_{0,\text{MBR}+15\text{minO}_3} = 57 \text{ LMH}$, $J_{0,\text{MBR}+30\text{minO}_3} = 53 \text{ LMH}$. Ozonation conditions: $T^\circ = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 5 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, ozone contact time = 15 min and 30 min corresponding to 1.2 and 2.1 mgO_3/mgC , respectively.

Figure III. 9 reveals that due to the degradation of DOM (see 3DEEM on figure III. 7) during the pre-ozonation, the flux decline is always lower in case of ozonated matrix than that of non-ozonated matrix. When the real effluent matrix has been ozonated for 15 min, the flux is slightly improved and the decrease in the initial flux is about 65% ($Y=80\%$). Indeed, nearly 3% and 8% of flux improvement (average) can be observed after 15min and 30min ozonation, respectively. These flux improvement on real ozonated effluent can be attributed to the oxidation of the protein-like, fulvic and humic-like substances as revealed by the 3DEEM fluorescence spectrometry (figure III. 7). Ozonation induced a structural change in DOM by decomposing carbon-carbon double bonds and aromatic rings of humic substances (Cheng et al. 2016; Stylianou et al. 2015). Concerning UPW, no significant change of flux is observed with pre-ozonation, which is logical due to the absence of DOM. It has to be noted that the evolution of the flux in case of UPW spiked or not, indicate that the presence of micropollutants induced a drop flux of about 20% for $Y=80\%$.

3.4 Fouling and resistance of the NF membrane.

To better investigate the impact of the pre-ozonation, the resistance to the flux for both reference and real MBR effluent ozonated and non-ozonated are recapitulated in table III. 4.

Table III. 4: Membrane, fouling and total resistances of ozonated and non-ozonated MBR effluents and ultra pure water (UPW) after NF-90 filtrations : TMP = 10 bars, $v = 0.5 \text{ m.s}^{-1}$, $Y = 80\%$. Ozonation: $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 5 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, ozone contact time = 15 min, $[\text{O}_3]_{\text{specific}} = 1.2 \text{ mgO}_3/\text{mgC}$.

Resistances ($\times 10^{13} \text{ m}^{-1}$)	UPW	Ozonated UPW	MBR	Ozonated MBR
R_m	4.06	4.00	4.04	4.08
R_f	3.63	2.33	9.99	6.51
R_{tot}	7.69	6.33	14.03	10.6

Table III. 4 revealed that the ozonation induced for both matrixes a decrease in the overall resistance. The reduction of the resistance mainly comes from fouling which was structurally modified by the ozonation as shown in figure III. 10.a. Moreover, according to the type of washing and subsequent flux recovered, the percentages of reversible and irreversible fouling for reference and real MBR effluent matrixes spiked with micropollutants, ozonated and non-ozonated, were also determined and presented in figure III. 10.b.

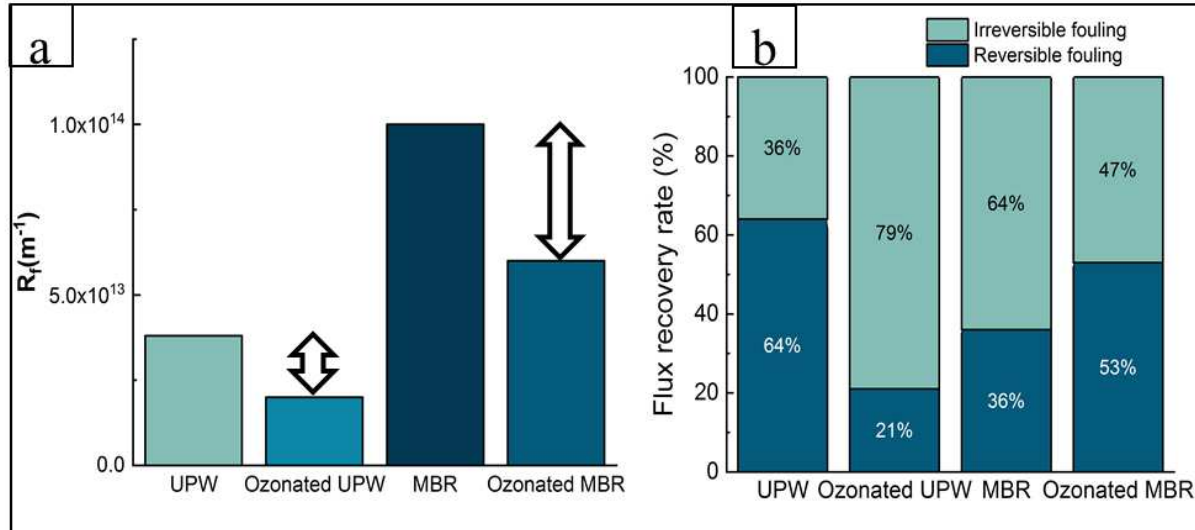


Figure III.10: a. Effect of ozonation on fouling and b. resistance in NF-90: TMP = 10 bars, $v = 0.5 \text{ m.s}^{-1}$, $Y = 80\%$. Ozonation conditions: $T^\circ = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 5 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, ozone contact time = 15 min, $[\text{O}_3]_{\text{specific}} = 1.2 \text{ mgO}_3/\text{mgC}$.

Figure III. 10.a revealed that the pre-ozonation induced a decrease of about 40% of the fouling resistance for both matrixes. For instance, from a fouling resistance of 10^{14} m^{-1} , after ozonation of real MBR effluent, the fouling resistance is only about $6.0 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$. The fouling characterization confirmed that the pre-ozonation enable a mitigation of the fouling propensity

during NF especially in the case of real MBR effluent, by modifying the DCOM structure which led to a DCOM more hydrophilic and with less propensity to promote irreversible fouling (Park et al. 2017; Vatankhah et al. 2018). In fact, while for the non ozonated MBR effluent only 36% of the initial flux was recovered, up to 53% of the initial flux were recovered by a mere ultrapure water cleaning for membrane fouled by ozonated real MBR effluent (figure III. 10.b). The opposite effect was observed in the case of UPW because the fouling mainly came from OMPs. After ozonation, the OMPs were degraded except the terbutryn which might induce a slightly higher irreversible fouling.

4. Conclusion

The overall objective of the paper was to investigate the impact of a pre-ozonation on NF process performances during tertiary treatment of a MBR secondary effluent. Fouling and micropollutants removal mechanisms during nanofiltration experiments with real MBR effluent have been investigated. Degradation of a mixture of five micropollutants and DOM during ozonation were also studied. Fouling investigation revealed that size exclusion was the main mechanism of micropollutants rejection. In addition, gel layer onto fouled membrane formed a supplementary barrier which contributed to enhance micropollutants retention. The micropollutants were globally well retained by NF-90 membrane.

During ozonation, relatively high degradation rates were achieved for micropollutants, requiring different specific ozone doses. In fact, while CBZ and SUL require a specific ozone dose of 1.2 mgO₃/mgC and TER require a specific ozone dose of 1.5 mgO₃/mgC to be degraded, 0.5 mgO₃/mgC are sufficient for the degradation of ACT and TET. The dissolved organic matter was significantly degraded as well, by ozone but the overall mineralization rate was low. A forthcoming study will investigate the rejection of ozonation by-products by NF-90.

A pre-ozonation enables the fouling resistance to be decreased by almost 40%. To sum up, it was demonstrated that coupling NF to a pre-ozonation process is twicly benefic. Firstly, it degrades well the micropollutants preventing from expensive specific processes in NF retentates management. Secondly, it also mitigates NF fouling by degrading the DOM inducing concomitantly to flux improvement a decrease in membrane cleaning frequency and a subsequent improve of membrane lifetime.

Acknowledgements

The authors acknowledge the French National Agency for Research for supporting this study through the convention ANR JCJC 2016 project SAWARE (ANR-16-CE04-0002-01). They are also thankful to Eddy Petit and Loubna Karfane Atfane for the technical support.

5. Synthèse et perspectives

Cette étude a permis de mettre en évidence l'intérêt du couplage de procédés d'ozonation et de NF pour l'élimination de micropolluants organiques d'un effluent secondaire de bioréacteur à membrane (BàM).

Le mécanisme principal de rétention des micropolluants est l'encombrement stérique. Pour compléter l'étude du mécanisme de rétention par la membrane NF90, un bilan de matière a été réalisé aussi bien pour les micropolluants que pour les paramètres globaux de caractérisation de la matière organique que sont le COT et la DCO. Les bilans à un taux de conversion de 80% pour l'effluent réel non ozoné sont présentés à l'annexe C. Le récapitulatif des bilans des micropolluants démontre une bonne rétention par la membrane. Seulement 2% environ des composés se retrouvent dans le perméat total à 80% de taux de conversion excepté pour l'acétaminophen où la quantité dans le perméat approche les 15% de la quantité d'alimentation initiale. En effet, les micropolluants étant principalement retenus par exclusion stérique, l'acétaminophen (151 g/mol) ayant une masse molaire inférieure au seuil de coupure de la NF90, la rétention de cette molécule est globalement élevée (>80%) mais reste légèrement inférieure à celle des autres composés (3.1.2 de ce chapitre).

Le carbone organique total affiche aussi une bonne rétention avec environ 11% qui se retrouve dans le perméat alors que seulement 4% de la DCO sont détectés dans le perméat. Le résultat de ces bilans confirme bien la sélectivité de la membrane NF90 qui pourrait être utilisée pour la purification d'effluents secondaires de BàM.

Quant à l'ozonation, elle dégrade bien les micropolluants et une bonne partie de la matière organique dissous (MOD) de l'effluent responsable du colmatage en NF, elle permet ainsi d'atténuer le caractère colmatant de l'effluent.

Cependant, malgré l'atténuation du colmatage par la pré-ozonation, le flux de perméat diminue tout de même avec le taux de conversion et ce de manière non négligeable. Bien que le suivi de MO par le biais de la fluo3D et du SUVA, montre un abattement significatif de la MO, le suivi

du COT démontre et confirme, l'inefficacité du procédé d'ozonation en matière de minéralisation de la MO. Une étude plus approfondie serait donc nécessaire pour évaluer l'impact d'une minéralisation totale sur le colmatage en NF.

Par ailleurs, comme évoqué dans le chapitre I, la dégradation des molécules conduits à la formation de sous-produits de transformations qui pourraient être potentiellement plus toxiques que les composés mères. Il serait donc intéressant d'établir le chemin réactionnel des différentes molécules, d'identifier les sous-produits potentiellement toxiques et de suivre leur évolution dans le couplage de procédés.

6. References

- Ahmed, Mohammad Boshir, John L. Zhou, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Nikolaos S. Thomaidis, and Jiang Xu. 2017. "Progress in the Biological and Chemical Treatment Technologies for Emerging Contaminant Removal from Wastewater: A Critical Review." *Journal of Hazardous Materials* 323 (February): 274–98. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>.
- Azaïs, Antonin, Julie Mendret, Guillaume Cazals, Eddy Petit, and Stephan Brosillon. 2017. "Ozonation as a Pretreatment Process for Nanofiltration Brines: Monitoring of Transformation Products and Toxicity Evaluation." *Journal of Hazardous Materials* 338 (September): 381–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.045>.
- Azaïs, Antonin, Julie Mendret, Sana Gassara, Eddy Petit, André Deratani, and Stephan Brosillon. 2014. "Nanofiltration for Wastewater Reuse: Counteractive Effects of Fouling and Matrice on the Rejection of Pharmaceutical Active Compounds." *Separation and Purification Technology* 133 (September): 313–27. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.007>.
- Azaïs, Antonin, Julie Mendret, Eddy Petit, and Stephan Brosillon. 2016a. "Evidence of Solute-Solute Interactions and Cake Enhanced Concentration Polarization during Removal of Pharmaceuticals from Urban Wastewater by Nanofiltration." *Water Research* 104 (Supplement C): 156–67. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.014>.
- . 2016b. "Influence of Volumetric Reduction Factor during Ozonation of Nanofiltration Concentrates for Wastewater Reuse." *Chemosphere* 165 (December): 497–506. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.071>.
- Bader, H., and J. Hoigné. 1981. "Determination of Ozone in Water by the Indigo Method." *Water Research* 15 (4): 449–456.
- Barbosa, Marta O., Nuno F. F. Moreira, Ana R. Ribeiro, Manuel F. R. Pereira, and Adrián M. T. Silva. 2016. "Occurrence and Removal of Organic Micropollutants: An Overview of the Watch List of EU Decision 2015/495." *Water Research* 94 (May): 257–79. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>.
- Bellona, Christopher, Dean Heil, Christopher Yu, Paul Fu, and Jörg E. Drewes. 2012. "The Pros and Cons of Using Nanofiltration in Lieu of Reverse Osmosis for Indirect Potable Reuse Applications." *Separation and Purification Technology* 85 (February): 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.046>.
- Bollmann, Ulla E., Camilla Tang, Eva Eriksson, Karin Jönsson, Jes Vollertsen, and Kai Bester. 2014. "Biocides in Urban Wastewater Treatment Plant Influent at Dry and Wet

- Weather: Concentrations, Mass Flows and Possible Sources.” *Water Research* 60 (September): 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.014>.
- Byun, Seokjong, Julian S. Taurozzi, and Volodymyr V. Tarabara. 2015. “Ozonation as a Pretreatment for Nanofiltration: Effect of Oxidation Pathway on the Permeate Flux.” *Separation and Purification Technology* 149 (July): 174–82. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.035>.
- Cartagena, Pablo, Marouane El Kaddouri, Vicente Cases, Arturo Trapote, and Daniel Prats. 2013. “Reduction of Emerging Micropollutants, Organic Matter, Nutrients and Salinity from Real Wastewater by Combined MBR–NF/RO Treatment.” *Separation and Purification Technology* 110 (June): 132–43. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.024>.
- Chen, Wen, Paul Westerhoff, Jerry A. Leenheer, and Karl Booksh. 2003. “Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter.” *Environmental Science & Technology* 37 (24): 5701–10. <https://doi.org/10.1021/es034354c>.
- Cheng, Xiaoxiang, Heng Liang, An Ding, Fangshu Qu, Senlin Shao, Bin Liu, Hui Wang, Daoji Wu, and Guibai Li. 2016. “Effects of Pre-Ozonation on the Ultrafiltration of Different Natural Organic Matter (NOM) Fractions: Membrane Fouling Mitigation, Prediction and Mechanism.” *Journal of Membrane Science* 505 (May): 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.01.022>.
- Contreras, Alison E., Albert Kim, and Qilin Li. 2009. “Combined Fouling of Nanofiltration Membranes: Mechanisms and Effect of Organic Matter.” *Journal of Membrane Science* 327 (1): 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.030>.
- Costanza, Robert, Lorenzo Fioramonti, and Ida Kubiszewski. 2016. “The UN Sustainable Development Goals and the Dynamics of Well-Being.” *Frontiers in Ecology and the Environment* 14 (2): 59–59. <https://doi.org/10.1002/fee.1231>.
- Deng, Hui. 2020. “A Review on the Application of Ozonation to NF/RO Concentrate for Municipal Wastewater Reclamation.” *Journal of Hazardous Materials*, January, 122071. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122071>.
- Dong, Huiyu, Xiangjuan Yuan, Weidong Wang, and Zhimin Qiang. 2016. “Occurrence and Removal of Antibiotics in Ecological and Conventional Wastewater Treatment Processes: A Field Study.” *Journal of Environmental Management* 178 (August): 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.037>.

- Esplugas, Santiago, Daniele M. Bila, Luiz Gustavo T. Krause, and Márcia Dezotti. 2007. "Ozonation and Advanced Oxidation Technologies to Remove Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Water Effluents." *Journal of Hazardous Materials, Pollution Prevention and Restoration of the Environment*, 149 (3): 631–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.073>.
- Fersi, Cheima, Lassaad Gzara, and Mahmoud Dhahbi. 2009. "Flux Decline Study for Textile Wastewater Treatment by Membrane Processes." *Desalination* 244 (1): 321–32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.046>.
- Gan, Zhendong, Xing Du, Xuewu Zhu, Xiaoxiang Cheng, Guibai Li, and Heng Liang. 2019. "Role of Organic Fouling Layer on the Rejection of Trace Organic Solutes by Nanofiltration: Mechanisms and Implications." *Environmental Science and Pollution Research* 26 (33): 33827–37. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2478-0>.
- Ganiyu, Soliu O., Eric D. van Hullebusch, Marc Cretin, Giovanni Esposito, and Mehmet A. Oturan. 2015. "Coupling of Membrane Filtration and Advanced Oxidation Processes for Removal of Pharmaceutical Residues: A Critical Review." *Separation and Purification Technology* 156 (December): 891–914. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.059>.
- Garcia-Ivars, Jorge, Lucia Martella, Manuele Massella, Carlos Carbonell-Alcaina, Maria-Isabel Alcaina-Miranda, and Maria-Isabel Iborra-Clar. 2017. "Nanofiltration as Tertiary Treatment Method for Removing Trace Pharmaceutically Active Compounds in Wastewater from Wastewater Treatment Plants." *Water Research* 125 (November): 360–73. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.070>.
- Ghernaout, Djamel. 2020. "On the Treatment Trains for Municipal Wastewater Reuse for Irrigation." *OALib* 07 (02): 1–15. <https://doi.org/10.4236/oalib.1106088>.
- Gogoi, Anindita, Payal Mazumder, Vinay Kumar Tyagi, G. G. Tushara Chaminda, Alicia Kyoungjin An, and Manish Kumar. 2018. "Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Water Environment: A Review." *Groundwater for Sustainable Development* 6 (March): 169–80. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.
- Hamdi El Najjar, Nasma, Arnaud Touffet, Marie Deborde, Romain Journal, and Nathalie Karpel Vel Leitner. 2014. "Kinetics of Paracetamol Oxidation by Ozone and Hydroxyl Radicals, Formation of Transformation Products and Toxicity." *Separation and Purification Technology* 136 (Supplement C): 137–43. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.004>.

- Huber, Marc M., Silvio Canonica, Gun-Young Park, and Urs von Gunten. 2003. "Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes." *Environmental Science & Technology* 37 (5): 1016–24. <https://doi.org/10.1021/es025896h>.
- Jacquin, Céline, Geoffroy Lesage, Jacqueline Traber, Wouter Pronk, and Marc Heran. 2017. "Three-Dimensional Excitation and Emission Matrix Fluorescence (3DEEM) for Quick and Pseudo-Quantitative Determination of Protein- and Humic-like Substances in Full-Scale Membrane Bioreactor (MBR)." *Water Research* 118 (July): 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.009>.
- Jacquin, Céline, Benoit Teychene, Laurent Lemeé, Geoffroy Lesage, and Marc Heran. 2018. "Characteristics and Fouling Behaviors of Dissolved Organic Matter Fractions in a Full-Scale Submerged Membrane Bioreactor for Municipal Wastewater Treatment." *Biochemical Engineering Journal* 132 (April): 169–81. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.12.016>.
- Kellis, M, I. K Kalavrouziotis, and P Gikas. 2013. "Review of Wastewater Reuse in the Mediterranean Countries, Focusing on Regulations and Policies for Municipal and Industrial Applications." *Global NEST Journal* 15 (3): 333–50. <https://doi.org/10.30955/gnj.000936>.
- Khan, M. Hammad, Hyokwan Bae, and Jin-Young Jung. 2010. "Tetracycline Degradation by Ozonation in the Aqueous Phase: Proposed Degradation Intermediates and Pathway." *Journal of Hazardous Materials* 181 (1): 659–65. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.063>.
- Lan, Yandi, Karine Groenen-Serrano, Clémence Coetsier, and Christel Causserand. 2018. "Nanofiltration Performances after Membrane Bioreactor for Hospital Wastewater Treatment: Fouling Mechanisms and the Quantitative Link between Stable Fluxes and the Water Matrix." *Water Research* 146 (December): 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.004>.
- Langlais, Bruno, David A. Reckhow, and Deborah R. Brink. 2019. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Routledge.
- Le, Thi Xuan Huong, Thi Van Nguyen, Zoukifli Amadou Yacouba, Laetitia Zoungrana, Florent Avril, Duy Linh Nguyen, Eddy Petit, et al. 2017. "Correlation between Degradation Pathway and Toxicity of Acetaminophen and Its By-Products by Using the Electro-Fenton Process in Aqueous Media." *Chemosphere* 172 (April): 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.060>.

- Le, Thi Xuan Huong, Thi Van Nguyen, Zoukifli Amadou Yacouba, Laetitia Zoungrana, Florent Avril, Eddy Petit, Julie Mendret, et al. 2016. “Toxicity Removal Assessments Related to Degradation Pathways of Azo Dyes: Toward an Optimization of Electro-Fenton Treatment.” *Chemosphere* 161 (October): 308–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.108>.
- Leung, H. W., T. B. Minh, M. B. Murphy, James C. W. Lam, M. K. So, Michael Martin, Paul K. S. Lam, and B. J. Richardson. 2012. “Distribution, Fate and Risk Assessment of Antibiotics in Sewage Treatment Plants in Hong Kong, South China.” *Environment International*, Emerging Environmental Health Issues in Modern China, 42 (July): 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.03.004>.
- Licona, K. P. M., Geaquinto, L. D. 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. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 195-204.
- Liu, Chen, Penghui Li, Xiangyu Tang, and Gregory V. Korshin. 2016. “Ozonation Effects on Emerging Micropollutants and Effluent Organic Matter in Wastewater: Characterization Using Changes of Three-Dimensional HP-SEC and EEM Fluorescence Data.” *Environmental Science and Pollution Research* 23 (20): 20567–79. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7287-8>.
- Mänttari, Mika, Liisa Puro, Jutta Nuortila-Jokinen, and Marianne Nyström. 2000. “Fouling Effects of Polysaccharides and Humic Acid in Nanofiltration.” *Journal of Membrane Science* 165 (1): 1–17. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00215-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00215-X).
- Martin Ruel, S., M. Esperanza, J.-M. Choubert, I. Valor, H. Budzinski, and M. Coquery. 2010. “On-Site Evaluation of the Efficiency of Conventional and Advanced Secondary Processes for the Removal of 60 Organic Micropollutants.” *Water Science and Technology* 62 (12): 2970–78. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.989>.
- Mizuno, Tadao, Fei Han, Jie Xu, Yasunari Kusuda, and Hiroshi Tsuno. 2018. “Performance Evaluation of Ozonation and an Ozone/Hydrogen Peroxide Process toward Development of a New Sewage Treatment Process—Focusing on Organic Compounds and Emerging Contaminants.” *Ozone: Science & Engineering* 40 (5): 339–55. <https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1435110>.
- Najjar, Nasma, Arnaud Touffet, Marie Deborde, Romain Journel, and Nathalie Leitner. 2014. “Kinetics of Paracetamol Oxidation by Ozone and Hydroxyl Radicals, Formation of

- Transformation Products and Toxicity.” *Separation and Purification Technology* 136 (November): 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.004>.
- Nguyen, Luong N., Faisal I. Hai, Shufan Yang, Jinguo Kang, Frederic D.L. Leusch, Felicity Roddick, William E. Price, and Long D. Nghiem. 2013. “Removal of Trace Organic Contaminants by an MBR Comprising a Mixed Culture of Bacteria and White-Rot Fungi.” *Bioresource Technology* 148 (November): 234–41. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.142>.
- Nikbakht Fini, Mahdi, Henrik Tækker Madsen, and Jens Muff. 2019. “The Effect of Water Matrix, Feed Concentration and Recovery on the Rejection of Pesticides Using NF/RO Membranes in Water Treatment.” *Separation and Purification Technology* 215 (May): 521–27. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.047>.
- Ormad, M. P., N. Miguel, A. Claver, J. M. Matesanz, and J. L. Ovelleiro. 2008. “Pesticides Removal in the Process of Drinking Water Production.” *Chemosphere* 71 (1): 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.006>.
- Oropesa, Ana Lourdes, Fernando Juan Beltrán, António Miguel Floro, Juan José Pérez Sagasti, and Patricia Palma. 2017. “Ecotoxicological Efficiency of Advanced Ozonation Processes with TiO₂ and Black Light Used in the Degradation of Carbamazepine.” *Environmental Science and Pollution Research*, November. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0602-1>.
- Park, Minkyu, Tarun Anumol, Julien Simon, Flavia Zraick, and Shane A. Snyder. 2017. “Pre-Ozonation for High Recovery of Nanofiltration (NF) Membrane System: Membrane Fouling Reduction and Trace Organic Compound Attenuation.” *Journal of Membrane Science* 523 (February): 255–63. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.051>.
- Roustan, Michel, Hunert Debellefontaine, Zdravka Do-Quang, and Jean-Pierre Duguet. 1998. “Development of a Method for the Determination of Ozone Demand of a Water.” *Ozone Science and Engineering* 20: 513–20.
- Song, Weilong, Lai Yoke Lee, and How Yong Ng. 2020. “Chapter 21 - Nanofiltration and Reverse Osmosis Processes for the Removal of Micro-Pollutants.” In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, edited by Sunita Varjani, Ashok Pandey, R. D. Tyagi, Huu Hao Ngo, and Christian Larroche, 527–52. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819594-9.00021-8>.
- Stylianou, S. K., S. D. Sklari, D. Zamboulis, V. T. Zaspalis, and A. I. Zouboulis. 2015. “Development of Bubble-Less Ozonation and Membrane Filtration Process for the

- Treatment of Contaminated Water.” *Journal of Membrane Science* 492: 40–47.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.05.036>.
- Terzić, Senka, Ivan Senta, Marijan Ahel, Meritxell Gros, Mira Petrović, Damia Barcelo, Jutta Müller, et al. 2008. “Occurrence and Fate of Emerging Wastewater Contaminants in Western Balkan Region.” *Science of The Total Environment* 399 (1): 66–77.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.003>.
- Vatankhah, Hooman, Conner C. Murray, Jacob W. Brannum, Johan Vanneste, and Christopher Bellona. 2018. “Effect of Pre-Ozonation on Nanofiltration Membrane Fouling during Water Reuse Applications.” *Separation and Purification Technology* 205 (October): 203–11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.052>.
- Weishaar, James L., George R. Aiken, Brian A. Bergamaschi, Miranda S. Fram, Roger Fujii, and Kenneth Mopper. 2003. “Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon.” *Environmental Science & Technology* 37 (20): 4702–8.
<https://doi.org/10.1021/es030360x>.
- Yang, Yi, Yong Sik Ok, Ki-Hyun Kim, Eilhann E. Kwon, and Yiu Fai Tsang. 2017. “Occurrences and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Drinking Water and Water/Sewage Treatment Plants: A Review.” *Science of The Total Environment* 596–597 (October): 303–20.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>.
- Yangali-Quintanilla, Victor, Sung Kyu Maeng, Takahiro Fujioka, Maria Kennedy, and Gary Amy. 2010. “Proposing Nanofiltration as Acceptable Barrier for Organic Contaminants in Water Reuse.” *Journal of Membrane Science* 362 (1): 334–45.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.058>.

Chapitre IV : Interest of ozone-based partial degradation of organic matter to prevent severe inorganic fouling of nanofiltration membrane

Chapitre IV: Interest of ozone-based partial degradation of organic matter to prevent severe inorganic fouling of nanofiltration membrane

Objectifs et principes du chapitre IV

Le chapitre III étudie le couplage de procédés d'ozonation et de nanofiltration pour l'élimination de micropolluants organiques appliqué à un effluent réel de bioréacteur à membrane (BàM). Lors de cette étude, le flux de perméat a été suivi et le colmatage organique a été observé au cours de la nanofiltration de l'effluent non ozoné. La pré-ozonation de l'effluent permet d'augmenter le flux de perméat à travers une membrane de nanofiltration, mais n'élimine pas totalement le colmatage membranaire. Cependant, cette étude n'a pas permis de conclure sur la nature du colmatage : organique ou inorganique. L'objectif de ce chapitre IV est de déterminer l'influence de la matrice inorganique sur le colmatage membranaire et l'effet de la présence de matière organique dissoute et colloïdale plus ou moins prononcée selon le taux de minéralisation de la matière organique- sur ce colmatage inorganique.

L'étude a consisté à mesurer et comparer le flux de perméat et le colmatage membranaire au cours de la nanofiltration de l'effluent réel non ozoné, ozoné et d'une solution ionique synthétique. Le taux de minéralisation de la matière organique et l'évolution du SUVA et de la DCO ont été suivis lors de l'ozonation de la matrice réelle. La solution ionique synthétique est constituée à l'image de la composition ionique de l'effluent réel et permet de simuler une matrice sans matière organique qui serait obtenue après une minéralisation totale par le procédé d'ozonation.

Interest of ozone-based partial degradation of organic matter to prevent severe inorganic fouling of nanofiltration membrane

Z. Amadou Yacouba*, J. Mendret*, G. Lesage*, F. Zaviska*, S. Brosillon*

* Institut Européen des Membranes, IEM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

List of symbols

AOP: Advanced Oxidation Process
COD: chemical oxygen demand (gO_2/m^3)
DCOM: Dissolved and Colloidal Organic Matter
DWW: Domestic Wastewater
EDX: Energy Dispersive X-ray
MBR: Membrane Bioreactor
MWCO: Molecular Weight Cut-Off
NF: Nanofiltration
NOM: Natural Organic Matter
OM: Organic Matter
 $[\text{O}_3]_{\text{gas}}$: applied gas ozone concentration (gO_3/Nm^3)
SEM: Scanning Electron Microscopy
SIS: Synthetic Ionic Solution
 T° : Temperature
TMP: Transmembrane Pressure (bar)
TOC: Total Organic Carbon
TOD: Transferred Ozone Dose
TSS : Total Suspended Solid (mg/L)
UPW: Ultrapure Water
 UV_{254} : UV absorbance at 254 nm of wavelength
 v : tangential velocity (m/s)
 V_{reactor} : Volume of reactor (m^3)
 v_{stir} : stirring velocity (m/s)
WWTP: Wastewater Treatment Plant
Y: permeate recovery rate (%)

Highlights

- The positive impact of pre-ozonation on fouling mitigation in NF was demonstrated.
- The fate of effluent organic matter during ozonation was investigated.
- Inorganic salts promote higher NF fouling without organic matter.
- Ozonation lead to a decrease of a fraction of dissolved and colloidal organic matter.
- Effluent organic matter could adsorb inorganics and mitigate their fouling propensity in NF.

Abstract

This study aimed to investigate the impact of real MBR effluent pre-ozonation on nanofiltration performances, with a special focus on the effect of this pre-treatment on fouling mitigation. Nanofiltration experiments were separately run with non ozonated real MBR effluent, ozonated real MBR effluent and synthetic ionic solution mimicking the ionic composition of the real MBR effluent. The permeate flux was monitored and presented in function of water recovery rate. The specific UV absorbance and the chemical oxygen demand were monitored during ozonation of real effluent and the mineralization rate was calculated through the quantitative analysis of dissolved organic carbon. The membrane structure was characterized using SEM on virgin and fouled membrane surfaces and after different cleaning steps (pure water, basic and acid).

The results confirmed the low effect of ozonation process in terms of organic carbon mineralization, only 15% of the DOC was mineralized. However, the chemical oxygen demand and the specific UV absorbance were decreased by half after ozonation demonstrating the efficiency of ozonation in degrading a specific part of the organic matter fraction. The nanofiltration of synthetic ionic solution engendered a flux drop of around 75% in permeate flux at 60% of water recovery. NF applied to non ozonated MBR effluent displayed a flux drop of 70% at 80% of water recovery. When the real MBR effluent was ozonated, the NF flux drop felt to 62% at 80% of water recovery rate. This study shows that the partial mineralization of dissolved and colloidal organic matter by ozonation could have a positive effect on inorganic scaling and decrease severe NF membrane fouling.

Keywords: Wastewater reuse, Organic matter, Ozonation, Nanofiltration, Membrane fouling

1 Introduction

A promising solution to the challenge of water shortage is no longer to consider urban and industrial wastewaters as wastes but more as renewable resource of water, nutrients and energy (Fulcher, 2014; Jain, 2018).

One of the most challenging limiting factors to wastewater reuse is the widespread occurrence of micropollutants into different environmental compartments (Ma et al., 2018). Membrane processes have demonstrated to remove well micropollutants (Alturki et al., 2010; Rizzo et al., 2020). Among the numerous available membrane processes, nanofiltration is widely recognized for the compromise it offers in terms of selectivity and flux permeability (Umpuch et al. 2010, Bellona et al., 2012; Al-Jlil 2017, Khanzada et al. 2020, Zhu et al. 2020).

Nonetheless, the fouling propensity remains a very big challenge for a widespread usage of this process (Azaïs et al. 2016). In fact, the nanofiltration membranes seem particularly vulnerable to severe fouling which constitutes by the way its main drawbacks. Their propensity to both organic and inorganic fouling was demonstrated by numerous previous studies (Jarusutthirak and Amy 2006, Al-Amoudi 2010, Lin et al. 2020). The reduction of membrane permeability due to fouling causes a substantial increase in operational and maintenance costs, a decrease of effluent quality and membrane lifetime.

As a solution to fouling challenges, numerous authors have investigated the impacts of different types of pretreatment processes such as advanced oxidation. Ozonation, as pretreatment to mitigate the fouling propensity in NF process is one of the most promising technology (Byun et al. 2015, Park et al. 2017, Mansas et al. 2020).

Those studies pointed out the increase in permeate flux but also the limited ability of ozone to mineralize all the dissolved and colloidal organic matter of the effluent (Vatankhah et al. 2018, Yu et al. 2018). Many of the authors see in this limited ability the main drawback of the pre-ozonation process (Byun et al. 2015), but very few studies have focused on the specific roles of inorganic salts and organic matter in the combined process ozonation/nanofiltration. The ozonation permits to change the chemical structure of the organic matter, without transform the organic carbon into CO₂. This chemical change could be beneficial to mitigate the fouling of the membrane.

The aim of this study was to analyze the NF process applied to a real MBR secondary effluent. Specifically, It consisted in identifying the role of organic and inorganic matters in fouling mechanisms, monitoring the degradation rate of organic matter by an ozonation process and investigating the impact of pre-ozonation on performances of subsequent NF process. In particular, the effect of mineralization rate of organic matter onto fouling mechanisms in NF was identified.

2 Materials and methods

2.1. Matrix selection for the study

Real secondary effluent matrix

An effluent taken from a full scale domestic WWTP equipped with MBR, located close to Montpellier, France was used as real matrix. The plant was designed to treat 13,000 m³/d of domestic wastewater. The MBR was equipped with KUBOTA Submerged Membrane Unit (SMU RW400) (KUBOTA, Japan) flat sheet microporous membranes made of chlorinated polyethylene (total surface of 16,240 m²), with an average pore size of 0.2 µm. The characteristics of the MBR permeate are presented in [table IV. 1](#). The MBR effluent was immediately stored at nearly 4°C after sampling to limit the variation of the composition and rewarm at room temperature (20°C ± 1°C) before conducting the experiments.

[Table IV. 1: Characteristics of real MBR effluent \(n=5\).](#)

Parameters	unit	Average	Minimum	Maximum
pH		7.40	7.10	7.80
Electric conductivity	µS/cm	3300	2460	3940
TOC	mgC /L	6.70	5.50	8.60
COD	mg O ₂ /L	19.10	13.60	23.00
Absorbance at 254 nm		0.14	0.13	0.16
SUVA ₂₅₄	L/mg/m	2.1	1.9	2.4
TSS	mg /L	2.50	2.30	2.70

Synthetic ionic solution matrix composition

In order to deeply investigate the impact of organic matter on fouling mechanisms, it was chosen to conduct experiments with matrix free of organic matter. So, a synthetic ionic solution was prepared in ultra-pure water imitating the ionic composition of the real MBR effluent ([table IV. 2](#)).

Table IV. 2: Ionic composition of real MBR effluent and synthetic ionic solution.

Parameters	unit	Real MBR effluent	Synthetic ionic solution	Diffusion coefficient k (m ² /s)
Ammonium NH ₄ ⁺	mg /L	1.80	2.00	0.51
Bromure Br ⁻	mg /L	1.20	0.00	1.46
Calcium Ca ²⁺	mg /L	134.70	130.70	0.58
Chloride Cl ⁻	mg /L	602.10	640.30	1.47
Hydrogen carbonate HCO ₃ ⁻	mg /L	254.00	290.50	1.00
Magnesium Mg ²⁺	mg /L	48.50	47.50	0.51
Nitrate NO ₃ ⁻	mg /L	9.00	7.30	1.38
Nitrite NO ₂ ⁻	mg /L	7.70	0.00	1.39
Orthophosphate PO ₄ ³⁻	mg /L	10.00	9.60	0.44
Potassium K ⁺	mg /L	34.10	30.40	1.42
Sodium Na ⁺	mg /L	321.90	324.10	0.96
Sulfate SO ₄ ²⁻	mg /L	153.70	101.40	0.78

To prepare the solution with sub-mentioned ions, different salts were used in the following concentrations (table IV. 3).

Table IV. 3: Salts used to prepare the synthetic ion solution.

Compounds	Concentration (mg/L)
NaCl	400
CaCl ₂ ·2H ₂ O	477
MgCl ₂ ·6H ₂ O	400
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	18
Na ₂ SO ₄	150
NaHCO ₃	400
KCl	60
NaNO ₃	10
NH ₄ Cl	2

2.2. Nanofiltration experiments

2.2.1. Membrane selection and characterization

The membrane used for this study is a NF-90 polyamide membrane from DOW Filmtec. It is considered as a “tight” NF membrane with an estimated MWCO around 150 Da. Before experimentation, each membrane has been firstly soaked in ultrapure water to remove preservative agent then compacted at 18 bars for one hour at least or until stability of the permeate flux was reached. Thereafter, the membranes were fully characterized in terms of pure water permeability and sodium chloride rejection which values corresponded to $8.4 \pm 1.0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ and $88 \pm 4 \%$ respectively.

2.2.2. Cross-flow nanofiltration unit and experimental protocol

The filtration experiments were carried out with 140 cm² flat sheet membrane coupons in an Osmonics Sepa CF II cell (Sterlitech Corp.). The Sepa cell was fed by a pump (Hydra-Cell, Wanner Engineering, Inc.) with the solution from a 16 L feed vessel. The feed water temperature was maintained constant (20 ± 1 °C) using a cryothermostat (F32, Julabo). The bench-scale NF experiments were performed at a crossflow velocity (v_T) of 0.5 m s⁻¹ with a medium foulant spacer, 47 Mil (1.194 mm). The transmembrane pressure (TMP) was set constant at 10 bars using a micrometric pressure control valve located on the retentate outlet. The experimental setup is presented in [figure IV. 1](#). The membrane performances were monitored all along the filtration experiment at ~ 0%, 15%, 40% and 60% until reaching 80% of water recovery (or the maximum water recovery rate reachable in case of earlier severe fouling). The flux was recorded all along the experiment by measuring the permeate weight every 60 seconds. Retentate and permeate samples were collected for physico-chemical analysis. The volume of the collected sample for different analysis was considered in the apparent rejection determination. Considering that the NF system is made of stainless steel and all the tubing is in Teflon, it was assumed that compounds (organic and inorganic matter) adsorption was exclusively occurring on membrane material.

To evaluate the impact of organic and inorganic matters on membrane fouling mechanisms, three types of NF experiments were run: (1) non ozonated real MBR effluent, (2) synthetic ionic solution and (3) ozonated real MBR effluent.

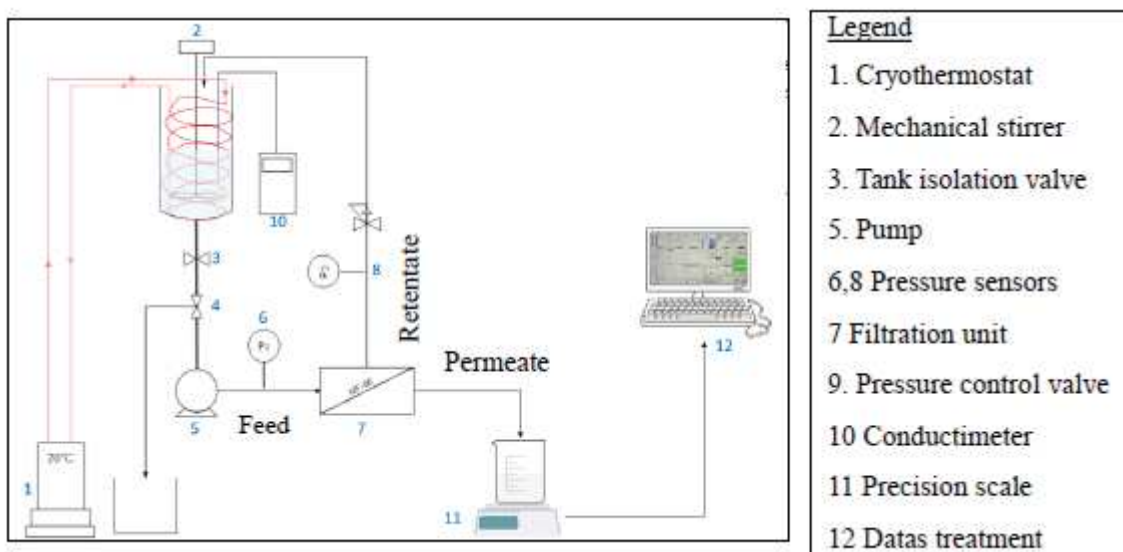


Figure IV. 1: Experimental setup of nanofiltration bench scale pilot.

2.2.3. Membrane fouling propensity test

After each filtration experiment, the NF unit was cleaned by first ultrapure water cleaning, then recirculating caustic soda (NaOH, 2%) during 6h and finally recirculating acid solution (HNO₃, 2 %) during 6h. After each base and acid cleaning, the system was fully rinsed with deionized water until a conductivity of 50 μS cm⁻¹ and a neutral pH were reached in the NF permeate. Membrane fouling was characterized according to the flux recovery after effluent filtration and after different cleaning steps. Reversible fouling was estimated immediately after ultrapure water cleaning. Then, the irreversible fouling was determined using chemical cleaning. Two types of irreversible fouling were distinguished: organic irreversible fouling evaluated by the determination of flux recovery after NaOH cleaning and the inorganic irreversible fouling (scaling) determined after acid cleaning.

Membrane surface morphology, for virgin, fouled and after each cleaning step, were characterized with a Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi Table top Microscope S-4800) interfaced with an Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy system (Thermo-Fisher). Membrane samples were coated with a thin layer of gold before SEM analysis. EDX measurements were performed at different locations of the membrane surface, to obtain a comprehensive elemental composition. SEM micrographs were obtained at an accelerating voltage of 2 kV and magnification of 25,000×.

2.2.4. Osmotic pressure

The difference of osmotic pressure ($\Delta\pi$) between feed and permeate sides of the membrane was calculated using equation 1:

$$\Delta\pi = \pi_{feed} - \pi_{perm} \quad \text{Equation IV. 3}$$

With

π feed osmotic pressure in the feed side and π perm osmotic pressure in permeate side.

The NF removal was high, the ions concentrations (and consequently the induced osmotic pressure) at permeate side are negligible compared to that of feed side.

For each ion, the osmotic pressure is given by equation 2:

$$\pi = C . R . T \quad \text{Equation IV. 4}$$

For all the identified ions equation 3 enable estimation of π :

$$\pi = R \cdot T \sum_{i=1}^n C_i \quad \text{Equation IV. 5}$$

with: R : gases constant (= 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)
 T : temperature of solution (°K)
 C : concentration of ion (mol/m³)
 n : number of ions in the solution

2.2.5. Concentration polarization

Due to concentration polarization, the osmotic pressure is not homogeneous in feed solution. In fact, the ions concentration and the induced osmotic pressure (π) are more important at membrane surface (π_{memb}) than in the bulk solution (π_{bulk}) as illustrated in figure IV. 2. These values are linked by the relation given in equation 4:

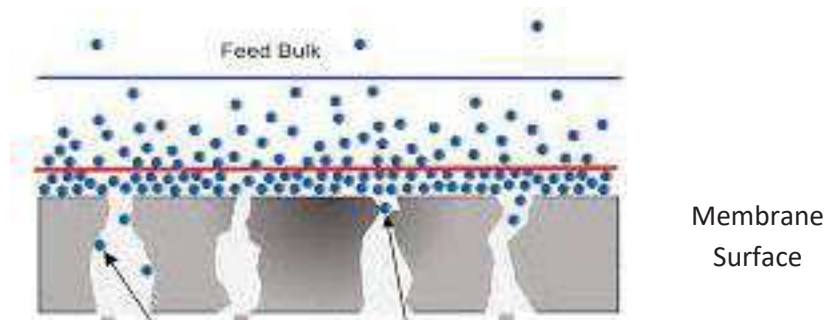


Figure IV. 2: Schematic illustration of concentration polarization phenomenon.

$$\pi_{\text{memb}} = \pi_{\text{bulk}} \cdot e^{\frac{J_p}{k}} \quad \text{Equation IV. 6}$$

With : k : diffusion coefficient (m²/s)
 J_p : flux (m³/s/m²)

2.3. Bench-scale ozonation system setup

Experiments were performed in a glass stirred batch reactor ($V_{\text{reactor}} = 3$ L) where the liquid solution is maintained at room temperature (20°C) using a cryothermostat. The ozone was continuously produced from a lab-grade pure oxygen tank by an ozone generator (BMT 803 N). Before diffusion in the reactor, the ozone was diluted with oxygen at a gas flow of 60 L h⁻¹ and introduced through a porous diffuser at the bottom of the reactor. The gas ozone concentration ($[O_3]_{\text{gas,in}}$) was monitored after dehumidification by an ozone gas analyzer (BMT 964). The impact of pre-ozonation on NF process was investigated for 30 minutes reaction

contact time and the dissolved ozone doze (TOD) was determined using indigo method (Bader and Hoigné 1981).

The desired oxygen/ozone ratio was determined using two electro valves connected to the monitoring software. During the reaction, the solution was homogenized in the reactor and the ozone dissolution rate increased in the solution by an agitator (400 rpm). The experiment consisted in applying an ozone gas concentration of 5 gO₃/Nm³ and to determine the transferred ozone doze through equation 5. The experimental setup is presented in [figure IV.3](#).

$$TOD = \frac{(C_{ge} - C_{gs}) * Q_g * t}{V_{reactor}} \quad \text{Equation IV. 7}$$

With:

TOD: Transferred Ozone Doze (gO₃/m³)

C_{ge} : Gaz phase ozone inlet concentration(g/Nm³)

C_{gs} : Gaz phase ozone outlet concentration(g/Nm³)

Q_g : Gaz flow (m³/h)

t: Reaction time (h)

V_{reactor}: Reactor volume (m³)

Finally the specific ozone doze ([O₃]_{specific}) was calculated with equation 6.

$$[O_3]_{specific} = \frac{TOD}{TOC} \quad \text{Equation IV. 8}$$

With :

TOC : Total Organic Carbon (gC/m³)

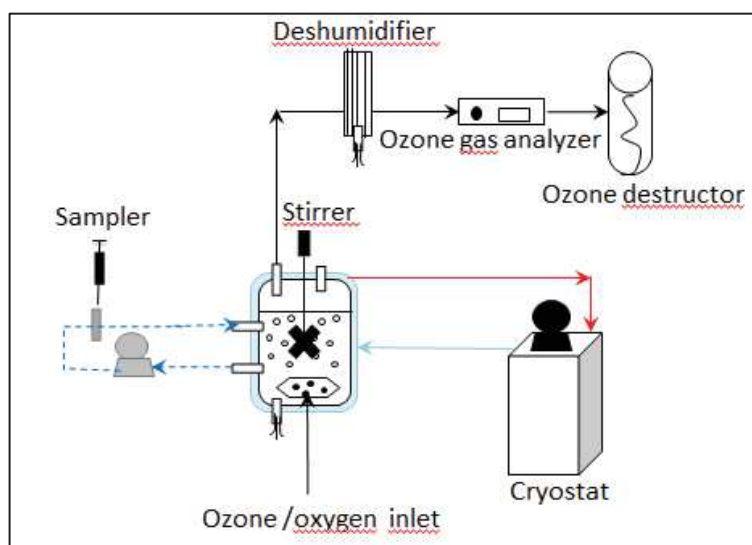


Figure IV. 3: Experimental setup of ozonation bench-scale pilot.

2.4. Chemical analysis

2.4.1. Ionic chromatography

The concentrations of ionic compounds were determined in all samples by ionic chromatography:

- Anionic compounds concentrations were determined with an ICS 1000 system (ThermoFisher Dionex, France) equipped with a Dionex AS19 column fed by an eluent flow rate of $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A KOH eluent was used as mobile phase through the following gradient: 10 mM for 10 min, then 45 mM for 20 min and 10 mM for 10 min.
- Cationic compounds concentrations were determined with an ICS 900 system (ThermoFisher Dionex, France) equipped with a Dionex CS12A column fed by 20 mM methan sulfonic acid at a flow rate of $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.4.2. Global indicators for pollution monitoring: TOC, UV₂₅₄ and SUVA analysis

The specific UV absorbance (SUVA_{254}) corresponds to the ratio of UV absorbance at wavelength of 254 nm, measured in a 1 cm quartz cuvette using a UV-vis spectrophotometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan) and TOC value (Weishaar et al. 2003). TOC analysis was performed using a TOC-VCSN Shimadzu analyzer (Shimadzu Japan).

3 Results and discussions

3.1. Flux evolution and fouling mechanisms during nanofiltration

One of the criteria to evaluate the NF efficiency is the evolution of the permeate flux with the time of filtration. The recovery rate (Y) was calculated corresponding to the ratio between the extracted permeate volume and initial feed volume. In order to compare the flux evolution for different experiments, the relative flux corresponding to the ratio between the flux at any time (J) and the initial flux (J_0), was considered. The [figure IV. 4](#) presents the normalized flux (J/J_0) during nanofiltration of real MBR effluent under a TMP of 10 bars.

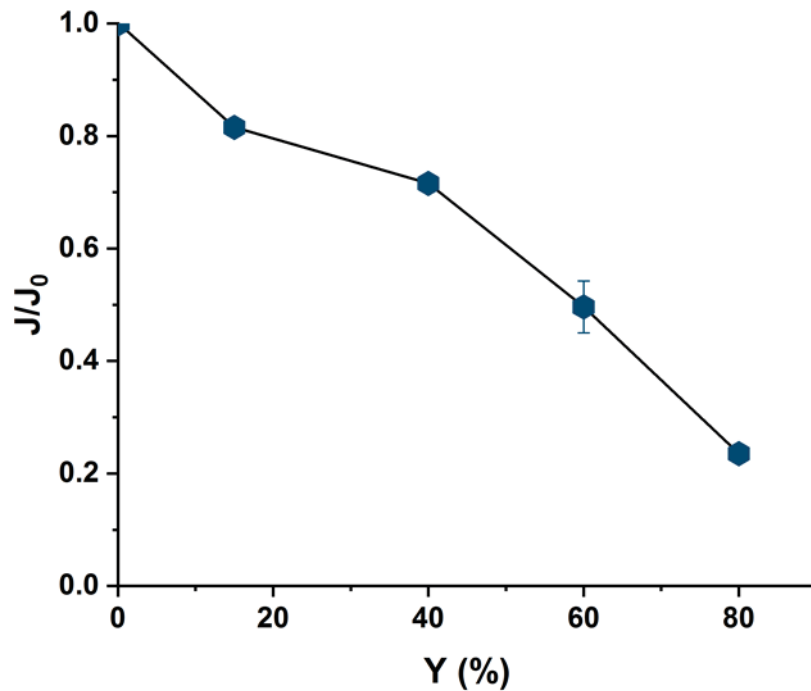


Figure IV. 4: Flux evolution in NF experiment applied to MBR real effluent matrix: TMP = 10 bars, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $J_0 = 53 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

The figure IV. 4 revealed a drop of almost 70% of the initial flux value when reaching the maximum conversion rate of 80%. As established in previous studies, the main fouling mechanism during MBR effluent filtration by NF is organic fouling (Vatankhah et al. 2018). According to some authors, the reason that could explain the flux drop is that the organic matters, particularly that with higher MW and hydrophobicity, corresponding to humic-like substances, deposited into the pores and onto the membrane (Mänttari et al. 2000, Li et al. 2016, Lan et al. 2018). The deposited organics enhance gel layer formation which was related to the rapid flux decline at the first stage. Then, the slower flux decrease could come from gel layer compaction (Fersi et al. 2009) and interactions between inorganic salts and organic matter deposited on membrane surface. For instance, Lin et al. have studied the roles of organic, inorganic, and biological fouling along NF applied to raw effluent. The authors noticed that organic-inorganic binary fouling became dominant contributing up to 39.7% of flux decline due to metal-organic complexation (Lin et al. 2020). The third stage corresponding to a more pronounced flux drop could come from concentration polarization (Azaïs et al. 2016, Li et al. 2016). Nonetheless, to establish a clear distinction between the impacts of organic and inorganic contributions to flux decline it is required to run NF experiments with OM-free matrix.

3.2. Nanofiltration of synthetic ionic solution

To evaluate the impact of organic matter on fouling, experiments were run with synthetic ionic solution (SIS) mimicking the ionic composition of the real MBR effluent. The flux was monitored along with permeate recovery rate and is presented in figure IV. 5 with that of real MBR effluent matrix.

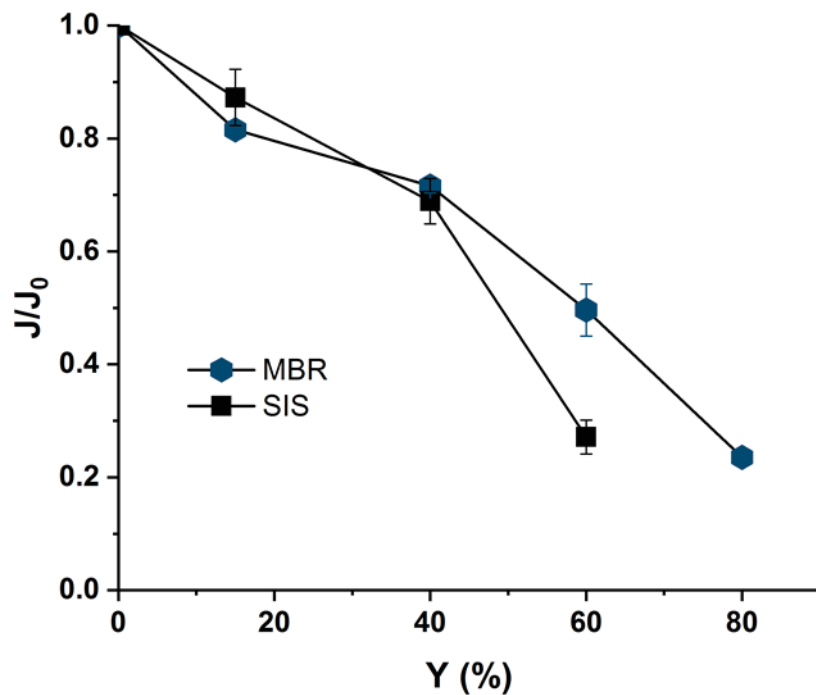


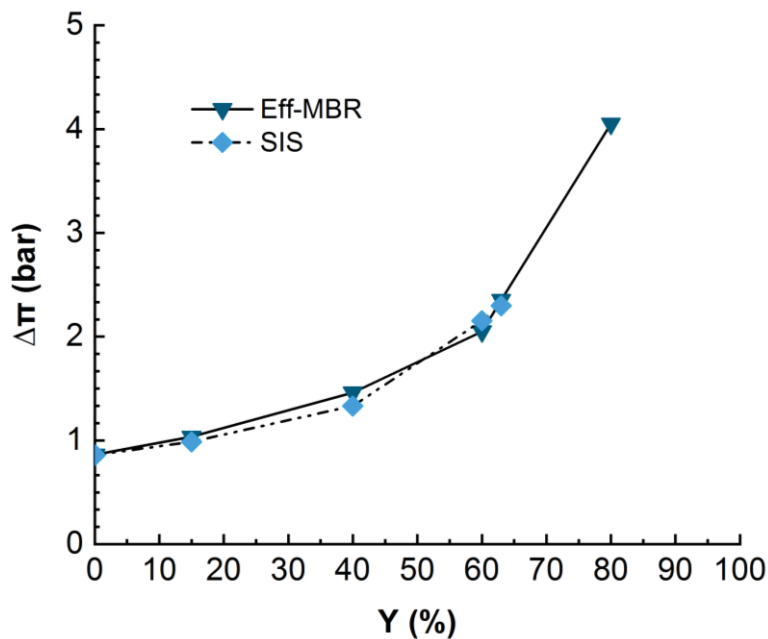
Figure IV. 5: Flux evolution in NF experiment applied to MBR real effluent and synthetic ionic solution matrixes, TMP = 10 bars, T° = 20°C, J_{0-SIS} = 64 L.m⁻².h⁻¹, J_{0-MBR} = 53 L.m⁻².h⁻¹.

The figure IV. 5 revealed a drop of 75% in permeate flux at 60% of recovery. The occurrence of the severe fouling may be linked to an inner fouling caused by ionic compounds. In fact, as the organic matter playing the role of competitor in ions adsorption is no longer present in solution the ions are free to adsorb onto membrane surface and enhance membrane fouling while diffusing through membrane pores. Thus, it was not possible to reach such high conversion rates as with real effluent (Y=60 % instead of 80%). For instance, Teixeira and Rosa have studied the impact of the water background inorganic matrix on the permeate flux and the natural organic matter (NOM) removal by nanofiltration. They noticed a decrease in flux in the presence of calcium. According to the authors, the flux and rejections decreased further in the presence of 1 mM Ca²⁺ which reduced the membrane negative charge, and decreased the sieving effects and increased the chemical interactions (Teixeira and Rosa 2006). In fact, in the present study, all the detected ionic composition was mimicked by a synthetic ionic solution free of

OM that could compete with the membrane in adsorbing the inorganic and mitigate the inorganic fouling.

3.2.1. Impact of osmotic pressure

During the nanofiltration experiments, the ionic compounds become more and more concentrated and induce an osmotic pressure which is supposed to increase with permeate recovery. The osmotic pressure constitutes a resistance to physical pressure and should be overcome to have any permeate flux through the membrane. The differential osmotic pressure between retentate and permeate streams was calculated for real MBR effluent and synthetic ionic solution (SIS) and compared in [figure IV. 6](#).



[Figure IV. 6](#): Evolution of differential osmotic pressure in NF for real MBR effluent and SIS: TMP = 10 bars, T° = 20°C.

The monitoring of the osmotic pressure revealed that it increases with permeate recovery rate from around 1 bar at the beginning to 2.2 bars at 60% of recovery rate and till 4 bars for the MBR effluent matrix. The [figure IV. 6](#) clearly displays a similarity in the evolution of osmotic pressure for both real MBR effluent and the synthetic ionic solution mimicking the MBR ionic composition. Nonetheless, the permeate flux drastically dropped in case of SIS much earlier than the MBR effluent case ([figure IV. 5](#)). This result confirms the suspected inner fouling due to inorganic scaling. As the solution is free of OM which would adsorb the ions, they are free to interact with each other and with the membrane enhancing the scaling (Anwar and Rahaman 2020, Song et al. 2020).

3.2.2. Visual appreciation of membrane surface

At the end of each experiment, the membrane goes through different cleaning steps beginning by ultrapure water, followed by basic and acid-based cleanings respectively. Scanning electron microscopy (SEM) analysis was applied to coupons from membrane used for both real MBR effluent and SIS. Coupons of virgin fouled and after the different cleaning steps and the results are recapitulated in [figure IV. 7](#).

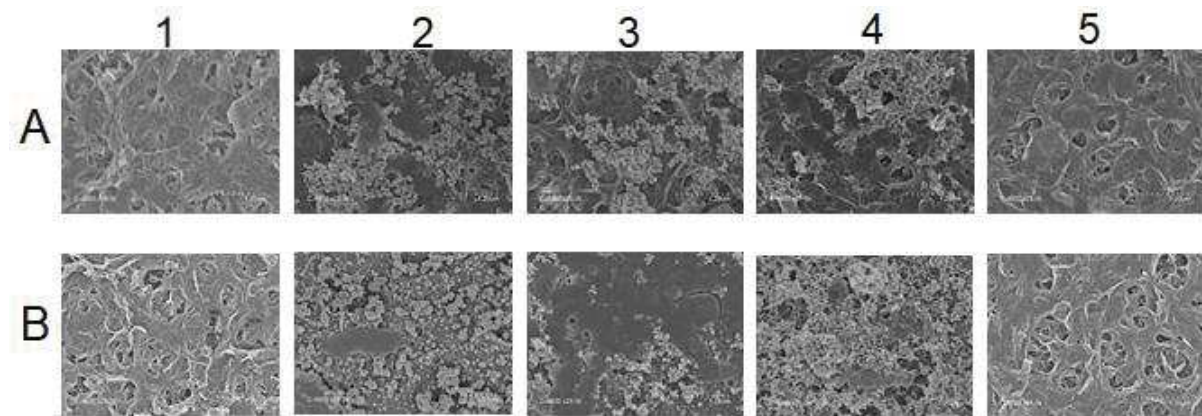


Figure IV. 7: SEM of membrane surfaces at different states: A. For membrane used in MBR effluent experiment, B. Membrane used in SIS experiment 1. Virgin membrane, 2 Fouled after experiment, 3. UPW cleaned membrane, 4. Base cleaned and 5. Acid cleaned.

The [figure IV. 7](#) visually illustrates the membrane surface state all along the different steps. It can be noticed on the fouled membrane used with the real MBR effluent (2.A), more aggregated compounds (probably a mixture of inorganic and dissolved organic matter) while the membrane fouled with SIS (2.B) displays disaggregated (probably inorganic) compounds. The subsequent cleaning methods helped to identify the type of fouling that occurred during these experiments through foulants characterization (Chon et al. 2011, Li et al. 2016). Indeed, for the membrane fouled by real MBR effluent, while the ultrapure water-based cleaning likely removed part of the fouling stuff (3.A), the sodium hydroxide cleaning significantly remove it except some inorganics (4.A) that are totally removed by hydrogen chloride acid washing (5.A). For the SIS fouled membrane on the other hand, neither the ultrapure water-based cleaning nor the sodium hydroxide cleaning were able to remove the inorganics on the membrane surface. Only the hydrogen chloride cleaning totally recovered the fouled membrane surface to almost virgin state.

3.3. Performances of ozonation process on real MBR effluent

3.3.1. Ozonation of dissolved organic matter

To evaluate the impact of organic matter and its degradation by ozone on the performances of nanofiltration process, the mineralization rate of organic matter was monitored during ozonation process and the results are consigned in [figure IV. 8](#).

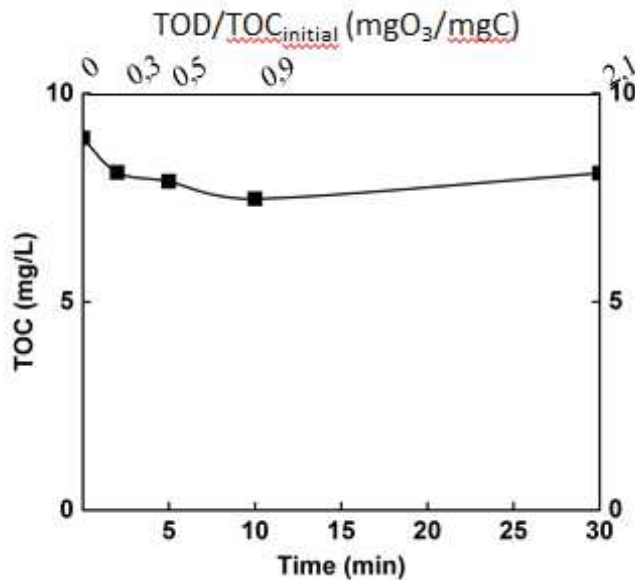


Figure IV. 8: Monitoring of the mineralization rate of the real matrix during ozonation: $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{reactor}} = 3\text{ L}$, $V_{\text{stir}} = 400\text{ rpm}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 5\text{ gO}_3/\text{Nm}^3$.

Ozonation, as revealed by some previous studies, is not efficient to completely degrade organic matter (Byun et al. 2015). This is confirmed by the current study ([figure IV. 8](#)) in which only a mineralization of 15% was achieved after 30 min (2.1 mg O₃/mgC). Even though the mineralization rate was relatively low, the ozonation engendered an important change in the organic matter. Indeed, even if the mineralization of the organic matter was moderate, chemical changes occur and the efficiency of ozonation in terms of change in organic matter was monitored throughout some common parameters. The chemical oxygen demand and the specific UV absorbance (SUVA₂₅₄) are some of these indicators ([figure IV. 9](#)).

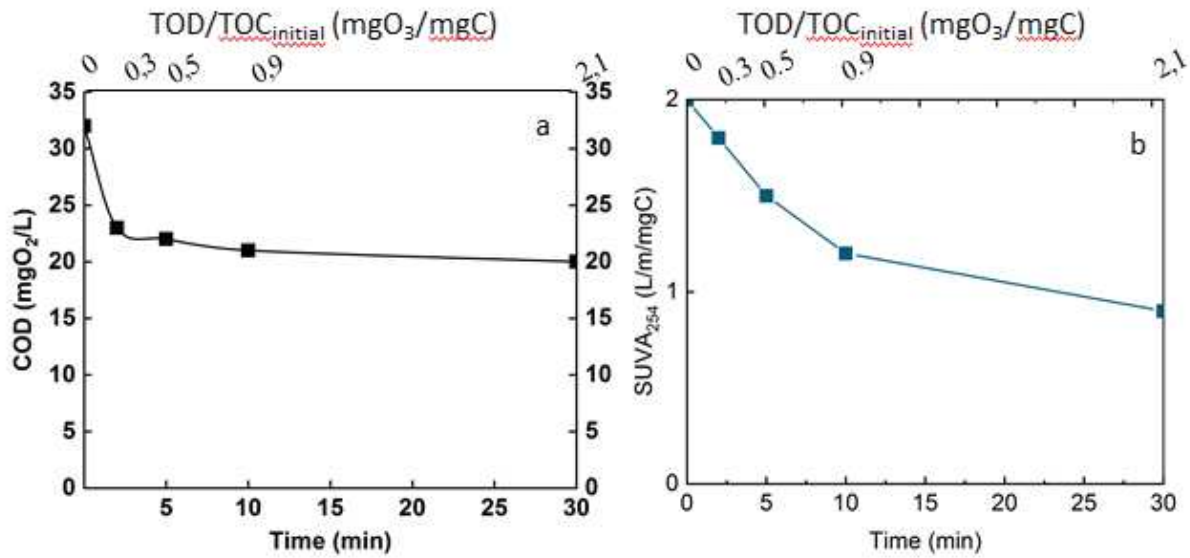


Figure IV. 9: Evolution of global parameters of the real matrix during ozonation. left: SUVA₂₅₄, right: COD, T° = 20 °C, V_{reactor} = 3 L, V_{stir} = 400 rpm, [O₃]_{gas} = 5 gO₃/Nm³.

Both of the two parameters indicate the efficiency of ozonation process in oxidizing organic matter. The COD decreased from 33 mgO₂/L to 23 mgO₂/L after 3 min reaction time and to less than 20 mgO₂/L at 30 min of reaction time (figure IV. 9.a) and correspond to introduction of oxygen in the chemical structure of the organic matter. This level of mineralization was already observed by Gong et al. and Justo et al. (Gong et al. 2008, Justo et al. 2013). In addition, the ozonation decreased the SUVA by half after 30 min reaction time (2.1 mg O₃/mgC) (figure IV. 9.b), this indicates the opening of the double bond mainly in the aromatic group. This parameter is a good indicator of the change in the chemical structure of the organic matter (Weishaar et al. 2003, Bahr et al. 2007).

3.4. Nanofiltration of ozonated real MBR effluent

3.4.1. Flux evolution and fouling mechanisms

During the NF experiment applied to the ozonated real MBR effluent, the flux evolution was monitored, and the relative flux is compared to that of non-ozonated real MBR effluent and displayed in figure IV. 10,.

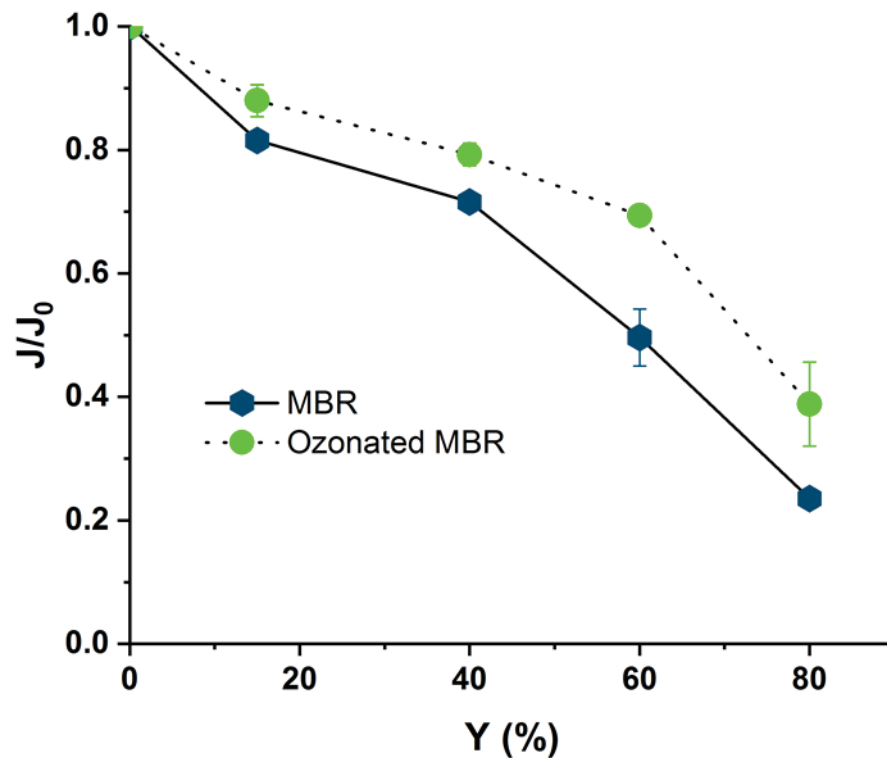


Figure IV. 10: Flux evolution in NF experiment applied to ozonated and non-ozonated MBR real effluent: ozonation reaction time = 30 min (2.1 mg O₃/mgC), T° = 20 °C, V_{reactor} = 3 L, V_{stir} = 400 rpm, [O₃]_{gas} = 5 gO₃/Nm³, TMP = 10 bars, J₀ = 54 L.m⁻².h⁻¹.

The figure IV. 10 revealed that when the nanofiltration experiment is run with ozonated real MBR effluent, the drop in flux trends is slightly slower around 10% of flux was recovered by pre-ozonation. Even though the ozonation is not efficient in terms of mineralization, it changes the structure of the organic matter (Yu et al. 2018). According to these authors, the pre-ozonation increases the hydrophilic fraction and anionic charge of organics and alters their size distribution (Alturki et al. 2010, Yu et al. 2018). In fact, the gel layer (coming from organic and inorganic complexation) was demonstrated to be responsible for membrane fouling. So the ozonation, in degrading part of this lead to improve nanofiltration conditions in reducing the fouling celerity (Vatankhah et al. 2018).

3.5.NF performance comparison for different matrixes (non-ozonated real MBR, Synthetic ionic solution and ozonated real MBR effluent)

The normalized flux for all matrixes (non-ozonated MBR effluent, synthetic ionic solution and ozonated MBR effluent) are recapitulated in figure IV. 11.

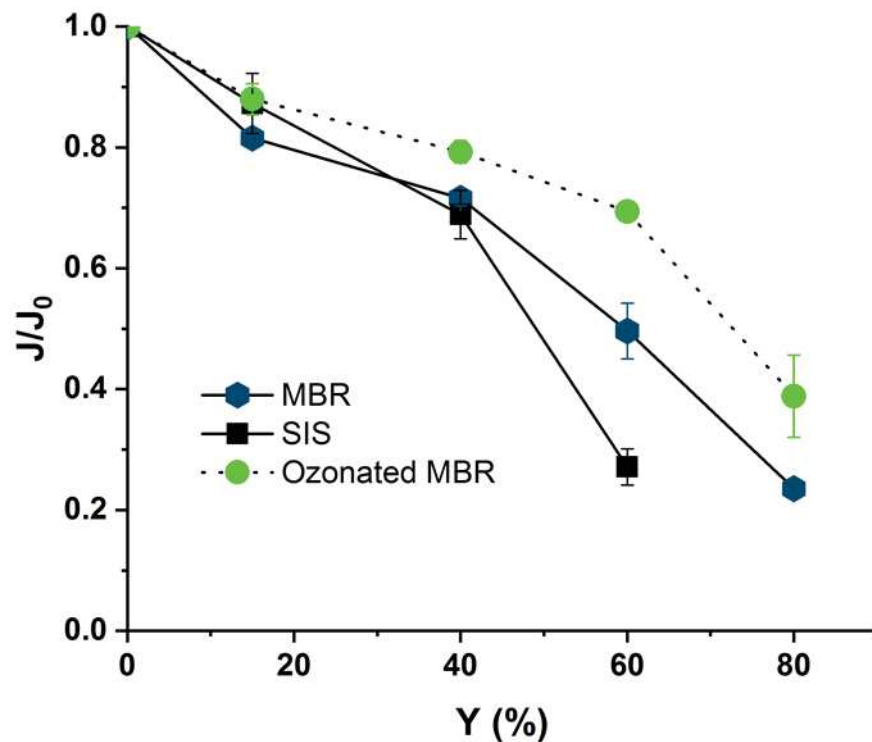


Figure IV. 11: Flux evolution in NF experiment applied to synthetic ionic solution and non ozonated and ozonated MBR real effluent matrixes: ozonation reaction time = 30 min, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{reactor}} = 3\text{ L}$, $V_{\text{stir}} = 400\text{ rpm}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 5\text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, $\text{TMP} = 10\text{ bars}$, $J_{0\text{-MBR}} = 53\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, $J_{0\text{-MBR}+\text{O}_3} = 54\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, $J_{0\text{-SIS}} = 64\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

When the NF experiment was applied to non ozonated real MBR effluent, the fouling essentially comes from complexation of organic and inorganic matter (Vatankhah et al. 2018). When the nanofiltration experiment was run with SIS free of organic matter, the drop in flux trends is much more severe and occurred earlier (figure IV. 11). This demonstrated that in NF experiment the propensity to inorganic fouling is much higher than that of organic fouling. So, if the ozonation could lead to a total mineralization of all dissolved organic matter, the inorganic fouling which is more severe would occur. After ozonating the real MBR, the trend of permeate flux in NF is improved (figure IV. 11) due to delayed fouling as the ozonation was inefficient to totally mineralize the effluent organic matter. These results demonstrated that the main drawbacks of the ozonation process which is its limited mineralization rate, rather constitutes an advantage for a subsequent NF process: the residual organic matter prevent from a severe inorganic fouling by competing with the membrane for adsorption of inorganics. For instance, Li et al. have studied the operational optimization and membrane fouling analysis of nanofiltration in municipal wastewater advanced treatment (Li et al. 2016). One of the main conclusions they came to is that the inorganic fouling mitigated because the inorganics were assumed to adsorb on the effluent organic matter (Li et al. 2016).

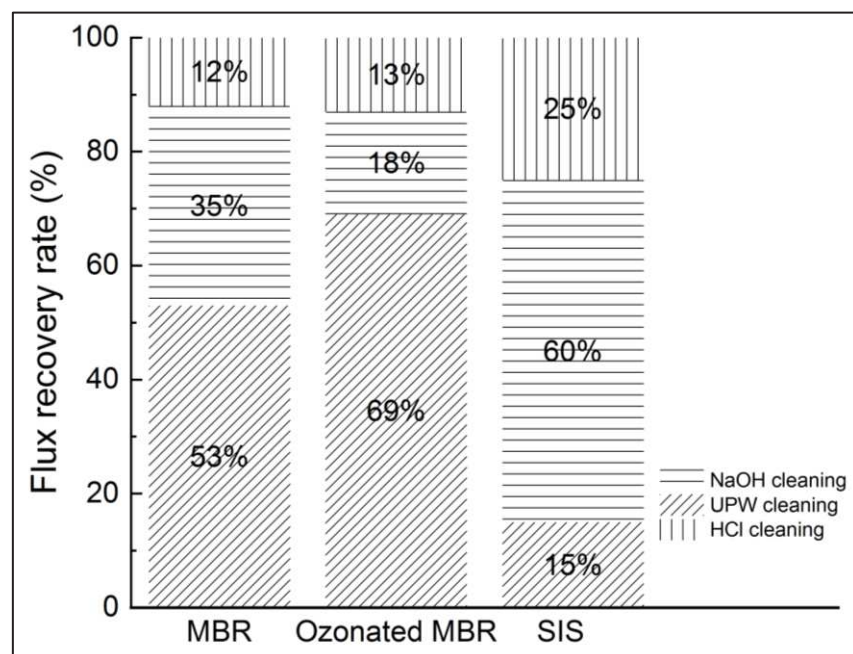
3.6. Cleaning and NF performances recovery

Another parameter used to characterize the fouling that occurred during NF experiments is the type of cleaning and the rate of flux that it allowed to recover. The values of flux at the beginning and the end of the experiments are recapitulated for all matrixes in [table IV. 4](#).

[Table IV. 4: Values of permeate flux at the beginning and end of studied NF experiments.](#)

Matrixes used for NF experiments	Unit	Flux at the beginning of the filtration experiment	Flux at the end of the filtration experiment
Non ozonated MBR effluent	L.m ⁻² .h ⁻¹	53	17
SIS	L.m ⁻² .h ⁻¹	64	17
Ozonated MBR effluent	L.m ⁻² .h ⁻¹	54	21

Hence, after each nanofiltration experiment, ultrapure water was used to clean the membrane and the permeability measured. A basic cleaning using NaOH (0.1N) and acid cleaning using HCl (0.1N) were successively performed as well. It consisted in imbibing the membrane in the cleaning solution 6h for both chemical solutions. The membrane permeability recovery rate was determined for the 3 studied matrixes and presented in [figure IV. 12](#).



[Figure IV. 12: Flux recovery after pure water, NaOH and HCl cleanings in NF experiments applied to non-ozonated and ozonated real MBR effluent and synthetic ionic solution.](#)

According to the [figure IV. 12](#), the SIS induced more severe fouling than the real MBR effluent. In fact, while ultrapure water and more importantly sodium hydroxide-based cleanings allowed non negligible permeate flux recovery in case of real MBR effluent (53% to 69%), only the chemical based cleaning allowed a significant flux recovery of SIS fouled membrane (85%). In

fact, according to Li et al., the water flushing samples were essentially composed of low MW with high intensity which is typically related to humic substances indicating that the humic substances could be removed easily by physical cleaning (Li et al. 2016). As in the case of severe inorganic fouling, the high MW foulants essentially composed of protein-like substances responsible of irreversible fouling in real MBR effluent case required the acid based cleaning to a flux recovery (Chon et al. 2011, Li et al. 2016, Kim et al. 2020).

4 Conclusion

This research aimed to investigate the fouling mechanisms in nanofiltration process applied to MBR real effluent and synthetic ionic solution, to study the ozonation of real MBR effluent and to evaluate the impact of pre-ozonation on fouling propensity in nanofiltration. A focus was made on the impact of the partial mineralization on fouling propensity in NF.

The SEM analysis confirmed that the acid cleaning was the most efficient to recover membrane virgin state; even though the ultrapure water and basic cleanings can allow recovering an important part of flux depending on the type of fouling linked to the nature of matrix used for the experiment.

The fouling was mainly due to organics and inorganics complexation forming gel layer (70% drop in flux at 80% of permeate recovery). When the NF experiment was run with organics free synthetic ionic solution, the fouling was more severe because of the high propensity of NF to inorganic fouling (75% drop in flux at 60% of permeate recovery). When the ozonated real MBR effluent was used for NF experiment, not only the fouling was delayed (62% drop in flux at 80% of permeate recovery) but the flux recovery by a mere water cleaning was improved as well. So, pre-ozonating the effluent presents two advantages: it allows making economy on chemicals need for chemical cleaning and it contributes to improve the membrane lifetime in distancing the chemical cleaning.

The results demonstrated that the low mineralization rate of ozonation process is of high value to prevent a severe inorganic fouling. On one hand, it mitigates the organic fouling by degrading partially and modifying the molecules structures of organic matter which improves its hydrophilicity. On the other hand, the remaining organic matter which resulted from the partial mineralization prevented the membrane from a severe fouling as a total mineralization would lead to occurrence of inorganic scaling.

Chapitre IV: Interest of ozone-based partial degradation of organic matter to prevent severe inorganic fouling of nanofiltration membrane

To sum up, ozonation might be the best AOP to couple with NF process for better organic and inorganic fouling mitigation for wastewater reuse.

Acknowledgements

This study was supported by French National Agency for Research through the convention ANR JCJC 2016 project SAWARE (ANR-16-CE04-0002-01).

5 Synthèse et perspectives

Cette étude a permis de mettre en évidence l'intérêt de la minéralisation partielle de la matière organique par l'ozone pour améliorer l'efficacité d'un couplage de procédés ozonation/nanofiltration.

Une expérience de NF a été conduite avec l'effluent Bàm non ozoné. Les résultats suggèrent un colmatage membranaire important par la matière organique colloïdale et dissoute. En effet, la complexation entre matières organiques et inorganiques est très souvent désignée comme cause de colmatage en procédé de séparation membranaire appliqué aux effluents secondaires des eaux usées. Pour mieux apprécier l'impact des deux composantes dans le phénomène de colmatage, une expérience de NF a été conduite avec une solution ionique synthétique imitant la composition ionique de l'effluent réel. Une chute de flux encore plus drastique a été observée. Cela suggère l'occurrence d'un colmatage inorganique sévère engendré par la précipitation des sels qui a provoqué une augmentation de la résistance membranaire.

L'effluent Bàm a ensuite été ozoné et l'évolution de la MO a été suivie. Si la dose d'ozone de 2.1 mgO₃/mgC (appliqué durant les 30 min de réaction) a permis de réduire de moitié la DCO ainsi que le SUVA, le COT, lui, n'a été réduit que de 15%, indiquant un faible taux de minéralisation de la matière organique colloïdale et dissoute par le procédé d'ozonation.

Lorsque l'expérience de NF a été appliquée à la matrice réelle ozonée, la chute du flux de perméat a été atténuée. Le procédé d'ozonation aura donc amélioré l'hydrophilicité de la matière organique hydrophobe et colmatante de l'effluent.

Par ailleurs, l'effluent réel contenant du bromure en quantité relativement faible (environ 1,2 mg.L⁻¹ révélé par l'analyse de la chromatographie ionique), il est susceptible de réagir avec les molécules d'ozone pour aboutir à la formation de bromate dont la toxicité a été mise en évidence par certaines recherches (Soltermann et al. 2017, Wu et al. 2019). Ainsi donc pendant l'ozonation de l'effluent Bàm de la STEP de La Grande-Motte, l'évolution des bromures et des bromates a été suivie et présentée en annexe D. Les résultats montrent que dans les conditions de l'expérience, les ions bromates sont formés seulement après que la DIO a été satisfaite. En effet, la formation de bromate ne peut avoir lieu seulement si de l'ozone dissous est disponible dans la phase aqueuse. Après 15 min de réaction les bromures commencent à s'oxyder pour se transformer en bromates dont la concentration atteint un peu moins de 0,4 mg.L⁻¹ après 30 min d'ozonation. La concentration des bromates continue d'augmenter avec le temps de

réaction jusqu'à une oxydation presque totale des bromures à 120 min d'ozonation. Ces résultats justifient donc une fois de plus, l'intérêt de bien définir les conditions opératoires.

En effet, dans les conditions de pH autour de 7 et d'ozone gaz appliqué d'environ $5 \text{ gO}_3 \cdot \text{Nm}^3$, les expériences d'ozonation ne doivent pas excéder les 10 min afin de prévenir la formation des bromates. Ce qui permettrait en même temps d'appliquer à la solution une dose d'ozone spécifique suffisante aussi bien pour la dégradation des micropolluants que pour agir sur la matière organique colmatante et atténuer le colmatage en NF couplé et améliorer le flux de perméat.

Comme évoqué dans le chapitre III, le procédé d'ozonation offrant un taux de minéralisation assez limité, les molécules organiques sont donc transformées en d'autres molécules organiques souvent de plus petites tailles. Il serait donc intéressant d'identifier les sous-produits de dégradation et d'établir les chemins réactionnels notamment pour les micropolluants lors du procédé d'ozonation. L'étude de la toxicité et de la rétention de ces sous-produits en NF serait également d'une importance capitale pour la généralisation des couplages de procédés oxydatifs et de séparation membranaire notamment pour le couplage ozonation/nanofiltration.

6 References

- Al-Amoudi, A.S. 2010. Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review. *Desalination* 259: 1–10.
- Al-Jlil, S. 2017. Performance of nano-filtration and reverse osmosis processes for wastewater treatment. *Materiali in tehnologije* 51: 541–548.
- Alturki, A.A.; Tadkaew, N.; McDonald, J.A.; Khan, S.J.; Price, W.E.; Nghiem, L.D. 2010. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *Journal of Membrane Science* 365: 206–215.
- Anwar, N.; Rahaman, Md.S. 2020. Membrane desalination processes for water recovery from pre-treated brewery wastewater: Performance and fouling. *Separation and Purification Technology* 252: 117420.
- Azaïs, A.; Mendret, J.; Petit, E.; Brosillon, S. 2016. Evidence of solute-solute interactions and cake enhanced concentration polarization during removal of pharmaceuticals from urban wastewater by nanofiltration. *Water Research* 104: 156–167.
- Bader, H.; Hoigné, J. 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water research* 15: 449–456.
- Bahr, C.; Schumacher, J.; Ernst, M.; Luck, F.; Heinzmann, B.; Jekel, M. 2007. SUVA as control parameter for the effective ozonation of organic pollutants in secondary effluent. *Water Science and Technology* 55: 267–274.
- Bellona, C.; Heil, D.; Yu, C.; Fu, P.; Drewes, J.E. 2012. The pros and cons of using nanofiltration in lieu of reverse osmosis for indirect potable reuse applications. *Separation and Purification Technology* 85: 69–76.
- Byun, S.; Taurozzi, J.S.; Tarabara, V.V. 2015. Ozonation as a pretreatment for nanofiltration: Effect of oxidation pathway on the permeate flux. *Separation and Purification Technology* 149: 174–182.
- Chon, K.; Sarp, S.; Lee, S.; Lee, J.-H.; Lopez-Ramirez, J.A.; Cho, J. 2011. Evaluation of a membrane bioreactor and nanofiltration for municipal wastewater reclamation: Trace contaminant control and fouling mitigation. *Desalination* 272: 128–134.
- Fersi, C.; Gzara, L.; Dhahbi, M. 2009. Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes. *Desalination* 244: 321–332.
- Gong, J.; Liu, Y.; Sun, X. 2008. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Research* 42: 1238–1244.

Chapitre IV: Interest of ozone-based partial degradation of organic matter to prevent severe inorganic fouling in nanofiltration process

- Jarusutthirak, C.; Amy, G. 2006. Role of Soluble Microbial Products (SMP) in Membrane Fouling and Flux Decline. *Environmental Science & Technology* 40: 969–974.
- Justo, A.; González, O.; Aceña, J.; Pérez, S.; Barceló, D.; Sans, C.; et al. 2013. Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. *Journal of Hazardous Materials* 263: 268–274.
- Khanzada, N.K.; Farid, M.U.; Kharraz, J.A.; Choi, J.; Tang, C.Y.; Nghiem, L.D.; et al. 2020. Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review. *Journal of Membrane Science* 598: 117672.
- Kim, Y.; Li, S.; Ghaffour, N. 2020. Evaluation of different cleaning strategies for different types of forward osmosis membrane fouling and scaling. *Journal of Membrane Science* 596: 117731.
- Lan, Y.; Groenen-Serrano, K.; Coetsier, C.; Causserand, C. 2018. Nanofiltration performances after membrane bioreactor for hospital wastewater treatment: Fouling mechanisms and the quantitative link between stable fluxes and the water matrix. *Water Research* 146: 77–87.
- Li, K.; Wang, J.; Liu, J.; Wei, Y.; Chen, M. 2016. Advanced treatment of municipal wastewater by nanofiltration: Operational optimization and membrane fouling analysis. *Journal of Environmental Sciences* 43: 106–117.
- Lin, W.; Li, M.; Xiao, K.; Huang, X. 2020. The role shifting of organic, inorganic and biological foulants along different positions of a two-stage nanofiltration process. *Journal of Membrane Science* 602: 117979.
- Mansas, C.; Atfane-Karfane, L.; Petit, E.; Mendret, J.; Brosillon, S.; Ayral, A. 2020. Functionalized ceramic nanofilter for wastewater treatment by coupling membrane separation and catalytic ozonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8: 104043.
- Mänttari, M.; Puro, L.; Nuortila-Jokinen, J.; Nyström, M. 2000. Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 165: 1–17.
- 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. *Journal of Membrane Science* 523: 255–263.
- Rizzo, L.; Gernjak, W.; Krzeminski, P.; Malato, S.; McArdell, C.S.; Perez, J.A.S.; et al. 2020. Best available technologies and treatment trains to address current challenges in urban

Chapitre IV: Interest of ozone-based partial degradation of organic matter to prevent severe inorganic fouling in nanofiltration process

- wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries. *Science of The Total Environment* 710: 136312.
- Song, W.; Lee, L.Y.; Liu, E.; Shi, X.; Ong, S.L.; Ng, H.Y. 2020. Spatial variation of fouling behavior in high recovery nanofiltration for industrial reverse osmosis brine treatment towards zero liquid discharge. *Journal of Membrane Science* 609: 118185.
- Teixeira, M.R.; Rosa, M.J. 2006. The impact of the water background inorganic matrix on the natural organic matter removal by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 279: 513–520.
- Umpuch, C.; Galier, S.; Kanchanatawee, S.; Balmann, H.R. 2010. Nanofiltration as a purification step in production process of organic acids: Selectivity improvement by addition of an inorganic salt. *Process Biochemistry* 45: 1763–1768.
- 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. *Separation and Purification Technology* 205: 203–211.
- Weishaar, J.L.; Aiken, G.R.; Bergamaschi, B.A.; Fram, M.S.; Fujii, R.; Mopper, K. 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology* 37: 4702–4708.
- Yu, W.; Liu, T.; Crawshaw, J.; Liu, T.; Graham, N. 2018. Ultrafiltration and nanofiltration membrane fouling by natural organic matter: Mechanisms and mitigation by pre-ozonation and pH. *Water Research* 139: 353–362.
- Zhu, Y.; Galier, S.; Balmann, H.R. 2020. Nanofiltration of solutions containing organic and inorganic salts: Relationship between feed and permeate proportions. *Journal of Membrane Science* 613: 118380.

Chapitre IV: Interest of ozone-based partial degradation of organic matter to prevent severe inorganic fouling in nanofiltration process

Chapitre V: Fate and toxicity of carbamazepine and its degradation by-products during coupling of ozonation and nanofiltration for urban wastewater

Objectifs et principes du chapitre V

Le chapitre III a mis en évidence l'efficacité du couplage des opérations unitaires de nanofiltration et d'ozonation pour une bonne élimination des micropolluants sélectionnés pour l'étude. Cependant, bien que l'ozonation permette un fort taux de dégradation des micropolluants, le taux de minéralisation était assez limité du fait d'une transformation des composés-mères en sous-produits d'oxydation. Comme suggéré par certaines études, le procédé d'ozonation est susceptible, dans certaines conditions expérimentales, de conduire à la formation de sous-produits toxiques. Ainsi, il semble intéressant d'identifier et d'établir la cinétique d'apparition et de disparition des différents sous-produits d'ozonation mais également d'étudier la rétention des dits –sous-produits au cours de la nanofiltration.

Ainsi la confirmation du chemin réactionnel et le suivi des sous-produits de dégradation au cours du couplage NF/O₃ a été conduit pour la carbamazépine (CBZ). En parallèle, l'évolution de la toxicité du retentât et du perméat a été suivie afin d'identifier les sous-produits potentiellement toxiques. La rétention des sous-produits identifiés a également été évaluée. L'expérience d'ozonation a été conduite dans un réacteur de 3L alimenté par un mélange gazeux ozone/oxygène à 5gO₃/Nm³ pour une concentration initiale de 5mg/L de CBZ. Cependant pour pouvoir mieux identifier les différents sous-produits de dégradation, une concentration initiale de CBZ de 20 mg/L a été utilisée (nécessitant une dose d'ozone appliquée de 30 gO₃/Nm³). En effet, la technique d'analyse (LC/MSMS) utilisée pour détecter les sous-produits nécessite des concentrations relativement élevées et donc une concentration de la molécule mère plus élevée encore. L'étude a d'abord consisté à déterminer la durée d'ozonation correspondant à l'apparition du maximum de sous-produits dans la solution (correspondant au pic de leur aire le plus important en spectrométrie de masse). Des expériences d'ozonation identiques et successives sont ensuite conduites pour avoir un volume de 16 L nécessaire à l'expérience de NF pour l'étude de la rétention des dits sous-produits.

L'expérience de NF était conduite sur un pilote de filtration tangentielle avec une membrane NF90 en polyamide. Elle consistait à suivre l'évolution du flux en fonction du taux de conversion à partir d'un volume d'alimentation initiale de 16 L de solution de CBZ ozonée. Des échantillons ont également été prélevés aussi bien dans le retentât que dans le perméat, à chaque taux de conversion pour déterminer le taux de rétention pour chacun des sous-produits de dégradation identifiés mais également pour le suivi de l'évolution de la toxicité dans les retentât et perméat avec le taux de conversion.

L'analyse et l'identification des sous-produits ont été faites en chromatographie liquide couplée à une spectrométrie de masse haute résolution à temps de vol.

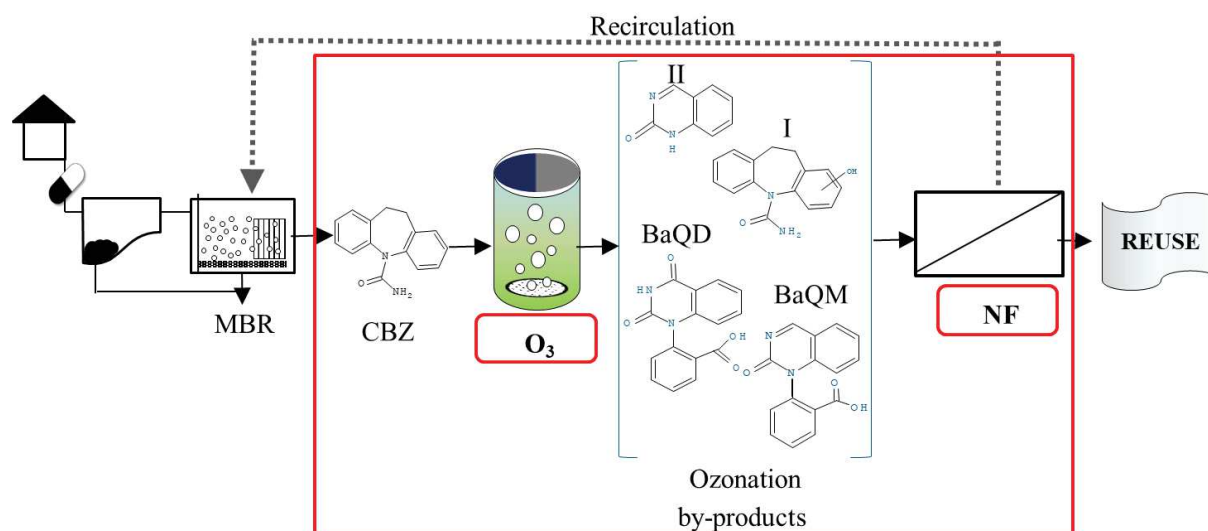
La toxicité a été analysée au moyen de test microtox utilisant la bactérie bioluminescente *vibrio fischeri* comme réactif. Les bactéries fournies sous forme lyophilisées et congelées sont d'abord réactivées. Un jeu de dilution permet de définir différentes méthodes. Par exemple, pour le suivi de la cinétique de la toxicité et l'identification des sous-produits toxiques lors de l'ozonation, c'est la méthode de 81,9% screening test qui est utilisée tandis que pour le suivi de l'évolution de la toxicité dans les retentât et perméat en NF, il a fallu diluer les échantillons notamment pour les taux de conversion élevés. Ainsi c'est le 45% screening test qui a servi pour la mesure de la toxicité en NF.

Fate and toxicity of carbamazepine and its degradation by-products during coupling of ozonation and nanofiltration for urban wastewater reuse

Z. Amadou Yacouba*, G. Lesage*, J. Mendret*, F. Zaviska*, E. Petit*, S. Brosillon*

* Institut Européen des Membranes, IEM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

Graphical abstract:



List of symbol

AOP: Advanced Oxidation Process

CBZ: Carbamazepine

OBP: Oxidation By-Product

DWW: Domestic Wastewater

LC-HRMS: Liquid Chromatography tandem High Resolution Mass Spectrometry

TOF-MS: Time-Of-Flight Mass Spectrometer

MWCO: Molecular Weight Cut-Off (g/mol)

NF: Nanofiltration

OMPs: Organic Micropollutants

[O₃]_{gas}: applied gas ozone concentration (gO₃/Nm³)

RO: Reverse Osmosis

TOC: Total Organic Carbon (mg C/L)

UHPLC: Ultra-High Performance Liquid Chromatography

UPW: Ultrapure Water

v: tangential velocity (m/s)

V_{reactor}: Volume of reactor (L)

v_{stir}: stirring velocity (rpm)

WW: Wastewater

Y: permeate recovery rate (%)

TMP: Transmembrane Pressure (bar)

Highlights

- Biorefractory compound was successfully treated by ozonation process coupled to nanofiltration.
- Carbamazepine, oxidation by-products, TOC and acute toxicity evolution were monitored for different operating conditions.
- Chemical pathway of carbamazepine was established during ozonation process.
- Toxic recalcitrant by-products were identified and successfully removed by nanofiltration NF.

Abstract

The occurrence of emerging organic micropollutants (OMPs) in different water bodies and their effect on human health and ecosystems are a concern related to quality of reused water. Advanced oxidation processes (AOPs), especially ozonation, have demonstrated promising results to address this challenge. Nonetheless, these processes may lead to the generation of more toxic oxidation by-products. The aim of this study was to investigate the coupling of ozonation and nanofiltration (NF) processes applied to a bio-refractory pharmaceutical, carbamazepine (CBZ). It consisted in monitoring the degradation and fate of CBZ and its subsequent ozone-based degradation by-products. The fate and toxicity of these by-products in the combined process was also determined. The results showed that CBZ was completely degraded after 5min of ozonation (which corresponds to a specific transferred dose of 2.48 mgO₃/mgC) and that six identified transformation by-products were formed: I (hydroxycarbamazepine), BQM [1-(2-benzaldehyde)-4-hydro-(1H,3H)-quinazoline-2-one], II (2-(1H)-quinazolinone), BaQM [1-(2-benzoic acid)-4-hydro-(1H,3H)-quinazoline-2-one], BQD [1-(2-benzaldehyde)-(1H,3H)-quinazoline-2,4-dione] and BaQD [1-(2-benzoic acid)-(1H,3H)-quinazoline-2,4-dione]. Mineralization rate of ozonation never exceeded 12% even with high applied ozone concentration. Bioassays with *Vibrio fischeri* for the assessment of effluent toxicity revealed that BQM and BQD are responsible for the toxicity observed during ozonation. NF can remove total organic carbon with removal rate up to 93% at 85% of permeate recovery rate. CBZ and its different ozonation by-products were almost completely retained by NF, except the II, which had an MW slightly lower than the membrane molecular weight cut-off, for which the removal rate was still between 80% and 96% depending on the recovery rate.

Keywords: Wastewater reuse, Nanofiltration, Ozonation, Organic micropollutants, By-products, Acute toxicity

1 Introduction

Domestic wastewater (DWW) reuse is increasingly considered a promising solution to the growing water scarcity in many areas around the world (Cirelli et al. 2012, Kellis et al. 2013, Lyu et al. 2016, Gude 2017). However, even for the most efficient conventional secondary treatment processes, which include membrane bioreactors (MBRs), some limitations have been pointed out regarding bio-refractory contaminants, which might have adverse effects on the ecosystems and human health (Luo et al. 2014, Iorhemen et al. 2016, Majumder et al. 2019). For instance, various organic micropollutants (OMPs) are found widespread in MBR secondary effluent at concentration range of ng.L^{-1} - $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Dong et al. 2016, Gogoi et al. 2018). To make DWW reuse possible, wastewater treatment plant (WWTP) effluent must thus undergo efficient and sustainable tertiary treatment processes (Po et al. 2005, Baawain et al. 2020).

Advanced oxidation processes (AOPs) are attractive solutions for post-treatment of DWW as those processes allow the elimination of a wide range of OMPs from wastewater (Plantard et al. 2018). AOPs may also occasionally lead to the formation of more toxic by-products (Le et al. 2016, 2017, Deng 2020a, Pohl et al. 2020). One of the most reactive oxidants after hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) is ozone (Rekhate et al. 2020). Margot et al. (2013) and Guilloussou et al. (2020) have demonstrated the abilities of ozone to degrade the majority of pharmaceutical compounds in real DWW as a tertiary treatment (Margot et al. 2013, Guilloussou et al. 2020). Bourgin et al. (2018) demonstrated removals higher than 80% for the 12 micropollutants used as indicator substances in the Swiss legislation throughout the processes of an entire WWTP upgraded with an ozonation step ($0.5 \text{ gO}_3/\text{gC}$) (Bourgin et al. 2018). Different mechanisms are involved during ozonation: combination of molecular ozone and by-products radicals from ozone self-decomposition or from the reaction of ozone with organic matrix (Huber et al. 2003, Ternes et al. 2003, Dodd et al. 2006, Ikehata et al. 2006, Snyder et al. 2006, Javier Benitez et al. 2009, Wert et al. 2009).

However, the mineralization of organic matter from secondary effluent by ozonation is rather low. Rosal et al., for instance, measured a total organic carbon (TOC) decrease of only 15% (Rosal et al. 2008, Deng 2020b, Dubowski et al. 2020). This incomplete TOC removal indicates the presence of by-products that can be more toxic than the parent molecules. Consequently, whatever the reuse made of the treated DWW, the environmental and human health risks may remain high because by-products may induce more severe environmental impacts than the

targeted OMPs (Azaïs et al. 2017). Indeed, it has been proven that ozonation may generate toxicity. Notably, several studies reported increased *in vitro* and *in vivo* toxicity in the effluent of an ozone treatment (Völker et al. 2019). In addition, the literature suggests that an ozone treatment should only be implemented with a subsequent post-treatment to remove the by-products generated. However, considering the limited data available, and given that the reported performance in reducing toxicity differs significantly between studies, Volker et al. propose that further investigations are required to identify an optimal post-treatment.

As a solution to the management of these by-products and the associated toxicity, membrane filtration processes are highly promising. Nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) processes are known to effectively separate small molecules such as OMPs through size exclusion, electrostatic interactions, hydrophobic interactions between solutes, solvent and membrane, partitioning and diffusion. RO offers remarkably high selectivity and OMPs rejection rates, but the low flux and high required pressure constitute its main drawbacks. As an alternative solution, NF was recently developed because it offers good selectivity and OMPs rejection rates at an acceptable permeate flux (Zhang et al. 2020). This method's main drawbacks are its propensity to fouling and the management of its generated concentrate usually representing 10%-15% of feed water (Chon et al. 2011, Azaïs et al. 2014, Lan et al. 2018).

By coupling the ozonation and NF processes, the advantages of one process can be used against the drawbacks of the other (Ouali et al. 2021). For instance, the degradation ability of ozonation may be used to mitigate the fouling propensity of secondary effluent colloidal and dissolved organic matter (Yu et al. 2018). Vatankhah et al. (2018) have applied a pre-ozonation step before the nanofiltration of wastewater effluent and found that at a specific ozone dose of 0.2 mgO₃/mgC showed a significant reduction in fouling compared to the nanofiltration with no pre-ozonation. Moreover, the selectivity and rejection capabilities of NF may be utilized to remove the degradation by-products generated by the ozonation process (Byun et al. 2015).


A pharmaceutical, carbamazepine (CBZ, an antiepileptic molecule), has been selected for this study due to its representativeness for bio-refractory emerging contaminants found widespread in WWTP secondary effluent, its hydrophobicity (Log K_{ow} >2) and its high reactivity to ozone (Huber et al. 2003, Clara et al. 2005, Braeutigam et al. 2012, Pohl et al. 2020). The specific objectives of the present study are to evaluate the potential removal of CBZ ozonation by-products by NF and to estimate the acute toxicity evolution of this effluent through the coupling process. The degradation of CBZ has been monitored by some authors, but to date and to our knowledge, no study has been conducted on the fate and toxicity of its degradation by-products during a subsequent NF process.

2 Materials and methods

2.1. Carbamazepine solution

As the organic matter of a real secondary effluent would react with ozone and interfere in chemical pathway determination, ultrapure water (UPW) was used as matrix for all the experiments (Papageorgiou et al. 2017). CBZ was purchased at Sigma-Aldrich and was of analytical grade, its physicochemical properties are shown in table V. 1. In order to monitor the ozone-based degradation rate and determine low concentrations of CBZ and its by-products in permeate when a high rejection rate is achieved with the membrane, the UPW was spiked with 20 mg.L⁻¹ of CBZ before the reaction.

Table V.1: Physicochemical characteristics of carbamazepine.

Compound	MW g.mol ⁻¹	Kinetic rate constant with ozone at pH 7 L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Log- K _{ow}	Charge at pH7	Molecular structure
Carbamazepine (CBZ) C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.3	3.0 .10 ⁵ ^a	2.45 ^b	Neutral	

a = (from Huber et al. 2003)

b = (from PubChem 2020)

2.2. Ozonation setup

The ozonation lab-scale pilot consists of a glass stirred batch reactor ($V_{\text{reactor}} = 3$ L) under thermostatic control (20°C) continuously fed by an ozone generator (BMT 803 N) from a lab-grade pure oxygen tank (figure V. 1). Before diffusion in the reactor, the ozone was diluted with oxygen to achieve a gas flow of 60 NL h⁻¹ and introduced from the bottom of the reactor through a porous diffuser. An ozone gas analyzer (BMT 964) was utilized to monitor the gas ozone concentration ($[O_3]_{\text{gas,in}}$) after dehumidification by a BMT dehumidifier. The chemical pathway was determined for two different ozone concentrations (5 and 30 gO₃/Nm³ in the inlet gas) and monitored for 30 min of contact time. The indigo method was employed to determine the dissolved ozone concentration (Bader and Hoigné 1981). Two electro valves connected to a computer were used to apply the desired concentration of the oxygen/ozone mix. During the

reaction, a mechanical stirrer was utilized to homogenize (400 rpm) and increase the ozone dissolution rate in the solution. A recirculating pump was used for sampling.

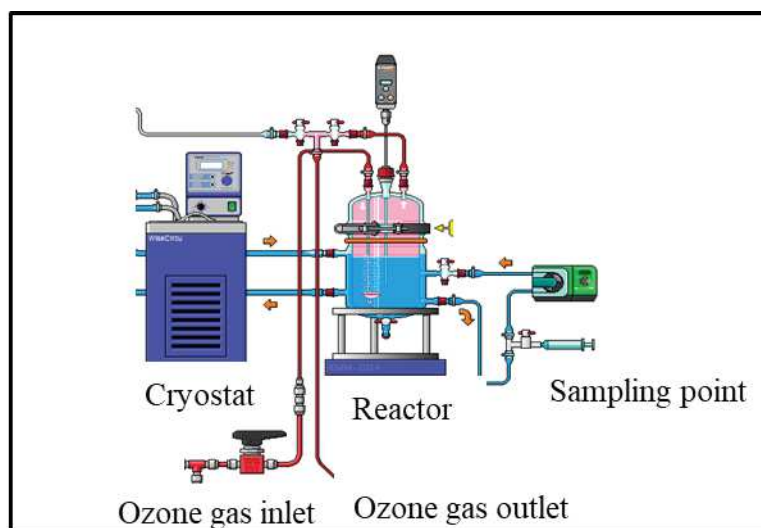


Figure V. 1: Experimental setup of ozonation lab-scale pilot.

2.3. Nanofiltration setup

2.3.1. Nanofiltration membrane selection and characterization

The aromatic polyamide membrane NF-90 (Dow-Filmtec, Midland, MI) was selected for use in the experiments. This membrane is considered a “tight” NF membrane with an estimated MWCO of around 150 Da, which seems appropriate for the retention of CBZ and most of its degradation by-products (Azaïs et al. 2017). Before experimentation, the membrane was first soaked in UPW to remove preservative compounds and then compacted at 18 bars for at least 1 h or until stability of the flux was reached. Each NF-90 membrane used in this study was characterized in terms of permeability and sodium chloride rejection. The mean initial permeability and NaCl rejection at 10 bars are respectively $8.4 \pm 1.0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ and $88\% \pm 4\%$.

2.3.2. Crossflow nanofiltration unit

An Osmonics Sepa CF II cell (Sterlitech Corp.) was used to conduct the filtration experiments utilizing flat sheet membrane coupons with an effective membrane area of 140 cm^2 . A pump (Hydra-Cell, Wanner Engineering, Inc.) was used to feed the membrane module with the solution from a 16 L feed vessel. A cryothermostat (F32, Julabo) maintained the feed at constant temperature ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) to prevent an increase in liquid flow temperature. The transmembrane pressure (TMP) was set at 10 bars using a micrometric pressure control valve located on the

retentate outlet. The experiments were performed at a crossflow velocity (v_T) of 0.5 m s^{-1} with a medium foulant spacer, 47 Mil (1.194 mm). The effect of permeate recovery on the NF membrane efficiency was examined at different water recovery rates (Y) corresponding to ~0%, 15%, 40%, 60% and 85%.

Before the experiment, the feed water was placed in the storage tank and recirculated for 24 h ($v_T = 0.5 \text{ m s}^{-1}$) without TMP to ensure that compound adsorption onto the pipes and membrane had reached a steady state. Considering that the NF system is made of stainless-steel material, it was assumed that compounds adsorption (CBZ or its degradation by-products) was occurring exclusively on the membrane material. The volume of the collected samples for the different analyses was considered in the apparent rejection calculation.

2.4. Evaluation of the nanofiltration and ozonation system performances

2.4.1. Non-targeted analyses and confirmation of the identified transformation products

By-products were identified during the ozonation of CBZ in an UPW matrix based on the study of Azaïs et al. (Azaïs et al. 2017). To establish the chemical pathway, the experiments were first run under an ozone concentration in the inlet gas phase of 5 g/Nm^3 . Analyses were performed by liquid chromatography tandem high-resolution mass spectrometry using a time-of-flight mass spectrometer (LC-TOF-MS) to identify the maximum of unknown by-products. The transformation products monitoring was conducted based on area of spectrum. The LC-TOF-MS analyses were performed using an Acquity H-Class equipped with a Phenomenex Kinetex C18 column ($100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $1.7 \mu\text{m}$) maintained at 30°C . High-resolution electrospray ionization mass spectrometry (HR-ESI-MS) data was acquired in positive or negative ion mode on a SYNAPT G2-S (Waters Corporation, Manchester, UK) equipped with an ESI source. The acquisitions were made under the following conditions: capillary voltage 3000 V; cone voltage 20V; dry gas temperature 140°C ; desolvation temperature = 450°C ; dry gas flow, 1000 L.h^{-1} using nitrogen as nebulizer gas; pressure = 6.5 bars. A sample volume of $10 \mu\text{L}$ was injected with a mobile phase flow rate of 0.5 ml.min^{-1} . The mobile phase was composed of a mixture of eluent A (milliQ water + 0.1% HCOOH) and B (acetonitrile + 0.1% HCOOH). The gradient consisted of 0–14min: 100% A, 15–17min: 100% B, 17.1–20min: 100% A. $1 \text{ ng.}\mu\text{l}^{-1}$ of Leucine Enkephalin was used as standard for internal calibration.

Collision-induced dissociation in the triple quadrupole was utilized to fragment and identify the selected by-products. The TOF analyzer (LC-Q-TOF-MS/MS) was used to measure the

molecular masses of the fragments generated through a collision energy ranging from 15 to 40 eV for each MS/MS spectrum recorded. The so-obtained fragments were used to propose structural formulas for the selected degradation by-products. The proposed chemical structure was confirmed using the Waters mass fragment software. Following these analyses, a summary of the detected masses, retention times, empirical formulas and developed structures was established for each by-product. The identified by-products were selected to be tracked during the ozonation, and the kinetics of their appearance and degradation were assessed. Thereafter, the removal rate by NF of each by-product was monitored.

The instrument quantification limit (IQL) and the instrument detection limit (IDL) were determined according to a method detection limits based on a signal to noise of 3 and 10 for five replicates. IDL and IQL of CBZ in UPW were found to be 3.0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and 9.9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectively.

2.4.2. Global indicator for pollution monitoring

2.4.2.1. Total organic carbon monitoring

The mineralization extent was monitored during the ozonation of UPW doped with 20 mg.L^{-1} of CBZ through the TOC measurement using a TOC-VCSN Shimadzu analyzer (Shimadzu Japan). Same method has been applied to permeate and retentate flux during NF experiments to assess TOC concentrations.

2.4.2.2. Toxicity assessment

Acute toxicity was monitored using a Microtox Model 500 analyzer with the Microtox Omni software (Modern Water Inc.). This analysis consisted in measuring the effect of the liquid samples on the bioluminescent marine gram-negative strain bacteria *Vibrio fischeri* NRRL B-11177. During its cellular metabolism, this bacterium emits luminescence that could be reduced by the presence of toxic elements. Bioluminescence is therefore a particularly good indicator of the state of the bacterium and thus of the global toxicity of the sample. The acute toxicity assessment of the samples was performed using the 81.9% screening test for the determination of the removal kinetics during ozonation and the 45% screening test for removal evaluation in NF. The 81.9% (or 45%) is the sample concentration after dilution by adding a 22% NaCl solution, which was intended to simulate the saline conditions required for the marine bacteria metabolism reactivation and thus for luminescence emission.

Before measuring the bacterial luminescence, the pH of the samples was adjusted to between 6.5 and 7.5. Further details regarding toxicity determination are provided in previous studies (Le et al 2016, Le et al 2017, Azaïs et al. 2017, El Kateb et al. 2019).

Even in the absence of any toxicity, the luminescence may vary over time due to experimental conditions. Therefore, this variability $R(t)$ was monitored through a control sample composed of 2% NaCl in ultrapure water. $R(t)$ was calculated according to the following equation:

$$R(t) = \frac{Lu (Ctl) (t)}{Lu (Ctl) (t=0)}, \quad \text{Equation 9}$$

where $Lu (Ctl) (t)$ is the intensity of the luminescence emitted by the bacteria after a given contact time (5 min or 15 min), with the control solution in arbitrary units (AU), and $Lu (Ctl) (t=0)$ is the initial intensity of the luminescence emitted by the bacteria before the addition of the control solution (AU). The corrected inhibition rate $I(t)$ intrinsically attributed to the sample toxicity is then calculated using Eq.2 and expressed in percentage:

$$I(t) = \left(\frac{Lu (sample)(t)}{R(t) \times Lu (sample)(t=0)} \right) \times 100, \quad \text{Equation 10}$$

where $Lu (sample) (t)$ is the intensity of the luminescence emitted by the bacteria after a $t = 5$ min or $t = 15$ min of contact with a sample (AU), and $Lu (sample) (t=0)$ is the initial intensity of the luminescence emitted by the bacteria before the addition of the sample (AU).

The evolution of toxicity was monitored in the liquid bulk during the ozonation process and in the permeate and retentate brines of NF and was discussed regarding the appearance and disappearance of degradation by-products as well as their removal rates by ozonation and NF.

3 Results and discussions

3.1. Performance of ozonation process

3.1.1. Monitoring carbamazepine degradation

Before the chemical pathway of CBZ was determined, its ozone-based degradation was first monitored (figure V. 2).

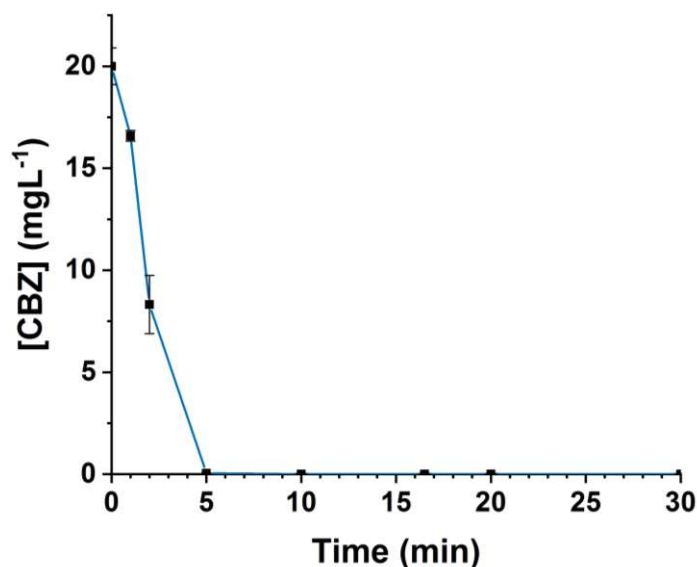


Figure V. 2: Evolution of CBZ concentration during ozonation: initial concentration of CBZ = 20 mgL^{-1} , $V_{\text{reactor}} = 3 \text{ L}$, $V_{\text{stir}} = 400 \text{ rpm}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 5 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$.

As can clearly be seen in figure V. 2, the CBZ is highly reactive to ozone and was completely degraded in the first 5 min period that corresponds to a specific transferred ozone dose of 2.48 mgO_3/mgC . In a previous study, Huber et al. (2003) determined a high reactivity coefficient ($3.0 \cdot 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) for CBZ in pure aqueous solution using Milli-Q purified water.

3.1.2. Mineralization of carbamazepine during ozonation

The mineralization rate of CBZ by ozonation was monitored concomitantly to its degradation and is presented in figure V. 3.

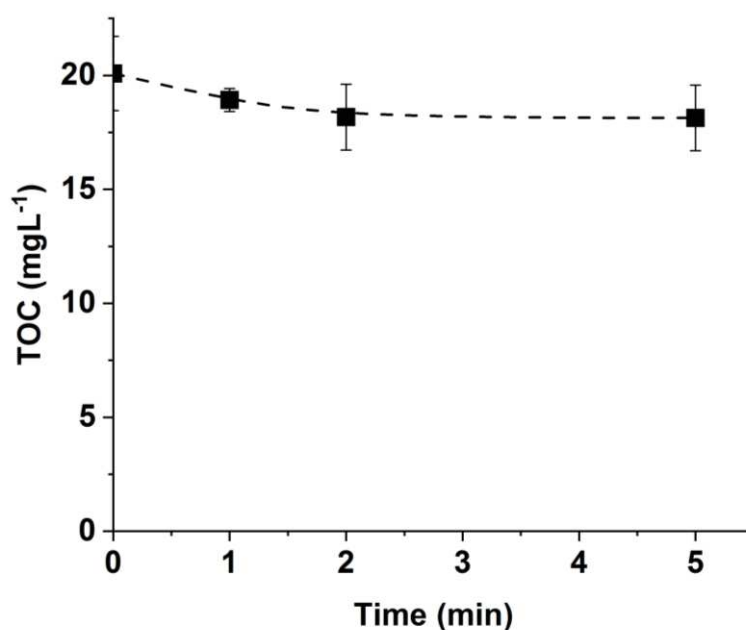


Figure V. 3: Evolution of TOC during CBZ ozonation in UPW: $[\text{CBZ}]_0 = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $V_{\text{reactor}} = 3 \text{ L}$, $V_{\text{stir}} = 400 \text{ rpm}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 30 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$.

Figure V. 3 displays a very weak mineralization rate of CBZ during ozonation. In fact, as revealed by other researchers, the ozonation process is known for its inefficiency in reducing TOC (Byun et al. 2015). This process is known to degrade and fragmentize the mother molecules to transformation by-products. Generally, there is a significant change in chemical oxygen demand and not in TOC concentration. During the present experiments, the mineralization never exceeded 12%, especially during the first 5 min of ozonation contact time, even with a very high applied ozone gas concentration.

3.1.3. Chemical pathway of carbamazepine during ozonation

Based on previous studies of the chemical pathway of CBZ degradation by AOPs (O_3 , UV + H_2O_2 , Mn (VII), Fe (VI)) and the kinetics of CBZ and its by-products, the following assumptions were made (Andreozzi et al. 2002, Vogna et al. 2004, Hu et al. 2009, Azaïs et al. 2017, Pohl et al. 2020). As soon as the ozone was injected into the reactor, the degradation of the CBZ began concomitantly with by-products formation. The by-product “I” (hydroxycarbamazepine, $m/z = 253.1$) was produced by the hydroxylation of the aromatic rings of CBZ, while 1-(2-benzaldehyde)-4-hydro-(1H,3H)-quinazoline-2-one (BQM, $m/z = 251.08$) was formed from the CBZ intra-molecular reactions with molecular ozone and rearrangements according to the Criegee mechanism (Doll and Frimmel 2005, McDowell et al. 2005, Azaïs et al. 2017). As BQM was supposed to weakly react with molecular ozone, with second-order rate constant ($k_{O_3} \sim 4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), it has predominantly reacted with hydroxyl radicals to form 1-(2-benzaldehyde)-(1H,3H)-quinazoline-2,4-dione (BQD, $m/z = 267.10$) (McDowell et al. 2005). Azaïs et al. suggested that the formation of 1-(2-benzoic acid)-(1H,3H)-quinazoline-2,4-dione (BaQD, $m/z = 283.07$) was due to a slow reaction of BQD with molecular ozone ($k_{O_3} \sim 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Azaïs et al. 2017). 1-(2-benzoic acid)-4-hydro-(1H,3H)-quinazoline-2-one (BaQM, $m/z = 267.10$) with a mass similar to that of BQD was another compound that probably derives from BQM reaction with either a molecular ozone or hydroxyl radicals (Hübner et al. 2014). Another compound “II,” a quinazoline (2-(1H)-quinazolinone) ($m/z = 147.06$), was also detected. It was assumed to have formed as a result of the degradation of BQM and/or BaQM (McDowell et al. 2005, Azaïs et al. 2017). The overall oxidation pathway for CBZ is proposed in figure V. 4.

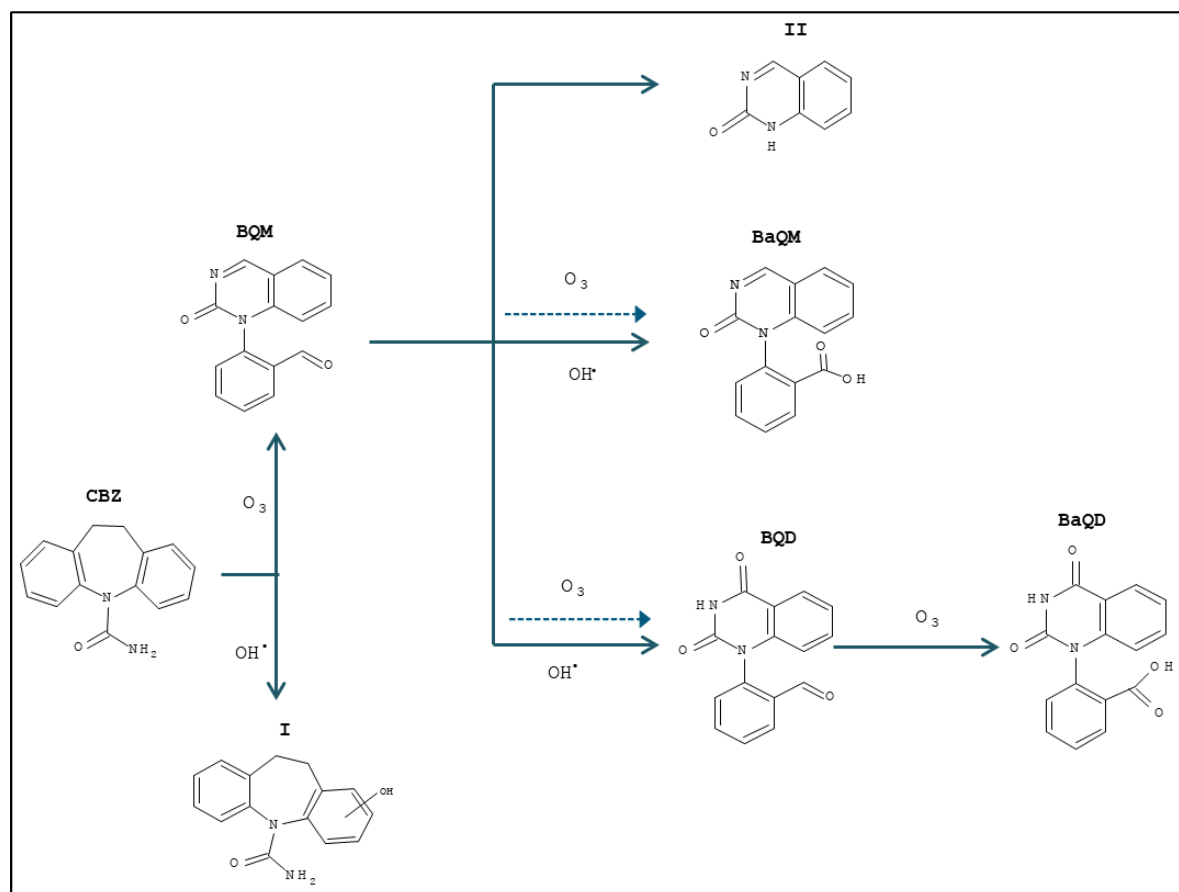


Figure V. 4: Chemical pathway of CBZ during ozonation process: $[CBZ]_0 = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $V_{\text{reactor}} = 3 \text{ L}$, $V_{\text{stir}} = 400 \text{ rpm}$, $[O_3]_{\text{gas}} = 30 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, $t_{\text{reaction}} = 30 \text{ min}$. Adapted from Azais et al. (2017).

3.1.4. Ozonation process optimization for coupling to nanofiltration process

In order to define the optimum conditions of ozonation process, two different ozone gas and CBZ initial concentrations were applied and corresponding byproducts concentrations (expressed in terms of area) were compared. The experiment with initial CBZ concentration of 5mg/L and applied ozone gas of 5 $\text{gO}_3 / \text{Nm}^3$ displayed low signals in UPLC/MS byproducts analysis. So, the initial concentration was set to 20 mg/L of CBZ and the applied ozone gas concentration to 30 gO_3/Nm^3 . The figure V. 5 illustrates the evolution of byproducts BQM and BQD depending on the initial CBZ concentration and the applied gas ozone concentration.

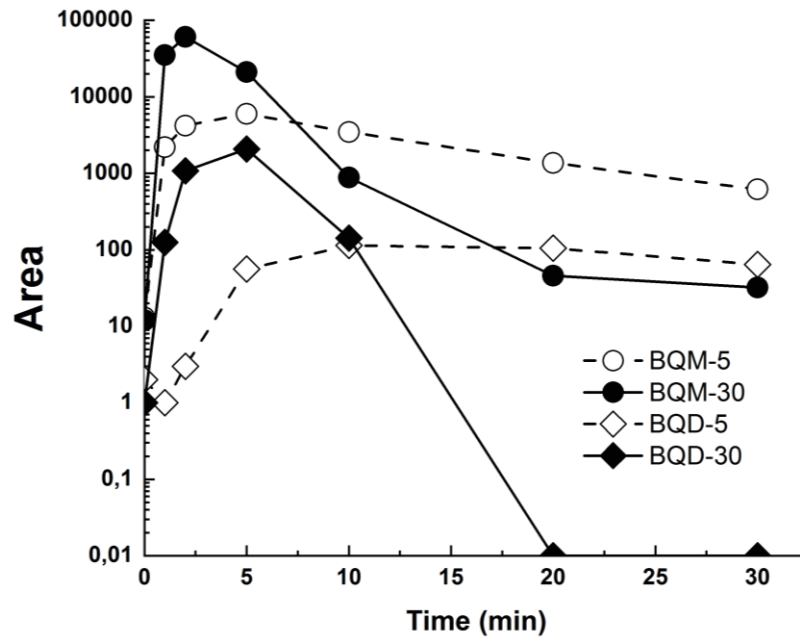


Figure V. 5: Areas of CBZ ozone-based oxidation byproducts versus time during ozonation, $[CBZ]_0 = 5$ and 20 mg/L corresponding to $[O_3]_{gas} = 5$ and 30 g/Nm³ respectively.

The figure V. 5 revealed that the area of byproducts was 10 times higher with a CBZ initial concentration about 20 mg/L (corresponding to $[O_3]_{gas} = 30$ g/Nm³) than that of $[CBZ]_0 = 5$ mg/L (corresponding to $[O_3]_{gas} = 5$ g/Nm³). The higher initial concentration was chosen for the coupling with NF process so that the removal rate could be determined even for a tight NF90 membrane. Hence, to well identify and quantify the byproducts, the initial CBZ concentration was set to 20 mg/l.

3.1.5. Monitoring of carbamazepine degradation by-products

During the experiment, the identified CBZ by-products were monitored along with ozonation time, and their concentrations, expressed in terms of area of UPLC/MS, were compared. Area of detection was used because no commercial standards were available to quantify the concentration of the by-products in water. The evolution of CBZ ozone-based degradation by-products is presented in figure V. 6 for an initial CBZ concentration of 20 mgL⁻¹.

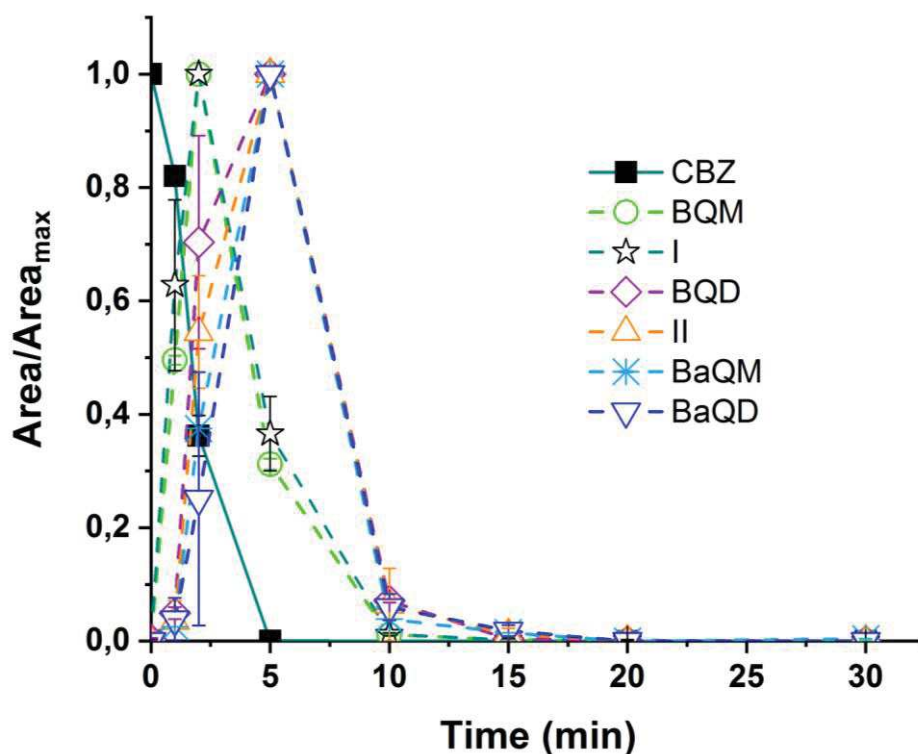


Figure V. 6: Relative evolution of the normalized areas of CBZ and its ozonation by-products during ozonation of UPW doped with CBZ : $[CBZ]_0 = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $V_{\text{reactor}} = 3 \text{ L}$, $V_{\text{stir}} = 400 \text{ rpm}$, $[O_3]_{\text{gas}} = 30 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$.

The results displayed in figure V. 6 are highly concordant with those presented in figure V. 4. After the launching of the reaction, the CBZ is immediately degraded. The ozonation of CBZ led to the formation of by-products I and BQM. While decreasing, the BQM seemed to be transformed into by-products II, BaQM and BQD, which concomitantly yields the BaQD.

As the areas of di

fferent by-products are higher at 5 min of degradation time, the contact time was set to 5 min of reaction during the ozonation of CBZ to facilitate tracking the transformation by-products in subsequent NF processes.

3.1.6. Monitoring of toxicity during ozonation

During the chemical pathway determination, the toxicity evolution was also monitored. The aim was to link the toxicity trends observed to the appearance and disappearance of degradation by-products and then to identify the most toxic kinds. The results are presented in figure V. 7.

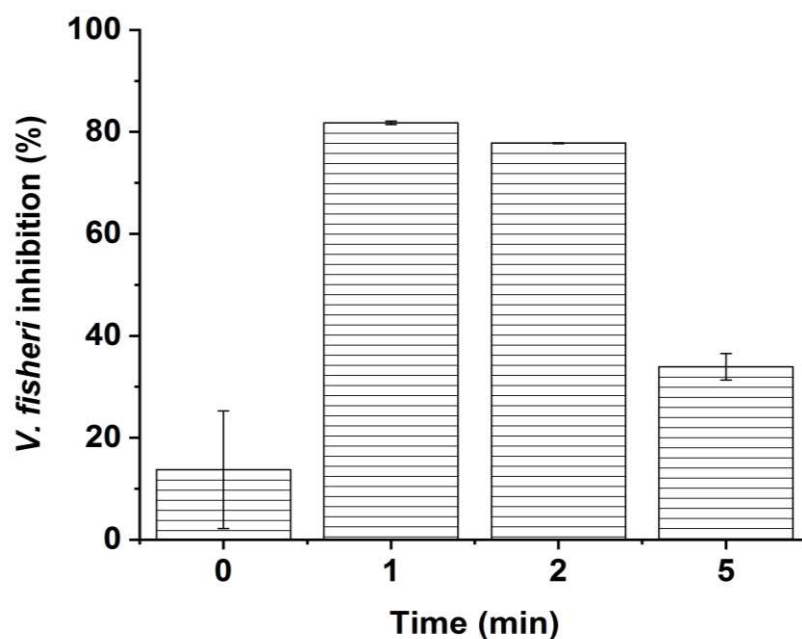


Figure V. 7: Acute toxicity evolution of the solution containing CBZ and its ozonation by-products, using 81.9% screening microtox test, after 15 min contact time with *V. fischeri* luminescent bacteria. Ozonation conditions: $[CBZ]_0 = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $[O_3]_{\text{gas}} = 30 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$.

Initially, with only CBZ in the solution, the toxicity level is about 15 to 20%, indicating that the toxicity of the mother compound is relatively low. After 1 to 2 min of ozonation contact time, the toxicity increases to between 70 and 84% indicating the presence of relatively highly toxic compounds. This increase in the toxicity is consistent with the formation and predominance of BQM (1-(2-benzaldehyde)-4-hydro-(1H,3H)-quinazoline-2-one) and BQD (1-(2-benzaldehyde)-(1H,3H)-quinazoline-2,4-dione) in the solution, while the CBZ drastically decreases (figure V. 6). The third stage in the toxicity trends, occurring after around five minutes of degradation contact time, consists in a decrease to the values in the range between 32 and 35% of *V. fischeri* bioluminescence inhibition. This drop in the toxicity matches with a decrease in the concentration of BQM and the formation of further by-products, which are likely less toxic than BQM. These assumptions were confirmed by a recent study conducted by Pohl et al., who examined the in vivo individual and mixture toxicity in zebrafish (*Danio rerio*) of CBZ and its ozonation by-products (Pohl et al. 2020). In fact, their results confirm that the toxicity of the ozonated solution is mainly due to BQM and BQD, which both completely disappeared after 15 min of ozonation in the experimental conditions of our study (figure V. 6). These results reveal that the ozonation reaction duration is an important parameter to treat DWW with ozone without increasing the toxicity of the effluent.

3.2. Performance of nanofiltration system

The performance of the NF system has been evaluated for both ozonated and non-ozonated effluent, taking into account the permeate flux and the CBZ and its by-products retention. The experiments were conducted over a period of 15–25 hours in order to reach a water recovery rate of at least 85% ($Y = 85\%$).

3.2.1. Permeate flux evolution

During the NF experiments, the evolution of the permeate flux was monitored for both ozonated and non-ozonated CBZ solution. The results are presented in [figure V. 8](#).

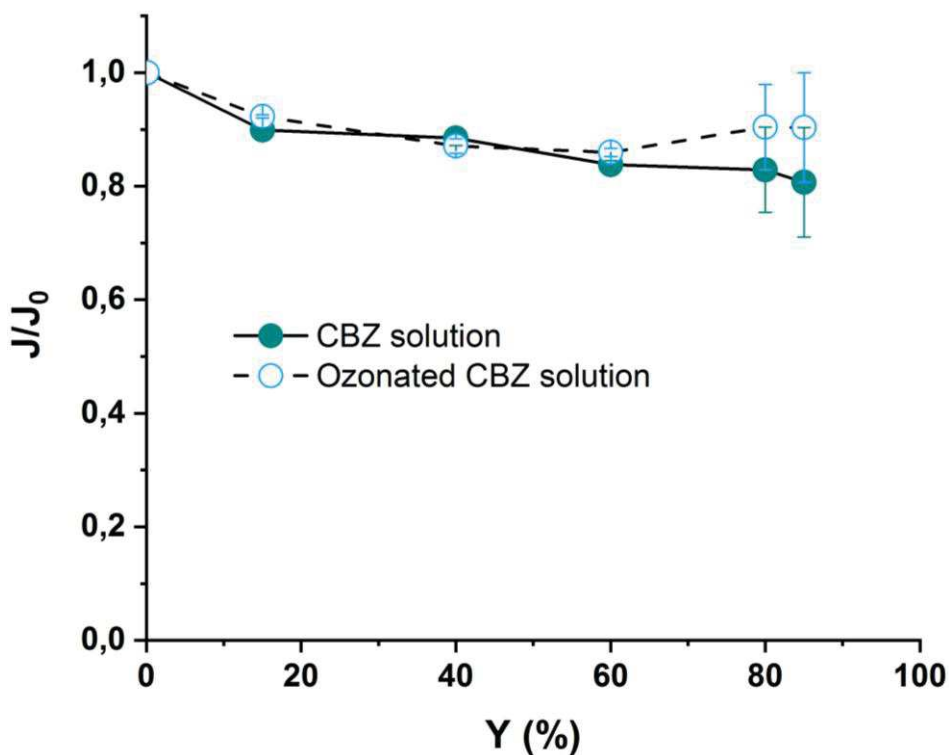


Figure V. 8: Evolution of permeate flux versus recovery rate during NF experiments applied to ozonated and non-ozonated CBZ solutions using UPW matrix, NF-90 membrane, TMP = 10 bars, $v_t = 0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $Y = 0.1\%$, 15%, 40%, 60% and 85%. Ozonation conditions: $[\text{CBZ}]_0 = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 30 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, $T_{\text{reaction}} = 5 \text{ min}$.

The permeate flux evolution displays a 20% decrease for both ozonated and non-ozonated matrixes. This drop in permeate flux is due to the CBZ and its by-products. After ozonation of the solution, the flux evolution was slightly (but not significantly) improved as the ozonation might not have mineralized the TOC but may instead have just transformed the CBZ into lower molecular weight by-products.

3.2.2. Removal performance during nanofiltration process

3.2.2.1. Removal of total organic carbon

Since all the experiments were run in UPW matrix, the measured organic carbon concentrations are due to the CBZ or its by-products. The TOC concentrations were determined in both retentate and permeate streams along with the recovery rate and are presented in figure V. 9.

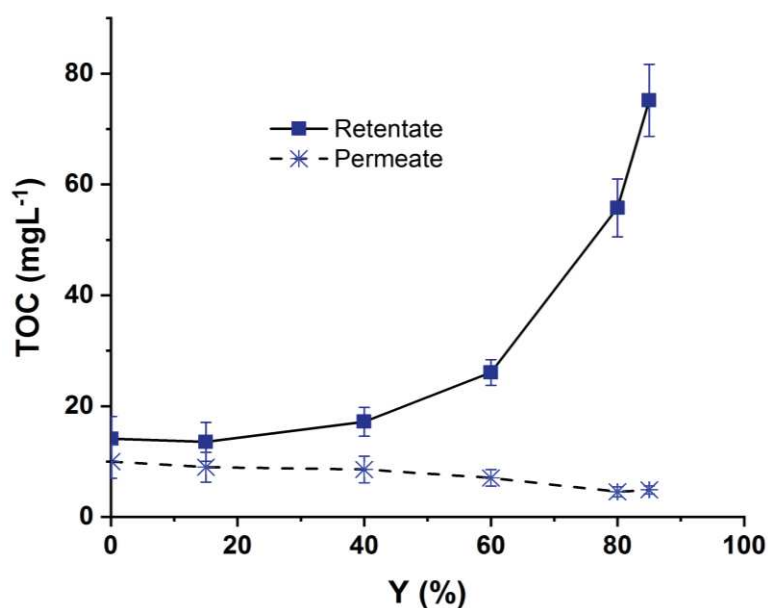


Figure V. 9: Evolution of TOC in retentate and permeate streams during NF of ozonated CBZ solution: NF-90 membrane, TMP = 10 bars, $v_t = 0.5 \text{ m.s}^{-1}$, $Y = 0.1\%$, 15%, 40%, 60% and 85%. Ozonation conditions: $[\text{CBZ}]_0 = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $[\text{O}_3]_{\text{gas}} = 30 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, $T_{\text{reaction}} = 5 \text{ min}$.

The TOC value was around 14 mgL^{-1} in the retentate and around 10 mgL^{-1} in the permeate streams at the beginning of the experiment. As the recovery rate rose, the TOC value increased in the retentate and slightly decreased in the permeate because the membrane was becoming fouled, which improved its removal ability. The TOC removal rate in NF was assessed up to 93% at $Y = 85\%$ of permeate recovery rate. This result is in concordance with those obtained in some previous studies (Byun et al. 2015, Maryam et al. 2020).

3.2.2.2. Carbamazepine by-products removal rate

Azais et al. (2016) have demonstrated that CBZ could be effectively removed from WWTP effluent by NF-90 with rejections rates between 97 and 99%. To evaluate the impact of a pre-

ozonation on NF performances, the removal rate of CBZ ozone-based degradation by-products using an NF-90 membrane was assessed. The removal rate during the experiment as a function of the recovery rate is depicted in [figure V. 10](#).

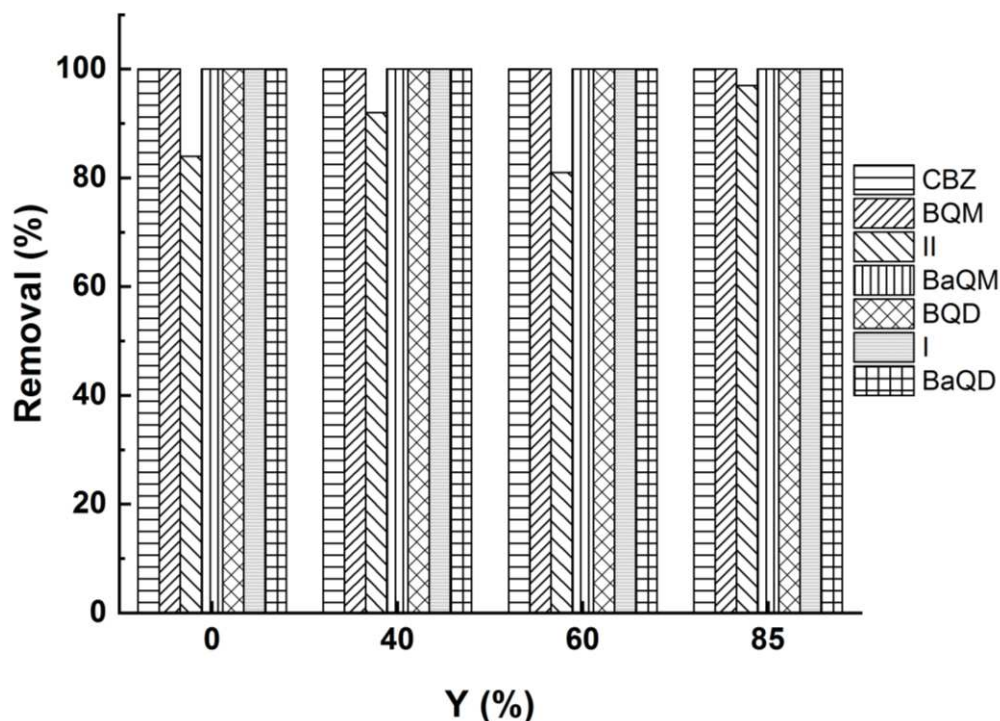


Figure V. 10: CBZ and its ozonation by-products removal efficiency using NF-90 membrane, $TMP = 10$ bars, $v_t = 0.5$ m.s⁻¹, $Y = 0.1\%$, 15%, 40%, 60% and 85%. Ozonation conditions: $[CBZ]_0 = 20$ mgL⁻¹, $[O_3]_{gas} = 30$ gO₃/Nm³, $T_{reaction} = 5$ min.

Figure V. 10 reveals that NF with NF-90 enables a removal of 100% of CBZ and its by-products, except for the CBZ by-product II, for which the removal rate was between 80 and 96%, depending on the recovery rate. The main removal mechanism for these by-products could be steric hindrance given that, for all of them, the molecular weight (MW) (I: 253.1 g.mol⁻¹, BQM: 251.08 g.mol⁻¹, BQD: 267.10 g.mol⁻¹, BaQM: 267.10 g.mol⁻¹ and BaQD: 283.07 g.mol⁻¹) is higher than the MWCO (150 g.mol⁻¹) of the NF-90 membrane utilized. The by-product II is the only kind with a MW (147.06 g.mol⁻¹) smaller than the membrane MWCO and may be responsible for the TOC values in permeate ([figure V. 8](#)). These results confirm for the first time that the NF-90 membrane is suitable to effectively remove the ozone-based degradation by-products of OMPs with relatively low MW.

3.2.2.3. Toxicity of retentate and permeate streams in nanofiltration

Concomitantly to by-products removal, the toxicity was also assessed in retentate and permeate streams for the different recovery rates. The results are shown in [figure V. 11](#).

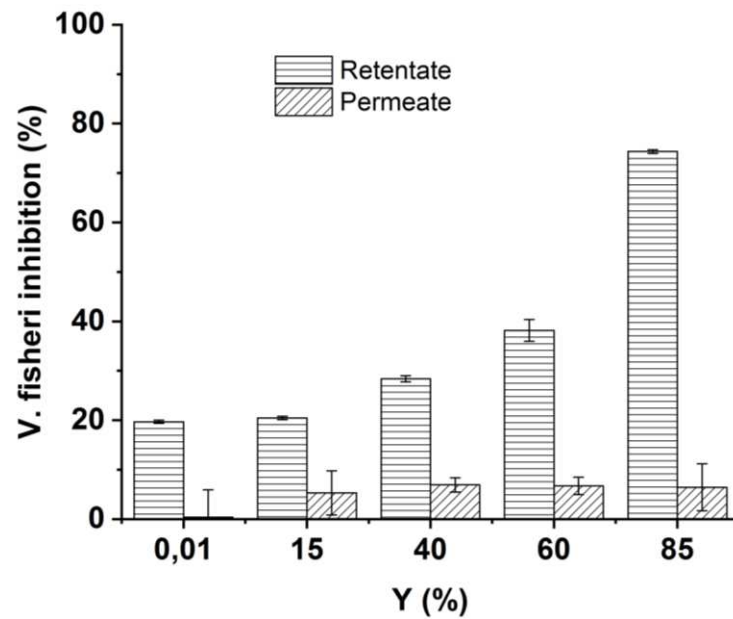


Figure V.11: Evolution of acute toxicity (45% screening Microtox test, after 15 min contact time with *V. fisheri*) in retentate and permeate streams during NF-90 NF of ozonated CBZ solution at different recovery rates (Y). Ozonation conditions: $[CBZ]_0 = 20 \text{ mgL}^{-1}$, $[O_3]_{\text{gas}} = 30 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$. $T_{\text{reaction}} = 5 \text{ min}$.

As the recovery rate increases, the TOC concentration in the retentate stream also increases. At the same time, the concentration in the permeate stream decreases. As expected in accordance with the good removal of the different by-products, the toxicity in the retentate increases, while it decreases in the permeate stream. The low toxicity in the permeate is a logical outcome given that the main transformations by-products suspected to be responsible for such toxicity (BQM, BQD) are almost totally rejected by the NF operation (figure V. 10). This result is incredibly important as it demonstrates that when the ozonation was employed in experimental conditions that increased toxicity, the combination with NF operation made it possible to obtain a water without toxicity in the permeate. The implementation of an additional treatment step after ozonation, such as sand filtration or activated carbon filters, has already demonstrated the capacity to remove OMPs, by-products and toxicity (Margot et al. 2013, Bourguin et al. 2018). The present study shows the efficiency of the combination of ozone with NF operation.

4 Conclusion

This study aimed to investigate the fate and toxicity of CBZ and its oxidation by-products in a pre-ozonation and NF coupling process. It consisted in monitoring the degradation kinetics of CBZ, establishing the ozone-based degradation chemical pathway, and then assessing the removal rate of the identified by-products in the combined NF process.

The results confirmed the high reactivity of CBZ towards ozone, since a CBZ solution of 20 mgL⁻¹ was almost completely degraded in the 5 min of contact time, with a specific transferred ozone dose of 2.48 mgO₃/mgC. Nonetheless, the TOC removal rate was only around 12% after 5 min of ozonation, confirming the inefficiency of the ozonation process in terms of organic matter mineralization. The link between the toxicity trends and the chemical pathway of CBZ ozonation indicated that the peak of the toxicity appeared concomitantly with the production of the by-products BQM and BQD, demonstrating their relatively high acute toxicity.

In contrast to the ozonation process where only 12% of TOC was removed, up to 93% of TOC removal was achieved in NF. This result is consistent with the by-products removal rates, which were around 100% for all by-products except the CBZ by-product II, which had a MW slightly smaller than the MWCO of the membrane and for which the removal rate was, however, higher than 80%. In addition, since almost all the aromatic by-products were retained by the membrane, very low toxicity was detected in the permeate streams, while retentates toxicity increased significantly with the increasing BQM and BQD concentrations in the retentates.

To sum up, the coupling of NF and ozonation has demonstrated its efficiency in safely removing CBZ and its transformation by-products. The synergetic effect of this hybrid process can be utilized to eliminate refractory OMPs, thereby helping the design of effective treatment systems for safe and sustainable DWW reuse. Further investigations will concern the impact of pre-ozonated NF retentate recirculation on MBR performance.

Acknowledgements

The authors acknowledge the French National Agency for Research (ANR) for supporting this study through the convention ANR JCJC 2016 project SAWARE (ANR-16-CE04-0002-01). They are also thankful to Loubna Karfane Atfane for providing technical support.

5 Synthèse et perspectives

Cette étude a permis d'appliquer le couplage des opérations unitaires d'ozonation et de nanofiltration au traitement de la carbamazépine. Elle a d'abord consisté à évaluer le taux de minéralisation puis à établir le chemin réactionnel de la CBZ au cours de l'ozonation et à suivre la cinétique de la toxicité lors de l'ozonation. Le flux en NF, la rétention des sous-produits identifiés ainsi que l'évolution de la toxicité dans le retentât et le perméat ont également été étudiés.

Si l'ozonation affiche une efficacité limitée en termes de minéralisation, la carbamazépine en revanche a été entièrement dégradée et assez rapidement (en 5 min de réaction). Elle a conduit à la formation de sous-produits de transformation identifiés. Le plus important de ces sous-produits est le BQM [1-(2-benzaldehyde)-4-hydro-(1H,3H)-quinazoline-2-one] qui, à son tour, donne, par hydroxylation, le BQD [1-(2-benzaldehyde)-(1H,3H)-quinazoline-2,4-dione].

Le suivi de la toxicité pendant l'ozonation a révélé que le BQM et BQD sont les deux sous-produits majoritairement responsables de la toxicité de la solution d'ozonation de la CBZ. Cette hypothèse a été soutenue par des études bibliographiques conduites sur la toxicité de ces deux sous-produits.

L'étude du procédé de NF a démontré une bonne rétention du COT qui s'améliorait avec le taux de conversion du fait d'une amélioration de la rétention par le colmatage de la membrane qui se met en place au fur et à mesure de la filtration. Les suivis des sous-produits d'ozonation sont quasiment totalement retenus hormis le sous-produit II. La dispersion des poids moléculaires des sous-produits permet de comprendre ces rétentions car tous les sous-produits ont un poids moléculaire supérieur au seuil de coupure de la membrane sauf le sous-produit II qui a un poids moléculaire légèrement inférieur et qui affiche un taux de rétention au dessus de 80%. Le suivi de la toxicité en NF a révélé une augmentation de la toxicité avec le taux de conversion dans le retentât tandis que le perméat affiche des valeurs ne dépassant guère l'erreur de mesure 10%. Ainsi à 85% de taux de conversion, les sous-produits y compris le BQM et le BQD, étant concentrés dans le retentât, des taux d'inhibition de près de 80% de *Vibrio fischeri* ont été enregistrés avec des échantillons dilués deux fois.

L'analyse globale des résultats de cette étude démontre que même si l'ozonation peut effectivement conduire à la formation de sous-produits plus toxiques, un procédé consécutif de nanofiltration permet de les retenir en vue d'une réutilisation des eaux usées.

Des études sur le retour du retentât de NF en traitement secondaire pourraient permettre d'évaluer l'impact des sous-produits et de la salinité sur la biomasse des réacteurs. Cela permettrait de comprendre si les composés bio-récalcitrants, les sous-produits de transformation deviennent entièrement biodégradables ou bien si l'éventuelle toxicité des nouveaux sous-produits inhibera le fonctionnement optimal des réacteurs biologiques.

6 References

- Andreozzi, R.; Marotta, R.; Pinto, G.; Pollio, A. 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36: 2869–2877.
- Azaïs, A., Mendret, J., Petit, E., & Brosillon, S. 2016. Influence of volumetric reduction factor during ozonation of nanofiltration concentrates for wastewater reuse. *Chemosphere*, 165, 497-506.
- Azaïs, A.; Mendret, J.; Cazals, G.; Petit, E.; Brosillon, S. 2017. Ozonation as a pretreatment process for nanofiltration brines: Monitoring of transformation products and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* 338: 381–393.
- Azaïs, A.; Mendret, J.; Gassara, S.; Petit, E.; Deratani, A.; Brosillon, S. 2014. Nanofiltration for wastewater reuse: Counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds. *Separation and Purification Technology* 133: 313–327.
- Baawain, M.S.; Al-Mamun, A.; Omidvarborna, H.; Al-Sabti, A.; Choudri, B.S. 2020. Public perceptions of reusing treated wastewater for urban and industrial applications: challenges and opportunities. *Environment, Development and Sustainability* 22: 1859–1871.
- Bader, H.; Hoigné, J. 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water research* 15: 449–456.
- Bourgin, M.; Beck, B.; Boehler, M.; Borowska, E.; Fleiner, J.; Salhi, E.; et al. 2018. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research* 129: 486–498.
- Braeutigam, P.; Franke, M.; Schneider, R.J.; Lehmann, A.; Stolle, A.; Ondruschka, B. 2012. Degradation of carbamazepine in environmentally relevant concentrations in water by Hydrodynamic-Acoustic-Cavitation (HAC). *Water Research* 46: 2469–2477.
- Byun, S.; Taurozzi, J.S.; Tarabara, V.V. 2015. Ozonation as a pretreatment for nanofiltration: Effect of oxidation pathway on the permeate flux. *Separation and Purification Technology* 149: 174–182.
- Chon, K.; Sarp, S.; Lee, S.; Lee, J.-H.; Lopez-Ramirez, J.A.; Cho, J. 2011. Evaluation of a membrane bioreactor and nanofiltration for municipal wastewater reclamation: Trace contaminant control and fouling mitigation. *Desalination* 272: 128–134.

- Cirelli, G.L.; Consoli, S.; Licciardello, F.; Aiello, R.; Giuffrida, F.; Leonardi, C. 2012. Treated municipal wastewater reuse in vegetable production. *Agricultural Water Management* 104: 163–170.
- Clara, M.; Strenn, B.; Gans, O.; Martinez, E.; Kreuzinger, N.; Kroiss, H. 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39: 4797–4807.
- Deng, H. 2020a. A review on the application of ozonation to NF/RO concentrate for municipal wastewater reclamation. *Journal of Hazardous Materials*: 122071.
- Deng, H. 2020b. Ozonation mechanism of carbamazepine and ketoprofen in RO concentrate from municipal wastewater treatment: Kinetic regimes, removal efficiency and matrix effect. *Science of The Total Environment* 717: 137150.
- Dodd, M.C.; Buffle, M.-O.; von Gunten, U. 2006. Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone: Moiety-Specific Reaction Kinetics and Application to Ozone-Based Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology* 40: 1969–1977.
- Doll, T.E.; Frimmel, F.H. 2005. Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catalysis Today* 101: 195–202.
- Dong, H.; Yuan, X.; Wang, W.; Qiang, Z. 2016. Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study. *Journal of Environmental Management* 178: 11–19.
- Dubowski, Y.; Alfiya, Y.; Gilboa, Y.; Sabach, S.; Friedler, E. 2020. Removal of organic micropollutants from biologically treated greywater using continuous-flow vacuum-UV/UVC photo-reactor. *Environmental Science and Pollution Research* 27: 7578–7587.
- El Kateb, M.; Trelu, C.; Darwich, A.; Rivallin, M.; Bechelany, M.; Nagarajan, S.; et al. 2019. Electrochemical advanced oxidation processes using novel electrode materials for mineralization and biodegradability enhancement of nanofiltration concentrate of landfill leachates. *Water Research* 162: 446–455.
- Gogoi, A.; Mazumder, P.; Tyagi, V.K.; Tushara Chaminda, G.G.; An, A.K.; Kumar, M. 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development* 6: 169–180.
- Gude, V.G. 2017. Desalination and water reuse to address global water scarcity. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 16: 591–609.

Chapitre V: Fate and toxicity of carbamazepine and its degradation by-products during coupling of ozonation and nanofiltration for urban wastewater

- Guillossou, R.; Le Roux, J.; Brosillon, S.; Mailler, R.; Vulliet, E.; Morlay, C.; et al. 2020. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents. *Chemosphere* 245: 125530.
- Hu, L.; Martin, H.M.; Arce-Bulted, O.; Sugihara, M.N.; Keating, K.A.; Strathmann, T.J. 2009. Oxidation of Carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction Kinetics and Mechanism. *Environmental Science & Technology* 43: 509–515.
- Huber, M.M.; Canonica, S.; Park, G.-Y.; von Gunten, U. 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology* 37: 1016–1024.
- Hübner, U.; Seiwert, B.; Reemtsma, T.; Jekel, M. 2014. Ozonation products of carbamazepine and their removal from secondary effluents by soil aquifer treatment – Indications from column experiments. *Water Research* 49: 34–43.
- Ikehata, K.; Jodeiri Naghashkar, N.; Gamal El-Din, M. 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science & Engineering* 28: 353–414.
- Iorhemen, O.T.; Hamza, R.A.; Tay, J.H. 2016. Membrane Bioreactor (MBR) Technology for Wastewater Treatment and Reclamation: Membrane Fouling. *Membranes* 6: 33.
- Javier Benitez, F.; Acero, J.L.; Real, F.J.; Roldán, G. 2009. Ozonation of pharmaceutical compounds: Rate constants and elimination in various water matrices. *Chemosphere* 77: 53–59.
- Kellis, M.; Kalavrouziotis, I.K.; Gikas, P. 2013. Review of Wastewater Reuse in the Mediterranean Countries, Focusing on Regulations and Policies for Municipal and Industrial Applications. *Global NEST Journal* 15: 333–350.
- Lan, Y.; Groenen-Serrano, K.; Coetsier, C.; Causserand, C. 2018. Nanofiltration performances after membrane bioreactor for hospital wastewater treatment: Fouling mechanisms and the quantitative link between stable fluxes and the water matrix. *Water Research* 146: 77–87.
- Le, T.X.H.; Nguyen, T.V.; Yacouba, Z.A.; Zoungrana, L.; Avril, F.; Petit, E.; et al. 2016. Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes: Toward an optimization of Electro-Fenton treatment. *Chemosphere* 161: 308–318.
- Le, T.X.H.; Nguyen, T.V.; Amadou Yacouba, Z.; Zoungrana, L.; Avril, F.; Nguyen, D.L.; et al. 2017. Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media. *Chemosphere* 172: 1–9.

Chapitre V: Fate and toxicity of carbamazepine and its degradation by-products during coupling of ozonation and nanofiltration for urban wastewater

- Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H.H.; Nghiem, L.D.; Hai, F.I.; Zhang, J.; et al. 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* 473–474: 619–641.
- Lyu, S.; Chen, W.; Zhang, W.; Fan, Y.; Jiao, W. 2016. Wastewater reclamation and reuse in China: Opportunities and challenges. *Journal of Environmental Sciences* 39: 86–96.
- Majumder, A.; Gupta, B.; Gupta, A.K. 2019. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environmental Research* 176: 108542.
- Margot, J.; Kienle, C.; Magnet, A.; Weil, M.; Rossi, L.; de Alencastro, L.F.; et al. 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of The Total Environment* 461–462: 480–498.
- Maryam, B.; Buscio, V.; Odabasi, S.U.; Buyukgungor, H. 2020. A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes. *Environmental Technology & Innovation* 18: 100641.
- 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. *Environmental Science & Technology* 39: 8014–8022.
- Ouali, S., Loulergue, P., Biard, P. F., Nasrallah, N., & Szymczyk, A. Ozone compatibility with polymer nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 618, 118656.
- Plantard, G.; Azais, A.; Mendret, J.; Brosillon, S.; Goetz, V. 2018. Coupling of photocatalytic and separation processes as a contribution to mineralization of wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 134: 115–123.
- Papageorgiou, A.; Stylianou, S.K.; Kaffes, P.; Zouboulis, A.I.; Voutsas, D. 2017. Effects of ozonation pretreatment on natural organic matter and wastewater derived organic matter – Possible implications on the formation of ozonation by-products. *Chemosphere* 170: 33–40.
- Po, M.; Nancarrow, B.E.; Leviston, Z.; Porter, N.B.; Syme, G.J.; Kaercher, J.D. 2005. Predicting community behaviour in relation to wastewater reuse. What drives decisions to accept or reject? .
- Pohl, J.; Golovko, O.; Carlsson, G.; Eriksson, J.; Glynn, A.; Örn, S.; et al. 2020. Carbamazepine Ozonation Byproducts: Toxicity in Zebrafish (*Danio rerio*) Embryos and Chemical Stability. *Environmental Science & Technology* 54: 2913–2921.

- PubChem. 2020. *Carbamazepine*. (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2554>). Accessed on 24 Aug. 2020.
- Rekhate, C. V., & Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 100031.
- Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdigón-Melón, J.A.; Mezcua, M.; Hernando, M.D.; Letón, P.; et al. 2008. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. *Water Research* 42: 3719–3728.
- Snyder, S.A.; Wert, E.C.; Rexing, D.J.; Zegers, R.E.; Drury, D.D. 2006. Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science & Engineering* 28: 445–460.
- Ternes, T.A.; Stüber, J.; Herrmann, N.; McDowell, D.; Ried, A.; Kampmann, M.; et al. 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 37: 1976–1982.
- 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. *Separation and Purification Technology*, 205, 203-211.
- Vogna, D.; Marotta, R.; Andreatti, R.; Napolitano, A.; d'Ischia, M. 2004. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere* 54: 497–505.
- Völker, J.; Stapf, M.; Mieke, U.; Wagner, M. 2019. Systematic Review of Toxicity Removal by Advanced Wastewater Treatment Technologies via Ozonation and Activated Carbon. *Environmental Science & Technology* 53: 7215–7233.
- Wert, E.C.; Rosario-Ortiz, F.L.; Snyder, S.A. 2009. Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater. *Water Research* 43: 1005–1014.
- Yu, W., Liu, T., Crawshaw, J., Liu, T., & Graham, N. (2018). Ultrafiltration and nanofiltration membrane fouling by natural organic matter: mechanisms and mitigation by pre-ozonation and pH. *Water research*, 139, 353-362.
- Zhang, H., He, Q., Luo, J., Wan, Y., & Darling, S. B. (2020). Sharpening nanofiltration: Strategies for enhanced membrane selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(36), 39948-39966.

Conclusion et perspectives

Cette étude visait à assurer le traitement des eaux usées urbaines pour une réutilisation sûre et durable. Elle avait pour objectif global d'étudier le couplage des procédés d'ozonation et de nanofiltration appliqué à un effluent secondaire de bio réacteur à membrane.

En effet, les procédés de traitements tertiaires utilisés pour l'élimination des micropolluants ont chacun des avantages et des inconvénients. D'un côté, la nanofiltration retient bien les micropolluants, mais elle présente deux inconvénients majeurs que sont le colmatage et la gestion des concentrats générés. Les micropolluants éliminés du perméat se retrouvent concentrés dans le retentât. De l'autre côté, l'ozonation dégrade bien la matière organique et les molécules mais elle peut conduire à la formation de sous-produits qui peuvent présenter les mêmes risques que les micropolluants-mères. Cette étude vise alors à coupler les deux procédés pour utiliser les avantages de l'un contre les inconvénients de l'autre.

Elle consistait de manière spécifique :

- à étudier le flux de perméat, le colmatage et l'élimination de micropolluants cibles en nanofiltration appliqué à un effluent non ozoné ;
- puis d'étudier la dégradation de la matière organique et l'impact de celle-ci sur la dégradation des micropolluants cibles et l'évolution de la toxicité au cours du procédé d'ozonation.

Enfin d'évaluer l'impact de la pré-ozonation sur l'évolution du flux de perméat et la dynamique de colmatage en nanofiltration, mais également la rétention des sous-produits de dégradation par la membrane de NF.

Après une synthèse bibliographique au chapitre I, le matériel et les méthodes utilisées ont été présentés au chapitre II. L'effluent réel issu de la station d'épuration des eaux usées composée de bioréacteur à membrane, a été retenu comme matrice principale de l'étude. Pour des contraintes de limite analytique, cette matrice a été dopée avec 5 micropolluants choisis pour leur représentativité. Un réacteur semi-bach (continu au gaz et par bach pour le liquide) a été utilisé pour les expériences d'ozonation excepté la détermination de la DIO qui a requis l'utilisation d'un réacteur continu aussi bien au gaz qu'au liquide. Une membrane de NF90 a été utilisée pour les expériences de nanofiltration réalisées en mode tangentiel à l'échelle pilote.

Le chapitre III étudie l'impact de la pré-ozonation sur les performances de nanofiltration en termes d'élimination de micropolluants et d'atténuation de colmatage. L'étude de nanofiltration appliquée à l'effluent réel de B&M non ozoné révèle que la chute de flux est liée à la formation

d'un colmatage sévère. L'exclusion stérique était le mécanisme prépondérant d'élimination des micropolluants cibles. Ainsi l'ensemble des 5 micropolluants ont été très bien retenus, l'acétaminophen était un peu moins bien retenu, présentant une masse molaire de 151 g/mol qui est proche de la limite du seuil de coupure de la membrane NF90.

L'étude de l'impact de la matrice (eau usée) sur le procédé d'ozonation nécessite une demande instantanée en ozone de 3,76 mgO₃ correspondant à une dose spécifique de 0,56 mgO₃/mgC. Le suivi de l'évolution de la matière organique révèle un taux de minéralisation très faible tandis que le SUVA et la DCO sont éliminés de plus de moitié. La pré-ozonation permet de diminuer la résistance due au colmatage de près de 40%. Le chapitre IV va plus loin dans l'analyse de l'effet de la pré-ozonation sur le colmatage en NF. Il visait à évaluer l'impact de la matrice ozonée sur le colmatage en NF. Une solution ionique synthétique imitant la composition ionique de l'effluent a été utilisée à la place d'une solution entièrement minéralisée. Ainsi les expériences de NF ont été conduites sur trois matrices différentes que sont l'effluent réel non ozoné, la solution ionique synthétique et l'effluent réel ozoné.

Lorsque l'expérience de NF a été réalisée avec une solution ionique synthétique sans matières organiques, le colmatage était encore plus important qu'avec la solution réelle : une baisse de 75 % du flux de perméat à seulement 60% de taux de conversion contre 70% de chute de flux pour un taux de conversion de 80% respectivement. Cela s'explique par la forte propension de la membrane de nanofiltration au colmatage inorganique. Lorsque l'effluent réel de B&M ozoné a été utilisé pour l'expérience de NF, seulement 62% de chute est observé dans le flux de perméat pour un taux de conversion de 80%. Ceci indique donc une amélioration du flux de perméat de 8% après ozonation de l'effluent réel.

De plus, les expériences avec l'effluent réel non ozoné et la solution ionique synthétique nécessitent un lavage chimique pour une bonne récupération de la perméabilité de la membrane. En revanche, un lavage à l'eau suffit pour une bonne récupération de la perméabilité de la membrane colmatée avec l'effluent réel ozoné car même si l'ozonation conduit à un taux de minéralisation limité, elle améliore significativement l'hydrophilicité de la matrice et permet ainsi d'atténuer la sévérité du colmatage membranaire.

Par ailleurs, l'analyse des images issues de la microscopie à balayage électronique confirme que le lavage acide était le plus efficace pour récupérer l'état initial de la membrane ; même si les lavages à l'eau ultra-pure et à la solution basique peuvent permettre de récupérer une partie

importante du flux selon le type de colmatage lui-même lié aux conditions et à la nature de la matrice utilisée pour l'expérience.

Dans le chapitre III, la carbamazépine et le sulfaméthoxazole sont entièrement dégradés avec une dose spécifique de 1,2 mgO₃/mgC. Des traces de la terbutryne sont encore détectées dans la solution avec une dose spécifique de 1,5 mgO₃/mgC. L'acétaminophen et la tétracycline ne requièrent que 0,5 mgO₃/mgC pour être totalement dégradés. Cependant, la disparition d'un composé dans la solution ne signifie pas sa minéralisation totale surtout que le taux d'abattement du COT ne dépassait pas les 20%. Pour mieux élucider le devenir des micropolluants dans le couplage de procédés, il est important d'identifier les sous-produits d'ozonation et d'évaluer leur toxicité ainsi que leur taux de rétention par la NF. Ainsi, le chapitre V étudie le devenir et la toxicité de la carbamazépine et de ses sous-produits d'oxydation au cours du couplage des procédés d'ozonation et de nanofiltration. Elle a consisté à établir le chemin réactionnel, à identifier les sous-produits de dégradation de la CBZ et à suivre la cinétique de la toxicité de la solution pendant l'ozonation. Elle consistait enfin à évaluer la rétention des sous-produits et la toxicité des retentât et perméat de la nanofiltration.

Les résultats ont confirmé la forte réactivité du CBZ à l'ozone qui était presque totalement dégradée après 5 minutes de temps de contact ou du moins transformée car le taux d'abattement du COT n'était que 12% environ. Cela confirme l'inefficacité de l'ozonation en termes de minéralisation de la matière organique. Le chemin réactionnel a été établi et 6 sous-produits majeurs ont été identifiés que sont : I (hydrox-ycarbamazépine, m/z = 253,1), BQM [1-(2-benzaldehyde)-4-hydro-(1H,3H)-quinazoline-2-one, m/z = 251,08], II (2-(1H)-quinazolinone, m/z = 147,06), BaQM [1-(2-benzoic acid)-4-hydro-(1H,3H)-quinazoline-2-one, m/z = 267,10], BQD [1-(2-benzaldehyde)-(1H,3H)-quinazoline-2,4-dione, m/z = 267,10] and BaQD [1-(2-benzoic acid)-(1H,3H)-quinazoline-2,4-dione, m/z = 283,07]. L'évolution de la toxicité de la solution indique le BQM et le BQD comme les sous-produits responsables d'une relative augmentation de la toxicité aiguë.

Les résultats issus des expériences de nanofiltration qui sont appliquées à la solution de CBZ ozonée montrent une rétention du COT de près de 93% et une élimination de l'ensemble des sous-produits de dégradation de près de 100% excepté le II qui présente un poids molaire (m/Z = 147,06) inférieure au seuil de coupure de la membrane NF90 utilisée mais pour lequel le taux de rétention dépasse tout de même 80%. En outre, comme presque tous les sous-produits ont été éliminés, aucune toxicité n'a été détectée dans le perméat de NF, alors qu'elle augmente de

manière significative avec l'augmentation des concentrations de BQM et de BQD dans le retentât. Le couplage de procédés a démontré son efficacité pour éliminer en toute sécurité le CBZ et ses sous-produits de transformation.

En résumé, il a été démontré que le couplage de la NF à un procédé d'ozonation présente un double bénéfice. Tout d'abord, il permet de bien dégrader les micropolluants, ce qui évite de recourir à des procédés spécifiques coûteux pour la gestion des retentâts de NF. Le procédé de NF permet la rétention des sous-produits de dégradation des composés-mère par l'ozone. Deuxièmement, il atténue également aussi bien le colmatage organique, en améliorant l'hydrophilicité de l'effluent, que le colmatage inorganique des membranes. La pré-ozonation de l'effluent permet donc une diminution de la fréquence de lavage des membranes avec deux avantages inhérents : elle permet non seulement de faire des économies sur les produits chimiques nécessaires au nettoyage chimique et elle contribue également à améliorer la durée de vie de la membrane en réduisant la fréquence de lavage chimique.

L'effet synergétique du couplage d'oxydation avancée et de séparation membranaire peut être utilisé pour éliminer les micropolluants organiques réfractaires, garantissant une réutilisation sûre et durable des eaux usées. Au vu de ce qui précède, l'ozonation apparaît comme un procédé d'oxydation avancé intéressant à coupler avec le procédé NF pour une meilleure élimination des micropolluants organiques des effluents secondaires pour la réutilisation des eaux usées.

En perspectives et dans un but d'approfondissement :

- Il serait intéressant d'élargir les expériences à d'autres classes de micropolluants de propriétés physico-chimiques différentes, Il serait également opportun d'étudier l'impact réel de l'envoi du retentât de nanofiltration vers le traitement biologique (traitement secondaire). Il s'agirait de voir si le procédé d'ozonation aurait transformé les composés initialement bio-récalcitrants en sous-produits biodégradables ou si une possible toxicité des sous-produits inhiberait le métabolisme des microorganismes et perturberait le fonctionnement optimal des réacteurs biologiques. D'autre part l'accumulation de la salinité peut également perturber l'activité biologique.
- Par ailleurs, parmi les micropolluants sélectionnés pour l'étude figurent des antibiotiques dont la contribution à la résistance des gènes et des bactéries a été mise en évidence. L'impact de ce couplage de procédés de traitement sur la contribution des antibiotiques à la résistance des gènes et des bactéries devra donc être élucidé.

Annexes

Annexe A

Liste de références ayant servi à l'établissement du graphe de la figure I.3 sur l'occurrence des micropolluants en effluent secondaire

- ACT : Nguyen et al, (2013a) ; Tambosi et al, (2010) ; Radjenovic et al, (2007) ; Radjenovic et al, (2009) ; S. D. Kim et al. (2007) ; Taheran et al, (2016)
- CBZ : Nguyen et al, (2013a) ; Taheran et al, (2016) ; Reif et al, (2008) ; Nguyen et al, (2013b) ; Radjenovic et al, (2007) ; Clara et al, (2005) ; Wijekoon et al, (2013) ; Alturki et al, (2010) ; Jean-Marc CHOUBERT et al. (2016) ; Tadkaew et al, (2010)
- DCF : Taheran et al, (2016) ; Nguyen et al, (2013a) ; Quintana et al, (2005) ; Kimura et al, (2007) ; Reif et al, (2008) ; Nguyen et al, (2013b) ; Yang et al, (2013) ; Radjenovic et al, (2007) ; Clara et al, (2005) ; Wijekoon et al, (2013) ; Alturki et al, (2010) ; Radjenovic et al, (2009) ; Jean-Marc CHOUBERT et al. (2016) ; Tadkaew et al, (2010)
- SUL : Tambosi et al, (2010) ; Taheran et al, (2016) ; Reif et al, (2008) ; Radjenovic et al, (2007) ; Clara et al, (2005) ; Alturki et al, (2010) ; Radjenovic et al, (2009) ; Tadkaew et al, (2010) ; Zhou et al, (2013) ; Jean-Marc CHOUBERT et al. (2016) ; Carballa et al, (2004)
- TET : Zhou et al, (2013) ; Leung et al, (2012) ; (Yang et al, 2017) ; Xu et al. (2015) ; Barancheshme and Munir (2018)
- TER : Munz et al. (2017) ; De la Cruz et al. (2012) ; Terzić et al. (2008) ; Singer et al. (2010) ; Wieck et al. (2016) ; Wick et al. (2010) ; Bollmann et al. (2014a) ; Campos-Mañas et al. (2017) ; Campo et al. (2013) ; Westlund and Yargeau (2017); Köck-Schulmeyer et al. (2013)

Voire la bibliographie du chapitre I pour les références complètes.

Annexe B

Tableau 1 : Composition du solvant sur la durée d'éluion pendant l'analyse des micropolluants sélectionnés par chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Tableau B. 1 : Composition du solvant sur la durée d'éluion pendant l'analyse des micropolluants sélectionnés par chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Temps d'éluion (min)	Solvant A% (Eau)	Solvant B% (Acetonitrile)
0	95	5
2,5	50	50
5,5	0	100
10	0	100
10,1	95	5
15	95	5

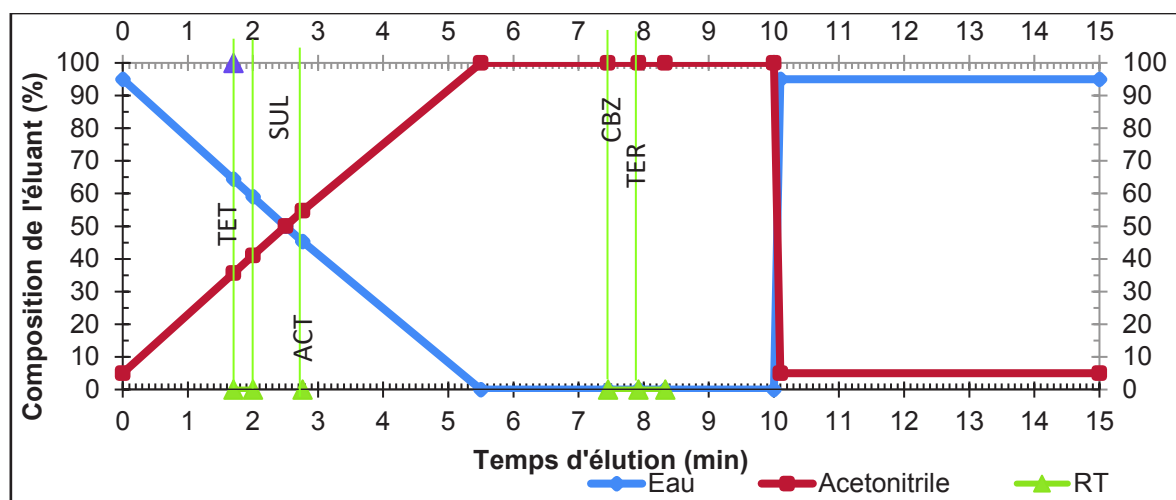


Figure B. 1 : gradient d'analyse pour les micropolluants sélectionnés avec les temps de rétention pour chaque molécule en chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Annexe B

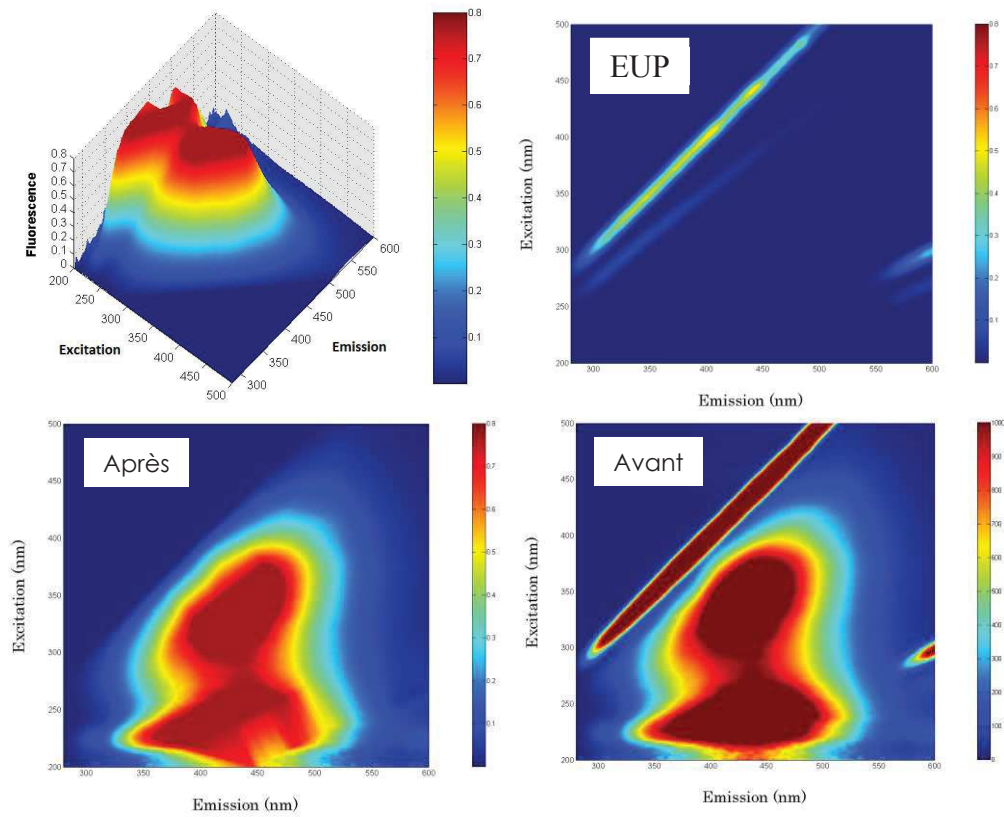


Figure B.2 : Exemple de correction obtenue après soustraction du blanc (eau ultrapure, EUP) et normalisation par l'aire de Raman dans une matrice d'émission- excitation en spectrofluorométrie à 3D

Annexe B

Tableau B. 3.a : Consignation des données expérimentales lors des expériences de nanofiltration à un taux de conversion précis

Paramètres	Taux de conversion (%) : ... ; soit ... de perméat pour ... de solution de départ		
	10 bars	8 bars	6 bars
Temps de début			
Flux (LMH)			
Conductivité retentât ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)			
Conductivité perméat ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)			
Temps fin			

Tableau B.3.b : Consignation des données expérimentales de nanofiltration entre deux taux de conversion successifs

Extraction de perméat entre les taux de conversion de : ... et ...						
Temps	Pression (bars)	Flux (LMH)	Conductivité retentât ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Conductivité perméat ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Volume de perméat partiel extrait (L)	Volume de perméat total extrait (L)
Début :						
... h'						
Fin :						

Annexe B

❖ Détermination de la DIO et la cinétique de consommation de l’ozone k

Le graphique suivant présente les résultats d’expériences réalisées sur l’effluent de BRM de la station d’épuration de La Grande Motte.

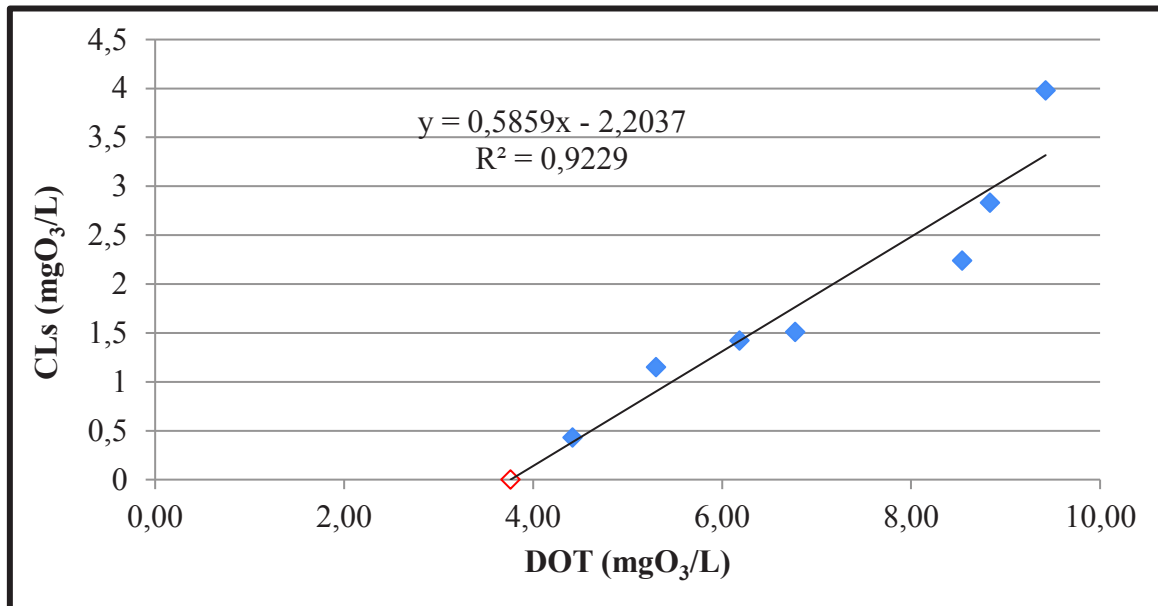


Figure B. 4 : Détermination de la DIO de l’effluent du BàM de La Grande Motte : T° = 20 °C

La DIO correspond à la valeur de l’abscisse DOT lorsque l’ordonnée CLs est nulle. Quant à la cinétique, elle correspond à la pente k de la même droite.

Pour le cas de l’effluent BRM de La Grande Motte, on a :

Avec :

$$\text{CLs} = y \quad \text{et} \quad \text{DOT} = x$$

$$y = 0,5859x - 2,203 \quad \text{Equation B. 1}$$

$$y = 0 \rightarrow 0,5859x - 2,203 = 0 \quad \text{Equation B. 2}$$

$$X = \frac{2,203}{0,5859}$$

$$\underline{DIO = X = 3,76 \text{ g/m}^3}$$

$$\text{pente} = 0,5859 = \frac{1}{1+k*\tau} \quad \text{Equation B. 3}$$

$$0,5859 * (1 + k * \tau) = 1 \quad \text{Equation B. 4}$$

$$k * \tau = \frac{1}{0,5859} - 1 \quad \text{Equation B. 5}$$

$$k = \frac{\frac{1}{0,5859} - 1}{\tau} \quad \text{Equation B. 6}$$

$$\tau = \frac{V}{Q_L} \quad \text{Equation B. 7}$$

avec τ le temps de séjour hydraulique

V = volume du réacteur (3,7 L = 0,0037m³)

$$\tau = \frac{0.0037}{0.02018} * 60$$

$$\tau = 11 \text{ mn}$$

$$\text{D'où : } k = \frac{\frac{1}{0,5859} - 1}{11}$$

$$\underline{k = 0,064 \text{ mn}^{-1}}$$

Annexe C

Bilan des matières

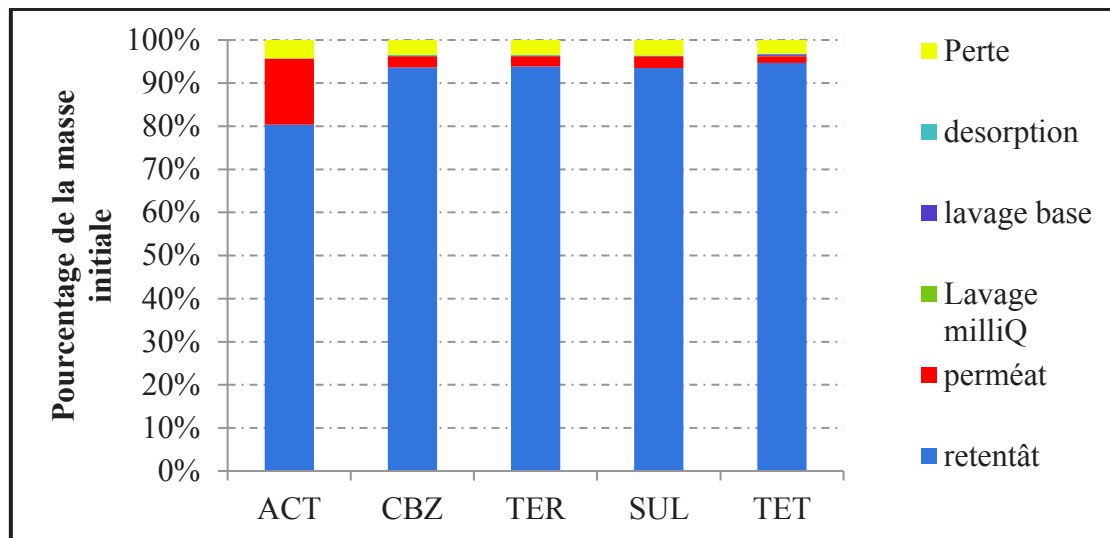


Figure C. 1 : Bilan des matières des micropolluants pendant l’expérience de NF appliquée à l’effluent réel BâM non ozoné, membrane NF90, PTM = 10 bars, $v = 0.5 \text{ m.s}^{-1}$, $Y = 80\%$.

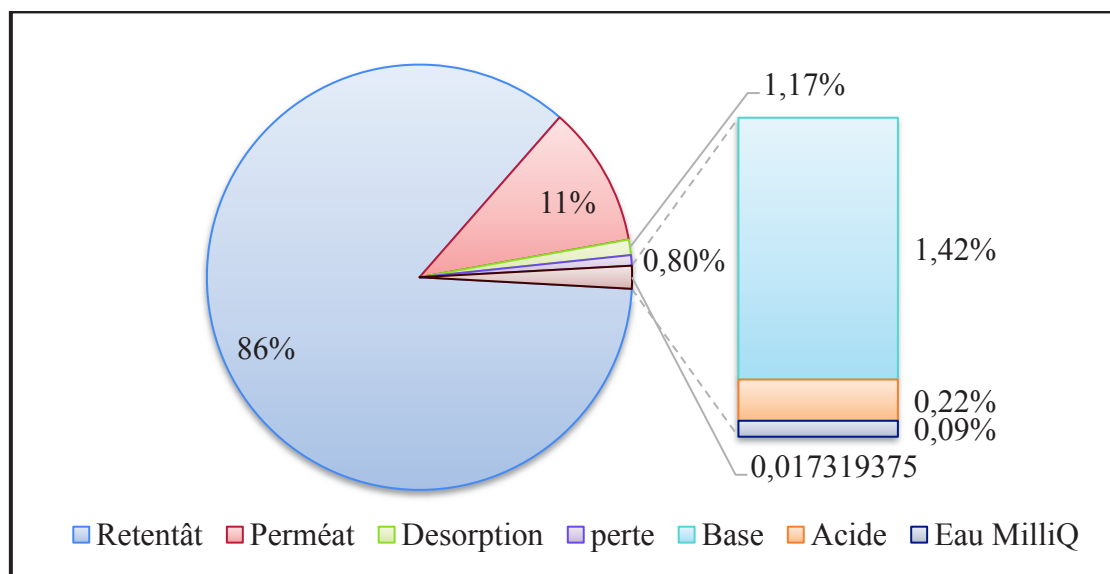


Figure C. 2 : Bilan des matières du carbone organique total (COT) pendant l’expérience de NF appliquée à l’effluent réel BâM non ozoné, membrane NF90, PTM = 10 bars, $v = 0.5 \text{ m.s}^{-1}$, $Y = 80\%$.

Annexe C

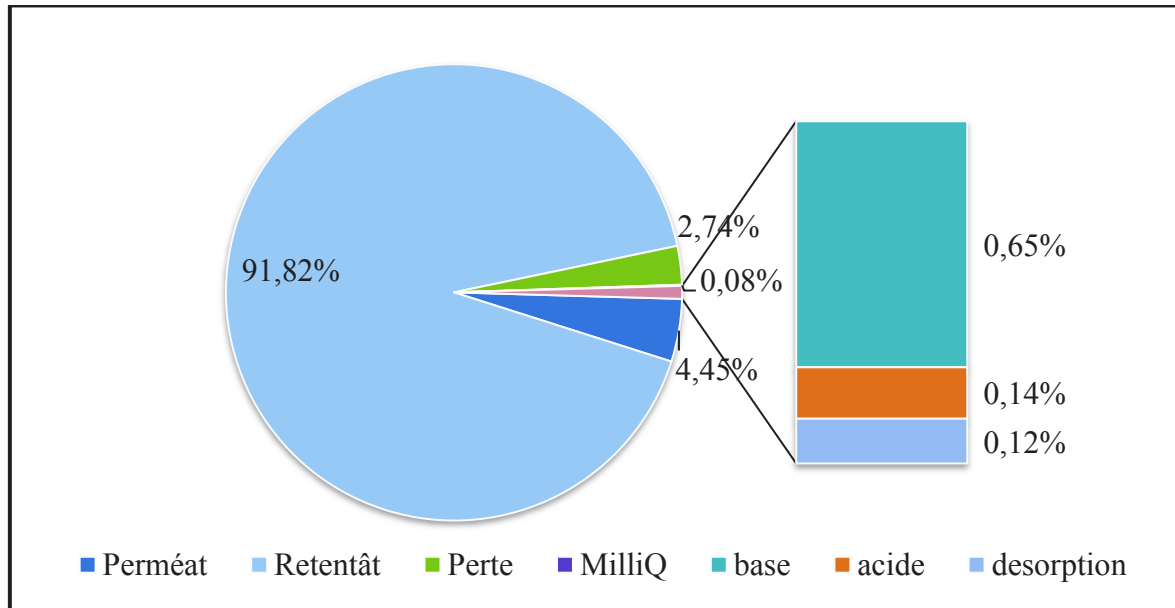


Figure C. 3 : Bilan des matières de la demande chimique en oxygène (DCO) pendant l'expérience de NF appliquée à l'effluent réel BâM non ozoné, membrane NF90, PTM = 10 bars, $v = 0.5 \text{ m.s}^{-1}$, $Y = 80\%$.

Annexe D

Evolution de l'oxydation des bromures en bromates lors du procédé d'ozonation appliqué à l'effluent réel de BàM

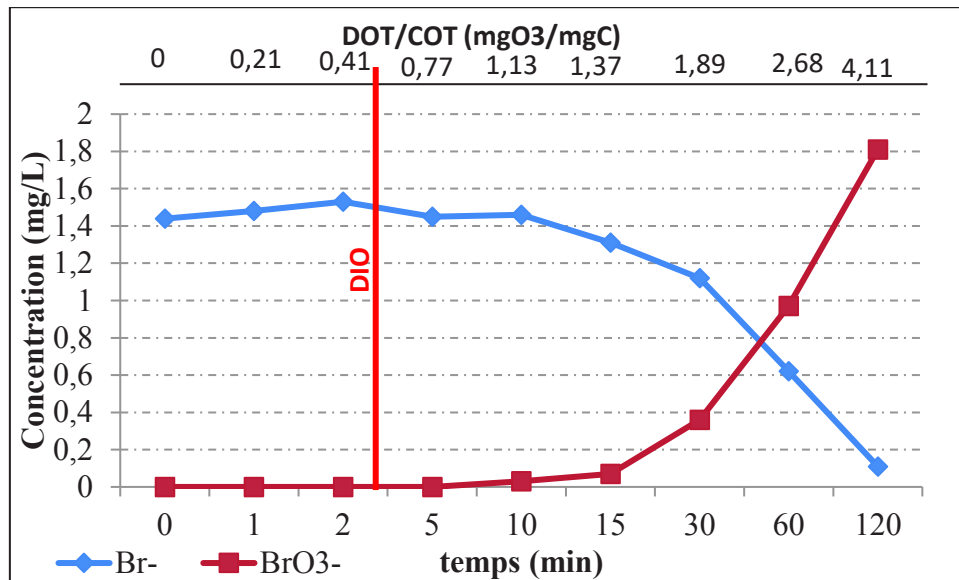


Figure D. 1 : Evolution des bromures et des bromates lors de l'ozonation de l'effluent de BàM de la STEP de La Grande-Motte : $[O_3]_{\text{gaz}}$ appliqué = $5 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, $T^\circ = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Résumé

L'accroissement de la population mondiale et de l'industrialisation exerce une forte pression sur les ressources en eau disponibles. Une des solutions à la raréfaction des ressources d'eau est de ne plus considérer les eaux usées comme des déchets mais plutôt comme une ressource potentielle alternative d'eau, de nutriments et d'énergie après un traitement approprié. Néanmoins, les eaux usées urbaines sont hautement contaminées par des micropolluants organiques (OMP) tels que des biocides et des substances pharmaceutiques réfractaires aux traitements conventionnels. Une réutilisation sûre et durable de cette ressource requiert de recourir à des procédés de traitement tertiaire adaptés. Dans cette optique, les procédés membranaires, plus particulièrement la nanofiltration et l'osmose inverse, ont récemment suscité un intérêt considérable, car ils assurent une bonne élimination des micropolluants et la production de perméat de très bonne qualité. Cependant, ces procédés de séparation restent confrontés aux défis du colmatage de la membrane et de la gestion des concentrats. Par ailleurs les procédés d'oxydation avancée tels que l'ozonation dégradent bien les micropolluants mais sont susceptibles de conduire à la formation de sous-produits potentiellement plus toxiques que les composés-parents. L'objectif de cette étude est donc de développer un système intégré et innovant couplant la nanofiltration (NF) et l'ozonation (O3) appliqué à un effluent secondaire de traitement des eaux usées urbaines par bioréacteur à membrane (BàM). Le procédé d'ozonation dégrade bien les micropolluants et la matière organique. Le procédé de nanofiltration assure une rétention satisfaisante des micropolluants, des sous-produits d'ozonation et produit un effluent de très bonne qualité. La pré-ozonation permet d'atténuer le colmatage de la membrane de nanofiltration. Cette étude démontre le fonctionnement synergique du procédé hybride pour traiter efficacement les effluents secondaires contenant des substances prioritaires visées par la législation afin d'offrir une réutilisation sûre et durable des eaux usées municipales.

Mots clés : Réutilisation des eaux usées, Nanofiltration, Ozonation, Micropolluants, Sous-produits, Eco-toxicité

Abstract

The increasing worldwide population and industrialization engender great pressure on available water resources. One of the solutions to the water scarcity is to no longer consider wastewater as mere waste, but rather as a potential alternative resource for various applications, after appropriate treatment. Nevertheless, urban wastewater is increasingly contaminated with organic micropollutants (OMP) such as biocides and pharmaceutical substances that are refractory to conventional treatment. Safe and sustainable reuse of this resource requires the use of appropriate tertiary treatment processes. With this aim in mind, membrane processes, especially nanofiltration and reverse osmosis, have recently attracted considerable interest, as they ensure good removal of micropollutants and the production of high-quality permeate. However, these separation processes still face the challenges of membrane fouling and concentrate management. In addition, advanced oxidation processes such as ozonation degrade micropollutants well but are likely to lead to the formation of by-products that are potentially more toxic than the parent compounds. The objective of this study was therefore to develop an integrated and innovative system coupling nanofiltration (NF) and ozonation (O3) applied to a membrane bioreactor (MBR) secondary effluent of a domestic wastewater treatment plant. The ozonation process degrades micropollutants and organic matter well. The nanofiltration process provides a satisfactory retention of micropollutants and ozonation by-products and produces a very good quality effluent. Pre-ozonation mitigates membrane fouling in nanofiltration. This study demonstrates the synergistic operation of the hybrid process to efficiently treat secondary effluents containing priority substances targeted by the legislation in order to provide safe and sustainable urban wastewater reuse.

Key words: Wastewater reuse, Nanofiltration, Ozonation, Micropollutants, Byproducts, Eco-toxicity