



HAL
open science

Dépollution des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques par les procédés membranaires

Walid Ghamri

► **To cite this version:**

Walid Ghamri. Dépollution des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques par les procédés membranaires. Génie chimique. Université de Rennes; Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediène (Algérie), 2022. Français. NNT : 2022REN1S040 . tel-03892066

HAL Id: tel-03892066

<https://theses.hal.science/tel-03892066v1>

Submitted on 9 Dec 2022

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.

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE INTERNATIONALE

ENTRE
L'UNIVERSITE DE RENNES 1
ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : « *Chimie : Procédé et environnement* »
Et
L'UNIVERSITE DE SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
Spécialité : « *Génie des procédés* »

Par :

« **Walid GHAMRI** »

« **Dépollution des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques par les procédés membranaires** »

Thèse présentée et soutenue à « USTHB », le « 22/06/2022 »
Unité de recherche : « **Institut des Sciences Chimiques de Rennes** »
UMR CNRS 6226, Equipe Chimie Ingénierie des Procédés

Composition du Jury :

Président :	Djamel Eddine Akretche	Professeur, l'USTHB
Rapporteurs avant soutenance :		
Estelle Couallier	Chargée de recherche - HDR, CNRS	
Patrick Fievet	Professeur, Université de Franche-Comté	
Examineurs :	Farida Fernane	Professeur, UMM de Tizi-Ouzou
	Naima Belhaneche	Professeur, ENP d'Algér
Co-Directeur :	Noureddine Nasrallah	Professeur, USTHB
Dir. de thèse :	Anthony Szymczyk	Professeur, Université de Rennes 1
Dir. de thèse :	Kamel Daoud	Professeur, USTHB
Invité(s)		
Invité (Co-encadrant)	Patrick Loulergue	Maître de conférences, Université de Rennes 1

Remerciements

Ces années de thèse furent mémorables pour de nombreuses raisons mais surtout grâce à la rencontre et à la présence de différentes personnes. Ce paragraphe s'adresse donc à ces personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, contribué aux multiples bonnes choses qui me sont arrivées durant ces années.

*Merci à mes Chers encadrants **Anthony Szymczyk, Patrick Loulergue, Kamel Daoud et Noureddine Nasrallah** de m'avoir encadré tout au long de ces travaux. Merci pour les conseils, merci de m'avoir fait confiance dès le début et merci de vous être rendus disponibles même dans les moments les plus chargés. Merci pour votre gentillesse et votre bonne humeur, merci pour le suivi, la rigueur et le partage de savoir qui m'ont permis d'acquérir des connaissances et apprendre. J'avoue que j'avais la chance de tomber dans une équipe agréable et des personnes formidables qui m'ont soutenu pendant toutes ces années. Également, merci de m'avoir permis de participer à des congrès spécifiques, et aux mobilités scientifiques. Tout ça dans le but d'enrichir mes compétences pour mon avenir professionnel. Enfin, merci de m'avoir répété « Il faudra tout donner » et « Courage ! C'est la dernière ligne droite » durant toutes les périodes de rédaction. Ceci restera gravé dans ma mémoire.*

*Merci aux membres du jury, **Djamel Eddine Akretche, Naima Belhaneche, Farida Fernane, Estelle Couallier et Patrick Fievet**, d'avoir accepté d'évaluer ces travaux. Merci à Bruno Beche et Jean Rocherulle d'avoir participé à mon comité de suivi individuel.*

*Merci à toute l'équipe du Dr. **Irena Petrinic** et Dr. **Hermina Bukšek**, Membres du laboratoire EWT (Maribor, Slovénie), de m'avoir accueilli chaleureusement au sein de leur laboratoire pendant 9 mois. De m'avoir fait confiance en me laissant travailler au laboratoire parfois jusqu'à 3h du matin. Les collègues du laboratoire : **Maja Preskar, Nastja Potocnik, Nina Senekar** pour les moments magnifiques qu'on a partagé lors de mon séjour. La multitude de lieux touristiques magnifiques (Maribor, Ljubiana, Bled). Tout ce séjour fût riche en émotions.*

*Merci à Dr **Galambos Ildiko**, et **Renáta Berta** du centre de R&D en traitements des eaux (Université de Pannonia, Nagykanizsa en HONGRIE de m'avoir accueilli au sein du laboratoire afin de réaliser les caractérisations.*

Merci à campus France et le M.E.S.R.S (Alger) et le projet (PHC) pour la bourse qui m'a été octroyée et grâce à laquelle j'ai pu effectuer ma mobilité en Slovénie. Merci à tous les membres l'équipe CIP qui m'ont permis d'effectuer l'ensemble de mes travaux dans des conditions optimales.

*Merci à l'ensemble de mes collègues et amis, **Kheir-eddine, Sara, Lucie, Simon, Pacome, Zelia, Penglin, Raouf, Samy, Walaa, Mouldi, Mebrouk, Fatine, Adel, Thivina Fadwa, Camille, Youcef**. Il y aura eu de nombreux ses heures de travail, repas, soirées, après-midis, et autres évènements passés ensemble. J'aimerais adresser une mention toute particulière à **Kheir-eddine** avec qui cela a été un réel plaisir de partager les années de thèse à Rennes. Je garderai d'excellents souvenirs de nos blagues, Sorties, Activités et surtout les moments partagés en mois de Ramadan. Puis merci à toutes les autres personnes avec qui j'ai pu partager de bons moments pendant ces années et qui, je l'espère, ne m'en voudrons pas de ne pas les avoir citées. Merci à mes amis qui n'ont pas forcément de liens avec ces travaux de thèse notamment, **Mokrane, Abdenour**.*

Merci à mon père, ma mère et ma sœur d'avoir été là à m'encourager dès le début de cette aventure, et qui ont cru en ce Docteur !

Liste des travaux publiés

Articles dans des revues internationales à comité de lecture

Walid Ghamri, Patrick Loulergue, Irena Petrinić, Claus Hélix-Nielsen, Maxime Pontié, Nouredine Nasrallah, Kamel Daoud, Anthony Szymczyk. Impact of sodium hypochlorite on rejection of non-steroidal anti-inflammatory drugs by biomimetic forward osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 633 (2021) 119388.

Communications orales

Walid Ghamri, Patrick Loulergue, Irena Petrinić, Claus Hélix-Nielsen, Maxime Pontié, Nouredine Nasrallah, Kamel Daoud, Anthony Szymczyk. Impact of sodium hypochlorite on biomimetic aquaporin forward osmosis membranes. **African Membrane Society 3rd International Congress** 2-5 Novembre 2021 – Dakar, Sénégal.

Walid Ghamri, Patrick Loulergue, Irena Petrinić, Claus Hélix-Nielsen, Maxime Pontié, Nouredine Nasrallah, Kamel Daoud, Anthony Szymczyk. Dépollution des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques par les procédés membranaires. **The 3rd international seminar in engineering, health and analysis SEHA 2021** 25 Octobre 2021- Alger, Algérie.

Walid Ghamri, Patrick Loulergue, Irena Petrinić, Nouredine Nasrallah, Kamel Daoud, Anthony Szymczyk. Elimination de produits pharmaceutiques par le procédé d'osmose directe. **13^{ème} Congrès International du GRUTTEE** 18-20 Février 2020 – Rennes, France.

Figure 1	Rendements d'élimination de différents composés pharmaceutiques en sortie de station de traitement des eaux usées (histogramme et axe de gauche) et flux moyens en entrée de station (ligne bleue et axe de droite). IBU : ibuprofène, RAN ranitidine, AMOX : amoxicilline, KETO : kétoprofène, ATE : aténolol, MTZ : métronidazole, SFX : sulfaméthoxazole, OFX : ofloxacine, TRI : triméthoprim, FUR : furosémide, GABA : gabapentine, LIDO : lidocaïne, DICLO : diclofénac, NFA : acide niflumique, TRA : tramadol, OZP : oxazépam, CBZ : carbamazépine, AMTZ : amidotrizoate	12
----------	--	----

Chapitre I

Figure I.1	Classement des procédés baromembranaires en fonction de la taille des pores et des particules retenues	27
Figure I.2	Représentation schématique des procédés (a) d'osmose inverse (RO) et (b) d'osmose directe (FO).	28
Figure I.3	Les caractéristiques idéales de la membrane FO	31
Figure I.4	La préparation des membranes planes et fibres creuses par méthode	36
Figure I.5	Préparation des membranes TFC par polymérisation interfaciale	37
Figure I.6	Préparation des membranes par la méthode LBL (layer by layer)	37
Figure I.7	Illustration schématique du transport de l'eau à travers une aquaporine de type AQP-1	38
Figure I.8	Les molécules d'eau dans la solution d'alimentation pénètrent dans la membrane en 3 étapes : <ol style="list-style-type: none"> 1) Passant de la solution d'alimentation aux vésicules à travers le canal d'eau d'aquaporine (AQP) situé au niveau de la bicouche lipidique face à la solution d'alimentation. 2) Passant des vésicules au support à travers l'AQP situé au niveau de la bicouche polymère faisant face à la membrane de support. 3) Pénétrant le support poreux dans la solution de perméat. Les autres solutés dans la solution d'alimentation seront rejetés 	39
Figure I.9	Illustration d'un liposome constitué d'une bicouche phospholipidique et d'un polymersome constitués d'un copolymère à bloc avec une séquence A-B-A	40
Figure I.10	Illustration d'un polymersome incorporant des AQP	41
Figure I.11	Evolution chronologique des solutions d'extraction	45
Figure I.12	ECP et ICP dans la configuration (a) AL-FS, (b) AL-DS	52
Figure I.13	Colmatage externe (a) et externe (b) d'une membrane FO	54
Figure I.14	Illustration du colmatage et d'un nettoyage physique en FO & RO : (a) FO ; (b) RO	57
Figure I.15	Diagramme de répartition des espèces du chlore en fonction du pH	60
Figure I.16	Mécanisme d'attaque du chlore sur les membranes en PA	62

Liste des figures

Figure I.17	Principaux effets du pH et de la concentration totale de chlore sur les performances de la membrane PA.	65
Chapitre II		
Figure II.1	Structure du polyamide aromatique constituant les membranes de FO (Aquaporin A/S) et de RO (SW30HRLE, DOW FILMTEC).	98
Figure II.2	Structure du polyamide semi-aromatique constituant la membrane de NF (NF270, DOW FILMTEC).	99
Figure II.3	Analyseur électrocinétique SurPass 3, Anton Paar Gmbh.	101
Figure II.4	Représentation schématique de la génération du courant d'écoulement (I_s) sous l'action d'une différence de pression (ΔP) appliquée à travers le canal d'écoulement de hauteur h_{ch} .	102
Figure II.5	Spectromètre FTIR-ATR.	103
Figure II.6	Principe des mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR.	103
Figure II.7	Appareil GBX-DS.	105
Figure II.8	Principe de la mesure de l'angle de contact par la méthode de la goutte pendante.	105
Figure II.9	(a) Spectromètre XPS. (b) échantillons fixés sur le porte échantillon du spectromètre.	106
Figure II.10	Microscope électronique à balayage JOEL JDM 7100F.	106
Figure II.11	Microscope à force atomique Nanoscope III (Bruker, France).	107
Figure II.12	Schéma de l'installation expérimentale d'osmose directe.	108
Figure II.13	Cellule de FO.	108
Figure II.14	Schéma du pilote de NF/RO Colossus.	109
Chapitre III		
Figure III.1	Potentiel zêta (ζ) de la couche active des membranes (FO - RO - NF) en fonction du pH.	119
Figure III.2	Angles de contact à l'eau des membranes (FO – RO - NF).	120
Figure III.3	Spectres FTIR-ATR des membranes (FO – RO – NF).	121
Figure III.4	Spectres FTIR-ATR de la membrane de FO (couche active et couche support).	122
Figure III.5	Structure de la polyvinylpyrrolidone (PVP).	123
Figure III.6	Flux d'eau à travers les membranes de FO (solution d'extraction : NaCl 1M), de RO et de NF (différence de pression transmembranaire : 20 Bar). Solution d'alimentation : Naproxène 10 mg/L.	124
Figure III.7	Rétentions du naproxène (alimentation : 10 mg/L) par les membranes de FO, RO et NF.	125
Figure III.8	Taux de rejet de différents médicaments par nanofiltration	126

Liste des figures

Figure III.9	Potentiel zêta (ζ) de la couche active de la membrane FO neuve et des membranes vieilles en fonction du pH.	128
Figure III.10	Angle de contact des membranes FO pour différents liquides avant et après vieillissement.	130
Figure III.11	Différentes composantes de l'énergie de surface des membranes de FO avant et après vieillissement.	130
Figure III.12	a) Spectres FTIR-ATR des membranes FO vieilles et neuve (couches actives). b) Redshift de la bande amide II des membranes de FO vieilles.	132
Figure III.13	Potentiel zêta de la couche active des membranes FO (neuve et vieilles à pH 9).	133
Figure III.14	Liaison Hydrogène (ligne en pointillés) entre l'hydrogène amidique et l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle d'un acide carboxylique.	134
Figure III.15	Flux inverse de sel normalisé ($J_s / J_{s\text{ neuf}}$) et flux d'eau normalisé ($J_w / J_{w\text{ neuf}}$) des membranes de FO vieilles. Les lignes horizontales montrent les performances de la membrane vierge.	135
Figure III.16	Images MEB de la surface des membranes de FO. (a) membrane neuve (couche active); (b) membrane neuve (couche support); (c) membrane vieilles (10 ppm - pH 9- 10 h) (couche active); (d) membrane vieilles (1000 ppm - pH 9 - 10 h) (couche active).	137
Figure III.17	Spectre XPS large de la couche active d'une membrane de FO vieilles (1000ppm - pH 9 - 10 h).	138
Figure III.18	Spectres XPS de zone (Si 2p) des couches actives de membranes de FO. (a) membrane neuve ; (b) membrane vieilles (1 ppm - pH 9 - 100 h) ; (c) membrane vieilles (100 ppm - pH 9 - 10 h) ; (d) membrane vieilles (1000 ppm - pH 9 - 10 h).	139
Figure III.19	Images AFM 2D et 3D des couches actives des membranes de FO. (a) membrane neuve; (b) membrane vieilles (1 ppm - pH 5 - 100 h); (c) membrane vieilles (10 ppm - pH 5 - 10 h); (d) membrane vieilles (1 ppm - pH 9 - 100 h); (e) membrane vieilles (10 ppm - pH 9 - 10 h); (f) membrane vieilles (100 ppm - pH 9 - 10 h); (g) membrane vieilles (1000 ppm - pH9 - 10 h).	141
Figure III.20	Potentiel zêta (ζ) du support de la membrane de FO avant et après vieillissement en fonction du pH.	143
Figure III.21	Structure de la polyéthersulfone (PES).	143
Figure III.22	Rapport des hauteurs de bandes infrarouges détectées à 1668 cm^{-1} and 1239 cm^{-1} sur les supports des membranes avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.	144
Figure III.23	Rétention du naproxène et diclofénac par les membranes FO vieilles et neuve.	146
Figure III.24	Potentiel zêta ζ (mV) de la couche active de la membrane RO neuve et des membranes vieilles en fonction du pH.	149
Figure III.25	Angle de contact des membranes RO mesuré avec différents liquides avant et après vieillissement.	150
Figure III.26	Différentes composantes de l'énergie de surface des membranes de RO avant et après vieillissement.	151
Figure III.27	Spectres FTIR-ATR des membranes RO vieilles et neuve a) couches actives. b) Bandes caractéristiques du support en polysulfone.	154

Liste des figures

Figure III.28	Unité répétitive du polysulfone (PSf).	155
Figure III.29	Déplacement de la bande amide I vers des nombres d'onde plus élevés (blueshift) après exposition des membranes de RO à l'hypochlorite de sodium.	156
Figure III.30	Déplacement de la bande amide II vers des nombres d'onde plus faibles (redshift) après exposition des membranes de RO à l'hypochlorite de sodium.	156
Figure III.31	Illustration de l'augmentation des volumes libres entre les chaînes de polyamide par rupture de liaisons Hydrogène intermoléculaires.	157
Figure III.32	Perméabilité des membranes RO neuve et vieilles	158
Figure III.33	Images MEB de la surface (couche active) des membranes de RO. (a) membrane neuve ; (b) membrane vieillie (100 ppm - pH 9- 10 h) ; (c) membrane vieillie (1000 ppm - pH 9 - 10 h).	159
Figure III.34	Rétention du naproxène par les membranes de RO avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.	160

Conclusion

Figure C1	Rétention en fonction du temps du naproxène et du diclofénac par une membrane fibres creuses de FO en polyamide contenant des aquaporines (solution d'extraction : NaCl 1 M).	175
-----------	---	-----

Tableau 1	Gamme de concentrations de quelques composés pharmaceutiques rencontrés dans les eaux usées urbaines	11
Chapitre I		
Tableau I.1	Les concentrations des différentes classes thérapeutiques des composés pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines brutes.	22
Tableau I.2	Les procédés membranaires en fonction de la force motrice.	25
Tableau I.3	Caractéristiques générales d'une DS et leur impact sur les performances de la FO.	44
Chapitre II		
Tableau II.1	Tension de surface et composantes de la tension superficielle de l'eau, du formamide et du diiodométhane.	104
Tableau II.2	Composés pharmaceutiques utilisés.	110
Chapitre III		
Tableau III.1	Rugosité moyenne (R_{avg}) des couches actives des membranes de FO avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.	140
Tableau III.2	Comparaison des potentiels zêtas des membranes FO et RO neuves et vieilles (valeurs dans KCl 0,001 M à pH=9).	149
Tableau III.3	Rétention du naproxène par les membranes de FO avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.	161

Liste des abréviations

AL-DS	Couche active - solution d'extraction
AL-FS	Couche active - solution d'alimentation
AMOX	Amoxicilline
AMTZ	Amidotrizoate
AQP	Aquaporines
ATE	Aténolol
BSA	Albumine sérique bovine
CA	Acétate de cellulose
CAS	Procédé conventionnel à boues activées
CBZ	Carbamazépine
CIO ⁻	Ion hypochlorite
CIT	Concentration totale de chlore
CPs	Composés pharmaceutiques
CTA	Triacétate de cellulose
D	Dialyse
DICLO	Diclofénac
DM	Distillation membranaire
DS	Solution d'extraction
ECP	Polarisation de concentration externe
ED	Electrodialyse
EDCs	Composés perturbateurs endocriniens
EIPS	Evaporation contrôlée du solvant des systèmes à trois composants
FO	Forward Osmosis (Osmose directe)
FOMBR	Bioréacteur à membrane osmotique
FS	Solution d'alimentation
FUR	Furosémide
GABA	Gabapentine
HA	Acide hyaluronique
HOCl	Acide hypochloreux
IBU	Ibuprofène
ICP	Polarisation de concentration interne
IP	Polymérisation interfaciale
J _s	Flux de sel inverse
J _w	Flux à l'eau
KETO	Kétoprofène
LBL	Layer by layer
LIDO	Lidocaïne
MBR	Bioréacteur à membrane
MF	Microfiltration
MNP	Nanoparticules magnétiques
MPD	m-phénylènediamine
MTZ	Métronidazole
MW	Masse molaire
NaOCl	Hypochlorite de sodium
NF	Nanofiltration
NFA	Acide niflumique
NIPS	Séparation de phase induite par contre-solvant
OFX	Ofloxacine
OZP	Oxazépam

Liste des abréviations

PA	Polyamide Aromatique
PAM	Polyacrylamide
PAN	Polyacrylonitrile
PES	Polyéthersulfone
PPC	Produits pharmaceutiques complexes
PPCPs	Produits pharmaceutiques et de soins personnels
PSf	Polysulfone
PSS	Poly (4-styrènesulfonate de sodium)
PV	Pervaporation
PVA	Alcool polyvinylique réactif à l'électricité
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
R	Rétention
RAN	Ranitidine
Ri	Rétention intrinsèque
RO	Osmose Inverse
RSD	Diffusion inverse de soluté
SFX	Sulfaméthoxazole
STEP	Stations d'épuration municipales
STEU	Stations de traitements des eaux usées
TFC	Composites à couche mince
TIPS	Séparation de phase induite thermiquement
TMC	Chlorure de trimésyle
TPV	Thermopervaporation
TRA	Tramadol
TRI	Triméthoprime
TrOCs	Traces de contaminants organiques
UF	Ultrafiltration
VIPS	Précipitation par une phase vapeur

Dépollution des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques par les procédés membranaires.

Les polluants d'origines pharmaceutiques présents dans les eaux présentent une élimination limitée par les traitements conventionnels. Dans ce contexte, les procédés membranaires sont des techniques alternatives de dépollution des eaux efficaces et propres. L'objectif de cette thèse était d'évaluer les performances différentes techniques membranaires : la nanofiltration (NF), l'osmose inverse (RO) et l'osmose directe (FO) pour l'élimination de polluants pharmaceutiques (Naproxène, Diclofénac). Les trois membranes utilisées sont constituées de polyamides de différentes natures : aromatique dans le cas de la RO et la FO et semi-aromatique dans le cas de la NF. De plus, dans le cas de la membrane de FO, la couche active des membranes contenait également des aquaporines. La caractérisation des performances des membranes neuves ont mis en évidence un taux de rejet du naproxène par la membrane de NF bien inférieur à celles des membranes de RO et FO.

De plus, lors de leur utilisation, les membranes en polyamide peuvent être exposées accidentellement à l'hypochlorite de sodium utilisé lors de phases de nettoyage/désinfection des installations. L'impact de cette exposition sur les propriétés des matériaux membranaires et leurs performances d'élimination a été évalué dans le cas des membranes de FO et de RO. Les membranes ont été exposées à des solutions d'hypochlorite de sodium (NaOCl) à différentes concentrations, différents pH et pour différents temps de contact. Les caractérisations de surface des membranes (potentiel zêta, ATR-FTIR, angles de contact) ont alors montré une modification de leurs propriétés après exposition aux solutions d'NaOCl. Ainsi, il a été mis en évidence que le contact avec NaOCl peut conduire non seulement à la modification de la nature chimique du matériau membranaire mais également à la modification du réseau de liaisons Hydrogène intermoléculaires au sein du polyamide impactant alors la structure du matériau membranaire et les performances de rétention. Néanmoins, selon le type de membranes (et de polyamide), différents types de variations ont été observées.

Enfin, il a été montré par XPS que, dans le cas des membranes biomimétiques de FO, la présence des polymersomes incorporant les aquaporines au sein du polyamide n'était pas impactée par le contact avec NaOCl. Ainsi, la membrane de FO conserve une bonne capacité de rejet des molécules étudiées malgré une augmentation du flux de sel inverse.

Mot clés : Osmose directe, Osmose inverse, Nanofiltration, Hypochlorite de sodium, Composés pharmaceutiques.

Remediation of pharmaceutically contaminated wastewater by membrane processes.

Pollutants of pharmaceutical origin present in water are poorly removed by conventional treatments. In this context, membrane processes are efficient and clean alternative techniques for water depollution. The objective of this thesis was to evaluate the performance of different membrane techniques: nanofiltration (NF), reverse osmosis (RO) and forward osmosis (FO) for the removal of pharmaceutical pollutants (Naproxen, Diclofenac). The three membranes used are made of polyamide of different natures: aromatic for RO and FO membranes and semi-aromatic in the case of the NF membrane. Moreover, for the FO membrane, the active layer of the membrane also contained aquaporins. The evaluation of the new membranes performance showed a much lower rejection rate of naproxen for the NF membrane than for the RO and FO membranes.

In addition, during their use, polyamide membranes can be accidentally exposed to sodium hypochlorite used during the cleaning/disinfection steps of the installations. The impact of this exposure on the properties of the membrane materials and their removal performance was evaluated in the case of FO and RO membranes. The membranes were exposed to sodium hypochlorite (NaOCl) solutions at different concentrations, different pH and for different contact times. Surface characterization of the membranes (zeta potential, ATR-FTIR, contact angles) showed a modification of their properties after exposure to NaOCl solutions. Thus, it was highlighted that the contact with NaOCl can lead not only to the modification of the chemical nature of the membrane material but also to the modification of the intermolecular hydrogen bonds network within the polyamide, thus impacting the structure of the membrane material and the retention performances. Nevertheless, depending on the type of membrane (and polyamide), different types of variations have been observed.

Finally, it was shown by XPS that, in the case of biomimetic FO membranes, the presence of polymersomes incorporating aquaporins within the polyamide was not impacted by the contact with NaOCl. Thus, the FO membrane retains a good rejection capacity for the molecules studied despite an increase in reverse salt flux.

Keywords: Direct Osmosis, Reverse Osmosis, Nanofiltration, Sodium Hypochlorite, Pharmaceutical compounds.

SOMMAIRE

Résumé

Introduction générale.....	10
----------------------------	----

Chapitre I : Etat de l'art : Bibliographie

I.	Introduction.....	19
1	Micropolluants.....	19
1.1	Origine de micropolluants dans les systèmes aquatiques.....	19
1.2	Les propriétés des micropolluants.....	20
1.3	Techniques d'éliminations des Micropolluants.....	22
2	Procédés membranaires.....	24
2.1	Technologies membranaires	24
2.1.1	La distillation membranaire (DM).....	25
2.1.2	L'Electrodialyse (ED).....	26
2.1.3	Pervaporation (PV).....	26
2.1.4	Les procédés baromembranaires	27
3	L'osmose inverse (RO).....	28
3.1	Développement des membranes RO.....	29
3.2	Les dérivés cellulosiques pour la RO	29
3.3	Les polyamides aromatiques pour la RO	30
4	L'osmose directe (FO).....	30
4.1	Principe osmose directe (FO).....	31
4.2	La fabrication des membranes FO	32
4.2.1	Dérivés cellulosiques pour la FO	32
4.2.2	Les polyamides aromatiques pour la FO.....	33
4.3	Effet de la couche active sur les performances des membranes	34
4.4	Effet des propriétés du support sur les performances membranaires.....	34
4.5	Méthodes de fabrication des membranes de FO.....	35
4.6	Les membranes biomimétiques.....	38
4.7	Propriétés des membranes FO.....	41
4.8	Applications de la FO.....	42
5	Les solutions d'extractions	43
5.1	Les solutions d'extractions (DS) inorganiques.....	45
5.2	Les solutions d'extractions (DS) organiques.....	46
5.3	Les nanoparticules	47
5.4	La régénération de la DS	47
6	Les paramètres influençant la FO.....	48
6.1	La vitesse d'écoulement des FS et DS.....	48
6.2	La concentration des DS et FS	49
6.3	La Température.....	49
6.4	Le pH.....	50
6.5	L'orientation de la membrane.....	50
7	Mécanismes de diffusion.....	51
	Polarisation de concentration.....	51

7.1	Polarisation de concentration interne et externe (ICP & ECP).....	51
7.2	Influence de la concentration polarisation (CP).....	52
8	Colmatage des membranes de FO.....	53
8.1	Les paramètres influençant le colmatage des membranes FO	55
8.2	Le nettoyage des membranes.....	57
9	Vieillessement des membranes de FO.....	59
9.1	L'hypochlorite de sodium.....	59
9.1.1	Influence du pH.....	59
9.1.2	Influence de la température.....	61
9.2	Résistance au chlore des membranes.....	61
9.3	Mécanisme d'attaque du chlore sur le polyamide aromatique (PA).....	61
9.3.1	N-chloration.....	61
9.3.2	L'hydrolyse.....	63
9.4	Effets de la chloration sur les performances de la membrane PA.....	63
9.5	Effets du pH et la concentration du chlore sur les performances des membranes en PA.....	64
	Références bibliographiques Chapitre I.....	67

Chapitre II : Matériels & Méthodes

II.	Introduction.....	97
1	Membrane.....	97
1.1	L'osmose directe (FO).....	98
1.2	L'osmose inverse (RO).....	98
1.3	La Nanofiltration	99
2	Vieillessement des membranes	100
3	Caractérisation membranaire	100
3.1	Potentiel zêta.....	100
3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (FTIR-ATR).....	102
3.3	Angle de contact	103
3.4	Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS).....	105
3.5	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	106
3.6	Microscopie à force atomique (AFM).....	107
4	L'osmose directe (schéma).....	107
5	Nanofiltration et osmose inverse	109
6	Préparation des solutions d'alimentation	110
7	Performances de séparations membranaires.....	110
8	Analyse des solutions	112
8.1	Analyse des échantillons pour le cas de l'osmose directe.....	112
8.2	Analyses des échantillons pour le cas de la Nanofiltration et de l'Osme inverse	112
	Références bibliographiques Chapitre II.....	114

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1	Introduction.....	118
1	Caractérisation des propriétés de surface des membranes (FO, RO & NF).	118
1.1	Potentiel Zêta (FO – RO – NF).....	118
1.2	Angle de contact	119
1.3	FTIR-ATR.....	120
2	Performances des membranes (FO, RO & NF).....	123
2.1	Flux à l'eau (FO) et flux de perméat (RO, NF).....	123
2.2	La rétention du naproxène par les membranes (FO, RO & NF).....	124
3	Caractérisation des propriétés de surface des membranes avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.....	127
3.1	Potentiel Zêta (couche active).....	127
3.2	Angle de contact.....	128
3.3	FTIR-ATR	131
4	Performances de FO des membranes neuves et exposées à l'hypochlorite de sodium.....	134
4.1	Flux d'eau (J_w) et flux inverse de sel (J_s)	134
4.2	Caractérisations par MEB, XPS et AFM	136
4.3	Caractérisation du potentiel zêta des couches supports.....	142
4.4	Les rétentions des composés pharmaceutiques.....	145
5	Caractérisation des propriétés de surface des membranes (RO) avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.....	148
5.1	Potentiel Zêta (couche active).....	148
5.2	Angle de contact.....	149
5.3	FTIR-ATR.....	152
6	Performances de RO des membranes neuves et exposées à l'hypochlorite de sodium.....	157
6.1	Perméabilité des membranes RO neuve et vieilles.....	157
7	Rétention	159
	Références bibliographiques Chapitre III.....	162
	Conclusion générale.....	170

Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau est vitale à toute forme de vie ainsi qu'à tous les types de développements industriels. Bien qu'elle recouvre environ 70% de la surface notre planète, seulement 3% de l'eau présente sur Terre est en réalité de l'eau douce et plus de 99% de celle-ci se trouve dans les glaces polaires et les eaux souterraines si bien que seul $\sim 0,01\%$ de la ressource mondiale en eau est utilisable pour les populations et les écosystèmes (Drioli and Macedonio 2012).

La disponibilité de l'eau potable est devenue aujourd'hui un problème mondial en raison d'une croissance continue de la demande qui n'est pas compensée par une recharge suffisante. Par ailleurs, de nombreuses sources d'eau souffrent d'une détérioration de leur qualité due à la décharge d'effluents domestiques et industriels sans traitement adéquat (Macedonio et al. 2012). Le manque d'eau au niveau mondial est aggravé par des facteurs tels que l'inégalité de sa répartition et par la pollution. L'accès des populations à l'eau est donc un défi majeur pour les décennies à venir, non seulement pour les pays en développement mais aussi pour les pays industrialisés (Bohn et al. 2009).

Un autre point important pour l'avenir concerne l'élimination de contaminants identifiés dans les cours d'eau, tels que des composés organiques hydrophiles, des sous-produits de désinfection, des composés pharmaceutiques ainsi que de nombreux polluants provenant d'appareils électroniques qui, souvent, finissent dans les décharges contaminant ainsi la terre, l'eau et l'air (Macedonio et al. 2012). En particulier, depuis le début des années 2000, de nombreuses études ont été publiées dans la littérature relatant la présence de micropolluants d'origine pharmaceutiques dans les eaux de surface (Vazquez-Roig et al. 2010), (Richardson and Ternes 2018) et dans les eaux souterraines (Heberer, 2004). La présence de ces composés dans le milieu naturel trouve son origine dans l'émission d'eaux usées. A titre d'exemple, le tableau 1 présente les gammes de concentrations de différentes familles de médicaments détectées dans les eaux usées urbaines.

Famille	Composé	Valeur minimale ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Valeur maximale ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
bêtabloquants	Propranolol	-	0,05
	Aténolol	0,01	0,73
	Métoprolol	0,01	0,39
Antibiotiques	Sulfaméthoxazole	0,02	0,58
	Ofloxacine	0,006	0,05
	Ciprofloxacine	0,006	0,06
	Triméthoprime	0,11	0,37
Anti-inflammatoires Antipyrétiques	Acétaminophène	10	23
	Diclofénac	0,01	510
	Naproxène	0,50	7,8
	Ibuprofène	0,49	990
	Kétoprofène	0,13	3
Psychotropes Anticholestérol et anti-lipidiques	Carbamazépine	0,10	1,7
	Acide clofibrigue	0,47	170
	Gemfibrozil	0,30	3
	Bézafibrate	0,10	7,6
Hormones	Ethinylestradiol	-	0,001
	Estrone	-	< 0,01
	Estriol	-	< 0,01

Tableau 1. Gamme de concentrations de quelques composés pharmaceutiques rencontrés dans les eaux usées urbaines (Cimetièrre, 2022).

Les stations de traitements des eaux usées (STEU) n'ont pas été conçues pour traiter spécifiquement des composés organiques à l'état de traces. En conséquence, des rendements d'élimination très variables sont obtenus en sortie de STEU selon les propriétés physico-chimiques des médicaments et le rejet des eaux traitées en STEU constitue la principale voie de contamination des eaux naturelles. Dans l'exemple considéré sur la figure 1, parmi 18 composés pharmaceutiques analysés en entrée et sortie de STEU, seules huit molécules (ibuprofène, ranitidine, amoxicilline, kétoprofène, aténolol, métronidazole, sulfaméthoxazole

et ofloxacine) présentent des rendements d'élimination moyen supérieurs à 70 % tandis que cinq composés (triméthoprim, furosémide, gabapentine, lidocaïne et diclofénac) ne sont que très partiellement éliminés (rendements d'élimination moyens compris entre 20 et 60 %) et cinq autres (acide niflumique, tramadol, oxazépam, carbamazépine, amidotrizoate) sont très peu, voire pas du tout éliminés. On constate par ailleurs sur la figure 1, une grande variabilité des rendements d'élimination pour la plupart des composés.

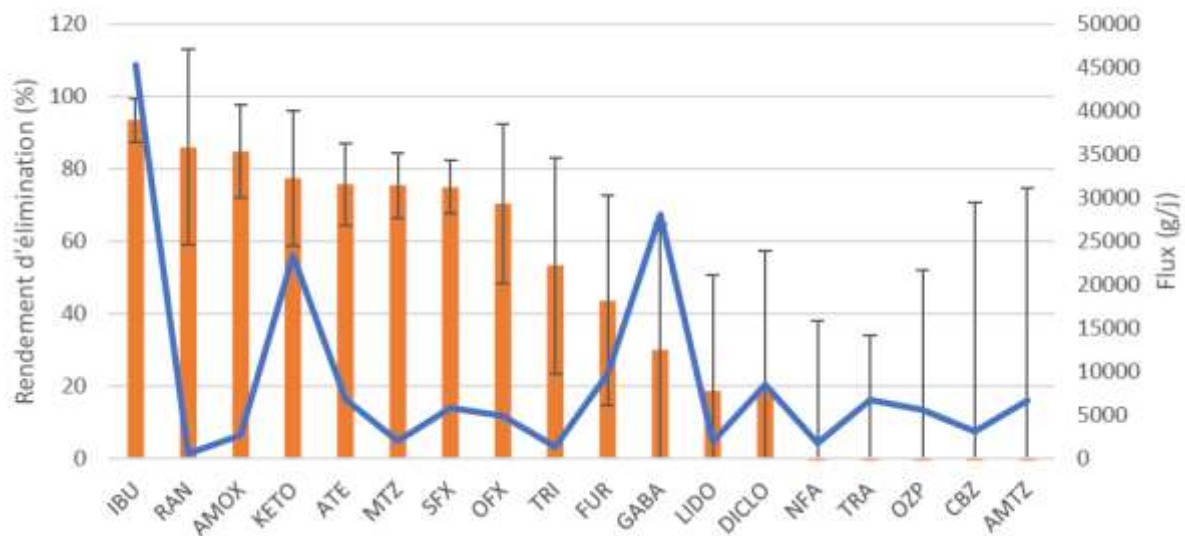


Figure 1. Rendements d'élimination de différents composés pharmaceutiques en sortie de station de traitement des eaux usées (histogramme et axe de gauche) et flux moyens en entrée de station (ligne bleue et axe de droite). IBU : ibuprofène, RAN : ranitidine, AMOX : amoxicilline, KETO : kétoprofène, ATE : aténolol, MTZ : métronidazole, SFX : sulfaméthoxazole OFX : ofloxacine, TRI : triméthoprim, FUR : furosémide, GABA : gabapentine, LIDO : lidocaïne, DICLO : diclofénac, NFA : acide niflumique, TRA : tramadol, OZP : oxazépam, CBZ : carbamazépine, AMTZ : amidotrizoate (Cimetière, 2022).

Les procédés membranaires s'inscrivent parmi les méthodes les plus efficaces pour le traitement des effluents et la production d'eau potable à l'échelle industrielle. Ils sont reconnus comme des outils prometteurs pour résoudre certains des problèmes majeurs de nos sociétés modernes dans une stratégie d'intensification des procédés (c'est-à-dire par le développement de méthodes visant à diminuer l'utilisation des matières premières, la consommation d'énergie, la taille des équipements et la génération des déchets). Les procédés membranaires sont relativement

économiques en énergie (pas de changement de phase), propres (dans le sens où ils nécessitent peu de produits chimiques), modulaires et compacts.

Dans le contexte de la problématique des micropolluants d'origine pharmaceutique dans les eaux, les techniques d'osmose inverse (RO pour reverse osmosis en anglais) et de nanofiltration (NF) sont celles qui ont suscité jusqu'à présent le plus d'intérêt. La RO est généralement utilisée pour séparer des sels dissous et de petites molécules organiques. Ses applications vont de la production d'eau ultra-pure pour les industries électronique et pharmaceutique au dessalement d'eau de mer pour la production d'eau potable ainsi qu'à l'épuration des eaux usées industrielles. La NF, apparue à la fin des années 80, a permis de combler le fossé entre l'ultrafiltration (UF) et la RO. En effet, elle permet de retenir des solutés plus petits que l'UF et elle offre des débits de perméation plus élevés que la RO, conduisant ainsi à des systèmes plus compacts avec la même capacité de production. Fonctionnant avec des pressions de travail plus faibles que la RO, la NF se révèle donc moins énergivore. Les membranes de NF se caractérisent généralement par une rétention des ions monovalents plus faibles que les membranes de RO et par une rétention élevée des ions divalents.

Même si dans un certain nombre de cas industriels des procédés conventionnels de séparation tels que la distillation ou l'évaporation ont été remplacés par la NF ou la RO avec une réduction significative des coûts, de la consommation énergétique et de l'impact environnemental, les performances de ces techniques membranaires en matière de rétention de micropolluants organiques sont encore mal comprises et restent très difficiles à anticiper. La raison principale est que les phénomènes physiques impliqués dans des séparations à l'échelle nanométrique, comme c'est le cas en NF et en RO, ne sont pas encore totalement compris.

Un autre type de procédé membranaire, l'osmose directe (FO, pour forward osmosis en anglais), plus récent mais beaucoup moins mature que la RO et la NF, suscite depuis quelques années un intérêt grandissant au sein de la communauté scientifique. Contrairement à la RO et à la NF qui fonctionnent sous l'action d'une différence de pression hydrostatique, la FO utilise l'osmose naturelle comme force motrice. Une membrane semi-perméable sépare l'eau à traiter et une solution d'extraction, laquelle possède une pression osmotique supérieure à celle de la solution d'alimentation. Les molécules d'eau sont transférées de la solution d'alimentation vers la solution d'extraction par le processus d'osmose naturelle, c'est-à-dire sans apport extérieur d'énergie.

L'objectif de cette thèse a été, en premier lieu, d'étudier l'efficacité de la FO pour l'élimination de composés pharmaceutiques dans les eaux à l'aide de membranes innovantes constituées d'une couche active en polyamide dans laquelle sont insérées des protéines d'aquaporine. Ces canaux biologiques sont connus pour être très perméables à l'eau tout en étant extrêmement sélectifs, interdisant le passage de toutes autres espèces. Les performances de séparation de ces membranes ont été comparées à celles de membranes commerciales de RO et de NF. En second lieu, une étude de vieillissement des membranes a été réalisée afin d'évaluer l'impact de l'hypochlorite de sodium (oxydant utilisé à grande échelle pour la désinfection des installations industrielles en raison de son efficacité et de son faible coût) sur les propriétés de surface des membranes et sur leurs performances de séparation.

Cette thèse est organisée en trois chapitres principaux.

Le premier chapitre présente des généralités sur les micropolluants et les procédés membranaires. Les différents types de matériaux membranaires sont présentés ainsi que les principales méthodes d'élaboration de membranes organiques. La problématique du vieillissement des membranes à base de polyamide par l'hypochlorite de sodium est également abordée dans ce chapitre.

Le second chapitre présente les matériels et méthodes utilisés dans le cadre de cette étude. Les caractéristiques des différentes membranes mises en œuvre dans cette thèse sont tout d'abord décrites. Les protocoles suivis pour la détermination des performances de séparation et pour le vieillissement des membranes sont également explicités. Enfin, les techniques de caractérisation des membranes et les méthodes d'analyse des solutions sont présentées.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Les performances de séparation des membranes de NF, RO et FO vis-à-vis d'un polluant pharmaceutique modèle, le naproxène, sont tout d'abord étudiées. Les deux techniques les plus performantes, la FO et la RO, sont ensuite considérées pour étudier le vieillissement des membranes sous l'action de l'hypochlorite de sodium dans différentes conditions d'exposition (concentration et pH des solutions d'hypochlorite de sodium, durée d'exposition des membranes). Une caractérisation rigoureuse des membranes est réalisée afin de mettre en lumière les modifications des propriétés de surfaces des membranes de FO et de RO suite à leur

chloration. L'impact de ces modifications sur les performances de séparation des membranes vis-à-vis de médicaments est ensuite présenté et discuté.

Références bibliographiques

- Bohn, Paul W., Menachem Elimelech, John G. Georgiadis, Benito J. Mariñas, Anne M. Mayes, and Anne M. Mayes. 2009. “Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades.” *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* 452 (March): 337–46. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0035.
- Cimetière, Comportement des micropolluants organiques dans les filières de traitement des eaux. Manuscrit d’HDR, Université de Rennes 1, 2022.
- Drioli, Enrico, and Francesca Macedonio. 2012. “Membrane Engineering for Water Engineering,” 311–12. https://doi.org/10.3850/978-981-07-1445-1_345.
- Heberer T. , Field Studies on the Fate and Transport Pharmaceutical Residues in Bank Filtration, 2004.
- Macedonio, F., E. Drioli, A. A. Gusev, A. Bardow, R. Semiat, and M. Kurihara. 2012. “Efficient Technologies for Worldwide Clean Water Supply.” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 51: 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.011>.
- Richardson, Susan D., and Thomas A. Ternes. 2018. “Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues.” *Analytical Chemistry* 90 (1): 398–428. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577>.
- Vazquez-Roig, Pablo, Vicente Andreu, Cristina Blasco, and Yolanda Picó. 2010. “SPE and LC-MS/MS Determination of 14 Illicit Drugs in Surface Waters from the Natural Park of L’Albufera (València, Spain).” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (7): 2851–64. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3720-x>.

Chapitre I :

Etat de l'art ‘Bibliographie’

" En fait, la démarche scientifique représente un effort pour libérer de toute émotion la recherche et la connaissance."

François Jacob

Introduction

L'accroissement de la population mondiale et l'industrialisation croissante de nos sociétés causent des dommages sur la ressource globale en eau potable qui est un élément indispensable à la vie et au fonctionnement de tout écosystème terrestre. Cette ressource se raréfie progressivement car les activités humaines rejettent des quantités croissantes de polluants organiques et minéraux qui ne sont pas convenablement éliminés. Certains de ces contaminants, appelés micropolluants, se retrouvent à des concentrations très faibles, de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ voire du ng/L , mais leur persistance et leur accumulation pose un réel problème de santé publique. Ce chapitre présente un état de l'art sur les micropolluants, leurs origines et leurs propriétés mais aussi sur les procédés et les méthodes qui servent aux traitements des eaux usées.

1. Micropolluants

Depuis plusieurs années, des inquiétudes grandissent quant à la présence dans les milieux aquatiques (eaux de surface, eaux souterraines) et dans l'eau potable, de résidus de médicaments à l'état de traces et à leurs effets sur l'environnement et la santé.

Il est à noter le manque de valeurs de référence qualifiant l'impact de certains micropolluants dans les eaux.

1.1. Origine des micropolluants dans les systèmes aquatiques

- Les effluents industriels : les métaux lourds.
- Les effluents hospitaliers et urbains : les médicaments, les solvants, les produits de soin.
- Les pesticides : largement utilisés pour l'agriculture, ils sont constamment présents dans l'environnement et par conséquent, inclus dans les programmes de surveillance environnementale (W. Luo et al. 2014).

Ces contaminants sont des sources connues de micropolluants dans les eaux usées et peuvent causer des dommages à l'environnement et à la santé humaine (Barbosa et al. 2016), (Gavrilescu et al. 2015).

1.2 Les propriétés des micropolluants

Les micropolluants présents dans les eaux usées municipales ne peuvent pas être éliminés efficacement par les procédés de traitement des eaux usées conventionnels, y compris la coagulation, la flottation et les boues activées (Carballa, Omil, and Lema 2005), (Joss et al. 2006) et les performances d'élimination varient considérablement selon les différentes catégories chimiques (Deblonde, Cossu-Leguille, and Hartemann 2011). La biodégradation de ces produits dans les eaux usées génère en outre des produits de transformation (métabolites). À ce titre, les effluents des stations d'épuration sont devenus l'une des principales causes de contamination par les micropolluants des eaux de surface (Singhal and Perez-Garcia 2016). Il a été rapporté qu'il pourrait y avoir une corrélation entre les niveaux de composés pharmaceutiques présents dans les effluents des stations d'épuration et ceux des rivières et canaux d'eau douce, en particulier dans les pays en développement (Pal et al. 2010), bien que l'atténuation des concentrations dans les récepteurs naturels ait été observée en raison d'un effet de dilution, de la sorption, de la photolyse directe / indirecte et de la biodégradation aérobie. Par conséquent, les effluents secondaires doivent être davantage traités pour l'élimination efficace des micropolluants (Al-Rifai, Khabbaz, and Schäfer 2011), (Boleda, Galceran, and Ventura 2011).

Ces dernières années, les composés pharmaceutiques (CPs) ont suscité une inquiétude croissante, d'autant plus qu'aucune exigence légale n'a été fixée pour le rejet dans les plans d'eau de surface de ces substances persistantes et biologiquement actives (Fürhacker 2008), (Salgot et al. 2006), (Ternes et al. 2007).

Les produits pharmaceutiques sont une classe de contaminants émergents trouvés dans l'environnement aquatique avec une faible dégradation et des taux d'utilisation croissants. Tout comme les pesticides, les produits pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les usines de traitement des eaux usées, ce qui entraîne leur présence potentielle dans l'eau potable (Jones et al 2001).

Les stations d'épuration municipales (STEP) ne sont généralement pas équipées pour traiter les produits pharmaceutiques complexes (PPC). Ces derniers sont généralement présents dans les eaux usées brutes à l'état de trace. De plus, leurs propriétés chimiques et physiques, telles que la solubilité, la volatilité, l'absorbance, la biodégradabilité, la polarité et la stabilité, varient considérablement (Le-Minh et al. 2010), (Ziylan and Ince 2011), avec des répercussions

évidentes sur leur comportement lors des traitements et par conséquent sur leur efficacité d'élimination.

En effet, d'autres analyses sur les rivières ont montré des niveaux élevés de concentrations de composés pharmaceutiques, démontrant ainsi le risque que les concentrations environnementales de CPs puissent être supérieures à leurs concentrations prévues (Santos, Aparicio, and Alonso 2007), (Stuer-Lauridsen et al. 2000), en particulier dans les rivières à effluents dominants dont la capacité de dilution et les processus d'autoépuration sont insuffisants pour atténuer le risque pour la vie aquatique (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, and Guwy 2009).

Plus de 118 produits pharmaceutiques, appartenant à dix-sept classes thérapeutiques différentes (antalgiques/anti-inflammatoires, antibiotiques, antidiabétiques, antifongiques, antihypertenseurs, barbituriques, bêta-bloquants, diurétiques, régulateurs lipidiques, psychotropes, antagonistes des récepteurs, hormones, bêta-agonistes, antinéoplasiques, produits topiques, antiseptiques et agents de contraste), ont été détectés dans les eaux usées urbaines brutes et les effluents d'un système de boues activées (Verlicchi, Al Aukidy, and Zambello 2012).

Ces composés présentent des structures moléculaires variées notamment en termes de groupes fonctionnels (neutres, basiques ou acides), ce qui les rend neutres, cationiques ou anioniques selon l'environnement dans lequel ils se trouvent (Kümmerer 2009), (Joss et al. 2006) et qui entraîne des comportements différents pendant le processus de traitement.

Les concentrations des CPs déterminées dans l'étude de Verlicchi et al (2012) se répartissent comme suit. Les analgésiques/anti-inflammatoires se situaient entre 0,0016 et 373 µg/L (voir Tableau I.1). Les composés les plus couramment rencontrés étaient l'ibuprofène, le diclofénac, le naproxène et le kétoprofène. L'ibuprofène était le composé ayant la concentration absolue la plus élevée (373 µg/L), suivi de l'acétaminophène (246 µg/L), du tramadol (86 µg/L) et du naproxène (53 µg/L). L'acétaminophène et l'ibuprofène présentaient également les concentrations moyennes importantes dans les affluents (respectivement 38 µg/L et 37 µg/L), suivis du tramadol (32 µg/L) (Verlicchi, Al Aukidy, and Zambello 2012).

Classe thérapeutique	Concentration (µg/L)
Antalgésiques/ anti-inflammatoires	0,0016 à 373
Antibiotiques	0,001 à 32
Antidiabétiques	0,12 à 16
Antihypertenseurs	0,0025 à 10
Bêtabloquants	0,006 à 25
Diurétiques	0,004 à 6
Psychotropes	0,0025 à 25

Tableau I.1 Les concentrations des différentes classes thérapeutiques des composés pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines brutes (Verlicchi, Al Aukidy, and Zambello 2012).

1.3 Techniques d'éliminations des micropolluants

En général, les mécanismes d'élimination des micropolluants peuvent être classés en (i) sorption, (ii) dégradation biologique et (iii) séparation membranaire.

- (i) La sorption représente le processus dans lequel les micropolluants sont associés à la phase solide. Il a été rapporté que la sorption des micropolluants sur les floccs de boue (et les produits microbiens liés) est l'un des principaux facteurs contrôlant l'élimination des micropolluants dans les systèmes de traitement des eaux usées (Radjenović, Petrović, and Barceló 2009), tandis que l'efficacité dépend largement des caractéristiques physicochimiques des micropolluants (par exemple, capacité à former des liaisons hydrogènes, hydrophobie, interactions électrostatiques, etc.) (Barret et al. 2010), (Wick et al. 2011).
- (ii) La dégradation biologique des micropolluants est un aspect essentiel. Dans le cas contraire, la sorption continue sur les boues conduira soit à l'épuisement de la capacité et à la détérioration des performances, soit à un enrichissement en micropolluants en phase solide pouvant entraîner une pollution secondaire. La biodégradabilité des micropolluants étant liée à leur biodisponibilité, la structure /

propriété du composé est également impliquée dans la détermination de la résistance d'un micropolluant à la biodégradation.

- (iii) La séparation membranaire est une autre technique contribuant à l'élimination des contaminants dans les bioréacteurs à membrane, en raison de l'exclusion stérique (Bu et al. 2013), (Y. K. Wang et al. 2013). La rétention directe des micropolluants par la membrane n'est pas importante en utilisant des membranes de microfiltration (MF) ou ultrafiltration (UF) car les tailles moléculaires des micropolluants sont généralement beaucoup plus petites que les tailles de pores de ces dernières.

L'adéquation de divers procédés de traitement pour la réutilisation de l'eau dépend de l'utilisation prévue de l'eau traitée et d'autres facteurs, notamment le coût, les besoins énergétiques et l'espace physique disponible pour l'usine de traitement. Parmi les alternatives disponibles, la technologie du bioréacteur à membrane (MBR) qui intègre le procédé conventionnel à boues activées (CAS) avec une unité de filtration physico-chimique à membrane a beaucoup retenu l'attention (Judd, 2010), (Krzeminski et al. 2017), (X. Wang et al. 2014). Avec l'utilisation de membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration qui rejette les particules de biomasse, la plupart des colloïdes et une partie des solutés, les MBRs présentent des avantages distinctifs par rapport aux processus CAS, notamment une plus petite empreinte et une production de boues, des effluents de meilleure qualité, une robustesse de fonctionnement et s'ils sont conçus et entretenus de manière appropriée, une facilité d'automatisation (Huang, Xiao, and Shen 2010), (Ma et al. 2015), (A. Nguyen, Azari, and Zou 2013). Ce procédé peut remplacer le traitement biologique conventionnel des eaux usées qui comprend une boue activée et une sédimentation secondaire. Bien que le procédé MBR soit plus efficace pour éliminer la majorité des contaminants de l'eau, y compris les matières organiques, les nutriments, (Ren et al. 2010), il est encore limité pour l'élimination des micropolluants dans les eaux usées municipales. Clara et coll. (2005) ont rapporté que le processus MBR a effectivement éliminé certains produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPCPs) ainsi que des composés perturbateurs endocriniens (EDCs), tels que l'ibuprofène, le bezafibrate, le tonalide, le galaxolide et le bisphénol-A, qui ont été complètement éliminés au cours des processus biologiques (> 95%). Cependant, les PPCPs non biodégradables (par exemple, le diclofénac et la carbamazépine) et les EDC (par exemple, l'acide nonylphénoxyacétique et l'acide nonylphénoxyéthoxyacétique) n'ont pas été éliminés.

Des études plus récentes montrent que les performances d'un MBR peuvent être encore améliorées via l'introduction de (i) processus anaérobies tels que la méthanogenèse et l'électrogénèse conduisant à une consommation d'énergie modérée (et même à une récupération d'énergie) (Ma et al. 2015), (Smith et al. 2012) et une dégradation très efficace des polluants (Suneethi and Joseph 2011), (ii) des stratégies de nettoyage et d'exploitation optimisées (Krzeminski et al. 2017) et (iii) des procédés de filtration avancés tels que la nanofiltration (NF), l'osmose directe (FO) ou inverse (RO) et la filtration électrochimique capables d'éliminer les polluants de plus petite taille (Achilli et al. 2009). Par conséquent, des membranes non poreuses devraient être appliquées pour une élimination élevée de la plupart des micropolluants PPCPs et des EDCs ($R > 95\%$) (T. U. Kim et al. 2007). Même si de nombreuses études ont examiné l'élimination des micropolluants par des membranes de NF et / ou de RO, leurs mécanismes d'élimination ne sont pas encore bien compris en raison de leur complexité. Cependant, les facteurs clés affectant leur efficacité d'élimination ont été identifiés: (i) les caractéristiques de l'eau, en termes de pH, de force ionique, de dureté et de concentration de matière organique, (ii) les caractéristiques physico-chimiques du soluté, en termes de poids moléculaire, de diamètre moléculaire, constante d'acidité (pKa), coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) et coefficient de diffusion, et (iii) les caractéristiques de la membrane, en termes de taille des pores, de seuil de coupure (MWCO), de potentiel zêta, d'angle de contact et de rugosité (Bellona et al. 2004).

2 Procédés membranaires

2.1 Technologies membranaires

Les technologies membranaires ont conquis, en l'espace de quelques décennies, une place de choix dans le domaine du traitement de l'eau. Bien que les procédés thermiques soient traditionnellement appliqués dans des secteurs comme le dessalement d'eau de mer, la baisse des coûts et les progrès réalisés dans le développement des matériaux membranaires ont entraîné une augmentation rapide de la part du marché du dessalement par osmose inverse. Les procédés membranaires sont relativement économes en matière d'énergie. Ils sont, de plus, modulaires et compacts et ils s'inscrivent dans une stratégie d'intensification des procédés, c'est-

à-dire le développement de méthodes visant à diminuer l'utilisation des matières premières, la consommation d'énergie, la taille des équipements et la génération des déchets.

La séparation membranaire consiste à diviser l'alimentation en deux parties : le perméat qui contient les molécules qui ont traversé la membrane, et le rétentat qui concentre les composés rejetés par la membrane (Loulergue 2012).

Il existe différents types de procédés membranaires en fonction de la force motrice de séparation comme le montre le tableau I.2 :

Effet de différence de concentration (Diffusion)	Osmose directe (FO) Dialyse (D)
Effet de la pression hydrostatique	Microfiltration (MF) Ultrafiltration (UF) Nanofiltration (NF) Osmose Inverse (RO) Pervaporation (PV)
Effet de charge électrique	Electrodialyse (ED)
Effet thermique	Distillation membranaire (DM) Thermopervaporation (TPV)

Tableau I.2 : Les procédés membranaires en fonction de la force motrice (Loulergue et al. 2019).

2.1.1 La distillation membranaire (DM)

La distillation membranaire (DM) est basée sur l'utilisation de membranes microporeuses hydrophobes. Une différence de température entre les deux côtés de la membrane est créée, générant une différence de pression de vapeur agissant comme une force motrice pour le transfert de composés volatils à travers la membrane. Ainsi, les molécules volatiles sont vaporisées à l'interface liquide-vapeur située au sein des pores de la membrane et traversent la

matrice membranaire avant d'être condensées dans le compartiment perméat ou à l'extérieur du module (selon la configuration du module). D'autre part, les espèces non volatiles sont retenues du côté amont de la membrane. La DM permet ainsi de séparer les molécules selon leur différence de volatilité (Diaby et al. 2017), (Drioli, Ali, and Macedonio 2015).

2.1.2 L'Electrodialyse (ED)

L'électrodialyse (ED) est un procédé membranaire permettant la séparation d'ions (sels, acides, bases) à l'aide de membranes échangeuses d'ions sous l'action d'un champ électrique agissant comme force motrice. Une membrane échangeuse d'ions est constituée d'un squelette (matériau macromoléculaire) porteur de groupements ionisables. Selon la nature de ces groupements, les membranes échangeuses d'ions peuvent être de deux types différents : membranes cationiques ou anioniques. Les membranes cationiques portent généralement des groupes sulfoniques ou carboxyliques, tandis que les groupes alkylammonium sont utilisés pour les membranes anioniques (Bazinet 2005).

2.1.3 La pervaporation (PV)

La pervaporation (PV) est un processus membranaire diffusif. Il est basé sur une différence de pression comme force motrice, la pression en aval de la membrane étant abaissée suffisamment de sorte que les espèces soient transférées sous forme vapeur à travers la membrane. Les molécules du liquide en contact avec la membrane sont récupérées sous forme de vapeur (et condensées) côté perméat grâce à l'action du vide ou d'un gaz de balayage (et éventuellement d'une différence de température pour la thermopervaporation) (Crespo and Brazinha 2015). Dans la PV, les mécanismes de séparation reposent sur la sorption et la diffusion préférentielle des molécules cibles à travers la membrane. Les interactions soluté-membrane, solvant-membrane et soluté-solvant jouent ainsi un rôle clé dans les performances de transfert de masse et l'efficacité de séparation. Le transport d'un composant à travers une membrane de PV implique à la fois des phénomènes thermodynamiques et cinétiques (Ong et al. 2016).

2.1.4 Les procédés baromembranaires

Les procédés membranaires utilisant une différence de pression hydrostatique comme force motrice sont les plus utilisés (Van Der Bruggen et al. 2003).

La microfiltration (MF, taille des pores $\sim 0,1 - 5 \mu\text{m}$) permet le rejet des matières en suspension (particules, bactéries...) grâce à un mécanisme de tamisage. L'ultrafiltration (UF, taille des pores $\sim 0,01 - 0,1 \mu\text{m}$) est capable de retenir des composés plus petits tels que des virus, protéines et des macromolécules. En UF, le principal mécanisme de séparation est le tamisage, mais les effets de charge peuvent également contribuer à la séparation (Jaouad et al. 2019), (Teychene, Guigui, and Cabassud 2011). En revanche, en nanofiltration (NF, taille des pores $0,01 - 0,001 \mu\text{m}$), les effets de charge jouent un rôle clé dans les performances de séparation. La NF permet typiquement le rejet de petits solutés organiques par des mécanismes de tamisage mais aussi de plus petits composés (typiquement plus petits que la taille des pores) grâce à l'exclusion de Donnan. La NF est ainsi capable de retenir très efficacement les ions multivalents. Enfin, l'osmose inverse (RO, membranes denses) permet le rejet des sels (dont les sels monovalents) tandis que l'eau est capable de traverser la membrane (mécanisme de séparation de type solution-diffusion) (Loulergue et al. 2019) (voir Figure I.1).

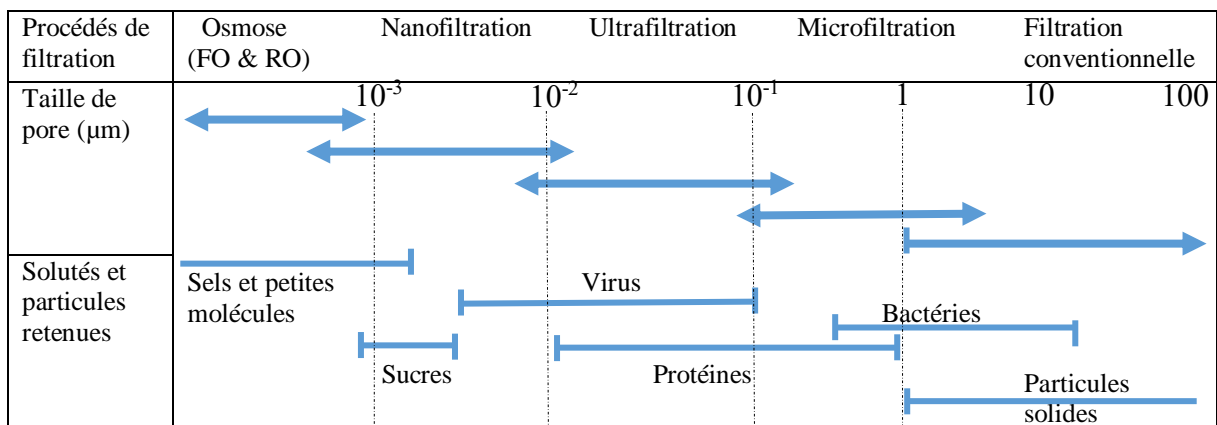


Figure I.1. Classement des procédés baromembranaires en fonction de la taille des pores et des particules retenues (Kourde-Hanafi et al. 2017).

Les membranes de MF et d'UF ne peuvent arrêter que les micro-organismes, les solides en suspension et d'autres composants volumineux des eaux usées en raison de leur grande taille de pores, et elles sont souvent utilisées dans le prétraitement des eaux usées industrielles et

municipales (Slipko et al. 2019). Les membranes de RO et de NF ont généralement des compositions similaires. Cependant, une membrane de NF rejette efficacement les petites molécules organiques et les ions multivalents (J. Wang and Wang 2018) tandis qu'une membrane de RO rejette la plupart des composés (Dasgupta et al. 2015), (Tong et al. 2020). Par conséquent, la RO a un large potentiel d'applications dans le traitement poussé des eaux usées industrielles.

3 L'osmose inverse (RO)

Parmi les divers procédés membranaires de traitement des eaux usées et de dessalement développés à ce jour, la RO joue un rôle de premier plan dans l'industrie du traitement des eaux usées et du dessalement en raison de ses avantages notamment en termes d'efficacité de séparation (Yin et al. 2020). En RO, une différence de pression hydrostatique est appliquée (force motrice) à travers une membrane semi-perméable qui va retenir les solutés tout en étant perméable au solvant (voir Figure I.2).

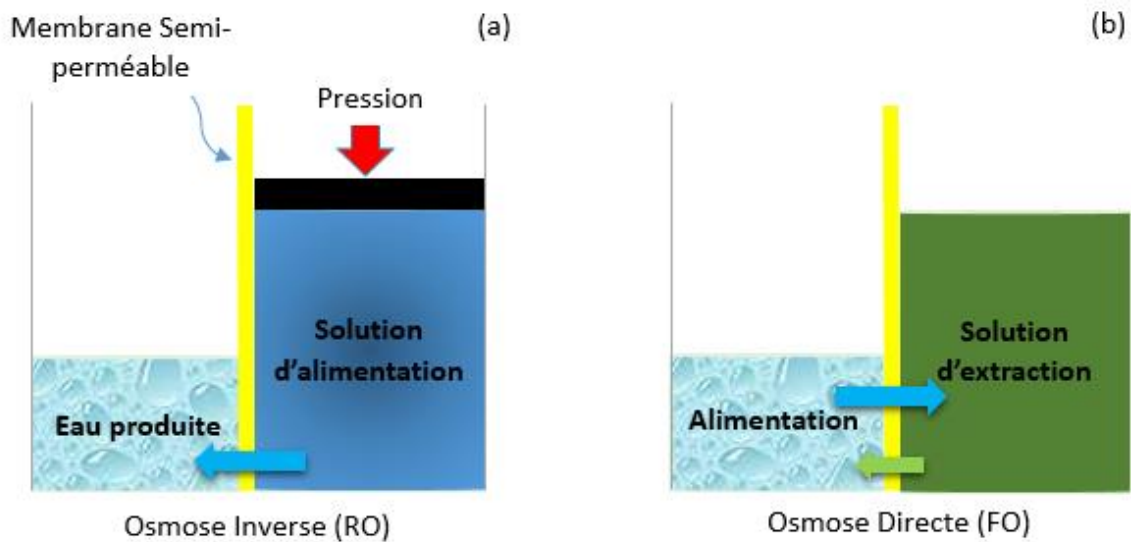


Figure I.2 Représentation schématique des procédés (a) d'osmose inverse (RO) et (b) d'osmose directe (FO).

De nombreuses recherches visant à l'amélioration des propriétés des matériaux membranaires de RO ont été menées, notamment afin d'améliorer la perméabilité, la sélectivité, la résistance mécanique et chimique, la stabilité thermique et la résistance aux colmatages organiques et

inorganiques des membranes (Choudhury et al. 2018), (J. Park et al. 2017), (J. Wang and Wang 2018), (Ghaemi and Khodakarami 2019), (B. Liu et al. 2020).

3.1 Développement des membranes de RO

L'amélioration des performances des membranes de RO suscite de nombreux efforts (Asempour et al. 2018), (Foglia et al. 2017), (Y. Wang et al. 2017). Un rejet élevé de sel et un flux d'eau important ainsi qu'une résistance améliorée au chlore sont les principaux objectifs (S. Liu et al. 2019). À l'heure actuelle, la faisabilité du polyéthersulfone, de l'acétate de cellulose (CA), du chitosane, de la polyamide aromatique et d'autres polymères comme matériaux membranaires a été étudiée (Anis, Hashaikh, and Hilal 2019), (Ghaemi and Khodakarami 2019), (S. Kim et al. 2018). Les membranes de RO actuellement utilisées à l'échelle industrielle sont principalement à base d'acétate de cellulose et de polyamides aromatiques.

3.2 Les dérivés cellulosiques pour la RO

Les membranes en acétate de cellulose (CA) sont largement utilisées dans le dessalement et le traitement des eaux usées industrielles. La préparation de polymères cellulosiques pour les membranes de RO a commencé dans les années 1970 (Ahmad et al. 2015). Les membranes en CA utilisées pour le dessalement sont constituées de triacétate de cellulose (CTA), de diacétate de cellulose, ou de leurs dérivés cellulosiques (Asempour et al. 2018); (X. Wang et al. 2016). Récemment, certaines études ont été menées pour améliorer le rejet de sel et le flux d'eau des membranes à base de CA. La plupart des études utilisent l'inversion de phase pour générer des structures asymétriques, les caractéristiques de ces structures dépendant des conditions opératoires de fabrication telles que la température, la concentration en polymère, le type de solvant et de contre solvant, les additifs utilisés...

Les propriétés des membranes en CA peuvent également être modifiées à travers une modification de surface. Selon (Guezguez, Mrabet, and Ferjani 2013), les membranes modifiées par polyméthyl-hydrosiloxane / polydiméthyl-siloxane présentaient une perméabilité à l'eau plus élevée, ce qui était cohérent avec l'augmentation de l'hydrophilie de la membrane, mais en parallèle une légère baisse de résistance mécanique a été observée.

3.3 Les polyamides aromatiques pour la RO

Les membranes composites à couche mince (TFC) en polyamide (PA) sont largement utilisées dans les procédés commerciaux de traitement de l'eau. La couche active des membranes TFC classiques est constituée de PA aromatique réticulé, qui est généralement produit par polymérisation interfaciale (IP) entre une amine telle que la m-phénylènediamine (MPD) et un chlorure d'acyle aromatique (chlorure de trimésyle (TMC), (Petersen 1993) , les deux types de monomères se trouvant dans des solutions non miscibles. La polycondensation se produit à l'interface entre les deux solutions, produisant une couche active réticulée qui détermine la rétention de sel et l'efficacité du flux de perméation. Les membranes TFC sont particulièrement attrayantes car elles permettent une optimisation de chaque couche (X. Zhao, Li, and Liu 2017). Notamment, la couche de séparation peut être modifiée pour acquérir la combinaison optimale de rétention de sel et de flux d'eau (Xiaoxiao Song et al. 2017). Par ailleurs, la couche de support peut être optimisée pour augmenter sa résistance à la traction et à la compression (M. J. Park et al. 2018).

Les membranes en PA peuvent être utilisées sur une plus grande plage de températures (jusqu'à 45 °C) et de valeurs de pH (2-12) par rapport aux membranes en CA.

4 L'osmose directe (FO)

Dans le procédé d'osmose directe, la membrane idéale doit répondre aux aspects suivants : grande perméabilité à l'eau, forte rétention de soluté, stabilité chimique et résistance mécanique élevée (même si les contraintes sont moindres par rapport à la RO), faible polarisation de concentration interne (ICP).

La figure I.3 montre les caractéristiques les plus importantes de la membrane idéale pour le processus de FO (W. A. Suwaileh et al. 2018).

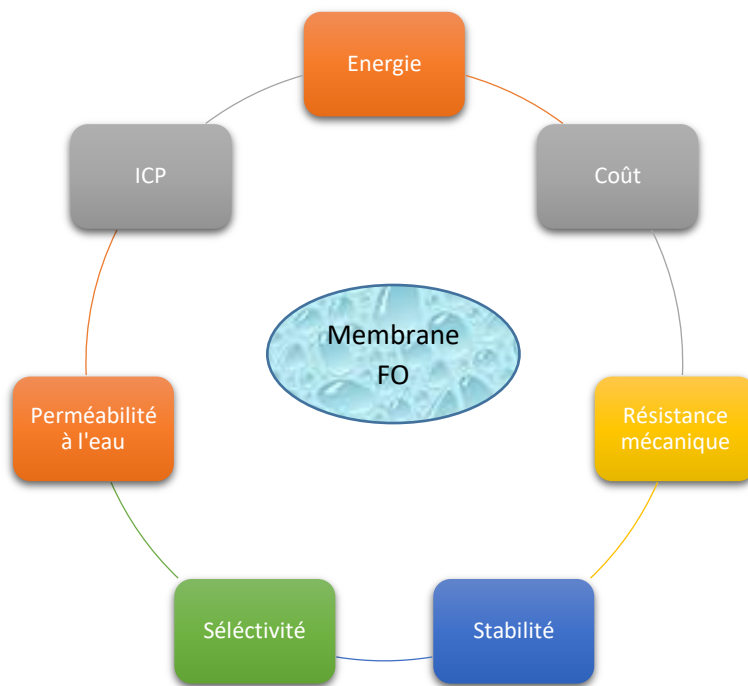


Figure I.3. Les caractéristiques idéales de la membrane de FO.

4.1 Principe

Dans le processus d'osmose directe, la force motrice est un gradient de pression osmotique au lieu d'un gradient de pression hydrostatique comme c'est le cas pour la RO (voir Figure I.2.a). Dans ce processus, le gradient de pression osmotique entre une solution d'extraction concentrée et une solution d'alimentation moins concentrée est utilisé pour générer le transport de l'eau à travers une membrane semi-perméable, permettant aux molécules d'eau de passer tout en retenant les solutés (voir Figure I.2.b). Cela conduit à une dilution de la solution d'extraction, tandis que les solutés dans le courant d'alimentation sont concentrés (M. Xie et al. 2018), (Górecki et al. 2020). Ce procédé n'applique pas de pression hydraulique, ce qui pourrait entraîner une moindre propension au colmatage irréversible de la membrane. Cependant, la FO est une technologie encore assez peu mature (en comparaison à la RO) et elle fait actuellement l'objet de nombreuses études prospectives (C.Y. Tang et al. 2013).

4.2 La fabrication des membranes de FO

Une membrane de FO idéale devrait se composer d'une couche active caractérisée par une perméabilité élevée à l'eau et une faible perméation inverse des solutés d'extraction et d'une couche support qui permette un transfert de masse élevé afin de réduire la polarisation de concentration interne (Cath, Childress, and Elimelech 2006). Des membranes de FO avec une couche active caractéristique des membranes de NF ont également été explorées. Elles peuvent être utilisées pour traiter une alimentation contaminée par des ions multivalents ou des molécules de taille un peu plus importante. Parmi un certain nombre de matériaux polymères qui ont été étudiés jusqu'à présent pour la fabrication des membranes de FO, les dérivés cellulosiques et le PA semblent donner les meilleurs résultats (Su et al. 2012), (Chung et al. 2012).

4.2.1 Dérivés cellulosiques pour la FO

Les membranes de FO en CTA commercialisées (Herron J 2008) permettent un flux d'eau plus important (accompagné d'un bon rejet de sel, > 95 %), en comparaison avec l'utilisation de membranes de RO commerciales (McCutcheon, McGinnis, and Elimelech 2005). Cependant, il a été rapporté que leur flux à l'eau est bien inférieur à la valeur théorique (McCutcheon, McGinnis, and Elimelech 2006), ce qui est généralement attribué à l'existence de la polarisation de concentration externe (ECP) et surtout à la polarisation de concentration interne (ICP) (S. Zhao, Zou, and Mulcahy 2012) (Cath, Childress, and Elimelech 2006). L'ECP peut être réduite en optimisant l'hydrodynamique du système (par exemple, cisaillement et turbulence à la surface de la membrane), tandis que l'ICP est dominée par la structure membranaire (McCutcheon and Elimelech 2008). Ces dernières années, il y a eu un développement significatif des membranes en CA et CTA pour la FO, soit en géométrie plane ou en fibres creuses (T. P. N. Nguyen et al. 2013), (Su and Chung 2011). Le groupe de Chung a développé des membranes en CA « à double peau » comprenant deux fines couches sélectives, mécaniquement soutenues par une sous-couche poreuse (K. Y. Wang, Ong, and Chung 2010), (S. Zhang et al. 2010), (Su et al. 2012). Une sous-couche de transition a également été observée entre la couche mince et dense et le support poreux. Des études expérimentales et de modélisation ont prouvé que l'utilisation de membranes polymères avec cette structure unique "à double peau" était capable de réduire le colmatage et le phénomène d'ICP et d'améliorer les

performances de séparation (K. Y. Wang, Ong, and Chung 2010), (S. Zhang et al. 2010), (Qi et al. 2012).

À ce jour, certaines améliorations ont été apportées aux performances de séparation des membranes de FO polymères dérivées de la cellulose. Des efforts sont toujours déployés pour contribuer à la compréhension de la relation entre la structure et les performances des membranes (Qi et al. 2012). Un concept de films minces sans sous-couche a été démontré avec une membrane en CA de 71 nm d'épaisseur qui a permis de réduire fortement l'ICP et d'obtenir un flux d'eau supérieur à 22 (L/m²h) lors du dessalement d'une eau de mer modèle en utilisant une solution d'extraction de NaCl à 2M (S. Zhang et al. 2010). Néanmoins, la faible résistance mécanique de ces films minces n'est pas suffisante pour envisager une application pratique à long terme. Jusqu'à présent, la majorité des études relatives aux membranes dérivées de CA ont mis l'accent sur la perméation et la rétention de sel (A. Nguyen, Zou, and Priest 2014). Les faiblesses des matériaux dérivés de la cellulose sont bien identifiées, telles qu'une stabilité limitée au pH, à la température et aux micro-organismes (S. Zhao, Zou, and Mulcahy 2012). Ainsi, une étude systématique est nécessaire pour vérifier la stabilité à long terme et dans différentes conditions des performances des membranes dérivées du CA développées pour la FO, c'est-à-dire en traitant une solution d'alimentation complexe, en faisant varier le pH de la solution d'extraction ou d'alimentation ou en modifiant la température de fonctionnement.

4.2.2 Les polyamides aromatiques pour la FO

Les membranes TFC de RO ont été étudiées pour des applications en FO. Un rejet élevé de sel a été observé mais une ICP sévère a conduit à un faible flux. Les membranes TFC de FO actuellement développées ont une structure similaire à celle des membranes TFC de RO. Elles sont composées d'un support poreux et d'une couche active sélective principalement fabriquée via une réaction de polymérisation interfaciale. La structure du support, qui un facteur important contrôlant l'ICP en FO, s'est également avérée affecter fortement la formation de la couche active et, à son tour, les performances de la membrane. Par ailleurs, le flux de sel inverse et le rejet de sel de la membrane TFC sont principalement régis par les propriétés de la couche sélective de la membrane. L'effet positif résultant des propriétés de transport supérieures de la couche active est aussi important que la structure de support. Par conséquent, les recherches actuelles ciblant la fabrication de membranes TFC de FO hautes performances sont orientées

vers l'optimisation des caractéristiques structurelles du support et des propriétés de transport de la couche active.

4.3 Effet de la couche active sur les performances des membranes

La préparation des membranes TFC PA de FO est similaire à celle des membranes TFC de RO. Elle nécessite une optimisation de la polymérisation interfaciale, par exemple de la concentration des monomères, du temps de réaction et de la durée de séchage à l'air. Vankelecom et ses collaborateurs ont suggéré que l'ajout d'un tensioactif et le séchage de la solution d'amine en excès sur la surface du support avant la réaction sont deux paramètres critiques pour contrôler les propriétés de la membrane (Klaysom et al. 2013).

Un grand défi en FO reste le colmatage des membranes, bien qu'il soit moins sévère et plus réversible qu'en RO. Sans aucun doute, les structures des supports affectent de manière significative les caractéristiques des couches actives et à leur tour la propension au colmatage des membranes TFC de FO. Les surfaces avec une rugosité élevée sont plus favorables à l'accumulation des résidus, ce qui entraîne une baisse spectaculaire des flux et une difficulté de restauration du flux par nettoyage physique (H. Liu, Wang, and Zhang 2015). En tant que stratégie couramment adoptée, la modification de la surface des membranes TFC de FO a considérablement réduit sa propension au colmatage en raison de l'existence d'une barrière protégeant la surface de l'adsorption des espèces colmatantes (Shaffer et al. 2015), (Lu et al. 2013).

4.4 Effet des propriétés du support sur les performances membranaires

Une membrane plane TFC de FO comporte une fine couche sélective formée sur un support polymère poreux, qui est généralement fabriqué par inversion de phase avec/sans une couche non tissée fine (Phillip, Schiffman, and Elimelech 2010). Divers supports ont été considérés tels que le CA, CTA (Worthley et al. 2013), le polyéthersulfone (PES) (Dongzhu Wu et al. 2018), le polyfluorure de vinylidène (PVDF) (Mertens et al. 2018), le polyacrylonitrile (PAN) (Liang et al. 2019), le polysulfone (PSf) (Khan et al. 2018).

(E. L. Tian et al. 2014) ont proposé un tapis de nanofibres (préparé par électro-filage) comme un support prometteur pour minimiser l'ICP en raison d'une grande porosité intrinsèque.

La fabrication des supports de membranes TFC de FO de hautes performances repose sur plusieurs exigences. Les sous-couches des membranes TFC de FO doivent posséder une bonne

hydrophilie, une structure stable et une bonne résistance mécanique (McCutcheon and Elimelech 2008), (Han et al. 2012). La stabilité aux produits chimiques, à la température et à l'oxydation ainsi que la résistance aux colmatants pourraient étendre leur utilisation potentielle dans d'autres environnements industriels en dehors du dessalement (Duong et al. 2015), (Klaysom et al. 2013). De plus, les supports doivent être minces et hautement poreux pouvant ainsi aider à minimiser le degré d'ICP (Tiraferri et al. 2011). La modification des structures des supports et de leurs propriétés a été suggérée comme voie pour améliorer les performances de la membrane, y compris la réduction de l'épaisseur, l'ajustement de la structure poreuse et le contrôle de l'hydrophilie. Cela pourrait être réalisé en adaptant une série de paramètres dans la synthèse de support, par exemple la concentration en polymère, le choix du solvant ou bien l'utilisation d'additifs (Tiraferri et al. 2017), (Cho et al. 2013).

En outre, suite au développement de modules de FO plans, la configuration fibres creuses a été étudiée en raison de ses avantages, par exemple sa grande compacité (R. Wang et al. 2010), (L. Luo et al. 2014). La géométrie fibres creuses a montré des flux beaucoup plus élevés pour une même force motrice que ceux obtenus en géométrie plane (Arkhangelsky et al. 2012), (Shi et al. 2011).

4.5 Méthodes de fabrication des membranes de FO

Ces dernières années, de nombreuses études de recherche sur la fabrication et la modification des membranes ont été menées en utilisant différents polymères et additifs pour modifier la structure de la couche de support et pour altérer les caractéristiques de la couche dense (W. A. Suwaileh et al. 2018).

Les méthodes de fabrication des membranes de FO les plus courantes sont (i) l'inversion de phase, (ii) la polymérisation interfaciale, et (iii) le dépôt couche par couche (Layer-by-Layer). L'inversion de phase est une méthode importante pour la préparation des membranes planes et en fibres creuses (voir Figure I.4) (Dylan Trotsek 2017). L'inversion de phase peut être décrite comme un processus de démixtion par lequel la solution de polymère initialement homogène est transformée de manière contrôlée d'un état liquide à un état solide. Cette transformation peut être réalisée de plusieurs manières, à savoir (a) la séparation de phase induite thermiquement (TIPS) ; (b) évaporation contrôlée du solvant des systèmes à trois composants (EIPS); (c) la précipitation par une phase vapeur (VIPS) et (d) la précipitation par immersion (NIPS) (Dylan Trotsek 2017), (F. Liu, Abed, and Li 2011). L'inversion de phase est une méthode très utilisée

pour fabriquer les membranes à base de CA / CTA, dont la structure peut être modifiée en fonction des paramètres de formation des membranes tels que l'ajout d'agents porogènes, la température de recuit, le processus d'évaporation... (T. P. N. Nguyen et al. 2013).

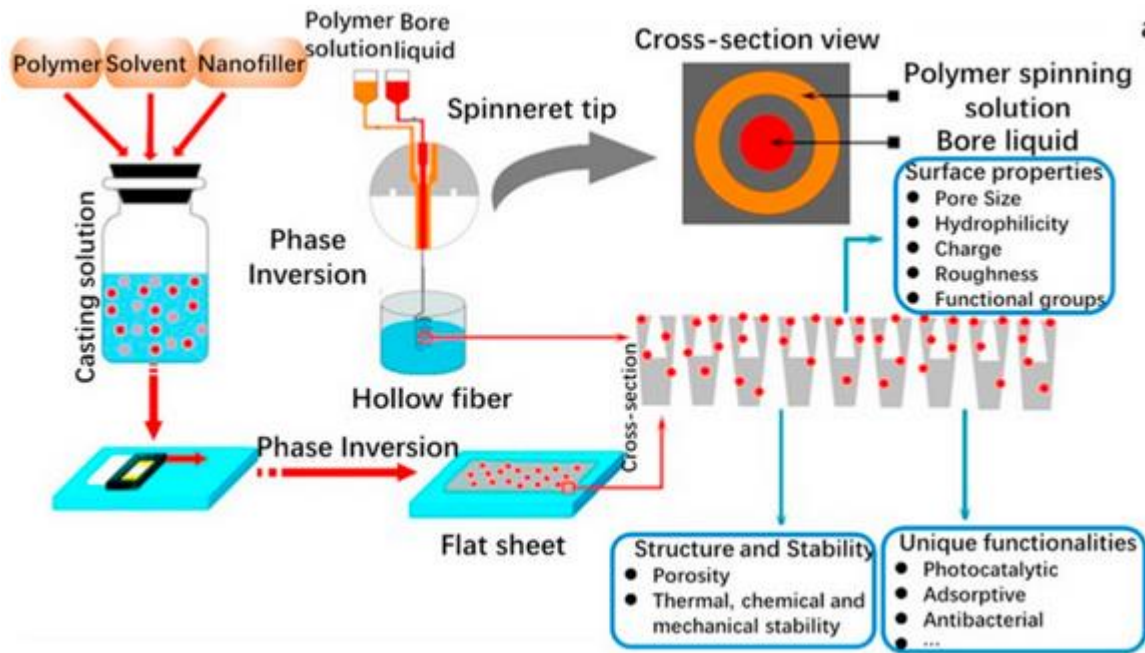


Figure I.4. Préparation de membranes planes et fibres creuses par méthode d'inversion de phase (Dylan Trotsek 2017).

L'une des principales difficultés liées à l'inversion de phase est le manque de méthode prévisible et systématique de sélection des systèmes de solvants (F. Liu, Abed, and Li 2011).

La polymérisation interfaciale, en tant que méthode de préparation, est largement utilisée pour fabriquer la couche active en PA sur la couche de support des membranes TFC (W. A. Suwaileh et al. 2018). La couche active de PA est synthétisée par polycondensation entre les monomères de chlorure de trimésyle (TMC) et de m-phénylènediamine (MPD) (voir Figure I.5) (Xiangju Song et al. 2015).

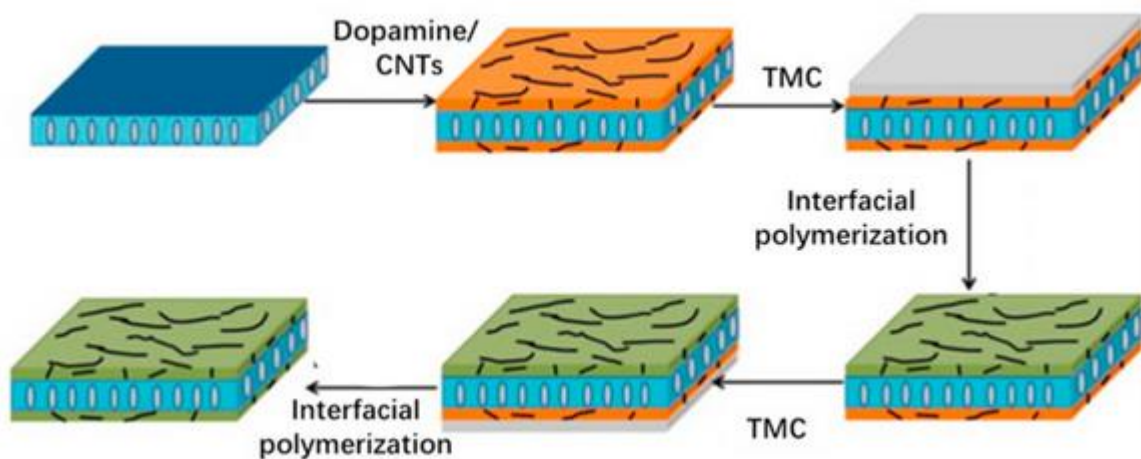


Figure I.5. Préparation des membranes TFC par polymérisation interfaciale (Xiangju Song et al. 2015).

La méthode LBL (layer by layer) a été utilisée pour préparer des films minces, à l'échelle nanométrique, sur la surface de la couche support (voir Figure I.6) (J. Y. Lee et al. 2014).

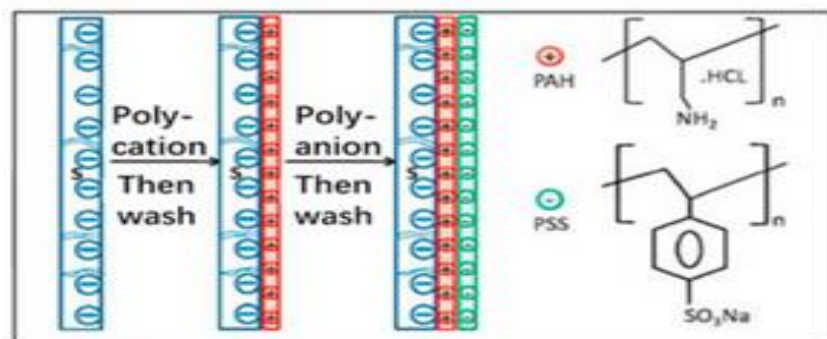


Figure I.6. Préparation des membranes par la méthode LBL (Layer by Layer) (J. Y. Lee et al. 2014).

La perméabilité et la sélectivité peuvent être optimisées en modifiant l'épaisseur de la couche sélective (couche dense). Les charges positives et négatives peuvent être ajustées en fonction des applications spécifiques. Il a été montré que les membranes fabriquées par la méthode LBL présentent un flux d'eau élevé et un faible flux inverse de soluté (Pardeshi and Mungray 2014).

4.6 Les membranes biomimétiques

En 2007, Kumar et al ont montré que la perméabilité à l'eau des vésicules de poly - (2-méthylloxazoline) – poly - (diméthylsiloxane) – poly - (2-méthylloxazoline) contenant des aquaporines (AQP) était d'environ deux ordres de grandeur supérieure à celle des membranes de RO commerciales (Kumar et al. 2007). Cela a mis en évidence que l'incorporation des AQP dans des membranes permettrait d'obtenir une perméabilité à l'eau exceptionnelle avec une sélectivité élevée, ce qui a ouvert une nouvelle voie à la construction de membranes de dessalement hautes performances (Kumar et al. 2007). Les protéines d'AQP présentent des canaux étroits et une caractéristique de charge unique. De tels canaux excluent le transport d'ions ou de petites molécules mais permettent à l'eau de passer (voir Figure I.7).

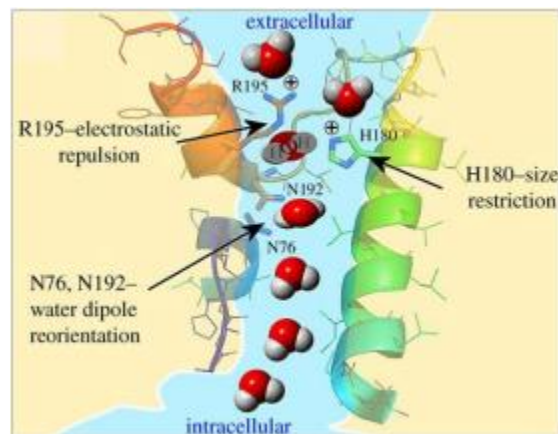


Figure I.7. Illustration schématique du transport de l'eau à travers une aquaporine de type AQP-1 (Jakowiecki et al. 2018).

Grâce au transport élevé de l'eau et à l'excellente sélectivité des AQP, au cours des dernières années, la conception de membranes chargées de protéines AQP a été explorée (voir Figure I.8) avec une perméabilité et une sélectivité attractives (C. Tang et al. 2015), (Buonomenna 2013), (C.Y. Tang et al. 2013), (Shen et al. 2014).

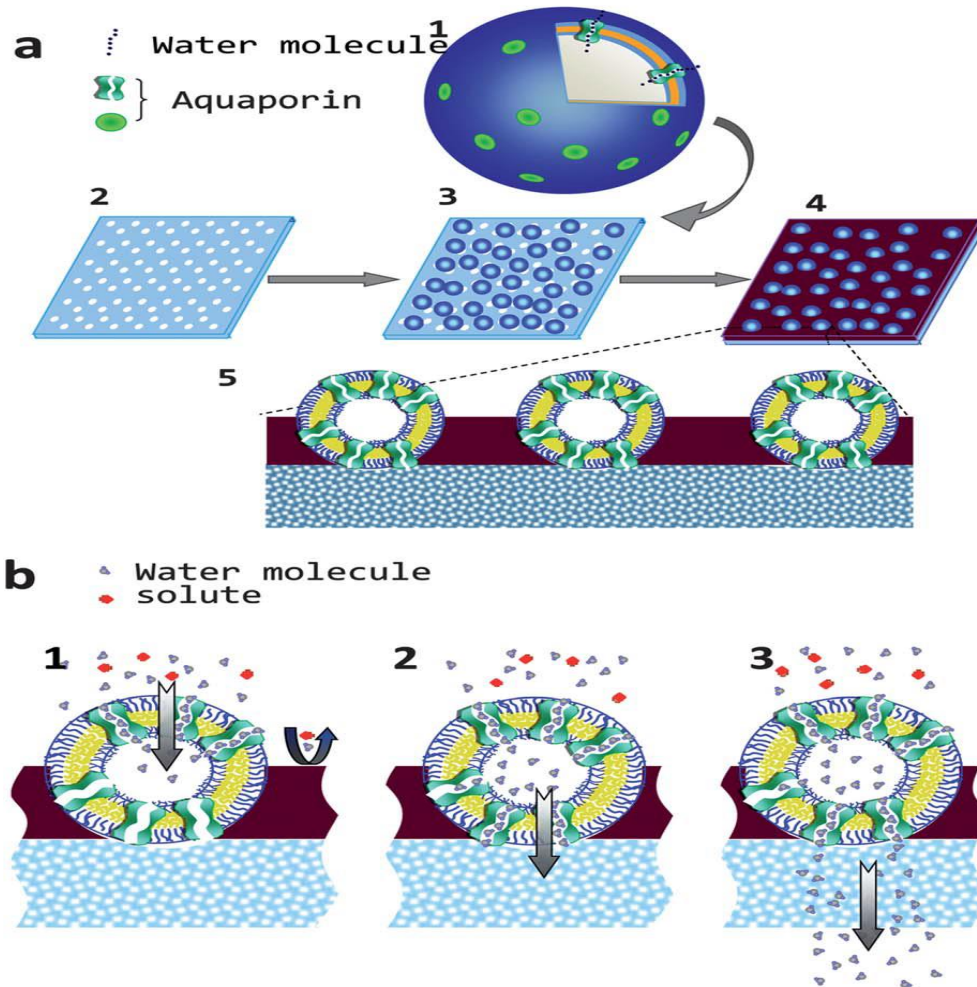


Figure I.8. Les molécules d'eau dans la solution d'alimentation pénètrent dans la membrane en 3 étapes :

- (1) passant de la solution d'alimentation aux vésicules à travers le canal d'eau d'aquaporine (AQP) situé au niveau de la bicouche lipidique face à la solution d'alimentation.
- (2) passant des vésicules au support à travers l'AQP situé au niveau de la bicouche polymère faisant face à la membrane de support.
- (3) pénétrant le support poreux dans la solution de perméat. Les autres solutés dans la solution d'alimentation seront rejetés (W. Xie et al. 2013).

Certaines des tentatives d'inclusion d'AQP dans des membranes ont cependant conduit à un rejet de sel monovalent insatisfaisant, en particulier sous pression (H. Wang et al. 2012), (H. L. Wang et al. 2013). La stabilité limitée des AQP soulève également des difficultés dans la fabrication de membranes à grande échelle et sans défaut ainsi que pour la tenue dans le temps des membranes.

Une membrane à AQP incorporées pour le dessalement devrait posséder une perméabilité et une sélectivité élevées, associées à une bonne stabilité mécanique et chimique. Pour fabriquer

des membranes hautes performances à base d'AQP, il faut une surface de substrat favorable et des blocs de construction appropriés pour l'enrobage. Les supports doivent être très poreux, ne donnant ainsi aucune résistance supplémentaire au transport extrêmement rapide de l'eau à travers l'AQP. D'un autre côté, des liposomes ou des polymersomes peuvent être utilisés comme éléments constitutifs pour accueillir l'AQP et construire des membranes biomimétiques. Un liposome est constitué d'une bicouche de phospholipides, lesquels possèdent une tête hydrophile et une queue hydrophobe, tandis qu'un polymersome est obtenu à partir de copolymères à blocs amphiphiles possédant des chaînes hydrophiles et des chaînes hydrophobes (voir Figure I.9).

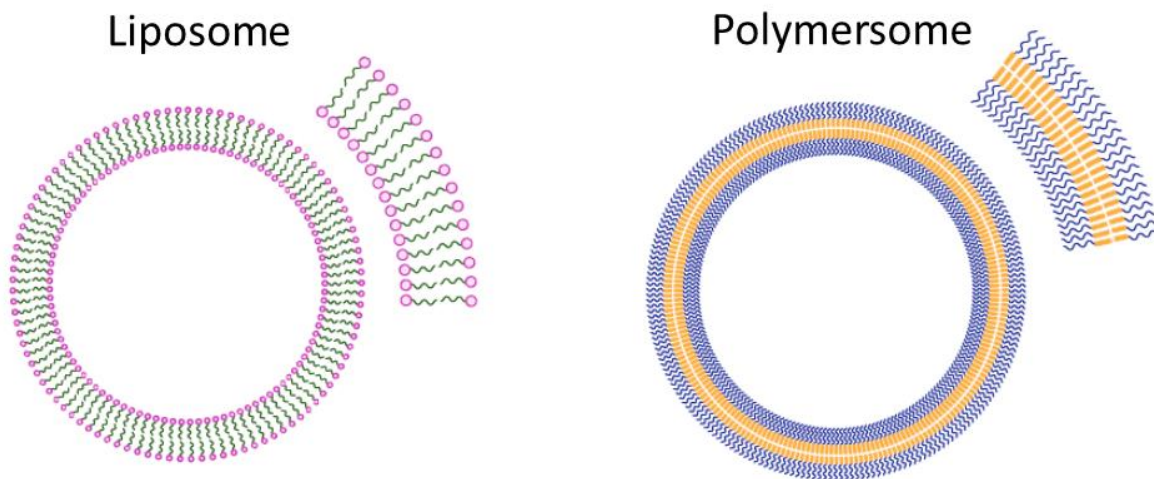


Figure I.9 Illustration d'un liposome constitué d'une bicouche phospholipidique et d'un polymersome constitués d'un copolymère à bloc avec une séquence A-B-A ("Gorecki Radoslaw, From Nanoscale Assemblies to Biomimetic Membrane Devices, PhD Thesis, Technical University of Denmark, 2020.Pdf," n.d.).

Après l'incorporation des AQP dans les liposomes ou les polymersomes (voir figure I.10), les vésicules résultantes (protéoliposomes ou protéopolymère-somes) sont ensuite immobilisées de différentes manières, par exemple par fusion de vésicules assistée par pression, induite ou par rupture de vésicules induite par interaction chimique (H. Wang et al. 2012), (X. Li et al. 2012), (Duong et al. 2012).

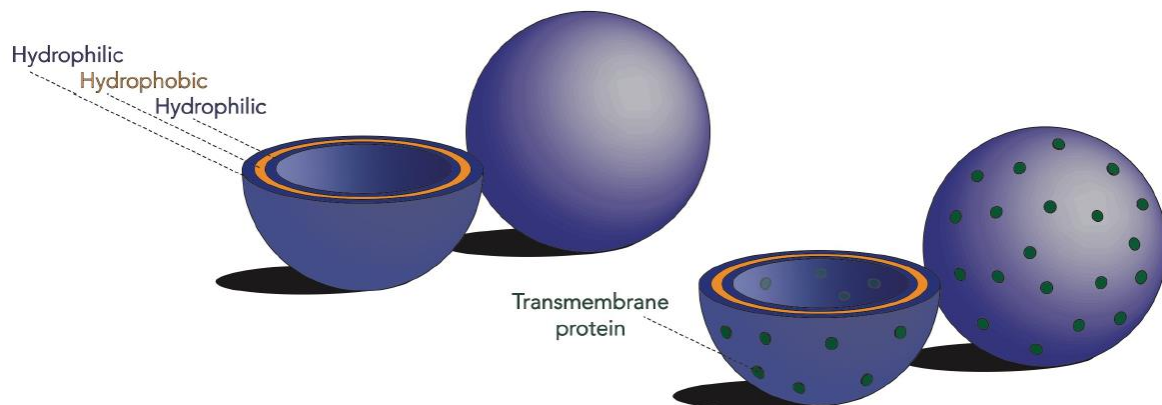


Figure I.10. Illustration d'un polymersome incorporant des AQP ("Gorecki Radoslaw, From Nanoscale Assemblies to Biomimetic Membrane Devices, PhD Thesis, Technical University of Denmark, 2020.Pdf," n.d.).

Sur un support poreux, un autre polymère peut être ajouté en tant que partie de la couche active. Il peut jouer un rôle dans la protection des vésicules AQP, en améliorant la résistance et la stabilité de la membrane biomimétique pendant la séparation (X. Li et al. 2014). En raison de la perméabilité à l'eau inférieure du polymère par rapport aux AQP, les molécules d'eau traversent préférentiellement les protéines.

4.7 Propriétés des membranes de FO

Les performances des membranes de FO sont affectées par la charge de surface de la membrane (Zheng et al. 2015), l'hydrophilie (Emadzadeh, Lau, Matsuura, Hilal, et al. 2014), (Emadzadeh, Lau, Matsuura, Rahbari-Sisakht, et al. 2014), la rugosité (C. Liu et al. 2017), l'épaisseur, la tortuosité (Phillip, Schiffman, and Elimelech 2010), la porosité de la couche de support (X. Zhao and Liu 2018). Les membranes de FO sont généralement chargées négativement, ce qui a une influence sur la rétention des polluants par interaction électrostatique (Zheng et al. 2015). L'augmentation de l'hydrophilie de la membrane pourrait améliorer les performances anti-colmatage (M. N. Li et al. 2018) tandis que la rugosité de la membrane favorise au contraire l'encrassement de la membrane (Parida and Ng 2013). L'épaisseur, la tortuosité et la porosité de la couche de support ont également une influence sur les performances en FO en affectant la polarisation de la concentration (D. H. Jung et al. 2011). Le transfert de masse peut être limité

par la résistance interfaciale, qui est associée à l'épaisseur de la couche de support, et il est négativement corrélé avec la porosité (Phillip, Schiffman, and Elimelech 2010). Par conséquent, l'optimisation des paramètres de structure de la couche de support est importante pour réduire la polarisation de concentration et améliorer l'efficacité de la membrane.

4.8 Applications de la FO

Les applications potentielles de la FO sont vastes, dans les industries agro-alimentaires, le traitement des eaux usées, le dessalement d'eau saumâtre / eau de mer, la concentration de produits pharmaceutiques et de jus, la fertigation dans l'agriculture, la production d'énergie...

(Petrotos et al. 2010) ont utilisé la FO pour produire du jus concentré de tomate fraîche à une teneur en sucre de 16 °. La qualité, en termes de brillance et de stabilité, étant meilleure que celle produite par évaporation sous vide. L'extraction du thé, la déshydratation du lactosérum dans l'industrie laitière et la concentration d'aliments liquides sont d'autres domaines émergent de la FO dans la transformation des aliments. Ainsi, (Marques, Alves, and Coelho 2017) ont rapporté que la FO peut être une option prometteuse dans l'extraction du thé par rapport aux méthodes de chauffage traditionnelles ou au séchage par atomisation. La FO peut conserver le goût et l'arôme des extraits de thé, produisant ainsi des extraits de thé de haute qualité.

(Achilli et al. 2009) ont proposé un bioréacteur à membrane osmotique (FOMBR) à l'échelle du laboratoire. Ce dernier présente des avantages tels qu'une faible tendance au colmatage, un cycle de nettoyage minimal et un processus à haute efficacité énergétique. Ces dernières années, un schéma amélioré d'OMBR, a été évalué pour la nitrification, la dénitrification et l'élimination simultanées des traces de polluants organiques (Pathak et al. 2017).

La société Modern Water a développé et déployé une technologie d'osmose directe comme méthode de prétraitement pour les procédés de dessalement par osmose inverse à l'échelle commerciale.

Comme mentionné auparavant, les contaminants de type résidus pharmaceutiques sont une problématique d'actualité et de nombreuses équipes ont commencé à s'intéresser à la FO pour l'élimination des micropolluants d'origine pharmaceutique (Jang et al. 2018), (Kong et al. 2015), (H. Lee et al. 2019), (W. Luo et al. 2015), (M. Xie et al. 2018).

Récemment, les FOMBR ont été utilisés pour éliminer les micropolluants. Les membranes de FO sont des membranes denses qui peuvent retenir de nombreuses traces de contaminants

organiques (TrOCs) et micro-organismes dans le bioréacteur. Par conséquent, le temps de rétention des TrOCs a été prolongé et davantage de micro-organismes sont restés dans le bioréacteur pour participer à la dégradation des TrOCs (Alturki et al. 2012). Des études antérieures ont confirmé que les avantages de l'utilisation d'un FOMBR par rapport à d'autres technologies de traitement des eaux usées pour la dégradation des TrOCs étaient une faible tendance à l'encrassement des membranes, une faible consommation d'énergie et un rejet élevé (Alturki et al. 2012), (Srinivasa Raghavan, Qiu, and Ting 2018). Les chercheurs ont constaté que l'efficacité d'élimination des TrOCs de poids moléculaire élevé (> 266 g/mol) était supérieure à 80% tandis que celle des TrOC de faible poids moléculaire (< 266 g/mol) était significativement différente (20 à 100%) (Alturki et al. 2012).

Bien que de nombreuses études sur la FO aient été menées, il est indéniable que le procédé FO présente encore certaines limites critiques, telles que l'absence de solutions d'extraction optimales, l'absence d'une membrane idéale et l'inefficacité du système de récupération, ce qui limite son développement industriel (Gwak, Kim, and Hong 2018).

Seules quelques études ont été menées jusqu'à présent pour rechercher de nouvelles applications industrielles (Minier-Matar et al. 2015), (Minier-Matar et al. 2016), (Gwak, Kim, and Hong 2018).

Des études ont été menées, avec des eaux usées industrielles réelles ou synthétiques, dont les objectifs étaient la récupération de l'iodure et des métaux précieux, (L. N. Nguyen et al. 2016), (Gwak, Kim, and Hong 2018), la réduction du volume des eaux usées (Minier-Matar et al. 2016) ainsi que le traitement des effluents pharmaceutiques (Kong et al. 2015), (M. Xie et al. 2018). Cependant, ces études étaient encore en phase de test à l'échelle du laboratoire, et la plupart des flux d'eau signalés avec les membranes de FO commercialisées étaient relativement faibles, ce qui limite les applications pratiques de la FO dans les industries correspondantes. Les études futures devraient se concentrer sur le développement de membranes commerciales avec de bonnes performances et l'extension des champs industriels potentiels pour élargir les marchés d'application du procédé FO.

5. Les solutions d'extractions

La solution d'extraction (DS) idéale doit répondre aux exigences suivantes : posséder une pression osmotique (la force motrice dans le procédé de FO étant la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane) élevée, permettre une régénération facile, être

non toxique et peu couteuse. Le schéma suivant regroupe les principales caractéristiques d'une DS (voir Tableau I.3) et leurs impacts sur la FO.

Caractéristiques de la solution d'extraction (DS)	Impact sur le processus de FO
Pression osmotique	Une pression osmotique DS élevée et une faible pression osmotique de la solution d'alimentation induisent des flux d'eau élevés à travers la membrane.
Solubilité	Une solubilité élevée augmentera la pression osmotique et donc on obtiendra un flux d'eau élevé et des taux de récupération importants.
Viscosité /diffusion	Une faible viscosité combinée à une diffusivité élevée conduit à des flux d'eau élevés.
Masse moléculaire (MW)	Les petits solutés (faible MW) produisent une pression osmotique plus élevée que les plus grands MW pour une masse égale de DS, mais ils conduisent à un flux de soluté d'extraction inverse plus élevé que les plus gros (MW élevée).
Concentration	La pression osmotique de la DS et donc le flux d'eau augmente avec la concentration de la DS.
Autres	Les caractéristiques spécifiques d'un soluté d'extraction particulier peuvent également influencer les performances du procédé FO. Par exemple, une nouvelle classe de DS peut afficher des propriétés uniques. De telles sortes à avoir une agglomération de particules en raison de propriétés magnétiques spéciales lors de l'utilisation des nanoparticules (MNP). Certains DS peuvent également agir comme précurseurs du colmatage des membranes lors de la diffusion inverse lorsque le DS contient du SO_4^{2+} et Mg^{2+} respectivement.

Tableau I.3 Caractéristiques générales d'une DS et leur impact sur les performances de la FO (Chekli et al. 2012).

Plusieurs types de solutions d'extraction ont été considérés : des sels (organiques et inorganiques), des sucres, des polyélectrolytes et des nanomatériaux.

La figure (I.11) montre l'évolution chronologique des types de DS utilisées en FO. À l'heure actuelle, le choix de la DS et sa régénération restent des problèmes majeurs qui limitent l'application de la FO.

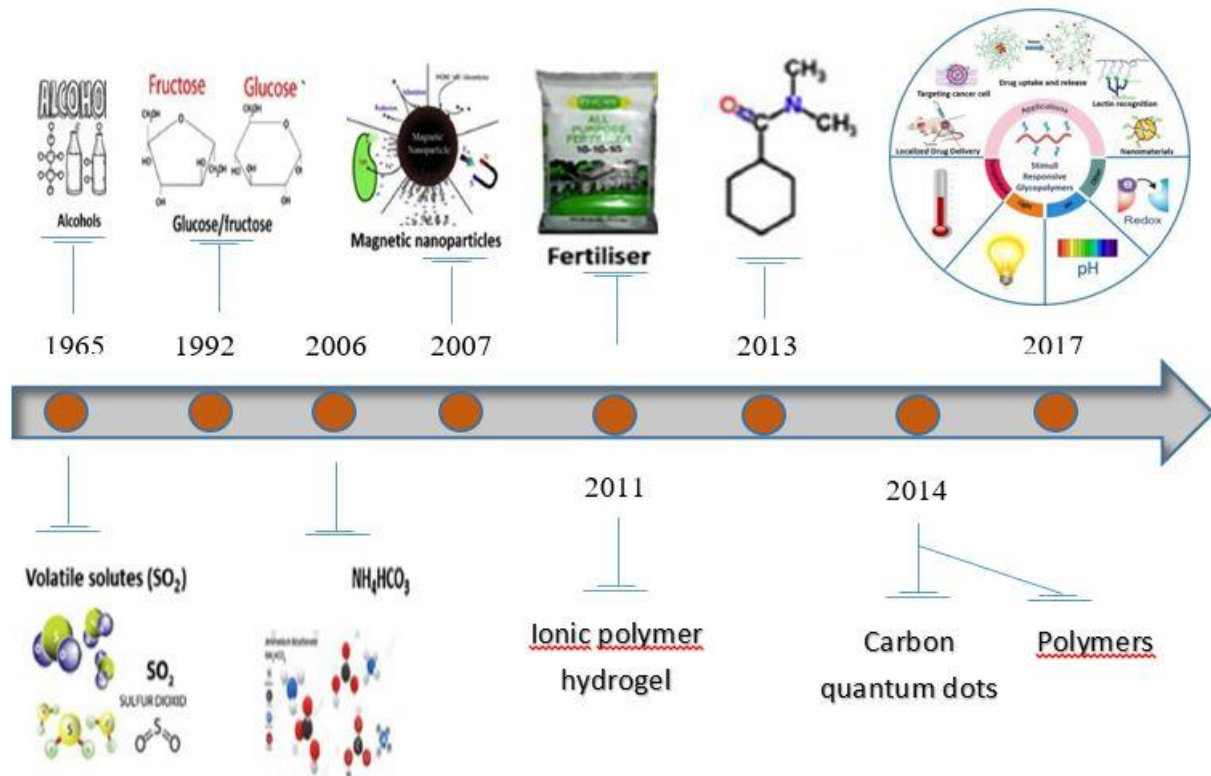


Figure I.11. Evolution chronologique des solutions d'extraction (W. Suwaileh et al. 2020).

5.1 DS inorganiques

Les sels monovalents et les sels multivalents sont les solutés d'extractions les plus courants. Un sel inorganique à haute solubilité dans l'eau peut générer une pression osmotique élevée, ce qui donne un flux d'eau élevé. Par exemple, KHCO_3 , NaHCO_3 (Achilli, Cath, and Childress 2010), KCl (Phuntsho et al. 2013), NaNO_3 , KNO_3 (Phuntsho et al. 2011). NaCl (Chowdhury and McCutcheon 2018) etc. ont été largement appliqués dans les études de FO.

Cependant, les sels monovalents doivent être recyclés par un système d'osmose inverse (RO) avec une consommation d'énergie élevée. Le flux de soluté inverse d'un sel monovalent est

élevé, ce qui a un impact sur la qualité de l'eau d'alimentation et entraîne une diminution du flux d'eau. Dans le même temps, le soluté d'extraction perdu doit être reconstitué, ce qui entraîne un coût élevé (Alejo et al. 2017).

Comparés aux sels monovalents, les sels multivalents en tant que soluté d'extraction ($MgSO_4$, $CaCl_2$) peuvent largement réduire la diffusion inverse du soluté, en raison du plus grand rayon hydraté et d'une plus grande répulsion électrostatique (Alejo et al. 2017). Des engrais ont également été utilisés comme DS, tels que $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ ou $Ca(NO_3)_2$. Les solutions d'engrais diluées pourraient être directement utilisées pour la fertigation.

5.2 DS organiques

Une solution d'extraction organique constituée d'un soluté de faible poids moléculaire peut être facilement récupérée par volatilisation. Par exemple, lorsque l'éther diméthylque est utilisé comme DS, il peut être évaporé à température ambiante sans aucune consommation d'énergie supplémentaire (Sato, Sato, and Yanase 2014). Une solution d'extraction organique de haut poids moléculaire conduira elle à un faible flux de soluté inverse. Par exemple, le sel de sodium EDTA (Hau et al. 2014), l'acide cobalteux et ferricitrique (Ge, Fu, and Chung 2014), la lignine sulfonate de sodium (Duan et al. 2014), les sels de phosphazène hexavalents (Stone, Rae, et al. 2013), (Stone, Wilson, et al. 2013), les liquides ioniques (IL) et les solvants eutectiques profonds (DES) (Dutta and Nath 2018), etc. peuvent conduire à de fortes pressions osmotiques. Bien que ces solutés d'extraction aient de bonnes performances et un bon système de récupération, certains solutés ne sont pas pratiques en raison de leur toxicité.

Les polyélectrolytes utilisés en tant que soluté d'extraction conduisent à un flux d'eau élevé, une rétention élevée et un flux de soluté inverse relativement faible. Le polyacrylamide (PAM) (P. Zhao, Gao, Xu, et al. 2015), les hydrogels (D. Li et al. 2013) et les solutions micellaires (Gadelha et al. 2014) ont été utilisés comme DS, avec des flux inverses plus faibles par rapport aux sels conventionnels. Les polyélectrolytes tels que le poly (4-styrènesulfonate de sodium) (PSS) ont été étudiés en tant que DS potentiels et ont conduit à des flux d'eau élevés, le recyclage du PSS pouvant être réalisé par UF (E. Tian et al. 2015). Les hydrogels sensibles aux stimuli, tels que les hydrogels thermosensibles (Ou et al. 2013) ou les hydrogels électriquement réactifs (H. Luo et al. 2020) peuvent être également explorés comme DS. Leurs propriétés physico-chimiques peuvent varier avec les stimuli environnementaux externes. (H. Zhang et al. 2015) ont choisi l'acide hyaluronique / alcool polyvinylique réactif à l'électricité (HA / PVA)

comme DS. Le flux d'eau total est augmenté de 48% lorsque la tension appliquée varie de 0 à 9 V (H. Luo et al. 2020). Par ailleurs, la taille des particules d'hydrogel affecte également le flux d'eau dans le processus de FO.

5.3 Les nanoparticules

Ces dernières années, les nanoparticules ont été considérées dans le procédé d'osmose directe, en particulier les nanoparticules magnétiques (MNP), qui ont été utilisées dans la FO en raison de la récupération facilitée par leurs propriétés magnétiques. En règle générale, les nanoparticules sont fonctionnalisées par des groupes hydrophiles pour capturer l'eau et générer une pression osmotique élevée (Johnson et al. 2018). Elles sont considérées comme des solutés d'extraction prometteurs à utiliser dans le dessalement ou la récupération des eaux usées (Ling and Chung 2011). La quantité et le type de groupes hydrophiles ont une influence sur les propriétés magnétiques et l'efficacité de récupération (Alejo et al. 2017). Selon le type de groupes hydrophiles fonctionnalisés à la surface des nanoparticules, le soluté d'extraction à base de MNP peut être catégorisé en polymères conventionnels et en polymères sensibles aux stimuli. Les nanoparticules fonctionnalisées par des polymères conventionnels comprennent des nanoparticules enrobées de poly (éthylène glycol) (Christian et al. 2008), des nanoparticules enrobées d'acide polyacrylique (Ge, Su, et al. 2012), (Ge, Wang, et al. 2012), des nanoparticules enrobées de citrate (Na, Yang, and Lee 2014), des nanoparticules revêtues de dextrane (Bai, Liu, and Sun 2011) et des nanoparticules revêtues de polyglycérol hyper-ramifié (Yang et al. 2016). Quant aux nanoparticules fonctionnalisées avec des polymères sensibles aux stimuli, on trouve des nanoparticules recouvertes de poly (N-isopropylacrylamide) (Q. Zhao et al. 2013) et des hydrogels composites (D. Li et al. 2011).

5.4 La régénération de la DS

La FO est incapable de produire directement de l'eau pure. Si l'objectif est de produire un produit purifié, la régénération de la DS est essentielle. La récupération du soluté est le facteur clé influençant la consommation d'énergie du procédé de FO. Une faible consommation d'énergie est l'une des principales considérations pour sélectionner la DS.

Quelques travaux résument les méthodes de régénération des DS. À l'heure actuelle, les méthodes de régénération comprennent : (1) la séparation thermique (Stone, Rae, et al. 2013),

(Stone, Wilson, et al. 2013), (2) la séparation membranaire, par RO (Bowden, Achilli, and Childress 2012), NF (Hau et al. 2014), ou UF (Gadelha et al. 2014), (3) les précipitations chimiques (Alnaizy, Aidan, and Qasim 2013) et (4) la récupération magnétique.

Certaines DS utilisées sont sans régénération comme par exemple des sucres naturels et comestibles (glucose, saccharose) (Su et al. 2012) ou des engrais, l'engrais dilué pouvant être directement utilisé pour irriguer en évitant la consommation d'énergie pour la régénération de la DS (Phuntsho et al. 2011). Parfois, la DS doit être diluée davantage pour atteindre la concentration appropriée avant l'irrigation des cultures. En outre, la lignine sulfonate de sodium (NaLS) utilisée comme DS ne nécessite pas de régénération. L'eau de mer peut être utilisée comme DS puisque sa dilution est bénéfique pour son dessalement ultérieur (réduction de la consommation d'énergie) (Bamaga et al. 2011).

6 Paramètres influençant la FO

6.1 Vitesse d'écoulement des solutions d'alimentation (FS) et d'extraction (DS)

La vitesse d'écoulement affecte les performances de la FO, principalement en influençant la polarisation de concentration externe (ECP). En général, le coefficient de transfert de masse est amélioré avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement, ce qui réduit l'ECP, améliorant ainsi le flux d'eau (Hau et al. 2014). Un système FO est considéré comme efficace lorsque la concentration finale de DS est faible et que la récupération d'eau est élevée. (Ali et al. 2018) ont développé un logiciel pour optimiser les performances du procédé de FO. Une étude paramétrique détaillée a indiqué que l'augmentation de la vitesse d'écoulement de la DS a généré une récupération d'eau plus élevée et une concentration finale de DS plus faible.

(Seo et al. 2019) ont développé un modèle numérique pour analyser le système hybride FO-RO. Dans leur étude, la vitesse d'écoulement de la DS et la pression de fonctionnement de la RO étaient les principaux facteurs influençant le système hybride. Une vitesse d'écoulement de la DS inférieure et une vitesse d'écoulement de la FS plus élevée ont facilité la dilution maximale de la DS et minimisé la polarisation de concentration du côté FS.

En fonction de la direction de l'écoulement des FS et DS, on parle de mode à contre-courant et de mode à co-courant (D. H. Jung et al. 2011). Cependant, la direction de l'écoulement n'a pas d'effet clair sur les performances des FO à l'échelle laboratoire du fait de l'utilisation de faibles surfaces membranaires (Phuntsho et al. 2013).

6.2 Concentration des DS et FS

La concentration de la DS affecte le flux d'eau. Lorsque la concentration en DS augmente, la différence de pression osmotique ($\pi_D - \pi_F$) entre les deux côtés de la membrane augmente également, ce qui améliore la force motrice et augmente ainsi le flux d'eau (Cui et al. 2014). Il a été observé que le flux d'eau augmentait de manière non linéaire avec l'augmentation de la concentration de DS. Lorsque la concentration dépasse un certain niveau, le flux d'eau tend à se stabiliser. Par exemple, (Cornelissen et al. 2008) ont utilisé $ZnSO_4$ comme DS, et ils ont constaté que le flux d'eau augmentait lorsque la concentration de la DS augmentait avant de tendre vers une valeur limite. Ce phénomène a également été confirmé par d'autres études. Par exemple, (Hau et al. 2014) ont constaté que le flux d'eau était également inchangé lorsque la concentration en sel sodique d'EDTA dépassait 1,0 M, car l'augmentation du flux d'eau aggravait la polarisation de concentration interne (ICP) dans la couche de support.

La concentration de la DS peut également avoir un impact sur le flux inverse de soluté. Bien que (P. Zhao, Gao, Yue, et al. 2015) ont considéré qu'il pouvait être négligé, (Hau et al. 2014) ont observé que le flux de soluté inverse augmentait lorsque la concentration de sel sodique d'EDTA augmentait de 0,1 M à 0,5 M. Cependant, le flux de soluté inverse est devenu stable pour des concentrations supérieures à 0,5 M. Par ailleurs, une concentration plus élevée de la DS augmente également la viscosité, ce qui accroît l'énergie de pompage (Phuntsho et al. 2013). L'augmentation de la concentration de la FS augmente la pression osmotique du côté FS et diminue la différence de pression osmotique ($\pi_D - \pi_F$) des deux côtés de la membrane, ce qui entraîne une diminution du flux d'eau (D. Li et al. 2013) mais sans que cela entraîne nécessairement une diminution significative de la rétention (Cui et al. 2014).

6.3 Température

La température est un facteur affectant le flux d'eau (W. Wang et al. 2014), le flux inverse de soluté (P. Zhao, Gao, Xu, et al. 2015) et le colmatage des membranes. L'augmentation de la température améliore le flux d'eau en réduisant la polarisation de concentration, car la température plus élevée diminue la viscosité et augmente les coefficients de diffusion. L'augmentation de la température de la DS pourrait augmenter la pression osmotique, ce qui

améliorerait la force motrice et faciliterait la perméation (Chanukya, Patil, and Rastogi 2013). La pression osmotique peut être déterminée par :

$$\pi = -2.3026 \ln \left(\frac{RT}{V} \right) \log (a_w) \quad (1)$$

où π est la pression osmotique, R , T , V et a_w sont la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), la température, le volume molaire de l'eau (18 ml mol^{-1}) et l'activité de l'eau.

6.4 pH

Le pH affecte le flux d'eau et la rétention des polluants en influençant les propriétés de surface de la membrane et les propriétés physico-chimiques des polluants. Le pH affecte non seulement l'hydrophilie et la charge de surface de la membrane, mais affecte également la charge de certains polluants. Par exemple, le sulfaméthoxazole se charge négativement lorsque le pH est supérieur à 5,8 (J. Wang and Wang 2018). Dans le même temps, la couche active des membranes de FO devient plus négative à pH élevé. Par conséquent, la rétention du sulfaméthoxazole est améliorée en raison de l'augmentation de la répulsion électrostatique entre la couche active et le sulfaméthoxazole anionique.

De même, lorsque le pH dépasse suffisamment le pK_a de l'acide borique (9,24), celui-ci se trouve principalement sous la forme d'anion borate. La répulsion électrostatique entre la membrane chargée négativement et l'anion borate entraîne une augmentation de la rétention de l'élément bore (C. Kim et al. 2012). De plus, le pH a une influence sur le flux inverse de soluté en modifiant les formes chimiques du soluté d'extraction. Lorsqu'un sel sodique d'EDTA est utilisé comme DS, l'EDTA⁴⁻ se combine avec Na⁺ pour former un complexe (Na (EDTA)³⁻) à pH élevé, ce qui réduit le flux inverse de soluté (Hau et al. 2014).

6.5 Orientation de la membrane

La membrane peut être orientée de façon à ce que la couche active soit au contact de la FS (mode AL-FS) ou de la DS (mode AL-DS) (X. Zhao and Liu 2018). En raison de l'asymétrie de la membrane, cette orientation a une influence significative sur les performances en FO.

Lorsque le procédé FO a été appliqué pour l'élimination du bore, de l'arsenic (Jin et al. 2012), des principes actifs pharmaceutiques (M. Xie et al. 2012), des effluents secondaires (Parida and Ng 2013) et pour le traitement d'eaux usées radioactives simulées (C. Liu et al. 2017), le mode AL-FS a montré de meilleures performances que le mode AL-DS. Bien que le mode AL-DS présente un flux d'eau plus élevé, l'ICP sévère et le colmatage de la membrane se sont facilement produits, ce qui a réduit la rétention des polluants. Cependant, lorsque le processus de FO a été appliqué pour éliminer la tétracycline, le mode AL-DS a conduit à des rétentions supérieures au mode AL-FS (Zheng et al. 2015). Même si l'orientation AL-DS peut fournir un flux plus élevé par rapport au mode AL-FS, il peut favoriser le colmatage en raison de la pénétration des espèces colmatantes dans les supports poreux des membranes de FO (Arkhangelsky et al. 2012) (Fang et al. 2012).

Bien que la FO ait fait l'objet de nombreuses études académiques ces dernières années, elle n'a pas encore été appliquée à grande échelle. La polarisation de concentration, l'encrassement de la membrane et la diffusion inverse de soluté (RSD) sont encore des problèmes qui doivent être résolus pour l'application commerciale du procédé de FO.

7 Mécanismes de diffusion

Polarisation de concentration

La polarisation de concentration (CP) est inévitable dans le processus de FO. Elle est causée par l'accumulation de solutés à la surface de la membrane (W. Suwaileh et al. 2020). La CP comprend l'ECP et l'ICP qui réduisent toutes les deux les performances de la FO.

7.1 Polarisation de concentration interne et externe (ICP et ECP)

L'ECP se produit sur la surface de la couche active et l'ICP se produit dans la couche de support. Elles peuvent être de deux types, concentrative ou dilutive, en fonction de l'orientation de la membrane. En mode AL-FS (couche active en contact de la FS), l'ECP est concentrative et l'ICP est dilutive (voir Figure I.12.a). En mode AL-DS (couche active en contact de la DS), l'ECP est dilutive et l'ICP est concentrative (voir Figure I.12.b) (Chanukya, Patil, and Rastogi 2013).

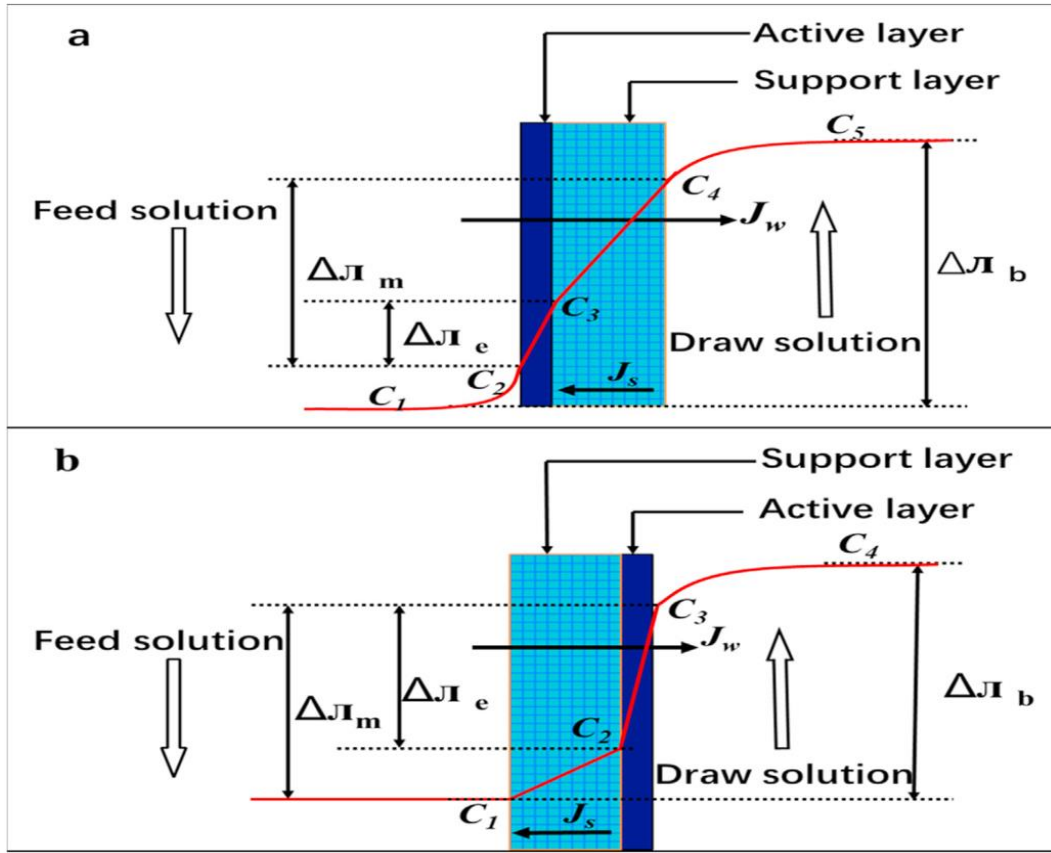


Figure I.12 : ECP et ICP dans la configuration (a) AL-FS, (b) AL-DS (Chanukya, Patil, and Rastogi 2013).

7.2 Influence de la concentration polarisation (CP)

Dans le procédé de FO, la CP a une influence sur le flux d'eau, la rétention des polluants et le flux inverse de soluté. Que ce soit en mode AL-FS ou en mode AL-DS, l'ICP et l'ECP se produisent simultanément.

Le flux d'eau en mode AL-FS est défini comme (S. Zhao and Zou 2011a) , (S. Zhao and Zou 2011b) :

$$J_w = A \left[\pi_{Draw,b} \exp(-J_w K) - \pi_{Feed,b} \exp(J_w/k) \right] \quad (2)$$

Le flux d'eau en mode AL-DS est exprimé comme suit :

$$J_w = A \left[\pi_{Draw,b} \exp(-J_w k) - \pi_{Feed,b} \exp(J_w/K) \right] \quad (3)$$

où J_w est le flux d'eau, K est la résistivité du soluté pour la diffusion dans ou hors de la couche de support poreuse, π_{Feed} , b , π_{Draw} , b est la pression osmotique de la FS et de la DS, A est le coefficient de perméabilité à l'eau pure et k est le coefficient de transfert de masse.

En fait, l'ICP a un impact majeur sur les performances de la FO. En mode AL-FS, une ICP dilutive plus sévère se produit dans la couche de support du côté DS, où la concentration est inférieure à la concentration dans le cœur de la DS. Par conséquent, le flux d'eau diminue en raison de la diminution de la force motrice osmotique effective. Le flux de soluté inverse diminue également en raison de la réduction de la différence de concentration transmembranaire pour le soluté d'extraction (X. Liu, Wu, and Wang 2018). En mode AL-DS, une ICP concentrative se produit du côté FS, ce qui entraîne une augmentation de la différence de concentration transmembranaire pour le soluté d'alimentation, ce qui peut conduire à une diminution de la rétention des polluants (X. Liu, Wu, and Wang 2018). Lorsque le processus de FO a été appliqué pour éliminer le Cs(+I), l'ECP a également affecté le flux inverse de NaCl (utilisé comme soluté d'extraction), celui-ci augmentant de 3,64 à 5,61 g.m⁻².h⁻¹ en augmentant la vitesse d'écoulement pour atténuer l'ECP.

8. Colmatage des membranes de FO

Le colmatage des membranes est inévitable pour la plupart des technologies membranaires (S. Lee et al. 2010). En FO, une couche de gâteau / gel peut se former sur la surface de la membrane ou dans les pores (She et al. 2016). En mode AL-FS, un colmatage se produit sur la surface de la couche active (voir Figure I.13.a). Ce colmatage externe peut être atténué en optimisant les conditions hydrodynamiques du côté de la FS, comme en augmentant la vitesse d'écoulement de la FS, ou en utilisant un écoulement pulsé. En mode AL-DS, plusieurs scénarios possibles de colmatage de la membrane peuvent se produire (voir Figure I.13.b). Des polluants de petite taille peuvent pénétrer dans les pores de la membrane pour former le colmatage interne (scénario (1) sur la figure I.13.b). Le colmatage interne va progressivement s'aggraver et former un gâteau sur la surface externe de la couche support dans des conditions de colmatage plus sévères (scénario (2) sur la figure I.13.b). Si la taille du polluant est importante, seul le colmatage externe peut se produire (scénario (3) sur la figure I.13.b). Lorsque la FS contient des polluants de différentes tailles, un colmatage interne et externe peut se produire simultanément (scénario (4) et (5) sur la figure I.13.b).

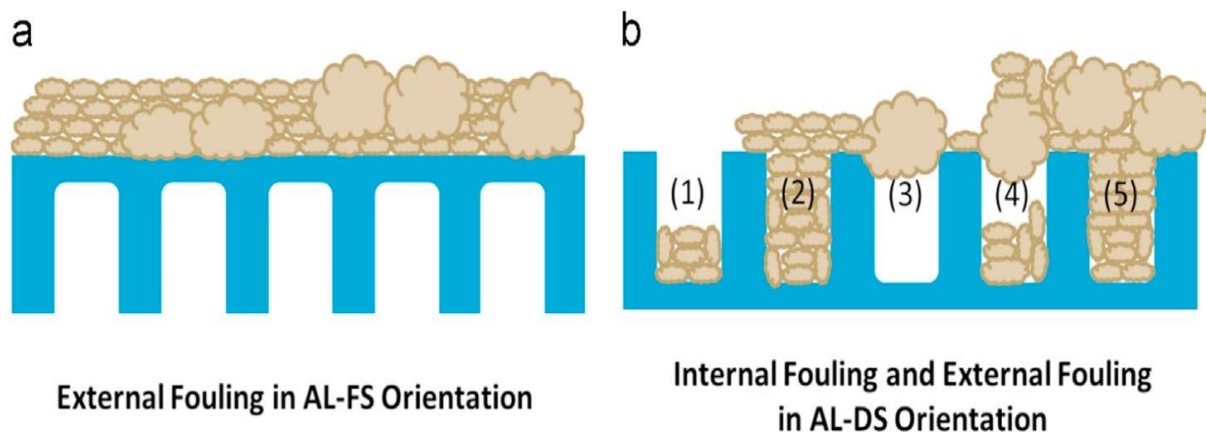


Figure I.13 Colmatage externe (a) et externe (b) d'une membrane de FO (She et al. 2016).

Le colmatage des membranes de FO réduit le flux d'eau et affecte la rétention des polluants (Holloway et al. 2007). Dans certains cas, le colmatage de la membrane peut améliorer la rétention des polluants. Par exemple, (Hancock et al. 2011) ont étudié le rejet des composés organiques traces (TO_{OC}) en utilisant la FO. Les résultats ont révélé que le colmatage de la membrane a augmenté la rétention des TO_{OC}, jusqu'à des valeurs supérieures à 99%. Lorsque la FO a été appliquée pour éliminer les micropolluants, la présence d'un gâteau a augmenté le rejet des micropolluants, sauf pour les composés neutres hydrophiles, peut-être en raison de l'hydrophilie plus élevée de la membrane colmatée que de la membrane propre (Valladares Linares et al. 2011). Cependant, le colmatage sévère de la membrane augmente la consommation d'énergie et les coûts d'exploitation.

Le colmatage de la membrane peut être organique, inorganique et/ou biologique. Le colmatage organique est étroitement lié à l'adhésion intermoléculaire et aux conditions hydrodynamiques. Les interactions affectent le taux et l'étendue du colmatage organique (Mi and Elimelech 2008), (Mi and Elimelech 2010). Les principaux polluants organiques qui peuvent former une couche de colmatage à la surface de la membrane comprennent l'alginate (Y. Liu and Mi 2014), les acides humiques (S. Lee et al. 2010), l'albumine sérique bovine (BSA) (Y. Liu and Mi 2014), le lysozyme (Gu et al. 2013)... Les polluants inorganiques responsables du colmatage des membranes comprennent principalement le calcium (Parida and Ng 2013) et la silice (B. Kim, Lee, and Hong 2014). Les particules de silice forment principalement un colmatage colloïdal à la surface de la membrane (S. Lee et al. 2010).

Le colmatage biologique est principalement causé par des substances polymères extracellulaires bactériennes, qui peuvent être atténuées en minimisant l'attachement bactérien et en améliorant l'efficacité de nettoyage du biofilm (Bogler, Lin, and Bar-Zeev 2017).

8.1 Paramètres influençant le colmatage des membranes de FO.

La charge de surface de la membrane, l'hydrophilie, la rugosité et les groupes fonctionnels ont une influence sur le colmatage d'une membrane. La modification de la surface des membranes commerciales (Boo et al. 2012), (Valladares Linares et al. 2011), (Parida and Ng 2013), (Arkhangelsky et al. 2012), (A. Nguyen, Azari, and Zou 2013) ou la fabrication de nouvelles membranes (Emadzadeh, Lau, Matsuura, Rahbari-Sisakht, et al. 2014) sont des méthodes efficaces pour réduire le colmatage des membranes. (Shaffer et al. 2015) et (Lu et al. 2013) ont modifié la surface d'une membrane TFC commerciale en greffant de la Jeffamine. Après modification, la résistance au colmatage organique s'est améliorée avec l'augmentation de l'hydrophilie de la membrane. Shaffer et al. (2015) ont observé que la rugosité augmentait par rapport aux membranes non modifiées, mais Lu et al. (2013) ont rapporté la diminution de la rugosité après modification.

En fait, une surface de membrane plus lisse est plus avantageuse pour réduire la propension au colmatage car les polluants sont plus difficiles à accumuler sur une surface peu rugueuse. En outre, les groupes fonctionnels jouent un rôle important dans le colmatage. Par exemple, (W. Xu and Ge 2018) ont fonctionnalisé des membranes TFC en introduisant les groupes ioniques sulfonate ou carboxylate sur la surface des membranes pour améliorer les propriétés anti-colmatantes et l'hydrophilie. La capacité anti-colmatante et l'hydrophilie des membranes TFC pourraient également être améliorées par une modification avec du poly (arylène éther sulfone) sulfoné (X. Zhang et al. 2017) ou des diamines aliphatiques (X. Wang et al. 2016). Toutes les études ci-dessus ont visées à modifier la couche active de la membrane TFC en introduisant des composés organiques pour améliorer les performances de FO. Cependant, un matériau inorganique peut également être utilisé pour modifier les membranes. (Ramezani Darabi, Jahanshahi, and Peyravi 2018) ont utilisé le nanocomposite Fe_3O_4 / ZnO pour modifier la surface de membranes nanocomposites à couche mince afin d'améliorer l'hydrophilie. La modification d'une membrane TFC commerciale est une bonne méthode pour réduire le colmatage de la membrane. La fabrication d'une membrane lisse à base de CA / CTA en

contrôlant les conditions de préparation est également une méthode efficace pour réduire le colmatage (T. P. N. Nguyen et al. 2013).

Les compositions de la FS et de la DS influencent également le colmatage de la membrane. Pour la FS, l'interaction du colmatant avec la surface de la membrane peut aggraver le colmatage de la membrane et réduire le flux d'eau (B. Kim, Lee, and Hong 2014). Quant à la DS, l'utilisation de solutés tels que les ions calcium peut favoriser le colmatage.

De plus, le colmatage de la membrane est également affecté par les conditions de fonctionnement, y compris l'orientation de la membrane, la température et la vitesse d'écoulement. Dans le processus de FO, le colmatage de la membrane en mode AL-DS se produit plus facilement que celui en mode AL-FS, en raison de l'ICP concentrative dans la couche de support (Phuntsho et al. 2013). La température affecte le colmatage de la membrane en influant sur la convection et la diffusion des matières organiques (Y. Kim et al. 2015). Une température plus élevée a un impact inverse sur l'entartrage et le nettoyage de la membrane (S. Zhao and Zou 2011a). La vitesse d'écoulement affecte principalement la force de cisaillement hydraulique pour empêcher les espèces colmatantes de se déposer à la surface de la membrane (Lotfi, Samali, and Hagare 2018).

La diffusion inverse de soluté (RSD) est définie comme la diffusion du soluté de la DS à travers la membrane en direction de la FS, ce qui entraîne la perte progressive du soluté d'extraction et donc la réduction de la force motrice ainsi qu'une augmentation des coûts d'exploitation en raison du réapprovisionnement périodique en soluté d'extraction (Shiqiang Zou, Qin, and He 2019). Le soluté de la DS diffusant dans la FS, la modification de la composition de cette dernière est susceptible dans certains cas de favoriser le colmatage de la membrane (She et al. 2016). Par exemple, la diffusion des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans la FS favorise le colmatage organique / colloïdal et l'entartrage inorganique. Si des nutriments sont utilisés dans la DS, leur diffusion dans la FS favorisera le colmatage biologique. La composition de la DS doit donc être adaptée pour réduire la possibilité de développement du colmatage du côté de la FS.

La RSD est inévitable dans le processus de FO (B. Kim, Lee, and Hong 2014). Elle est affectée par les propriétés physico-chimiques de la DS (viscosité, taille des ions / molécules, charge et diffusivité des ions) (Shan Zou et al. 2011), la vitesse d'écoulement (Suh and Lee 2013), les paramètres de la structure de la membrane (l'épaisseur, la tortuosité et la porosité) (Hancock and Cath 2009), la polarisation de concentration (S. Zhao and Zou 2011a), etc. La RSD peut aggraver le colmatage biologique et l'entartrage.

Il est donc important de contrôler et de réduire la RSD en choisissant un soluté d'extraction moins perméable ou en développant des membranes aux propriétés de transport optimisées (Shiqiang Zou, Qin, and He 2019). Cependant, de nombreuses études manquent de données sur la RSD, ce qui entrave l'exploration et la maîtrise de ce phénomène.

8.2 Nettoyage des membranes

Il existe différentes méthodes de nettoyages de membranes visant à récupérer le flux d'eau. Elles consistent en des nettoyages physiques, chimiques ou d'une combinaison des deux. Les méthodes de nettoyage physique consistent en un rinçage de surface et/ou un rétro-lavage. Le rinçage de surface peut éliminer la couche de colmatage via la force de cisaillement générée par l'écoulement tangentiel (Figure I.14). (Mi and Elimelech 2010) ont étudié les mécanismes de colmatage / nettoyage en FO. Les résultats ont montré que le colmatage par l'alginate était plus réversible en FO qu'en RO, en raison de la structure moins compacte de la couche colmatante en FO. Une récupération du flux d'eau supérieure à 98% a été rapportée par un simple rinçage de surface pendant 15 min avec un débit élevé. Bien que la méthode de rinçage de surface ait montré son efficacité de nettoyage dans la plupart des études (Chun et al. 2015), cette méthode consomme de l'eau propre pendant le rinçage, ce qui entraîne une diminution de la récupération réelle de l'eau (She et al. 2016).

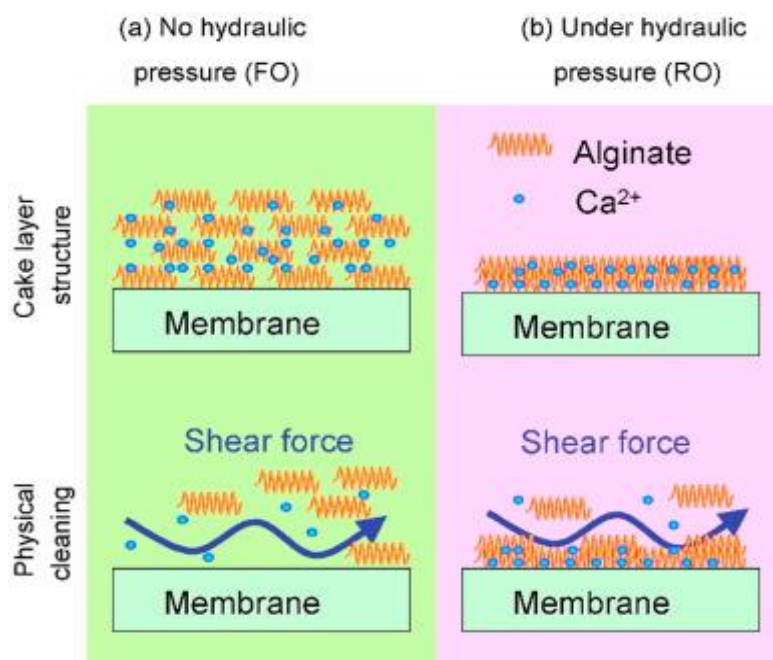


Figure I.14. Illustration du colmatage et d'un nettoyage physique en FO et en RO. (a) FO; (b) RO (J. Wang and Liu 2021).

La méthode de rinçage de surface est inefficace pour nettoyer le colmatage interne survenu en mode AL-DS. Au lieu de cela, le rétro-lavage de la membrane en inversant la direction de perméation de l'eau permet d'éliminer efficacement la plupart des espèces colmatantes formées dans la couche de support (Arkhangelsky et al. 2012). Le rétro-lavage des membranes comprend le rétro-lavage osmotique et le rétro-lavage hydraulique. Le rétro-lavage osmotique est généralement utilisé pour le nettoyage des membranes de RO. Ces dernières années, il a été progressivement appliqué pour le nettoyage des membranes de FO (J. Jung et al. 2020). Pendant le rétro-lavage osmotique, le FS et le DS sont remplacés respectivement par une solution de salinité plus élevée et de salinité plus faible. Un flux d'eau inverse est généré, ce qui permet d'éliminer les colmatant présents dans la couche poreuse du support de la membrane (Lotfi, Samali, and Hagare 2018).

Bien que le nettoyage physique présente de grands avantages pour réduire le colmatage des membranes de FO, il est incapable de récupérer efficacement le flux d'eau si les espèces colmatantes ont une forte affinité avec les membranes (Yoon et al. 2013). Le nettoyage chimique peut affaiblir l'adhérence par réaction chimique (She et al. 2016) et est souvent utilisé dans le cas de colmatage organique et biologique. (Duc Viet, Im, and Jang 2020) ont constaté qu'une solution à 0,1 N en NaOH était l'agent chimique le plus efficace, avec plus de 86% de la récupération du flux d'eau d'une membrane TFC utilisée pour la déshydratation de boues activées. En comparaison, l'utilisation d'eau déionisée et d'une solution de NaOCl à 0,1% n'a permis de retrouver que respectivement 71% et 62% du flux d'eau. (Y. Kim, Li, and Ghaffour 2020) ont également sélectionné trois agents chimiques (EDTA, HNO₃ et NaOH à 5 mM) pour évaluer l'effet de nettoyage de la membrane. La récupération du flux d'eau avec l'EDTA, HNO₃ et NaOH a été de 67%, 88% et 83%. L'efficacité de nettoyage limitée a prouvé que le nettoyage chimique était incapable d'éliminer efficacement la couche de colmatage colloïdal par la silice. (Valladares Linares et al. 2012) ont utilisé une solution à 0,8% d'EDTA et 1% d'Alconox pour nettoyer la couche active. La couche de support a été nettoyée avec une solution de NaOCl à 1%. Après nettoyage chimique, le colmatage irréversible s'est avéré être de 8,2%. Le colmatage biologique pourrait lui être atténué efficacement par 100 mg L⁻¹ de NaOCl à pH 7 (Yoon et al. 2013).

9. Vieillessement des membranes de FO

9.1 Hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl), ou «eau de Javel» sous sa dénomination commerciale, est utilisé dans diverses applications telles que le blanchiment, la désodorisation et la désinfection de l'eau.

NaOCl se dissocie et libère des ions hypochlorite selon l'équation suivante :



Lorsque le dichlore gazeux (Cl₂) est dissous dans l'eau, la réaction suivante d'hydrolyse a lieu



L'agent oxydant acide hypochloreux (HOCl) se dissocie comme suit, avec un pK_a de 7,497 :



La force oxydante de l'ion hypochlorite (ClO⁻) est connue pour être bien inférieure à celle de l'acide hypochloreux, faisant de ce dernier un désinfectant beaucoup plus puissant (Verbeke, Gómez, and Vankelecom 2017). Néanmoins, il faut savoir que le pH et la température influencent la proportion des trois formes (Cl₂, HOCl et ClO⁻).

9.1.1 Influence du pH

Dans les environnements alcalins, ClO⁻ est l'espèce prédominante. Lorsque le pH est abaissé de 9 à 8, sa concentration diminue fortement et celle de HOCl augmente, à mesure que l'équilibre de la réaction (6) se déplace vers la gauche. A pH ~7,5, les concentrations de HOCl et ClO⁻ sont égales et la concentration de HOCl atteint un maximum vers pH 5,5. En dessous de pH 5, la concentration de Cl₂ commence à augmenter (voir Figure I.15). À des concentrations élevées de chlore et à un pH bas, la sursaturation doit être évitée, car des bulles de dichlore gazeux

dangereuses peuvent se former et s'échapper dans l'atmosphère. D'autre part, la dismutation du dichlore gazeux est favorisée dans les solutions alcalines, comme décrit par l'Eq 7. (Rabillerbaudry 2017).

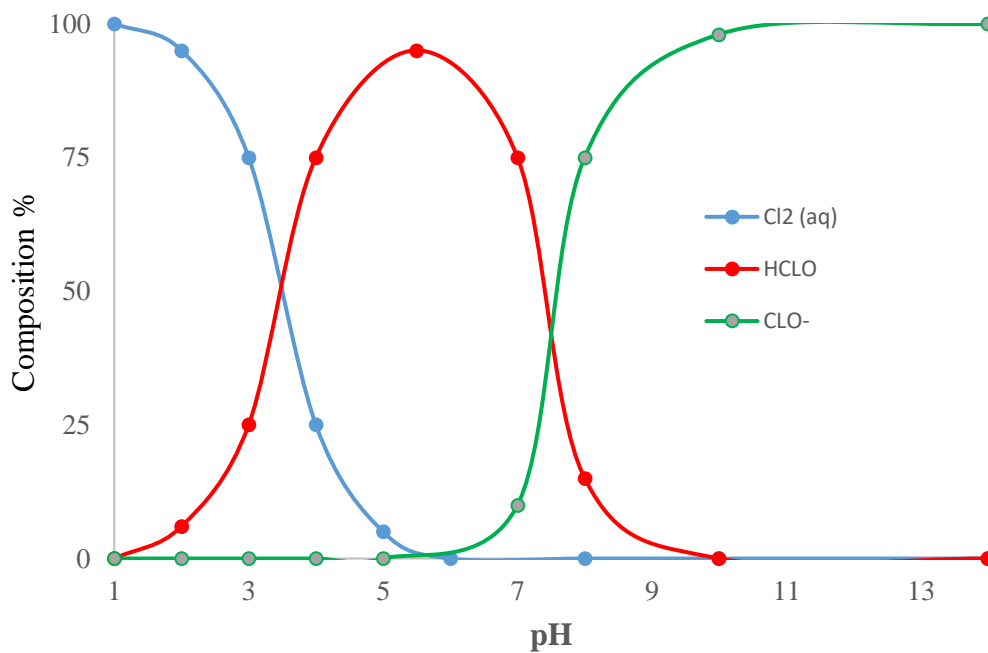


Figure I.15. Diagramme de répartition des espèces du chlore en fonction du pH (J. Xu et al. 2013).

On peut ainsi conclure que l'espèce oxydante prédominante à pH neutre est HOCl, alors qu'à des pH inférieurs à ~3,4, Cl₂ apparaît plus abondant (Dam and Ogilby 2001).

Afin de calculer les concentrations de HOCl et ClO⁻ lorsque seule la concentration totale de chlore (Cl_T) est connue, les formules suivantes s'appliquent (Do et al. 2012).

$$[HOCl] = \frac{Cl_T \cdot [H^+]}{K_a + [H^+]} \quad (8)$$

$$[OCl^-] = \frac{Cl_T \cdot K_a}{K_a + [H^+]} \quad (9)$$

À pH 5, le chlore disponible est pratiquement entièrement sous la forme de HOCl. A pH 7, 76% du chlore est sous la forme HOCl et seulement 3% à pH 9. À pH 12, 100% du chlore se trouve sous la forme ClO^- .

9.1.2 Influence de la température

Lors de l'analyse de l'effet de la température sur le pourcentage de chlore présent sous forme de HOCl, on peut conclure qu'une augmentation de la température diminue la quantité d'acide hypochloreux disponible.

9.2 Résistance au chlore des membranes

Dans la technologie des membranes et la recherche sur les polymères, un polymère dit non résistant aux produits chimiques ou aux solvants signifie qu'il ne peut pas être exposé au solvant ou au milieu considéré pendant une longue durée et/ou à forte concentration tout en conservant sa fonction d'origine. Par conséquent, une membrane résistante au chlore conserve ses performances de séparation d'origine après exposition au chlore tandis que les membranes dont les performances sont modifiées après la chloration sont considérées comme intolérantes au chlore (Verbeke et al. 2020).

Le rôle de la chloration sur la dégradation des performances des membranes a été largement étudié. Il existe cependant des incohérences entre les différents résultats rapportés dans la littérature. Ceci peut être dû aux différents montages expérimentaux (paramètres d'exposition au chlore, mode de filtration) ou aux propriétés chimiques des membranes (présence d'une couche de revêtement de surface, degré de réticulation, etc), mais aussi à la non-uniformité de la couche PA (J. Xu et al. 2013), (Mitrouli, Karabelas, and Isaias 2010).

9.3 Mécanisme d'attaque du chlore sur le polyamide aromatique (PA)

9.3.1 N-chloration

Il a été établi que la faible résistance au chlore des membranes en PA est due à la sensibilité de l'azote amidique. (Kang et al. 2007) ont étudié le mécanisme d'attaque du chlore et ont suggéré le mécanisme présenté sur la Figure I.16. L'espèce oxydante (HOCl) attaque l'azote amidique

via une réaction de N-chloration réversible. Cela se produit puisque l'azote amidique peut partager sa seule paire d'électrons avec le nuage d'électrons du $\text{Cl}^{\delta+}$ partiellement chargé positivement (Do et al. 2012), (Chuyang Y. Tang, Kwon, and Leckie 2009), (Kwon and Leckie 2006), (Shin, Kim, and Lee 2011). Premièrement, les groupes amines terminaux sont chlorés puis ce sont ensuite les liaisons amides internes. La réaction de N-chloration a une cinétique de premier ordre par rapport au chlore libre et est favorisée en milieu acide. La réaction inverse a lieu dans des conditions alcalines, déchlorant l'azote amidique (Powell, Luh, and Coronell 2014), (Barassi and Borrmann 2012).

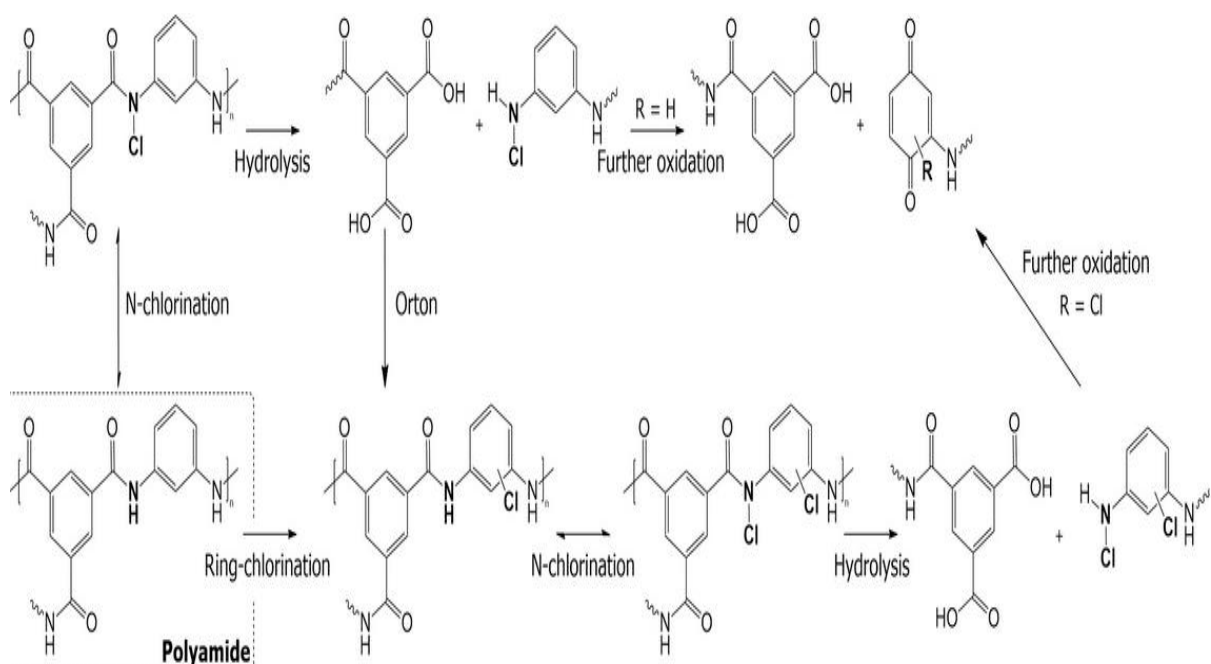


Figure I.16. Mécanisme d'attaque du chlore sur les membranes en PA (Shin, Kim, and Lee 2011).

Le mécanisme dominant de fixation du chlore est la N-chloration suivie du réarrangement, la N-chloration étant l'étape limitante cinétiquement. La formation d'un mélange de produits cycliques et N-chlorés est également possible, et dans des conditions neutres, la chloration cyclique et la N-chloration deviennent comparables ((Powell, Luh, and Coronell 2014). Dans des conditions alcalines, la chloration cyclique est peu probable. Le réarrangement intramoléculaire se produit en supprimant l'atome de chlore lié à l'atome d'azote, entraînant la formation de chlore moléculaire (Cl_2) (Powell, Luh, and Coronell 2014).

9.3.2 Hydrolyse

Un mécanisme secondaire a été suggéré, basé sur l'hydrolyse du groupement amide (Do et al. 2012), (Valentino et al. 2015), (Powell, Luh, and Coronell 2014). Une attaque de chlore sur un N-amide affaiblit la liaison C-N et facilite ainsi son hydrolyse par un nucléophile comme OH⁻. Le clivage du PA entraîne une augmentation du nombre de groupes acides carboxyliques (Figure I.16) (Shin, Kim, and Lee 2011). Il favorise en outre l'absorption du chlore et peut éventuellement conduire à la formation de groupes quinones. Il a été montré que le rapport du nombre de liaisons amides rompues sur le nombre d'atomes de chlore incorporés augmente proportionnellement avec le pH de la solution de chloration (Powell, Luh, and Coronell 2014). Dans des conditions alcalines, par conséquent, la N-chloration et la déchloration par hydrolyse sont considérées.

9.4 Effets de la chloration sur les performances de la membrane PA

Les polyamides aromatiques ou linéaires et les PA faiblement ou fortement réticulés auront une résistance au chlore différente. Les membranes denses possédant des volumes libres de très petites dimensions sont moins dégradées que les membranes ayant des volumes libres plus grands (Simon et al. 2009). De plus, les résultats rapportés dans la littérature diffèrent souvent des expositions réelles dans l'industrie, car la plupart des articles étudient le vieillissement accéléré des membranes en utilisant des concentrations élevées d'oxydants (Cran, Bigger, and Gray 2011).

Le paramètre usuel de quantification de l'exposition au chlore est la dose d'exposition qui est définie comme le produit de la concentration totale de chlore par la durée d'exposition (exprimée en ppm. h). L'utilisation de ce paramètre suppose que les conséquences du temps d'exposition et de la concentration de chlore sur la membrane sont équivalentes, ce qui n'est généralement pas le cas (Ettori et al. 2011). Ceci rend encore plus difficile de tirer des conclusions générales sur les effets de la chloration sur les performances d'une membrane.

La N-chloration perturbe les liaisons hydrogène intermoléculaires et détruit la symétrie du polymère (J. Xu et al. 2013). En conséquence, les auteurs ont remarqué une augmentation des volumes libres dans le polymère, des degrés de liberté rotationnels ainsi que de la flexibilité. Il

a été rapporté une augmentation du flux après chloration ainsi qu'une diminution du taux de rejet. Néanmoins, une diminution des flux peut également être observée. Plusieurs hypothèses ont été évoquées. Parmi elles, la compaction du polymère sous l'action de la pression, liée à l'affaiblissement des interactions intermoléculaires, pourrait entraîner une diminution du flux de solvant (Kang et al. 2007), (J. Xu et al. 2013), (Mitrouli, Karabelas, and Isaias 2010), (M. Liu et al. 2009). De plus, l'incorporation de chlore dans la couche de PA augmente l'hydrophobicité de la membrane, rendant le mouillage de la membrane plus difficile, diminuant ainsi la perméabilité à l'eau (Do et al. 2012).

Dans certaines conditions, l'exposition au chlore peut améliorer les performances de la membrane (augmentation de la rétention et de la perméabilité). Elle peut donc être utilisée comme post-traitement dans le processus de fabrication des membranes (Do et al. 2012), (Kang et al. 2007), (Dihua Wu et al. 2015), (Ettori et al. 2011). Cependant, lorsque les conditions rendent l'hydrolyse induite par la chloration trop sévère, le PA est susceptible de se séparer du support, entraînant une perte totale de sélectivité (J. Xu et al. 2013).

9.5 Effets du pH et la concentration du chlore sur les performances des membranes en PA

L'incorporation de chlore domine à un pH inférieur à 7. Do et al ont observé cela dans une étude sur les effets du pH et la concentration du chlore sur une membrane en PA. En ATR-FTIR, l'intensité de la bande amide II diminue lorsque le pH diminue, en raison de la conversion de N-H en N-Cl. À pH 4, la bande disparaît même, indiquant que tous les H amidiques sont convertis en Cl. De plus, la bande amide I se déplace vers des fréquences plus élevées, ce qui suggère que les liaisons hydrogène sont rompues à cause de la substitution électrophile de Cl sur l'atome de N amidique (Do et al. 2012), (Kwon and Leckie 2006). L'hydrolyse est favorisée par la chloration à un pH supérieur à 7. Les rapports O / C et O / N augmentent après la chloration, indiquant que plus d'oxygène a été incorporé et que les liaisons C-N ont été rompues. Le rapport O / N a augmenté davantage à pH élevé qu'à faible pH, confirmant l'hypothèse selon laquelle le mécanisme d'hydrolyse prévaut à pH élevé, où les groupes OH⁻ sont abondants. De plus, la quantité de chlore incorporé diminue avec l'augmentation du pH, pour une concentration de chlore total (Cl_T) constante. Il convient de souligner que l'hydrolyse est fonction de la concentration en chlore et en ions hydroxyde. Ainsi, également pour un pH fixe, le rapport O /

N augmente en augmentant le Cl_T . À pH neutre, le rapport N / Cl diminue en augmentant les temps de contact pour une concentration de chlore constante (Kearney and Howarter 2014).

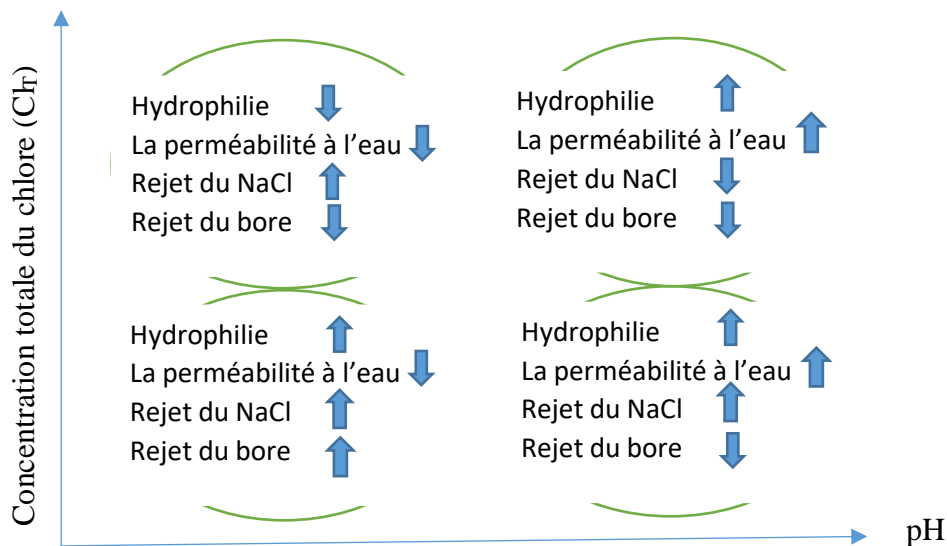


Figure I.17 : Principaux effets du pH et de la concentration totale de chlore sur les performances de la membrane PA. (Do et al. 2012).

L'hydrophilie de la membrane, basée sur les mesures d'angle de contact avec l'eau, diminue à pH bas et à Cl_T élevé en raison de l'incorporation de chlore, tandis qu'elle augmente à pH élevé, en raison de la quantité accrue de groupes carboxyliques (voir Figure I.17). Ces variations de propriétés de surface influencent logiquement la perméabilité à l'eau de la membrane, qui augmente à pH élevé et diminue à pH bas (Koo et al. 2009).

Le point isoélectrique (IEP) d'une membrane PA typique se situe entre 3 et 5,5 (Do et al. 2012), (Chuyang Y. Tang, Kwon, and Leckie 2007). Après chloration, on observe une charge de surface plus négative (Do et al. 2012), (Simon et al. 2009). L'augmentation de la densité de charge de surface a amélioré les rejets de NaCl dans presque toutes les conditions de chloration en raison de la répulsion électrostatique. De même, à pH élevé, les espèces de chlore les plus abondantes (ClO^-) seront également repoussées. Néanmoins, lorsque l'hydrolyse favorisée par la chloration est trop sévère (Cl_T élevé et pH élevé), le PA ne peut pas maintenir sa capacité de séparation, ce qui entraîne une augmentation du passage du sel et du flux d'eau.

Par ailleurs, d'autres travaux ont rapporté des conclusions opposées. A titre d'exemple, quelques études ont rapporté qu'un rejet de sel plus faible est remarqué à pH acide (M. Liu et al. 2015), (J. H. Lee et al. 2013), (Mitrouli, Karabelas, and Isaias 2010). A pH alcalin, une augmentation du flux à faible Cl_T et une diminution du flux à haute Cl_T ont été mentionnées. Mais il faut noter que la comparaison de ces résultats doit être effectuée avec précaution car les conditions de fonctionnement et la chimie des membranes peuvent différer.

Références bibliographiques

- Achilli, Andrea, Tzahi Y. Cath, and Amy E. Childress. 2010. "Selection of Inorganic-Based Draw Solutions for Forward Osmosis Applications." *Journal of Membrane Science* 364 (1–2): 233–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.010>.
- Achilli, Andrea, Tzahi Y. Cath, Eric A. Marchand, and Amy E. Childress. 2009. "The Forward Osmosis Membrane Bioreactor: A Low Fouling Alternative to MBR Processes." *Desalination* 239 (1–3): 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.022>.
- Ahmad, Adnan, Sidra Waheed, Shahzad Maqsood Khan, Sabad e-Gul, Muhammad Shafiq, Muhammad Farooq, Khairuddin Sanaullah, and Tahir Jamil. 2015. "Effect of Silica on the Properties of Cellulose Acetate/Polyethylene Glycol Membranes for Reverse Osmosis." *Desalination* 355: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.004>.
- Al-Rifai, Jawad H., Hadi Khabbaz, and Andrea I. Schäfer. 2011. "Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in a Water Recycling Process Using Reverse Osmosis Systems." *Separation and Purification Technology* 77 (1): 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.020>.
- Alejo, Teresa, Manuel Arruebo, Verónica Carcelen, Victor M. Monsalvo, and Victor Sebastian. 2017. "Advances in Draw Solutes for Forward Osmosis: Hybrid Organic-Inorganic Nanoparticles and Conventional Solutes." *Chemical Engineering Journal* 309: 738–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.079>.
- Ali, Syed Muztuza, Jung Eun Kim, Sherub Phuntsho, Am Jang, Joon Young Choi, and Ho Kyong Shon. 2018. "Forward Osmosis System Analysis for Optimum Design and Operating Conditions." *Water Research* 145: 429–41. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.050>.
- Alnaizy, Raafat, Ahmed Aidan, and Muhammad Qasim. 2013. "Copper Sulfate as Draw Solute in Forward Osmosis Desalination." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (3): 424–30. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.005>.
- Alturki, Abdulhakeem, James McDonald, Stuart J. Khan, Faisal I. Hai, William E. Price, and Long D. Nghiem. 2012. "Performance of a Novel Osmotic Membrane Bioreactor (OMBR) System: Flux Stability and Removal of Trace Organics." *Bioresource Technology*, Special issue on the Challenges in Environmental Science and Engineering, 113 (June): 201–6. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.082>.
- Anis, Shaheen Fatima, Raed Hashaikeh, and Nidal Hilal. 2019. "Reverse Osmosis Pretreatment

- Technologies and Future Trends: A Comprehensive Review.” *Desalination* 452 (October 2018): 159–95. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.11.006>.
- Arkhangelsky, Elizabeth, Filicia Wicaksana, Shuren Chou, Abdulrahman A. Al-Rabiah, Saeed M. Al-Zahrani, and Rong Wang. 2012. “Effects of Scaling and Cleaning on the Performance of Forward Osmosis Hollow Fiber Membranes.” *Journal of Membrane Science* 415–416: 101–8. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.041>.
- Asempour, Farhad, Daryoush Emadzadeh, Takeshi Matsuura, and Boguslaw Kruczek. 2018. “Synthesis and Characterization of Novel Cellulose Nanocrystals-Based Thin Film Nanocomposite Membranes for Reverse Osmosis Applications.” *Desalination* 439 (December 2017): 179–87. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.009>.
- Bai, Hongwei, Zhaoyang Liu, and Darren Delai Sun. 2011. “Highly Water Soluble and Recovered Dextran Coated Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Brackish Water Desalination.” *Separation and Purification Technology* 81 (3): 392–99. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.08.007>.
- Bamaga, O. A., A. Yokochi, B. Zabara, and A. S. Babaqi. 2011. “Hybrid FO/RO Desalination System: Preliminary Assessment of Osmotic Energy Recovery and Designs of New FO Membrane Module Configurations.” *Desalination* 268 (1–3): 163–69. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.013>.
- Barassi, Giancarlo, and Thomas Borrmann. 2012. “N-Chlorination and Orton Rearrangement of Aromatic Polyamides, Revisited.” *Journal of Membrane Science & Technology* 02 (02): 1–4. <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000115>.
- 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: 257–79. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>.
- Barret, Maialen, Hélène Carrère, Eric Latrille, Christelle Wisniewski, and Dominique Patureau. 2010. “Micropollutant and Sludge Characterization for Modeling Sorption Equilibria.” *Environmental Science and Technology* 44 (3): 1100–1106. <https://doi.org/10.1021/es902575d>.
- Bazinet, Laurent. 2005. “Electrodialytic Phenomena and Their Applications in the Dairy Industry: A Review.” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 45 (4): 307–26. <https://doi.org/10.1080/10408690490489279>.
- Bellona, Christopher, Jörg E. Drewes, Pei Xu, and Gary Amy. 2004. “Factors Affecting the

- Rejection of Organic Solutes during NF/RO Treatment - A Literature Review.” *Water Research* 38 (12): 2795–2809. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.034>.
- Bogler, Anne, Shihong Lin, and Edo Bar-Zeev. 2017. “Biofouling of Membrane Distillation, Forward Osmosis and Pressure Retarded Osmosis: Principles, Impacts and Future Directions.” *Journal of Membrane Science* 542 (May): 378–98. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.001>.
- Boleda, M. Rosa, M. Teresa Galceran, and Francesc Ventura. 2011. “Behavior of Pharmaceuticals and Drugs of Abuse in a Drinking Water Treatment Plant (DWTP) Using Combined Conventional and Ultrafiltration and Reverse Osmosis (UF/RO) Treatments.” *Environmental Pollution* 159 (6): 1584–91. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.051>.
- Boo, Chanhee, Sangyoun Lee, Menachem Elimelech, Zhiyong Meng, and Seungkwon Hong. 2012. “Colloidal Fouling in Forward Osmosis: Role of Reverse Salt Diffusion.” *Journal of Membrane Science* 390–391: 277–84. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.001>.
- Bowden, Katie S., Andrea Achilli, and Amy E. Childress. 2012. “Organic Ionic Salt Draw Solutions for Osmotic Membrane Bioreactors.” *Bioresource Technology* 122: 207–16. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.026>.
- Bruggen, Bart Van Der, Carlo Vandecasteele, Tim Van Gestel, Wim Doyen, and Roger Leysen. 2003. “A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production.” *Environmental Progress* 22 (1): 46–56. <https://doi.org/10.1002/ep.670220116>.
- Bu, Qingwei, Bin Wang, Jun Huang, Shubo Deng, and Gang Yu. 2013. “Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Aquatic Environment in China: A Review.” *Journal of Hazardous Materials* 262: 189–211. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.040>.
- Buonomenna, M. G. 2013. “Nano-Enhanced Reverse Osmosis Membranes.” *Desalination* 314: 73–88. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.006>.
- Carballa, Marta, Francisco Omil, and Juan M. Lema. 2005. “Removal of Cosmetic Ingredients and Pharmaceuticals in Sewage Primary Treatment.” *Water Research* 39 (19): 4790–96. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.018>.
- Cath, T, A Childress, and M Elimelech. 2006. “Forward Osmosis: Principles, Applications, and Recent Developments.” *Journal of Membrane Science* 281 (1–2): 70–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.048>.
- Chanukya, B. S., Sanketh Patil, and Navin K. Rastogi. 2013. “Influence of Concentration Polarization on Flux Behavior in Forward Osmosis during Desalination Using Ammonium

- Bicarbonate.” *Desalination* 312: 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.018>.
- Chekli, Laura, Sherub Phuntsho, Ho Kyong Shon, Saravanamuthu Vigneswaran, Jaya Kandasamy, and Amit Chanan. 2012. “A Review of Draw Solutes in Forward Osmosis Process and Their Use in Modern Applications.” *Desalination and Water Treatment* 43 (1–3): 167–84. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.672168>.
- Cho, Young Hoon, Jungim Han, Sungsoo Han, Michael D. Guiver, and Ho Bum Park. 2013. “Polyamide Thin-Film Composite Membranes Based on Carboxylated Polysulfone Microporous Support Membranes for Forward Osmosis.” *Journal of Membrane Science* 445: 220–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.003>.
- Choudhury, Rikarani R., Jaydevsinh M. Gohil, Smita Mohanty, and Sanjay K. Nayak. 2018. “Antifouling, Fouling Release and Antimicrobial Materials for Surface Modification of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes.” *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2): 313–33. <https://doi.org/10.1039/c7ta08627j>.
- Chowdhury, Maqsood R., and Jeffrey R. McCutcheon. 2018. “Elucidating the Impact of Temperature Gradients across Membranes during Forward Osmosis: Coupling Heat and Mass Transfer Models for Better Prediction of Real Osmotic Systems.” *Journal of Membrane Science* 553 (January): 189–99. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.004>.
- Christian, P., F. Von Der Kammer, M. Baalousha, and Th Hofmann. 2008. “Nanoparticles: Structure, Properties, Preparation and Behaviour in Environmental Media.” *Ecotoxicology* 17 (5): 326–43. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0213-1>.
- Chun, Youngpil, Francois Zaviska, Emile Cornelissen, and Linda Zou. 2015. “A Case Study of Fouling Development and Flux Reversibility of Treating Actual Lake Water by Forward Osmosis Process.” *Desalination* 357: 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.009>.
- Chung, Tai Shung, Xue Li, Rui Chin Ong, Qingchun Ge, Honglei Wang, and Gang Han. 2012. “Emerging Forward Osmosis (FO) Technologies and Challenges Ahead for Clean Water and Clean Energy Applications.” *Current Opinion in Chemical Engineering* 1 (3): 246–57. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.07.004>.
- Cornelissen, E. R., D. Harmsen, K. F. de Korte, C. J. Ruiken, Jian Jun Qin, H. Oo, and L. P. Wessels. 2008. “Membrane Fouling and Process Performance of Forward Osmosis Membranes on Activated Sludge.” *Journal of Membrane Science*. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.048>.
- Cran, Marlene J., Stephen W. Bigger, and Stephen R. Gray. 2011. “Degradation of Polyamide Reverse Osmosis Membranes in the Presence of Chloramine.” *Desalination* 283: 58–63.

- <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.050>.
- Crespo, J. G., and C. Brazinha. 2015. *Fundamentals of Pervaporation. Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-246-4.00001-5>.
- Cui, Yue, Qingchun Ge, Xiang Yang Liu, and Tai Shung Chung. 2014. “Novel Forward Osmosis Process to Effectively Remove Heavy Metal Ions.” *Journal of Membrane Science* 467: 188–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.034>.
- Dam, Niels, and Peter R. Ogilby. 2001. “On the Mechanism of Polyamide Degradation in Chlorinated Water.” *Helvetica Chimica Acta* 84 (9): 2540–49. [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20010919\)84:9<2540::AID-HLCA2540>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010919)84:9<2540::AID-HLCA2540>3.0.CO;2-0).
- Dasgupta, Jhilly, Jaya Sikder, Sudip Chakraborty, Stefano Curcio, and Enrico Drioli. 2015. “Remediation of Textile Effluents by Membrane Based Treatment Techniques: A State of the Art Review.” *Journal of Environmental Management* 147: 55–72. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.008>.
- Deblonde, Tiphane, Carole Cossu-Leguille, and Philippe Hartemann. 2011. “Emerging Pollutants in Wastewater: A Review of the Literature.” *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214 (6): 442–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.
- Diaby, Ahmadou Tidiane, Paul Byrne, Patrick Loulergue, Béatrice Balannec, Anthony Szymczyk, Thierry Maré, and Ousmane Sow. 2017. “Design Study of the Coupling of an Air Gap Membrane Distillation Unit to an Air Conditioner.” *Desalination* 420 (July): 308–17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.08.001>.
- Do, Van Thanh, Chuyang Y. Tang, Martin Reinhard, and James O. Leckie. 2012. “Effects of Chlorine Exposure Conditions on Physiochemical Properties and Performance of a Polyamide Membrane-Mechanisms and Implications.” *Environmental Science and Technology* 46 (24): 13184–92. <https://doi.org/10.1021/es302867f>.
- Drioli, Enrico, Amer Ali, and Francesca Macedonio. 2015. “Membrane Distillation: Recent Developments and Perspectives.” *Desalination* 356: 56–84. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.028>.
- Duan, Jintang, Eric Litwiller, Seung Hak Choi, and Ingo Pinnau. 2014. “Evaluation of Sodium Lignin Sulfonate as Draw Solute in Forward Osmosis for Desert Restoration.” *Journal of Membrane Science* 453: 463–70. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.029>.
- Duc Viet, Nguyen, Sung Ju Im, and Am Jang. 2020. “Characterization and Control of Membrane Fouling during Dewatering of Activated Sludge Using a Thin Film Composite

- Forward Osmosis Membrane.” *Journal of Hazardous Materials* 396 (April): 122736. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122736>.
- Duong, Phuoc H.H., Stefan Chisca, Pei Ying Hong, Hong Cheng, Suzana P. Nunes, and Tai Shung Chung. 2015. “Hydroxyl Functionalized Polytriazole-Co-Polyoxadiazole as Substrates for Forward Osmosis Membranes.” *ACS Applied Materials and Interfaces* 7 (7): 3960–73. <https://doi.org/10.1021/am508387d>.
- Duong, Phuoc H.H., Tai Shung Chung, Kandiah Jeyaseelan, Arunmozhiarasi Arumugam, Zaichun Chen, Jing Yang, and Minghui Hong. 2012. “Planar Biomimetic Aquaporin-Incorporated Triblock Copolymer Membranes on Porous Alumina Supports for Nanofiltration.” *Journal of Membrane Science* 409–410: 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.004>.
- Dutta, Supritam, and Kaushik Nath. 2018. “Prospect of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents as New Generation Draw Solution in Forward Osmosis Process.” *Journal of Water Process Engineering* 21 (January): 163–76. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.012>.
- Dylan Trotsek. 2017. *Basic Principle of Membra. Journal of Chemical Information and Modeling*. Vol. 110.
- Emadzadeh, D., W. J. Lau, T. Matsuura, N. Hilal, and A. F. Ismail. 2014. “The Potential of Thin Film Nanocomposite Membrane in Reducing Organic Fouling in Forward Osmosis Process.” *Desalination* 348: 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.008>.
- Emadzadeh, D., W. J. Lau, T. Matsuura, M. Rahbari-Sisakht, and A. F. Ismail. 2014. “A Novel Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane Prepared from PSf-TiO₂ Nanocomposite Substrate for Water Desalination.” *Chemical Engineering Journal* 237: 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.081>.
- Ettori, Axel, Emmanuelle Gaudichet-Maurin, Jean Christophe Schrotter, Pierre Aimar, and Christel Causserand. 2011. “Permeability and Chemical Analysis of Aromatic Polyamide Based Membranes Exposed to Sodium Hypochlorite.” *Journal of Membrane Science* 375 (1–2): 220–30. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.044>.
- Fang, Wangxi, Rong Wang, Shuren Chou, Lauren Setiawan, and Anthony Gordon Fane. 2012. “Composite Forward Osmosis Hollow Fiber Membranes: Integration of RO- and NF-like Selective Layers to Enhance Membrane Properties of Anti-Scaling and Anti-Internal Concentration Polarization.” *Journal of Membrane Science* 394–395: 140–50. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.034>.

- Foglia, Fabrizia, Santanu Karan, Manuela Nania, Zhiwei Jiang, Alexandra E. Porter, Robert Barker, Andrew G. Livingston, and João T. Cabral. 2017. "Neutron Reflectivity and Performance of Polyamide Nanofilms for Water Desalination." *Advanced Functional Materials* 27 (37): 18–20. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701738>.
- Fürhacker, Maria. 2008. "The Water Framework Directive - Can We Reach the Target?" *Water Science and Technology* 57 (1): 9–17. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.797>.
- Gadelha, Gabriela, Muhammad Saqib, Nicholas P Hankins, Sher Jamal, Rong Wang, and Chuyang Y Tang. 2014. "Assessment of Micellar Solutions as Draw Solutions for Forward Osmosis." *Desalination* 354: 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.009>.
- Gavrilescu, Maria, Kateřina Demnerová, Jens Aamand, Spiros Agathos, and Fabio Fava. 2015. "Emerging Pollutants in the Environment: Present and Future Challenges in Biomonitoring, Ecological Risks and Bioremediation." *New Biotechnology* 32 (1): 147–56. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>.
- Ge, Qingchun, Fengjiang Fu, and Tai Shung Chung. 2014. "Ferric and Cobaltous Hydroacid Complexes for Forward Osmosis (FO) Processes." *Water Research* 58: 230–38. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.024>.
- Ge, Qingchun, Jincai Su, Gary L. Amy, and Tai Shung Chung. 2012. "Exploration of Polyelectrolytes as Draw Solutes in Forward Osmosis Processes." *Water Research* 46 (4): 1318–26. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.043>.
- Ge, Qingchun, Peng Wang, Chunfeng Wan, and Tai Shung Chung. 2012. "Polyelectrolyte-Promoted Forward Osmosis-Membrane Distillation (FO-MD) Hybrid Process for Dye Wastewater Treatment." *Environmental Science and Technology* 46 (11): 6236–43. <https://doi.org/10.1021/es300784h>.
- Ghaemi, Negin, and Zahra Khodakarami. 2019. "Nano-Biopolymer Effect on Forward Osmosis Performance of Cellulosic Membrane: High Water Flux and Low Reverse Salt." *Carbohydrate Polymers* 204 (October 2018): 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.005>.
- Gorecki Radoslaw, From Nanoscale Assemblies to Biomimetic Membrane Devices, PhD Thesis, Technical University of Denmark, 2020.Pdf." n.d.
- Górecki, Radosław, Dennis Maik Reurink, Muntazim Munir Khan, Victoria Sanahuja-Embuena, Krzysztof Trzaskuś, and Claus Hélix-Nielsen. 2020. "Improved Reverse Osmosis Thin Film Composite Biomimetic Membranes by Incorporation of Polymersomes." *Journal of Membrane Science* 593 (January): 117392.

- <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117392>.
- Gu, Yangshuo, Yi Ning Wang, Jing Wei, and Chuyang Y. Tang. 2013. "Organic Fouling of Thin-Film Composite Polyamide and Cellulose Triacetate Forward Osmosis Membranes by Oppositely Charged Macromolecules." *Water Research* 47 (5): 1867–74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.008>.
- Guezguez, Intissar, Béchir Mrabet, and Ezzedine Ferjani. 2013. "XPS and Contact Angle Characterization of Surface Modified Cellulose Acetate Membranes by Mixtures of PMHS/PDMS." *Desalination* 313: 208–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.018>.
- Gwak, Gimun, David Inhyuk Kim, and Seungkwan Hong. 2018. "New Industrial Application of Forward Osmosis (FO): Precious Metal Recovery from Printed Circuit Board (PCB) Plant Wastewater." *Journal of Membrane Science* 552 (February): 234–42. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.022>.
- Han, Gang, Tai Shung Chung, Masahiro Toriida, and Shoji Tamai. 2012. "Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes with Novel Hydrophilic Supports for Desalination." *Journal of Membrane Science* 423–424: 543–55. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.005>.
- Hancock, Nathan T., and Tzahi Y. Cath. 2009. "Solute Coupled Diffusion in Osmotically Driven Membrane Processes." *Environmental Science & Technology* 43 (17): 6769–75. <https://doi.org/10.1021/es901132x>.
- Hancock, Nathan T., Pei Xu, Dean M. Heil, Christopher Bellona, and Tzahi Y. Cath. 2011. "Comprehensive Bench- and Pilot-Scale Investigation of Trace Organic Compounds Rejection by Forward Osmosis." *Environmental Science & Technology* 45 (19): 8483–90. <https://doi.org/10.1021/es201654k>.
- Hau, Nguyen Thi, Shiao Shing Chen, Nguyen Cong Nguyen, Kuo Zue Huang, Huu Hao Ngo, and Wenshan Guo. 2014. "Exploration of EDTA Sodium Salt as Novel Draw Solution in Forward Osmosis Process for Dewatering of High Nutrient Sludge." *Journal of Membrane Science* 455: 305–11. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.068>.
- Holloway, Ryan W., Amy E. Childress, Keith E. Dennett, and Tzahi Y. Cath. 2007. "Forward Osmosis for Concentration of Anaerobic Digester Centrate." *Water Research* 41 (17): 4005–14. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.054>.
- Huang, Xia, Kang Xiao, and Yuexiao Shen. 2010. "Recent Advances in Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment in China." *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China* 4 (3): 245–71. <https://doi.org/10.1007/s11783-010-0240-z>.

- Jakowiecki, Jakub, Agnieszka Szttyler, Slawomir Filipek, Pingzuo Li, Karthik Raman, Natarajan Barathiraja, Seeram Ramakrishna, et al. 2018. "Aquaporin–graphene Interface: Relevance to Point-of-Care Device for Renal Cell Carcinoma and Desalination." *Interface Focus* 8 (3). <https://doi.org/10.1098/rsfs.2017.0066>.
- Jang, Duksoo, Sanghyun Jeong, Am Jang, and Seoktae Kang. 2018. "Relating Solute Properties of Contaminants of Emerging Concern and Their Rejection by Forward Osmosis Membrane." *Science of the Total Environment* 639: 673–78. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.078>.
- Jaouad, Y., M. Villain-Gambier, L. Mandi, B. Marrot, and N. Ouazzani. 2019. "Key Process Parameters Involved in the Treatment of Olive Mill Wastewater by Membrane Bioreactor." *Environmental Technology (United Kingdom)* 40 (24): 3162–75. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464064>.
- Jin, Xue, Qianhong She, Xueli Ang, and Chuyang Y. Tang. 2012. "Removal of Boron and Arsenic by Forward Osmosis Membrane: Influence of Membrane Orientation and Organic Fouling." *Journal of Membrane Science* 389: 182–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.028>.
- Johnson, Daniel James, Wafa Ali Suwaileh, Abdul Wahab Mohammed, and Nidal Hilal. 2018. "Osmotic's Potential: An Overview of Draw Solutes for Forward Osmosis." *Desalination* 434 (September 2017): 100–120. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.017>.
- Joss, Adriano, Sebastian Zabczynski, Anke Göbel, Burkhard Hoffmann, Dirk Löffler, Christa S. McArdell, Thomas A. Ternes, Angela Thomsen, and Hansruedi Siegrist. 2006. "Biological Degradation of Pharmaceuticals in Municipal Wastewater Treatment: Proposing a Classification Scheme." *Water Research* 40 (8): 1686–96. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.014>.
- Jung, Da Hee, Jijung Lee, Do Yeon Kim, Young Geun Lee, Minkyu Park, Sangho Lee, Dae Ryook Yang, and Joon Ha Kim. 2011. "Simulation of Forward Osmosis Membrane Process: Effect of Membrane Orientation and Flow Direction of Feed and Draw Solutions." *Desalination* 277 (1–3): 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.001>.
- Jung, Jaehyun, Junhee Ryu, Youngjae Yu, and Jihyang Kweon. 2020. "Characteristics of Organic Fouling, Reversibility by Physical Cleaning and Concentrates in Forward Osmosis Membrane Processes for Wastewater Reclamation." *Chemosphere* 245: 125787. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125787>.
- Kang, Guo Dong, Cong Jie Gao, Wei Dong Chen, Xing Ming Jie, Yi Ming Cao, and Quan

- Yuan. 2007. "Study on Hypochlorite Degradation of Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membrane." *Journal of Membrane Science* 300 (1–2): 165–71. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.025>.
- Kasprzyk-Hordern, Barbara, Richard M. Dinsdale, and Alan J. Guwy. 2009. "The Removal of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs during Wastewater Treatment and Its Impact on the Quality of Receiving Waters." *Water Research* 43 (2): 363–80. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>.
- Kearney, Logan T., and John A. Howarter. 2014. "QCM-Based Measurement of Chlorine-Induced Polymer Degradation Kinetics." *Langmuir* 30 (29): 8923–30. <https://doi.org/10.1021/la501922u>.
- Khan, Ambreen, Tauqir A. Sherazi, Yaqoob Khan, Shenghai Li, Syed Ali Raza Naqvi, and Zhaoliang Cui. 2018. "Fabrication and Characterization of Polysulfone/Modified Nanocarbon Black Composite Antifouling Ultrafiltration Membranes." *Journal of Membrane Science* 554 (January): 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.063>.
- Kim, Bongchul, Sangyoun Lee, and Seungkwan Hong. 2014. "A Novel Analysis of Reverse Draw and Feed Solute Fluxes in Forward Osmosis Membrane Process." *Desalination* 352: 128–35. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.08.012>.
- Kim, Changwoo, Sangyoun Lee, Ho Kyong Shon, Menachem Elimelech, and Seungkwan Hong. 2012. "Boron Transport in Forward Osmosis: Measurements, Mechanisms, and Comparison with Reverse Osmosis." *Journal of Membrane Science* 419–420: 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.042>.
- Kim, Sewoon, Kyoung Hoon Chu, Yasir A.J. Al-Hamadani, Chang Min Park, Min Jang, Do Hyung Kim, Miao Yu, Jiyong Heo, and Yeomin Yoon. 2018. "Removal of Contaminants of Emerging Concern by Membranes in Water and Wastewater: A Review." *Chemical Engineering Journal* 335 (September 2017): 896–914. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.044>.
- Kim, Tae Uk, Jörg E. Drewes, R. Scott Summers, and Gary L. Amy. 2007. "Solute Transport Model for Trace Organic Neutral and Charged Compounds through Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes." *Water Research* 41 (17): 3977–88. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.055>.
- Kim, Youngjin, Songbok Lee, Ho Kyong Shon, and Seungkwan Hong. 2015. "Organic Fouling Mechanisms in Forward Osmosis Membrane Process under Elevated Feed and Draw Solution Temperatures." *Desalination* 355: 169–77.

- <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.041>.
- Kim, Youngjin, Sheng Li, and Noredine Ghaffour. 2020. "Evaluation of Different Cleaning Strategies for Different Types of Forward Osmosis Membrane Fouling and Scaling." *Journal of Membrane Science* 596 (December 2019): 117731. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117731>.
- Klaysom, Chalida, Sanne Hermans, Amit Gahlaut, Sam Van Craenenbroeck, and Ivo F.J. Vankelecom. 2013. "Polyamide/Polyacrylonitrile (PA/PAN) Thin Film Composite Osmosis Membranes: Film Optimization, Characterization and Performance Evaluation." *Journal of Membrane Science* 445: 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.037>.
- Kong, Fan-xin, Hong-wei Yang, Yu-qiao Wu, Xiao-mao Wang, and Yuefeng F. Xie. 2015. "Rejection of Pharmaceuticals during Forward Osmosis and Prediction by Using the Solution–diffusion Model." *Journal of Membrane Science* 476 (February): 410–20. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.026>.
- Koo, Ja Young, Jong Hwa Lee, Yong Doo Jung, Sung Pyo Hong, and Sung Ro Yoon. 2009. "Chlorine Resistant Membrane and the Mechanism of Membrane Degradation by Chlorine." *2009 AWWA Membrane Technology Conference and Exposition*, 2958–69. <https://doi.org/10.2175/193864708788734205>.
- Kourde-Hanafi, Yamina, Patrick Loulergue, Anthony Szymczyk, Bart Van der Bruggen, Manfred Nachtnebel, Murielle Rabiller-Baudry, Jean-Luc Audic, Peter Pölt, and Kamel Baddari. 2017. "Influence of PVP Content on Degradation of PES/PVP Membranes: Insights from Characterization of Membranes with Controlled Composition." *Journal of Membrane Science* 533 (July): 261–69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.050>.
- Krzeminski, Pawel, Lance Leverette, Simos Malamis, and Evina Katsou. 2017. "Membrane Bioreactors – A Review on Recent Developments in Energy Reduction, Fouling Control, Novel Configurations, LCA and Market Prospects." *Journal of Membrane Science* 527 (September 2016): 207–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.010>.
- Kumar, Manish, Mariusz Grzelakowski, Julie Zilles, Mark Clark, and Wolfgang Meier. 2007. "Highly Permeable Polymeric Membranes Based on the Incorporation of the Functional Water Channel Protein Aquaporin Z." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104 (52): 20719–24. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708762104>.
- Kümmerer, Klaus. 2009. "The Presence of Pharmaceuticals in the Environment Due to Human Use - Present Knowledge and Future Challenges." *Journal of Environmental Management*

- 90 (8): 2354–66. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>.
- Kwon, Y, and J Leckie. 2006. “Hypochlorite Degradation of Crosslinked Polyamide MembranesII. Changes in Hydrogen Bonding Behavior and Performance.” *Journal of Membrane Science* 282 (1–2): 456–64. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.004>.
- Le-Minh, N., S. J. Khan, J. E. Drewes, and R. M. Stuetz. 2010. “Fate of Antibiotics during Municipal Water Recycling Treatment Processes.” *Water Research* 44 (15): 4295–4323. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.020>.
- Lee, Hyeonho, Sung Ju Im, Jae Hyoung Park, and Am Jang. 2019. “Removal and Transport Behavior of Trace Organic Compounds and Degradation Byproducts in Forward Osmosis Process: Effects of Operation Conditions and Membrane Properties.” *Chemical Engineering Journal* 375 (June): 122030. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122030>.
- Lee, Jian Yuan, Saren Qi, Xin Liu, Ye Li, Fengwei Huo, and Chuyang Y. Tang. 2014. “Synthesis and Characterization of Silica Gel-Polyacrylonitrile Mixed Matrix Forward Osmosis Membranes Based on Layer-by-Layer Assembly.” *Separation and Purification Technology* 124: 207–16. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.029>.
- Lee, Jung Hyun, Jun Young Chung, Edwin P. Chan, and Christopher M. Stafford. 2013. “Correlating Chlorine-Induced Changes in Mechanical Properties to Performance in Polyamide-Based Thin Film Composite Membranes.” *Journal of Membrane Science* 433: 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.026>.
- Lee, Sangyoup, Chanhee Boo, Menachem Elimelech, and Seungkwan Hong. 2010. “Comparison of Fouling Behavior in Forward Osmosis (FO) and Reverse Osmosis (RO).” *Journal of Membrane Science*. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.036>.
- Li, Dan, Xinyi Zhang, George P. Simon, and Huanting Wang. 2013. “Forward Osmosis Desalination Using Polymer Hydrogels as a Draw Agent: Influence of Draw Agent, Feed Solution and Membrane on Process Performance.” *Water Research* 47 (1): 209–15. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.049>.
- Li, Dan, Xinyi Zhang, Jianfeng Yao, George P. Simon, and Huanting Wang. 2011. “Stimuli-Responsive Polymer Hydrogels as a New Class of Draw Agent for Forward Osmosis Desalination.” *Chemical Communications* 47 (6): 1710–12. <https://doi.org/10.1039/c0cc04701e>.
- Li, Meng Na, Xue Fei Sun, Lin Wang, Si Yu Wang, Muhammad Zaheer Afzal, Chao Song, and Shu Guang Wang. 2018. “Forward Osmosis Membranes Modified with Laminar MoS₂ Nanosheet to Improve Desalination Performance and Antifouling Properties.”

- Desalination* 436 (December 2017): 107–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.008>.
- Li, Xuesong, Rong Wang, Chuyang Tang, Ardcharaporn Vararattanavech, Yang Zhao, Jaime Torres, and Tony Fane. 2012. “Preparation of Supported Lipid Membranes for Aquaporin Z Incorporation.” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 94: 333–40. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.02.013>.
- Li, Xuesong, Rong Wang, Filicia Wicaksana, Chuyang Tang, Jaime Torres, and Anthony Gordon Fane. 2014. “Preparation of High Performance Nanofiltration (NF) Membranes Incorporated with Aquaporin Z.” *Journal of Membrane Science* 450: 181–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.007>.
- Liang, Wang, Yang Chenyang, Zhao Bin, Wu Xiaona, Yu Zijun, Zhao Lixiang, Zhang Hongwei, and Li Nanwen. 2019. “Hydrophobic Polyacrylonitrile Membrane Preparation and Its Use in Membrane Contactor for CO₂ Absorption.” *Journal of Membrane Science* 569 (May 2018): 157–65. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.066>.
- Ling, Ming Ming, and Tai Shung Chung. 2011. “Desalination Process Using Super Hydrophilic Nanoparticles via Forward Osmosis Integrated with Ultrafiltration Regeneration.” *Desalination* 278 (1–3): 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.019>.
- Liu, Bin, Tingting Zhu, Wenkai Liu, Rui Zhou, Shiqing Zhou, Ruoxi Wu, Lin Deng, Jing Wang, and Bart Van der Bruggen. 2020. “Ultrafiltration Pre-Oxidation by Boron-Doped Diamond Anode for Algae-Laden Water Treatment: Membrane Fouling Mitigation, Interface Characteristics and Cake Layer Organic Release.” *Water Research* 187: 116435. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116435>.
- Liu, Caihong, Jongho Lee, Jun Ma, and Menachem Elimelech. 2017. “Antifouling Thin-Film Composite Membranes by Controlled Architecture of Zwitterionic Polymer Brush Layer.” *Environmental Science and Technology* 51 (4): 2161–69. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05992>.
- Liu, Fu, M. R. Moghareh Abed, and K. Li. 2011. “Preparation and Characterization of Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) Based Ultrafiltration Membranes Using Nano γ -Al₂O₃.” *Journal of Membrane Science* 366 (1–2): 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.09.044>.
- Liu, Huiyuan, Huanting Wang, and Xiwang Zhang. 2015. “Facile Fabrication of Freestanding Ultrathin Reduced Graphene Oxide Membranes for Water Purification.” *Advanced Materials* 27 (2): 249–54. <https://doi.org/10.1002/adma.201404054>.
- Liu, Meihong, Qing Chen, Lizhong Wang, Sanchuan Yu, and Congjie Gao. 2015. “Improving

- Fouling Resistance and Chlorine Stability of Aromatic Polyamide Thin-Film Composite RO Membrane by Surface Grafting of Polyvinyl Alcohol (PVA).” *Desalination* 367: 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.028>.
- Liu, Meihong, Dihua Wu, Sanchuan Yu, and Congjie Gao. 2009. “Influence of the Polyacyl Chloride Structure on the Reverse Osmosis Performance, Surface Properties and Chlorine Stability of the Thin-Film Composite Polyamide Membranes.” *Journal of Membrane Science* 326 (1): 205–14. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.004>.
- Liu, Shasha, Ze Xian Low, Hanaa M. Hegab, Zongli Xie, Ranwen Ou, Guang Yang, George P. Simon, Xiwang Zhang, Lian Zhang, and Huanting Wang. 2019. “Enhancement of Desalination Performance of Thin-Film Nanocomposite Membrane by Cellulose Nanofibers.” *Journal of Membrane Science* 592 (July). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117363>.
- Liu, Xiaojing, Jinling Wu, and Jianlong Wang. 2018. “Removal of Cs(I) from Simulated Radioactive Wastewater by Three Forward Osmosis Membranes.” *Chemical Engineering Journal* 344 (January): 353–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.046>.
- Liu, Yaolin, and Baoxia Mi. 2014. “Effects of Organic Macromolecular Conditioning on Gypsum Scaling of Forward Osmosis Membranes.” *Journal of Membrane Science* 450: 153–61. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.001>.
- Lotfi, Fezeh, Bijan Samali, and Dharma Hagare. 2018. “Cleaning Efficiency of the Fouled Forward Osmosis Membranes under Different Experimental Conditions.” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (4): 4555–63. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.059>.
- Loulergue, Patrick. 2012. “Caractérisation In-Situ de Dépôts Formés En Filtration Membranaire de Suspensions Particulaires et de Biofluides : Intéraction Entre Structure Locale et Performances Du Procédé,” 258.
- Loulergue, Patrick, Julie Mendret, Geoffroy Lesage, and Benoit Teychene. 2019. *Membrane Processes for Wastewater Remediation. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Membranes in Environmental Applications*. INC. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816778-6.00009-6>.
- Lu, Xinglin, Santiago Romero-Vargas Castrillón, Devin L. Shaffer, Jun Ma, and Menachem Elimelech. 2013. “In Situ Surface Chemical Modification of Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes for Enhanced Organic Fouling Resistance.” *Environmental Science and Technology* 47 (21): 12219–28. <https://doi.org/10.1021/es403179m>.

- Luo, Huayong, Kelin Wu, Qin Wang, Tian C. Zhang, Hanxing Lu, Hongwei Rong, and Qian Fang. 2020. "Forward Osmosis with Electro-Responsive P(AMPS-Co-AM) Hydrogels as Draw Agents for Desalination." *Journal of Membrane Science* 593 (February 2019): 117406. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117406>.
- Luo, Lin, Peng Wang, Sui Zhang, Gang Han, and Tai Shung Chung. 2014. "Novel Thin-Film Composite Tri-Bore Hollow Fiber Membrane Fabrication for Forward Osmosis." *Journal of Membrane Science* 461: 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.007>.
- Luo, Wenhai, Faisal I. Hai, Jinguo Kang, William E. Price, Long D. Nghiem, and Menachem Elimelech. 2015. "The Role of Forward Osmosis and Microfiltration in an Integrated Osmotic-Microfiltration Membrane Bioreactor System." *Chemosphere* 136: 125–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.082>.
- Luo, Wenhai, Faisal I. Hai, William E. Price, Wenshan Guo, Hao H. Ngo, Kazuo Yamamoto, and Long D. Nghiem. 2014. "High Retention Membrane Bioreactors: Challenges and Opportunities." *Bioresource Technology* 167: 539–46. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.016>.
- Ma, Defang, Yingjie Meng, Chufan Xia, Baoyu Gao, and Yan Wang. 2015. "Fractionation, Characterization and C-, N-Disinfection Byproduct Formation of Soluble Microbial Products in MBR Processes." *Bioresource Technology* 198 (December): 380–87. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.043>.
- Marques, Marisa P., Vítor D. Alves, and Isabel M. Coelho. 2017. "Concentration of Tea Extracts by Osmotic Evaporation: Optimisation of Process Parameters and Effect on Antioxidant Activity." *Membranes* 7 (1): 1–14. <https://doi.org/10.3390/membranes7010001>.
- McCutcheon, Jeffrey R., and Menachem Elimelech. 2008. "Influence of Membrane Support Layer Hydrophobicity on Water Flux in Osmotically Driven Membrane Processes." *Journal of Membrane Science* 318 (1–2): 458–66. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.021>.
- McCutcheon, Jeffrey R., Robert L. McGinnis, and Menachem Elimelech. 2005. "A Novel Ammonia-Carbon Dioxide Forward (Direct) Osmosis Desalination Process." *Desalination* 174 (1): 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.002>.
- McCutcheon, Jeffrey R., Robert L. McGinnis, and Menachem Elimelech. 2006. "Desalination by Ammonia-Carbon Dioxide Forward Osmosis: Influence of Draw and Feed Solution Concentrations on Process Performance." *Journal of Membrane Science* 278 (1–2): 114–

23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.048>.
- Mertens, Matthias, Cédric Van Goethem, Marloes Thijs, Guy Koeckelberghs, and Ivo F.J. Vankelecom. 2018. "Crosslinked PVDF-Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration." *Journal of Membrane Science* 566 (July): 223–30. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.051>.
- Mi, Baoxia, and Menachem Elimelech. 2008. "Chemical and Physical Aspects of Organic Fouling of Forward Osmosis Membranes." *Journal of Membrane Science* 320 (1–2): 292–302. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.036>.
- Mi, Baoxia, and Menachem Elimelech. 2010. "Organic Fouling of Forward Osmosis Membranes: Fouling Reversibility and Cleaning without Chemical Reagents." *Journal of Membrane Science* 348 (1–2): 337–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.021>.
- Minier-Matar, Joel, Altaf Hussain, Arnold Janson, Rong Wang, Anthony G. Fane, and Samer Adham. 2015. "Application of Forward Osmosis for Reducing Volume of Produced/Process Water from Oil and Gas Operations." *Desalination* 376: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.008>.
- Minier-Matar, Joel, Ana Santos, Altaf Hussain, Arnold Janson, Rong Wang, Anthony G. Fane, and Samer Adham. 2016. "Application of Hollow Fiber Forward Osmosis Membranes for Produced and Process Water Volume Reduction: An Osmotic Concentration Process." *Environmental Science and Technology* 50 (11): 6044–52. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04801>.
- Mitrouli, S. T., A. J. Karabelas, and N. P. Isaias. 2010. "Polyamide Active Layers of Low Pressure RO Membranes: Data on Spatial Performance Non-Uniformity and Degradation by Hypochlorite Solutions." *Desalination* 260 (1–3): 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.061>.
- Na, Yonghun, Seungheon Yang, and Seockheon Lee. 2014. "Evaluation of Citrate-Coated Magnetic Nanoparticles as Draw Solute for Forward Osmosis." *Desalination* 347: 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.032>.
- Nguyen, Anh, Sara Azari, and Linda Zou. 2013. "Coating Zwitterionic Amino Acid L-DOPA to Increase Fouling Resistance of Forward Osmosis Membrane." *Desalination* 312: 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.038>.
- Nguyen, Anh, Linda Zou, and Craig Priest. 2014. "Evaluating the Antifouling Effects of Silver Nanoparticles Regenerated by TiO₂ on Forward Osmosis Membrane." *Journal of Membrane Science* 454: 264–71. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.024>.

- Nguyen, Luong N., Faisal I. Hai, Anthony Dosseto, Christopher Richardson, William E. Price, and Long D. Nghiem. 2016. "Continuous Adsorption and Biotransformation of Micropollutants by Granular Activated Carbon-Bound Laccase in a Packed-Bed Enzyme Reactor." *Bioresource Technology* 210: 108–16. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.014>.
- Nguyen, Thi Phuong Nga, Eun Tae Yun, In Chul Kim, and Young Nam Kwon. 2013. "Preparation of Cellulose Triacetate/Cellulose Acetate (CTA/CA)-Based Membranes for Forward Osmosis." *Journal of Membrane Science* 433: 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.027>.
- Ong, Yee Kang, Gui Min Shi, Ngoc Lieu Le, Yu Pan Tang, Jian Zuo, Suzana P. Nunes, and Tai Shung Chung. 2016. "Recent Membrane Development for Pervaporation Processes." *Progress in Polymer Science* 57: 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003>.
- Ou, Ranwen, Yaqin Wang, Huanting Wang, and Tongwen Xu. 2013. "Thermo-Sensitive Polyelectrolytes as Draw Solutions in Forward Osmosis Process." *Desalination* 318: 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.022>.
- Pal, Amrita, Karina Yew Hoong Gin, Angela Yu Chen Lin, and Martin Reinhard. 2010. "Impacts of Emerging Organic Contaminants on Freshwater Resources: Review of Recent Occurrences, Sources, Fate and Effects." *Science of the Total Environment* 408 (24): 6062–69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>.
- Pardeshi, Pankaj, and Alka A. Mungray. 2014. "Synthesis, Characterization and Application of Novel High Flux FO Membrane by Layer-by-Layer Self-Assembled Polyelectrolyte." *Journal of Membrane Science* 453: 202–11. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.001>.
- Parida, Venketeswari, and How Yong Ng. 2013. "Forward Osmosis Organic Fouling: Effects of Organic Loading, Calcium and Membrane Orientation." *Desalination* 312: 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.04.029>.
- Park, Junwon, Naoyuki Yamashita, Chulhwi Park, Tatsumi Shimono, Daniel M. Takeuchi, and Hiroaki Tanaka. 2017. "Removal Characteristics of Pharmaceuticals and Personal Care Products: Comparison between Membrane Bioreactor and Various Biological Treatment Processes." *Chemosphere* 179: 347–58. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.135>.
- Park, Myoung Jun, Ralph Rolly Gonzales, Ahmed Abdel-Wahab, Sherub Phuntsho, and Ho

- Kyong Shon. 2018. "Hydrophilic Polyvinyl Alcohol Coating on Hydrophobic Electrospun Nanofiber Membrane for High Performance Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane." *Desalination* 426 (October 2017): 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.042>.
- Pathak, Nirenkumar, Laura Chekli, Jin Wang, Youngjin Kim, Sherub Phuntsho, Sheng Li, Noreddine Ghaffour, Tor Ove Leiknes, and Hokyong Shon. 2017. "Performance of a Novel Baffled Osmotic Membrane Bioreactor-Microfiltration Hybrid System under Continuous Operation for Simultaneous Nutrient Removal and Mitigation of Brine Discharge." *Bioresource Technology* 240: 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.069>.
- Petersen, Robert J. 1993. "Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes." *Journal of Membrane Science* 83 (1): 81–150. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)80014-O](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)80014-O).
- Petrotos, Konstantinos B., Alexandra V. Tsiadi, Eleftherios Poirazis, Dimitrios Papadopoulos, Heraclis Petropakis, and Paschalis Gkoutosidis. 2010. "A Description of a Flat Geometry Direct Osmotic Concentrator to Concentrate Tomato Juice at Ambient Temperature and Low Pressure." *Journal of Food Engineering* 97 (2): 235–42. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.10.015>.
- Phillip, William A, Jessica D Schiffman, and Menachem Elimelech. 2010. "High Performance Thin-Film Membrane" 44 (10): 3812–18.
- Phuntsho, Sherub, Soleyman Sahebi, Tahir Majeed, Fezeh Lotfi, Jung Eun Kim, and Ho Kyong Shon. 2013. "Assessing the Major Factors Affecting the Performances of Forward Osmosis and Its Implications on the Desalination Process." *Chemical Engineering Journal* 231: 484–96. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.058>.
- Phuntsho, Sherub, Ho Kyong Shon, Seungkwan Hong, Sangyoup Lee, and Saravanamuthu Vigneswaran. 2011. "A Novel Low Energy Fertilizer Driven Forward Osmosis Desalination for Direct Fertigation: Evaluating the Performance of Fertilizer Draw Solutions." *Journal of Membrane Science* 375 (1–2): 172–81. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.038>.
- Powell, Joshua, Jeanne Luh, and Orlando Coronell. 2014. "Bulk Chlorine Uptake by Polyamide Active Layers of Thin-Film Composite Membranes upon Exposure to Free Chlorine - Kinetics, Mechanisms, and Modeling." *Environmental Science and Technology* 48 (5): 2741–49. <https://doi.org/10.1021/es4047632>.

- Qi, Saren, Chang Quan Qiu, Yang Zhao, and Chuyang Y. Tang. 2012. "Double-Skinned Forward Osmosis Membranes Based on Layer-by-Layer Assembly-FO Performance and Fouling Behavior." *Journal of Membrane Science* 405–406: 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.032>.
- Rabiller-baudry, Murielle. 2017. "Yamina HANAFI Dégradation de Polyéthersulfone / Au Contact De."
- Radjenović, Jelena, Mira Petrović, and Damià Barceló. 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 (3): 831–41. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.043>.
- Ramezani Darabi, Rezvaneh, Mohsen Jahanshahi, and Majid Peyravi. 2018. "A Support Assisted by Photocatalytic Fe₃O₄/ZnO Nanocomposite for Thin-Film Forward Osmosis Membrane." *Chemical Engineering Research and Design* 133: 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.02.029>.
- Ren, Xianghao, H. K. Shon, Namjung Jang, Young Geun Lee, Minsu Bae, Jongho Lee, Kwangmyeung Cho, and In S. Kim. 2010. "Novel Membrane Bioreactor (MBR) Coupled with a Nonwoven Fabric Filter for Household Wastewater Treatment." *Water Research* 44 (3): 751–60. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.013>.
- Salgot, M., E. Huertas, S. Weber, W. Dott, and J. Hollender. 2006. "Wastewater Reuse and Risk: Definition of Key Objectives." *Desalination* 187 (1–3): 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.065>.
- Santos, J. L., I. Aparicio, and E. Alonso. 2007. "Occurrence and Risk Assessment of Pharmaceutically Active Compounds in Wastewater Treatment Plants. A Case Study: Seville City (Spain)." *Environment International* 33 (4): 596–601. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.09.014>.
- Sato, Nagahisa, Yuya Sato, and Satoshi Yanase. 2014. "Forward Osmosis Using Dimethyl Ether as a Draw Solute." *Desalination* 349: 102–5. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.028>.
- Seo, Jangwon, Young Mi Kim, Sung Ho Chae, Seung Ji Lim, Hosik Park, and Joon Ha Kim. 2019. "An Optimization Strategy for a Forward Osmosis-Reverse Osmosis Hybrid Process for Wastewater Reuse and Seawater Desalination: A Modeling Study." *Desalination* 463 (December 2018): 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.03.012>.
- Shaffer, Devin L., Humberto Jaramillo, Santiago Romero-Vargas Castrillón, Xinglin Lu, and

- Menachem Elimelech. 2015. "Post-Fabrication Modification of Forward Osmosis Membranes with a Poly(Ethylene Glycol) Block Copolymer for Improved Organic Fouling Resistance." *Journal of Membrane Science* 490: 209–19. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.060>.
- She, Qianhong, Rong Wang, Anthony G. Fane, and Chuyang Y. Tang. 2016. "Membrane Fouling in Osmotically Driven Membrane Processes: A Review." *Journal of Membrane Science* 499: 201–33. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.040>.
- Shen, Yue xiao, Patrick O. Saboe, Ian T. Sines, Mustafa Erbakan, and Manish Kumar. 2014. "Biomimetic Membranes: A Review." *Journal of Membrane Science* 454: 359–81. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.019>.
- Shi, L., S. R. Chou, R. Wang, W. X. Fang, C. Y. Tang, and A. G. Fane. 2011. "Effect of Substrate Structure on the Performance of Thin-Film Composite Forward Osmosis Hollow Fiber Membranes." *Journal of Membrane Science* 382 (1–2): 116–23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.045>.
- Shin, Dong Ho, Nowon Kim, and Yong Taek Lee. 2011. "Modification to the Polyamide TFC RO Membranes for Improvement of Chlorine-Resistance." *Journal of Membrane Science* 376 (1–2): 302–11. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.045>.
- Simon, Alexander, Long Duc Nghiem, Pierre Le-Clech, Stuart J. Khan, and Jörg E. Drewes. 2009. "Effects of Membrane Degradation on the Removal of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) by NF/RO Filtration Processes." *Journal of Membrane Science* 340 (1–2): 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.005>.
- Singhal, Naresh, and Octavio Perez-Garcia. 2016. "Degrading Organic Micropollutants: The next Challenge in the Evolution of Biological Wastewater Treatment Processes." *Frontiers in Environmental Science* 4 (MAY): 1–5. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00036>.
- Slipko, Katarzyna, Daniela Reif, Markus Wögerbauer, Peter Hufnagl, Jörg Krampe, and Norbert Kreuzinger. 2019. "Removal of Extracellular Free DNA and Antibiotic Resistance Genes from Water and Wastewater by Membranes Ranging from Microfiltration to Reverse Osmosis." *Water Research* 164. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114916>.
- Smith, Adam L., Lauren B. Stadler, Nancy G. Love, Steven J. Skerlos, and Lutgarde Raskin. 2012. "Perspectives on Anaerobic Membrane Bioreactor Treatment of Domestic Wastewater: A Critical Review." *Bioresource Technology* 122: 149–59. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.055>.
- Song, Xiangju, Li Wang, Chuyang Y. Tang, Zhining Wang, and Congjie Gao. 2015.

- “Fabrication of Carbon Nanotubes Incorporated Double-Skinned Thin Film Nanocomposite Membranes for Enhanced Separation Performance and Antifouling Capability in Forward Osmosis Process.” *Desalination* 369: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.020>.
- Song, Xiaoxiao, Saren Qi, Chuyang Y. Tang, and Congjie Gao. 2017. “Ultra-Thin, Multi-Layered Polyamide Membranes: Synthesis and Characterization.” *Journal of Membrane Science* 540 (February): 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.016>.
- Srinivasa Raghavan, Divya Shankari, Guanglei Qiu, and Yen Peng Ting. 2018. “Fate and Removal of Selected Antibiotics in an Osmotic Membrane Bioreactor.” *Chemical Engineering Journal* 334 (October 2017): 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.026>.
- Stone, Mark L., Cathy Rae, Frederick F. Stewart, and Aaron D. Wilson. 2013. “Switchable Polarity Solvents as Draw Solute for Forward Osmosis.” *Desalination* 312: 124–29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.034>.
- Stone, Mark L., Aaron D. Wilson, Mason K. Harrup, and Frederick F. Stewart. 2013. “An Initial Study of Hexavalent Phosphazene Salts as Draw Solute in Forward Osmosis.” *Desalination* 312: 130–36. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.030>.
- Stuer-Lauridsen, F., M. Birkved, L. P. Hansen, H. C. Holten Lützhøft, and B. Halling-Sørensen. 2000. “Environmental Risk Assessment of Human Pharmaceuticals in Denmark after Normal Therapeutic Use.” *Chemosphere* 40 (7): 783–93. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00453-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00453-1).
- Su, Jincai, and Tai Shung Chung. 2011. “Sublayer Structure and Reflection Coefficient and Their Effects on Concentration Polarization and Membrane Performance in FO Processes.” *Journal of Membrane Science* 376 (1–2): 214–24. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.031>.
- Su, Jincai, Tai Shung Chung, Bradley J. Helmer, and Jos S. de Wit. 2012. “Enhanced Double-Skinned FO Membranes with Inner Dense Layer for Wastewater Treatment and Macromolecule Recycle Using Sucrose as Draw Solute.” *Journal of Membrane Science* 396: 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.01.001>.
- Suh, Changwon, and Seockheon Lee. 2013. “Modeling Reverse Draw Solute Flux in Forward Osmosis with External Concentration Polarization in Both Sides of the Draw and Feed Solution.” *Journal of Membrane Science* 427: 365–74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.033>.

- Suneethi, S., and Kurian Joseph. 2011. "ANAMMOX Process Start up and Stabilization with an Anaerobic Seed in Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR)." *Bioresource Technology* 102 (19): 8860–67. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.082>.
- Suwaileh, Wafa Ali, Daniel James Johnson, Sarper Sarp, and Nidal Hilal. 2018. "Advances in Forward Osmosis Membranes: Altering the Sub-Layer Structure via Recent Fabrication and Chemical Modification Approaches." *Desalination* 436 (November 2017): 176–201. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.035>.
- Suwaileh, Wafa, Nirenkumar Pathak, Hokyong Shon, and Nidal Hilal. 2020. "Forward Osmosis Membranes and Processes: A Comprehensive Review of Research Trends and Future Outlook." *Desalination* 485 (March): 114455. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114455>.
- Tang, C.Y., Y. Zhao, R. Wang, C. Hélix-Nielsen, and A.G. Fane. 2013. "Desalination by Biomimetic Aquaporin Membranes: Review of Status and Prospects." *Desalination* 308 (January): 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.007>.
- Tang, Chuyang, Zhining Wang, Irena Petrinić, Anthony G. Fane, and Claus Hélix-Nielsen. 2015. "Biomimetic Aquaporin Membranes Coming of Age." *Desalination* 368: 89–105. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.026>.
- Tang, Chuyang Y., Young Nam Kwon, and James O. Leckie. 2007. "Probing the Nano- and Micro-Scales of Reverse Osmosis Membranes-A Comprehensive Characterization of Physiochemical Properties of Uncoated and Coated Membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and Streaming Potential Measurements." *Journal of Membrane Science* 287 (1): 146–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.038>.
- Tang, Chuyang Y., Young Nam Kwon, and James O. Leckie. 2009. "Effect of Membrane Chemistry and Coating Layer on Physiochemical Properties of Thin Film Composite Polyamide RO and NF Membranes. II. Membrane Physiochemical Properties and Their Dependence on Polyamide and Coating Layers." *Desalination* 242 (1–3): 168–82. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.004>.
- Ternes, Thomas A., Matthias Bonerz, Nadine Herrmann, Bernhard Teiser, and Henrik Rasmus Andersen. 2007. "Irrigation of Treated Wastewater in Braunschweig, Germany: An Option to Remove Pharmaceuticals and Musk Fragrances." *Chemosphere* 66 (5): 894–904. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.035>.
- Teychene, Benoît, Christelle Guigui, and Corinne Cabassud. 2011. "Engineering of an MBR Supernatant Fouling Layer by Fine Particles Addition: A Possible Way to Control Cake

- Compressibility.” *Water Research* 45 (5): 2060–72.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.018>.
- Tian, En L., Huan Zhou, Yi W. Ren, Zakaria a. mirza, Xing Z. Wang, and Shao W. Xiong. 2014. “Novel Design of Hydrophobic/Hydrophilic Interpenetrating Network Composite Nanofibers for the Support Layer of Forward Osmosis Membrane.” *Desalination* 347 (266): 207–14. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.05.043>.
- Tian, Enling, Chengbo Hu, Yan Qin, Yiwei Ren, Xingzu Wang, Xiao Wang, Ping Xiao, and Xin Yang. 2015. “A Study of Poly (Sodium 4-Styrenesulfonate) as Draw Solute in Forward Osmosis.” *Desalination* 360: 130–37.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.001>.
- Tiraferrri, Alberto, Laura Andrea Saldarriaga Hernandez, Carlo Bianco, Tiziana Tosco, and Rajandrea Sethi. 2017. “Colloidal Behavior of Goethite Nanoparticles Modified with Humic Acid and Implications for Aquifer Reclamation.” *Journal of Nanoparticle Research* 19 (3). <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3814-x>.
- Tiraferrri, Alberto, Ngai Yin Yip, William A. Phillip, Jessica D. Schiffman, and Menachem Elimelech. 2011. “Relating Performance of Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes to Support Layer Formation and Structure.” *Journal of Membrane Science* 367 (1–2): 340–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.014>.
- Tong, Xin, Yong Cui, Yun Hong Wang, Yuan Bai, Tong Yu, Xue Hao Zhao, Nozomu Ikuno, Hui jia Luo, Hong Ying Hu, and Yin Hu Wu. 2020. “Fouling Properties of Reverse Osmosis Membranes along the Feed Channel in an Industrial-Scale System for Wastewater Reclamation.” *Science of the Total Environment* 713: 136673.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136673>.
- Valentino, Lauren, Tennie Renkens, Thomas Maugin, Jean Philippe Croué, and Benito J. Mariñas. 2015. “Changes in Physicochemical and Transport Properties of a Reverse Osmosis Membrane Exposed to Chloraminated Seawater.” *Environmental Science and Technology* 49 (4): 2301–9. <https://doi.org/10.1021/es504495j>.
- Valladares Linares, Rodrigo, Victor Yangali-Quintanilla, Zhenyu Li, and Gary Amy. 2011. “Rejection of Micropollutants by Clean and Fouled Forward Osmosis Membrane.” *Water Research* 45 (20): 6737–44. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.037>.
- Valladares Linares, Rodrigo, Victor Yangali-Quintanilla, Zhenyu Li, and Gary Amy. 2012. “NOM and TEP Fouling of a Forward Osmosis (FO) Membrane: Foulant Identification and Cleaning.” *Journal of Membrane Science* 421–422: 217–24.

- <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.019>.
- Verbeke, Rhea, Samuel Eyley, Anthony Szymczyk, Wim Thielemans, and Ivo F.J. Vankelecom. 2020. "Controlled Chlorination of Polyamide Reverse Osmosis Membranes at Real Scale for Enhanced Desalination Performance." *Journal of Membrane Science*. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118400>.
- Verbeke, Rhea, Verónica Gómez, and Ivo F.J. Vankelecom. 2017. "Chlorine-Resistance of Reverse Osmosis (RO) Polyamide Membranes." *Progress in Polymer Science* 72: 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.05.003>.
- Verlicchi, P., M. Al Aukidy, and E. Zambello. 2012. "Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Urban Wastewater: Removal, Mass Load and Environmental Risk after a Secondary Treatment-A Review." *Science of the Total Environment* 429: 123–55. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>.
- Wang, Hong Lei, Tai Shung Chung, Yen Wah Tong, Kandiah Jeyaseelan, Arunmozhiarasi Armugam, Hoang Hanh Phuoc Duong, Fengjiang Fu, Harry Seah, Jing Yang, and Minghui Hong. 2013. "Mechanically Robust and Highly Permeable AquaporinZ Biomimetic Membranes." *Journal of Membrane Science* 434: 130–36. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.031>.
- Wang, Honglei, Tai Shung Chung, Yen Wah Tong, Kandiah Jeyaseelan, Arunmozhiarasi Armugam, Zaichun Chen, Minghui Hong, and Wolfgang Meier. 2012. "Highly Permeable and Selective Pore-Spanning Biomimetic Membrane Embedded with Aquaporin Z." *Small* 8 (8): 1185–90. <https://doi.org/10.1002/sml.201102120>.
- Wang, Jianlong, and Xiaojing Liu. 2021. "Forward Osmosis Technology for Water Treatment: Recent Advances and Future Perspectives." *Journal of Cleaner Production* 280: 124354. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124354>.
- Wang, Jianlong, and Shizong Wang. 2018. "Microbial Degradation of Sulfamethoxazole in the Environment." *Applied Microbiology and Biotechnology* 102 (8): 3573–82. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8845-4>.
- Wang, Kai Yu, Rui Chin Ong, and Tai Shung Chung. 2010. "Double-Skinned Forward Osmosis Membranes for Reducing Internal Concentration Polarization within the Porous Sublayer." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (10): 4824–31. <https://doi.org/10.1021/ie901592d>.
- Wang, Rong, Lei Shi, Chuyang Y. Tang, Shuren Chou, Changquan Qiu, and Anthony G. Fane. 2010. "Characterization of Novel Forward Osmosis Hollow Fiber Membranes." *Journal*

- of Membrane Science* 355 (1–2): 158–67. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.03.017>.
- Wang, Wendong, Yinting Zhang, Mariem Esparra-Alvarado, Xiaomao Wang, Hongwei Yang, and Yuefeng Xie. 2014. “Effects of PH and Temperature on Forward Osmosis Membrane Flux Using Rainwater as the Makeup for Cooling Water Dilution.” *Desalination* 351: 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.025>.
- Wang, Xinhua, Yao Chen, Bo Yuan, Xiufen Li, and Yueping Ren. 2014. “Impacts of Sludge Retention Time on Sludge Characteristics and Membrane Fouling in a Submerged Osmotic Membrane Bioreactor.” *Bioresource Technology* 161: 340–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.058>.
- Wang, Xinhua, Yanxiao Zhao, Bo Yuan, Zhiwei Wang, Xiufen Li, and Yueping Ren. 2016. “Comparison of Biofouling Mechanisms between Cellulose Triacetate (CTA) and Thin-Film Composite (TFC) Polyamide Forward Osmosis Membranes in Osmotic Membrane Bioreactors.” *Bioresource Technology* 202: 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.087>.
- Wang, Yao, Zhi Wang, Xianglei Han, Jixiao Wang, and Shichang Wang. 2017. “Improved Flux and Anti-Biofouling Performances of Reverse Osmosis Membrane via Surface Layer-by-Layer Assembly.” *Journal of Membrane Science* 539 (February): 403–11. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.029>.
- Wang, Yun Kun, Guo Ping Sheng, Bing Jing Shi, Wen Wei Li, and Han Qing Yu. 2013. “A Novel Electrochemical Membrane Bioreactor as a Potential Net Energy Producer for Sustainable Wastewater Treatment.” *Scientific Reports* 3: 21–26. <https://doi.org/10.1038/srep01864>.
- Wick, Arne, Olivian Marincas, Zaharie Moldovan, and Thomas A. Ternes. 2011. “Sorption of Biocides, Triazine and Phenylurea Herbicides, and UV-Filters onto Secondary Sludge.” *Water Research* 45 (12): 3638–52. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.014>.
- Worthley, Clare H., Kristina T. Constantopoulos, Milena Ginic-Markovic, Elda Markovic, and Stephen Clarke. 2013. “A Study into the Effect of POSS Nanoparticles on Cellulose Acetate Membranes.” *Journal of Membrane Science* 431: 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.025>.
- Wu, Dihua, Jeff Martin, Jennifer Runhong Du, Yufeng Zhang, Darren Lawless, and Xianshe Feng. 2015. “Effects of Chlorine Exposure on Nanofiltration Performance of Polyamide Membranes.” *Journal of Membrane Science* 487: 256–70. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.021>.

- Wu, Dongzhu, Yang Han, Witopo Salim, Kai K. Chen, Jianxin Li, and W. S. Winston Ho. 2018. "Hydrophilic and Morphological Modification of Nanoporous Polyethersulfone Substrates for Composite Membranes in CO₂ Separation." *Journal of Membrane Science* 565 (July): 439–49. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.059>.
- Xie, Ming, Wenhai Luo, Hao Guo, Long D. Nghiem, Chuyang Y. Tang, and Stephen R. Gray. 2018. "Trace Organic Contaminant Rejection by Aquaporin Forward Osmosis Membrane: Transport Mechanisms and Membrane Stability." *Water Research* 132: 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.072>.
- Xie, Ming, Long D. Nghiem, William E. Price, and Menachem Elimelech. 2012. "Comparison of the Removal of Hydrophobic Trace Organic Contaminants by Forward Osmosis and Reverse Osmosis." *Water Research* 46 (8): 2683–92. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.023>.
- Xie, Wenyuan, Fang He, Bingfang Wang, Tai Shung Chung, Kandiah Jeyaseelan, Arunmozhiarasi Arumugam, and Yen Wah Tong. 2013. "An Aquaporin-Based Vesicle-Embedded Polymeric Membrane for Low Energy Water Filtration." *Journal of Materials Chemistry A* 1 (26): 7592–7600. <https://doi.org/10.1039/c3ta10731k>.
- Xu, Jun, Zhi Wang, Xinyu Wei, Shangbao Yang, Jixiao Wang, and Shichang Wang. 2013. "The Chlorination Process of Crosslinked Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membrane: New Insights from the Study of Self-Made Membrane." *Desalination* 313: 145–55. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.020>.
- Xu, Wenxuan, and Qingchun Ge. 2018. "Novel Functionalized Forward Osmosis (FO) Membranes for FO Desalination: Improved Process Performance and Fouling Resistance." *Journal of Membrane Science* 555 (January): 507–16. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.054>.
- Yang, Hee Man, Chan Woo Park, Myeong Jin Han, Bum Kyoung Seo, Jei Kwon Moon, and Kune Woo Lee. 2016. "Hyperbranched Polyglycerol Carboxylate-Coated Magnetic Nanoparticles as a Draw Solute in a Combined Forward Osmosis and Ultrafiltration Process." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16 (10): 10858–63. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.13253>.
- Yin, Jun, Zhe Yang, Chuyang Y. Tang, and Baolin Deng. 2020. "Probing the Contributions of Interior and Exterior Channels of Nanofillers toward the Enhanced Separation Performance of a Thin-Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane." *Environmental Science and Technology Letters* 7 (10): 766–72.

<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00507>.

- Yoon, Hongsik, Youngbin Baek, Jihyun Yu, and Jeyong Yoon. 2013. "Biofouling Occurrence Process and Its Control in the Forward Osmosis." *Desalination* 325: 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.018>.
- Zhang, Hanmin, Jianjun Li, Hongtao Cui, Haijun Li, and Fenglin Yang. 2015. "Forward Osmosis Using Electric-Responsive Polymer Hydrogels as Draw Agents: Influence of Freezing-Thawing Cycles, Voltage, Feed Solutions on Process Performance." *Chemical Engineering Journal* 259: 814–19. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.065>.
- Zhang, Sui, Kai Yu Wang, Tai Shung Chung, Hongmin Chen, Y. C. Jean, and Gary Amy. 2010. "Well-Constructed Cellulose Acetate Membranes for Forward Osmosis: Minimized Internal Concentration Polarization with an Ultra-Thin Selective Layer." *Journal of Membrane Science* 360 (1–2): 522–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.056>.
- Zhang, Xinyu, Jiayu Tian, Shanshan Gao, Zhongbiao Zhang, Fuyi Cui, and Chuyang Y. Tang. 2017. "In Situ Surface Modification of Thin Film Composite Forward Osmosis Membranes with Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) for Anti-Fouling in Emulsified Oil/Water Separation." *Journal of Membrane Science* 527 (January): 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.002>.
- Zhao, Pin, Baoyu Gao, Shiping Xu, Jiaojiao Kong, Defang Ma, Ho Kyong Shon, Qinyan Yue, and Pan Liu. 2015. "Polyelectrolyte-Promoted Forward Osmosis Process for Dye Wastewater Treatment - Exploring the Feasibility of Using Polyacrylamide as Draw Solute." *Chemical Engineering Journal* 264: 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.064>.
- Zhao, Pin, Baoyu Gao, Qinyan Yue, and Ho Kyong Shon. 2015. "The Performance of Forward Osmosis Process in Treating the Surfactant Wastewater: The Rejection of Surfactant, Water Flux and Physical Cleaning Effectiveness." *Chemical Engineering Journal* 281: 688–95. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.003>.
- Zhao, Qipeng, Ningping Chen, Dieling Zhao, and Xianmao Lu. 2013. "Thermoresponsive Magnetic Nanoparticles for Seawater Desalination." *ACS Applied Materials and Interfaces* 5 (21): 11453–61. <https://doi.org/10.1021/am403719s>.
- Zhao, Shuaifei, and Linda Zou. 2011a. "Effects of Working Temperature on Separation Performance, Membrane Scaling and Cleaning in Forward Osmosis Desalination." *Desalination* 278 (1–3): 157–64. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.018>.
- Zhao, Shuaifei, and Linda Zou. 2011b. "Relating Solution Physicochemical Properties to

- Internal Concentration Polarization in Forward Osmosis.” *Journal of Membrane Science* 379 (1–2): 459–67. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.021>.
- Zhao, Shuaifei, Linda Zou, and Dennis Mulcahy. 2012. “Brackish Water Desalination by a Hybrid Forward Osmosis-Nanofiltration System Using Divalent Draw Solute.” *Desalination* 284: 175–81. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.053>.
- Zhao, Xinzhen, Jing Li, and Changkun Liu. 2017. “A Novel TFC-Type FO Membrane with Inserted Sublayer of Carbon Nanotube Networks Exhibiting the Improved Separation Performance.” *Desalination* 413: 176–83. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.03.021>.
- Zhao, Xinzhen, and Changkun Liu. 2018. “Efficient Removal of Heavy Metal Ions Based on the Optimized Dissolution-Diffusion-Flow Forward Osmosis Process.” *Chemical Engineering Journal* 334 (September 2017): 1128–34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.063>.
- Zhao, Yang, Changquan Qiu, Xuesong Li, Ardcharaporn Vararattanavech, Wenming Shen, Jaume Torres, Claus Hélix-Nielsen, et al. 2012. “Synthesis of Robust and High-Performance Aquaporin-Based Biomimetic Membranes by Interfacial Polymerization-Membrane Preparation and RO Performance Characterization.” *Journal of Membrane Science* 423–424 (December): 422–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.039>.
- Zheng, Yu, Man hong Huang, Liang Chen, Wei Zheng, Pan ke Xie, and Qi Xu. 2015. “Comparison of Tetracycline Rejection in Reclaimed Water by Three Kinds of Forward Osmosis Membranes.” *Desalination* 359: 113–22. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.009>.
- Ziylan, Asu, and Nilsun H. Ince. 2011. “The Occurrence and Fate of Anti-Inflammatory and Analgesic Pharmaceuticals in Sewage and Fresh Water: Treatability by Conventional and Non-Conventional Processes.” *Journal of Hazardous Materials* 187 (1–3): 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.057>.
- Zou, Shan, Yangshuo Gu, Dezhong Xiao, and Chuyang Y. Tang. 2011. “The Role of Physical and Chemical Parameters on Forward Osmosis Membrane Fouling during Algae Separation.” *Journal of Membrane Science* 366 (1–2): 356–62. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.030>.
- Zou, Shiqiang, Mohan Qin, and Zhen He. 2019. “Tackle Reverse Solute Flux in Forward Osmosis towards Sustainable Water Recovery: Reduction and Perspectives.” *Water Research* 149: 362–74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.015>.

Chapitre II :

Matériels & Méthodes

Ce chapitre regroupe les matériels et méthodes utilisés dans notre travail. Dans un premier temps, les membranes utilisées seront présentées. Ensuite, les protocoles de vieillissement accéléré des membranes seront détaillés. Enfin, une partie sera dédiée aux caractérisations des propriétés physico-chimiques des membranes ainsi qu'à l'analyse des composés pharmaceutiques en solution.

1. Membranes

Trois types de membranes planes ont été utilisés. La membrane d'osmose directe est un prototype synthétisé à l'échelle laboratoire. Les échantillons nous ont été fournis par la société Aquaporin A/S (Danemark) dans le cadre d'une collaboration impliquant la professeure Irena Petrinic de l'Université de Maribor (Slovénie) et le Professeur Claus Hélix-Nielsen de la Technical University of Denmark. Les membranes d'osmose inverse (SW30HRLE, DOW FILMTEC) et de nanofiltration (NF270, DOW FILMTEC) sont quant à elles des membranes commerciales.

1.1 Membranes d'osmose directe (FO)

Les membranes planes biomimétiques ont été fournies par Aquaporin A/S (Kgs. Lyngby, Danemark). Il s'agit de membranes composites à couches minces (Thin-Film Composite membranes, TFC) comportant un support poreux en polyéthersulfone (PES) recouvert d'une couche active en polyamide aromatique (voir figure II.1) incorporant des polymersomes contenant des aquaporines (AQP) (Valverde-Pérez et al. 2020).

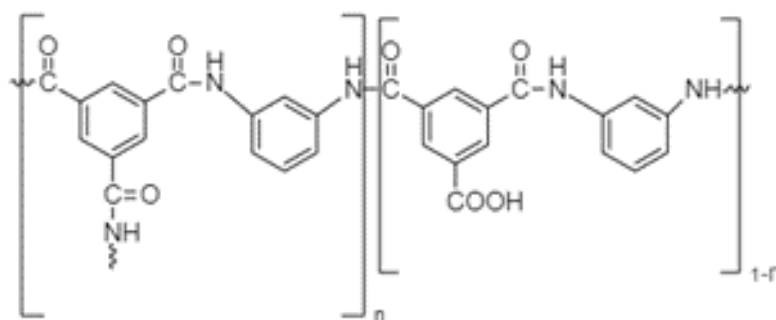


Figure II.1 Structure du polyamide aromatique constituant les membranes de FO (Aquaporin A/S) et de RO (SW30HRLE, DOW FILMTEC).

Le protocole expérimental pour le développement de ces membranes a été décrit par Górecki et al. (Górecki et al. 2020). En résumé, des polymersomes incorporant des protéines aquaporines Z (AQP) ont été préparés à partir d'un mélange de copolymères amphiphiles di-blocs et tri-blocs : poly(2-méthyl-2-oxazoline)-bloc-poly(diméthyl-siloxane) (PMOXA-PDMS) et poly(2-méthyl-2-oxazoline)-bloc-poly(diméthylsiloxane)-bloc-poly(2-méthyl-2-oxazoline) (PMOXA-PDMS-PMOXA) avec addition de PDMS modifié par des amines terminales. La flexibilité conformationnelle des blocs de PDMS facilite l'insertion des AQP car les chaînes polymères peuvent ainsi s'adapter aux dimensions fixes des protéines. Les polymersomes / AQP ont ensuite été incorporés dans la membrane via la synthèse de la couche active basée sur une réaction de polymérisation interfaciale entre la m-phénylène-diamine (MPD), le caprolactame et le chlorure de trimésyle (TMC). L'ajout du PDMS aminé permet de créer des liaisons covalentes entre les polymersomes et les chaînes de PA (Górecki et al. 2020).

1.2 Membranes d'osmose inverse (RO)

La membrane commerciale (SW30HRLE, DOW FILMTEC) utilisée dans le procédé de RO est également de TFC et est constituée d'une couche active en polyamide entièrement aromatique (voir figure II.1) permettant ainsi de meilleure perméabilité, capacité de rejet des solutés et stabilité aux produits chimiques par rapport aux membranes asymétriques en acétate de cellulose (Ismail et al. 2015). Celle-ci est obtenue par polymérisation interfaciale entre la m-phénylènediamine (MPD) et le chlorure de trimésyle (TMC) sur un substrat poreux en polysulfone (PSf) renforcé par un substrat non tissé (Petersen 1993). Les propriétés de

perméation des membranes TFC sont largement déterminées par la chimie, la structure du réseau et l'épaisseur de la couche de polyamide.

Des efforts ont été consacrés à l'amélioration de la perméabilité à l'eau des membranes en amincissant la couche active en polyamide, la perméabilité à l'eau des membranes étant inversement proportionnelle à l'épaisseur (Freger and Srebnik 2003). Cependant, la réaction interfaciale entre le MPD et le TMC, en tant que processus contrôlé par la diffusion, produit déjà une couche de PA typique d'une épaisseur d'environ 100 nm. Toute réduction supplémentaire de l'épaisseur de la couche de PA est limitée par le côté empirique du processus de polymérisation interfaciale (Chanukya, Patil, and Rastogi 2013).

1.3 Membranes de nanofiltration (NF)

Les Membranes TFC PA (NF270 de DOW FILMTEC) sont des membranes composites à couches minces constituées d'une couche active en polyamide semi-aromatique (voir Figure II.2) sur un support microporeux en polysulfone renforcé par un substrat non tissé (Mänttari, Pekuri, and Nyström 2004). En pratique, un support poreux est imbibé d'une solution aqueuse de pipérazine (PIP) puis l'excès de solution est éliminé de la surface. Ensuite, une solution organique de chlorure de trimésyle (TMC), est mise en contact avec le support poreux. Une couche barrière extrêmement fine se forme rapidement à l'interface des deux solutions non miscibles. La membrane NF 270 de DOW possède une couche barrière d'environ 20 nm d'épaisseur (Paul and Jons 2016).

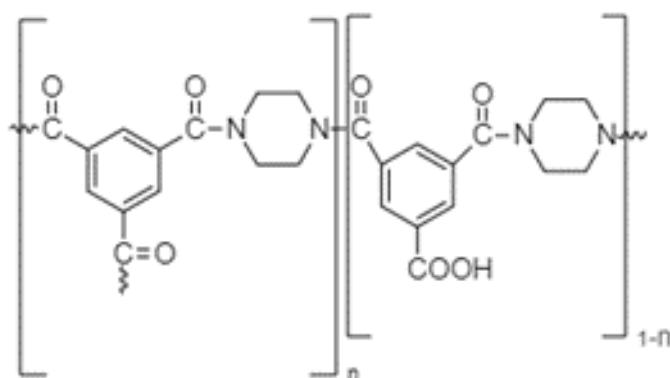


Figure II.2. Structure du polyamide semi-aromatique constituant la membrane de NF (NF270, DOW FILMTEC).

2. Vieillissement des membranes

Des expériences de vieillissement accéléré des membranes ont été réalisées en mode statique. Pour cela, les membranes ont été trempées dans des solutions d'hypochlorite de sodium (NaOCl) à différentes concentrations en chlore libre total (de 10 à 1000 ppm) à deux pH différents (5 et 9) pour des temps d'exposition allant de 10 à 100 heures. Les solutions d'hypochlorite de sodium utilisées pour les expériences de vieillissement ont été préparées par dilution d'une solution d'eau de Javel commerciale (La Croix, Fr - 96 000 ppm NaOCl). Leur pH a été ajusté avec des solutions de 0,1 mol.L⁻¹ d'HCl et de NaOH de qualité analytique. Les expériences de vieillissement ont été réalisées à température ambiante (22 ± 1 °C). Enfin, les échantillons des membranes ont ensuite été rincés soigneusement avec de l'eau déionisée (DI) afin d'éliminer toutes traces de solution d'hypochlorite de sodium ou d'éventuels produits de dégradation du polymère et ont été stockés dans de l'eau DI à 4 °C avant utilisation.

3. Caractérisation des membranes

3.1 Potentiel Zêta

Un zétamètre (analyseur électrocinétique SurPass 3, Anton Paar Gmbh, Graz, Autriche) (voir Figure II.3), équipé d'électrodes Ag / AgCl et d'une cellule pour laquelle la distance entre les deux échantillons de la membrane est ajustable, a été utilisé pour mesurer le courant d'écoulement tangentiel.

Les mesures en mode tangentiel permettent d'éviter les problèmes associés aux mesures transversales lorsqu'elles sont appliquées à des membranes composites avec des propriétés de rétention ionique (A. Szymczyk et al. 2001), (Fievet, Sbaï, and Szymczyk 2005). La technique du courant d'écoulement (voir Figure II.4) a été préférée au potentiel d'écoulement pour éviter toute contribution potentielle de la conduction électrique à travers le matériau support de la membrane (Fievet et al. 2004), (Anthony Szymczyk et al. 2013). La distance entre les échantillons a été fixée à 100 ± 5 µm. Toutes les mesures électrocinétiques ont été effectuées à température ambiante avec des solutions à 0,001 mol L⁻¹ en KCl dans la gamme de pH 3-9 (le pH a été ajusté avec des solutions 0,1 mol L⁻¹ HCl et KOH). Toutes les mesures ont été dupliquées. Le potentiel zêta de la membrane (ζ) a été déterminé à partir de la mesure du courant d'écoulement (I_s) au moyen de l'équation suivante :

$$I_s = \frac{Wh_{ch}\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta P}{\eta L}\zeta \quad (1)$$

où L et W sont respectivement la longueur et la largeur des échantillons de membrane, h_{ch} est la distance entre les deux échantillons de membrane dans la cellule, ΔP est la différence de pression entre l'entrée et la sortie du canal, ε_0 est la permittivité du vide, ε_r est la constante diélectrique de la solution d'électrolyte et η sa viscosité dynamique.



Figure II.3. Analyseur électrocinétique SurPass 3, Anton Paar GmbH.

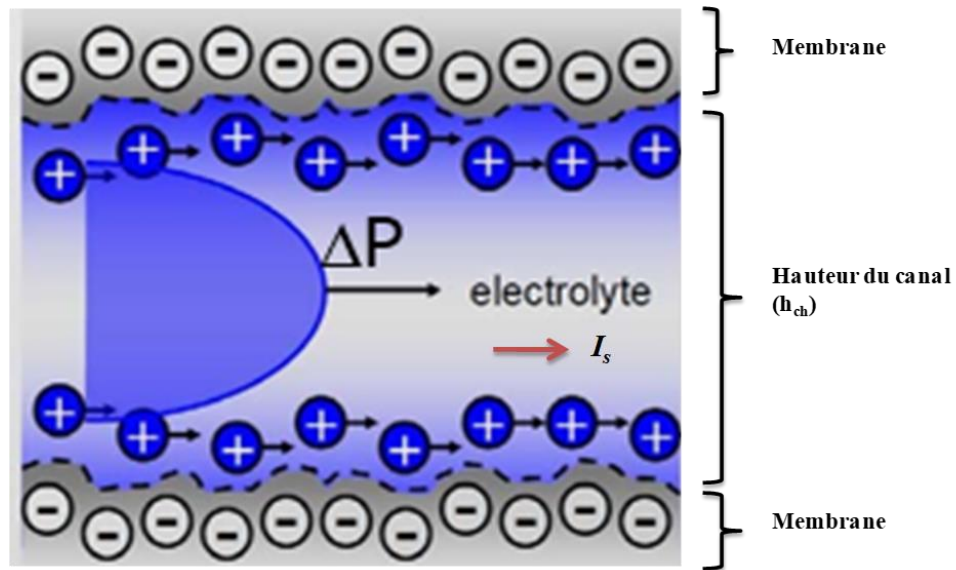


Figure II.4. Représentation schématique de la génération du courant d'écoulement (I_s) sous l'action d'une différence de pression (ΔP) appliquée à travers le canal d'écoulement de hauteur h_{ch} .

3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (FTIR-ATR)

La spectroscopie FTIR-ATR a été réalisée avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Spectrum 100 (Perkin Elmer) (voir Figure II.5) équipé d'un élément ATR avec un cristal en diamant mono réflexion d'angle d'incidence de 45° (voir Figure II.6). Chaque spectre a été obtenu à partir de la moyenne de 20 mesures successives sur une gamme de nombres d'onde comprise entre 600 et 4000 cm^{-1} .



Figure II.5. Spectromètre FTIR-ATR.

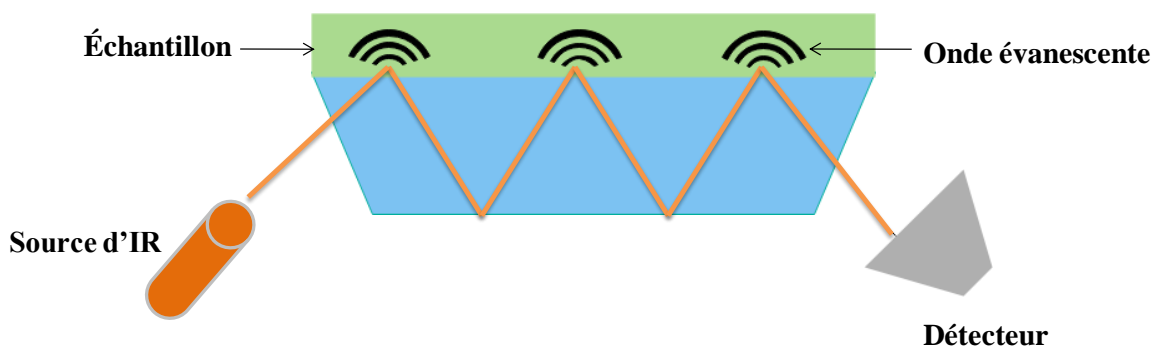


Figure II.6. Principe des mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR.

3.3 Angle de contact

Les angles de contact ont été mesurés avec un appareil GBX-DS (voir Figure II.7) en utilisant la méthode de la goutte pendante (voir figure II.8). Au moins 10 angles de contact à l'équilibre ont été déterminés pour chaque membrane.

Les composantes apolaire (γ_S^{LW}), acceptrice d'électrons (γ_S^+) et donneuse d'électrons (γ_S^-) de la tension de surface des membranes neuves et vieilles ont été déterminées à partir de la théorie de Good-Van Oss (Van Oss, Chaudhury, and Good 1988) :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta_L) = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^{LW}\gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_L^+\gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^-\gamma_S^+} \right) \quad (2)$$

Où γ_L est la tension superficielle du liquide L , θ_L est l'angle de contact mesuré avec ce liquide. γ_L^{LW} , γ_L^+ et γ_L^- sont, respectivement, les composants apolaire (Lifshitz - van der Waals), acceptrice d'électrons et donneuse d'électrons de la tension superficielle du liquide.

Les trois composantes de la tension superficielle de la membrane (γ_S^{LW} , γ_S^+ et γ_S^-) ont été déterminées à partir des angles de contact mesurés avec trois liquides : l'eau déminéralisée, le formamide et le diiodométhane en résolvant le système de trois équations à trois inconnues obtenu en appliquant l'équation (2) pour chaque liquide. Les différentes composantes de la tension superficielle de l'eau, du formamide et du diiodométhane sont données dans le tableau II.1.

	γ_L (mJ.m ⁻²)	γ_L^{LW} (mJ.m ⁻²)	γ_L^+ (mJ.m ⁻²)	γ_L^- (mJ.m ⁻²)
Eau	72.8	21.8	25.5	25.5
Formamide	58.0	39.0	2.28	39.6
Diiodométhane	50.8	50.8	0	0

Tableau II.1. Tension de surface et composantes de la tension superficielle de l'eau, du formamide et du diiodométhane.

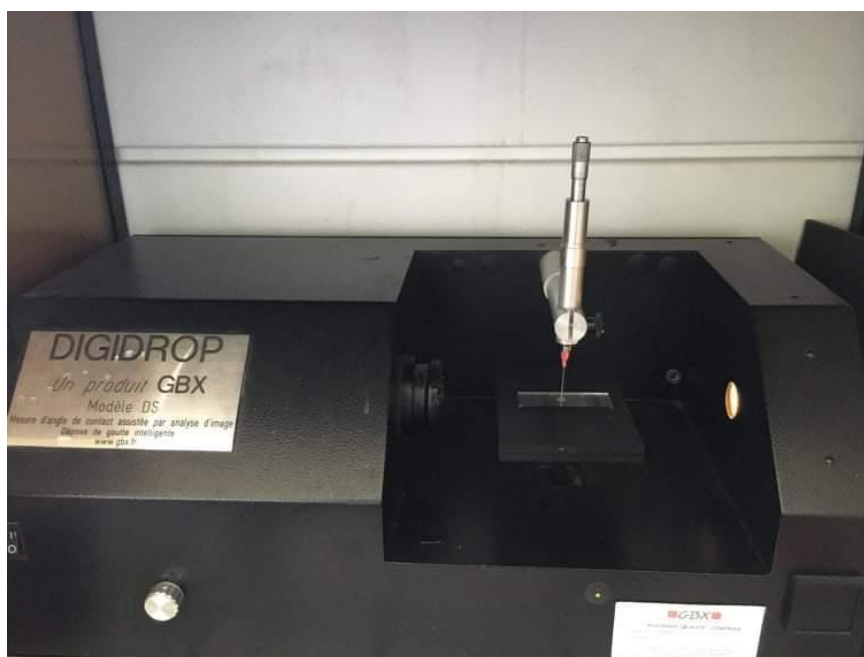


Figure II.7. Appareil GBX-DS.

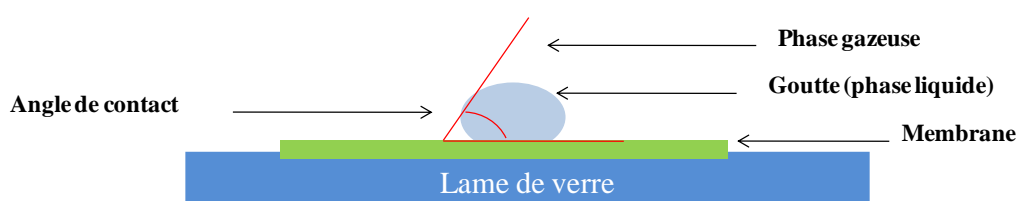


Figure II.8. Principe de la mesure de l'angle de contact par la méthode de la goutte pendante.

3.4 Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)

Les caractérisations par XPS ont été réalisées au moyen d'un spectromètre Kratos Analytical (Shimadzu) (voir Figure II.9). La source de rayon X utilisée est Al K α à 1486 eV. Les échantillons ont été conservés pendant une nuit dans une chambre à vide poussé avant analyse. Les données obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel CasaXPS.

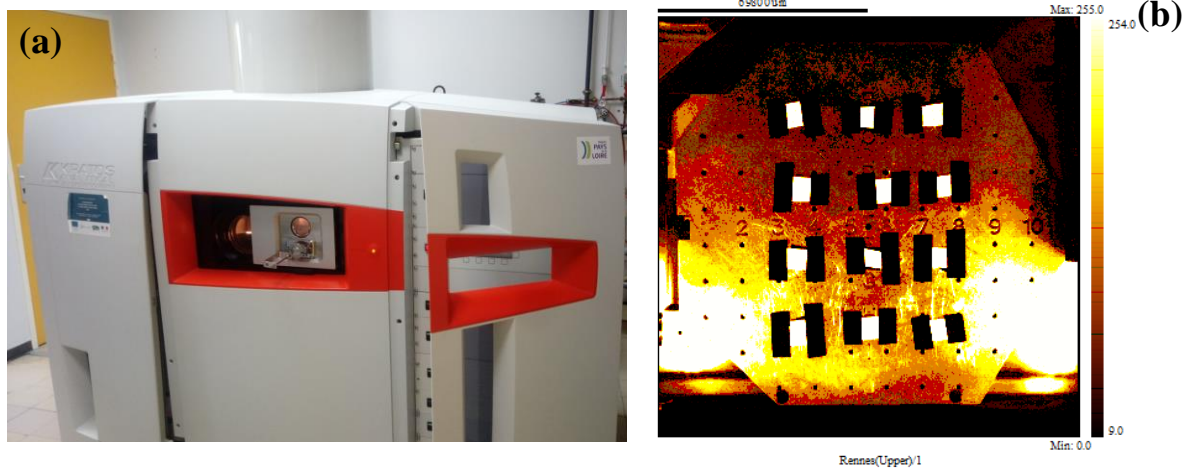


Figure II.9. (a) Spectromètre XPS. (b) échantillons fixés sur le porte échantillon du spectromètre.

3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des membranes a été caractérisée avant et après vieillissement au moyen d'un microscope JOEL JDM 7100F (voir Figure II.10). Les échantillons de membrane ont été métallisés par une fine couche d'alliage Au / Pd avant l'analyse.



Figure II.10. Microscope électronique à balayage JOEL JDM 7100F.

3.6 Microscopie à force atomique (AFM)

Les analyses AFM ont été effectuées au moyen d'un microscope à force atomique Nanoscope III (Bruker, France) (voir Figure II.11). Les échantillons de membrane ont été imagés en mode contact à l'air avec une fréquence de balayage de 1 Hz et une résolution de 400×400 pixels, en utilisant un levier avec une constante de ressort de $0,2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ et une fréquence de résonance de 13 kHz. Une zone de balayage de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ a été considérée. L'analyse d'image a été réalisée avec le logiciel SPMLab602 de Bruker (France).



Figure II.11. Microscope à force atomique Nanoscope III (Bruker, France).

4. Osmose directe

La configuration expérimentale, à l'échelle du laboratoire, utilisée pour effectuer des expériences d'osmose directe est décrite sur la figure II.12. Des coupons de membrane de dimension $3 \times 2 \text{ cm}$ ont été utilisés (voir Figure II.13) en mode AL-FS. Deux pompes péristaltiques ont été utilisées pour faire circuler les solutions d'alimentation et d'extraction à contre-courant (débits identiques : $12,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Les expériences ont été réalisées en batch avec un volume initial de 250 ml pour chaque solution. Une balance électronique et un conductimètre ont été utilisés pour enregistrer la masse et la conductivité de la solution d'alimentation au cours du temps.

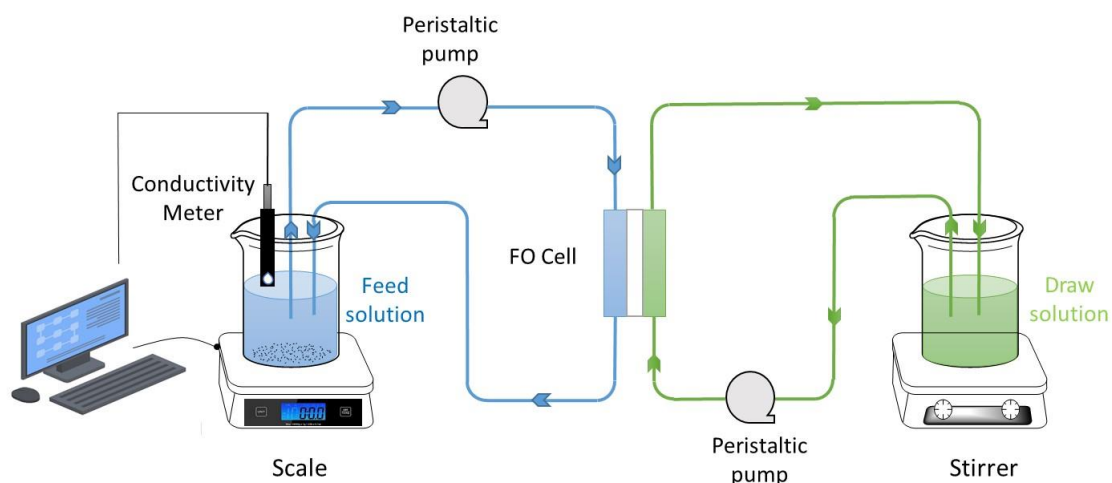


Figure II.12. Schéma de l'installation expérimentale d'osmose directe.



Figure II.13. Cellule de FO.

Dans un premier temps, chaque membrane a été conditionnée pendant une heure en utilisant de l'eau déminéralisée comme solution d'alimentation et une solution d'extraction de NaCl 1 M (ligne de base). Après chaque manipulation de « ligne de base » une étape de rinçage à l'eau a été effectuée pendant 40 min en alternant les deux modes de circulation (co-courant et à contre-courant).

Ensuite, l'expérience d'osmose directe a été réalisée pendant 3 heures en utilisant une solution d'alimentation contenant la solution à traiter (tableau II.2) et une solution d'extraction de NaCl 1 M. Toutes les expériences ont été dupliquées et réalisées à température ambiante (22 ± 1 °C).

5. Nanofiltration et osmose inverse

Les expériences de NF et de RO ont été réalisées à l'aide du pilote décrit sur la figure II.14. Des échantillons de membranes d'une surface effective de 222 cm² ont été utilisés. Les manipulations ont été réalisées à 4 différences de pression transmembranaire différentes (10, 15, 20 et 25 bar) avec un débit de solution d'alimentation de 164 (L/hr) et une vitesse d'écoulement tangentiel de 0.3 m/s. Toutes les expériences ont été réalisées à une température de $22 \pm 1^\circ\text{C}$ maintenue à l'aide d'un système de thermo-régulation.

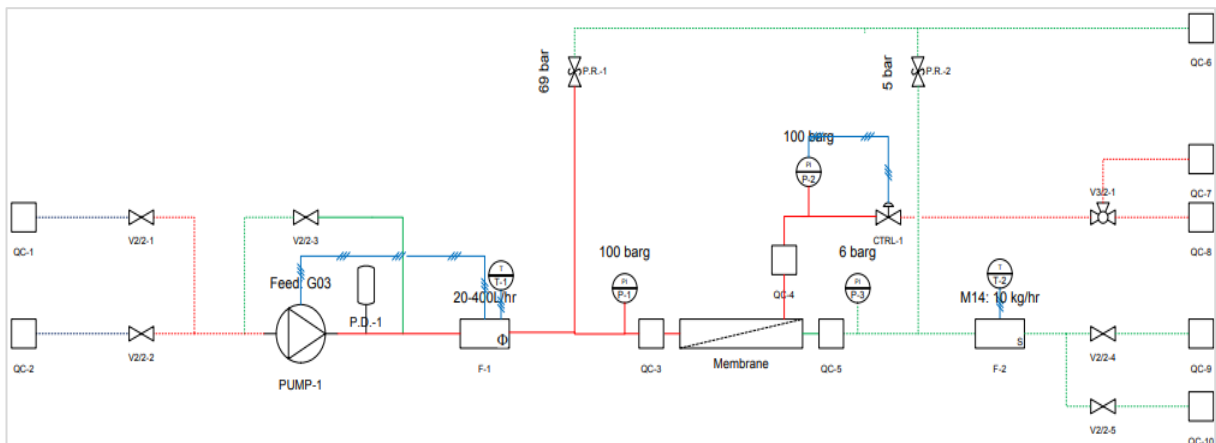


Figure II.14 : Schéma du pilote de NF/RO Colossus.

6. Préparation des solutions d'alimentation

Deux composés pharmaceutiques ont été utilisés : le Naproxène (PannoPharman) et le Diclofénac (Teva Pharmaceutical). Ils appartiennent tous les deux à la famille des anti-inflammatoires non stéroïdiens.

Le naproxène et le diclofénac ont tout d'abord été dissous respectivement dans un petit volume d'un mélange eau-acétonitrile (55:45 v/v %) et d'eau-méthanol (50:50 v/v %) puis une solution aqueuse à 10 mg/L de chaque composé a été préparée. Le choix des concentrations des composés pharmaceutiques a été dicté par les limites de détection des techniques HPLC utilisées pour l'analyse des solutions (notamment des perméats).

Le tableau suivant regroupe quelques propriétés physico-chimiques des composés pharmaceutiques utilisés.

	Naproxène	Diclofénac
Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	230.26	296.15
<i>pK_a</i>	4.15	4.15

Tableau II.2. Composés pharmaceutiques utilisés.

7. Performances de séparation membranaire

Pour les expériences de NF et de RO, le flux de perméat (J_P) et le taux de rejet des composés pharmaceutiques (R_i) ont été calculés par les équations suivantes :

$$J_P = \frac{V_{\text{Perméat}}}{A.t} \quad (3)$$

$$R_i = 1 - \frac{C_{\text{Perméat}}}{C_{\text{Rétentat}}} \quad (4)$$

où $V_{Perm\acute{e}at}$ est le volume de perméat, A est la surface de la membrane, t est le temps et $C_{Perm\acute{e}at}$ et $C_{R\acute{e}tentat}$ sont les concentrations des composés pharmaceutiques dans le perméat et le rétentat.

Pour les expériences de FO, le flux d'eau (J_w) à travers la membrane FO a été calculé comme suit :

$$J_w = \frac{\Delta m_{fs}}{\Delta t A \rho_{fs}} \quad (5)$$

où m_{fs} et ρ_{fs} sont respectivement la masse et la densité de la solution d'alimentation.

Le flux inverse de sel (J_s) a été déterminé à partir de l'augmentation de la concentration de NaCl dans la solution d'alimentation en fonction du temps et de l'Eq. (6) :

$$J_s = \frac{\Delta(C_{fs,NaCl} V_{fs})}{A \Delta t} \quad (6)$$

où $C_{fs,NaCl}$ est la concentration de chlorure de sodium dans la solution d'alimentation (déterminée à partir des mesures de conductivité) et V_{fs} est le volume de la solution d'alimentation.

Les expériences de FO ayant été réalisées en batch, le taux de rejet ne peut pas être calculé comme en NF ou en RO car la solution d'extraction dilue les solutés traversant la membrane depuis la solution d'alimentation. Les taux de rejet des composés pharmaceutiques ont donc été calculés à partir de la relation proposée par Kedwell et al. (Kedwell et al. 2019) :

$$R_i = \left(1 - \frac{j_i}{J_w C_{fs,i}}\right) \times 100 \quad (7)$$

où $C_{fs,i}$ est la concentration du soluté pharmaceutique i (naproxène ou diclofénac) dans la solution d'alimentation et j_i son flux molaire qui a été déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$j_i = \frac{(\Delta C_{f_s,t} V_{f_s})}{A \Delta t} \quad (8)$$

Les équations (7) et (8) permettent de calculer un taux de rejet indépendant de l'effet de dilution de la solution d'extraction.

8. Analyse des solutions

Les concentrations en naproxène et en diclofénac dans les différentes solutions ont été déterminées par chromatographie en phase liquide. Les expériences d'osmose directe ayant été réalisées en Slovénie (dans le cadre d'une mobilité doctorale) et celles de nanofiltration et osmose inverse en France, deux équipements et deux protocoles opératoires différents ont été utilisés.

8.1 Analyses des échantillons de FO

Les concentrations en naproxène et diclofénac ont été déterminées par le laboratoire d'environnement et traitement des eaux de l'université de Pannonia (Nagykaniza, Hongrie) au moyen d'une chaîne HPLC W2690/5 (Waters).

Les séparations ont été réalisées à 20 ± 1 °C au moyen d'une colonne XBridge® de type C18 3,5 µm de dimension 50 x 4,6 mm (Milford, USA). Les éluants ont été préparés à partir d'eau déminéralisée, d'acétonitrile et de 0,1 % d'acide formique. Toutes les analyses ont été effectuées en mode gradient (0-10 min : 40% acétonitrile, 10-12 min : 60% acétonitrile, 12-14 min : 40% acétonitrile) à un débit de 1 ml/min. Un volume d'échantillon de 10 µl a été injecté pour les échantillons de solution d'alimentation et de 100 µl pour les échantillons de solution d'extraction. Un détecteur à barrette de diodes fonctionnant à une longueur d'onde fixe (230 nm pour le naproxène et 277 nm pour le diclofénac) a été utilisé pour la détection des composés pharmaceutiques.

8.2 Analyses des échantillons de NF et de RO

Pour les échantillons prélevés lors des expériences de NF et de RO, les analyses ont été faites au sein de l'équipe CIP de l'ISCR au moyen d'une UPLC équipée d'un détecteur à barrette de diodes.

Une colonne Aquity UPLC BEH® de type C18 1,7 µm de dimension (2,1 x 100 mm) a été utilisée. Concernant les conditions opératoires d'analyses, l'éluant A a été préparé avec de l'eau ultra pure, 10% d'acétonitrile et 0.1% d'acide formique tandis que l'éluant B a été préparé à partir d'acétonitrile et 0,1% d'acide formique seulement. Les analyses ont été réalisées en mode gradient (0-1 min : 10% acétonitrile, 1-8,5 min : 90% acétonitrile, 8,5-12min : 10% acétonitrile) avec un débit de 0,4 ml/min. Le volume injecté était de 10 µl. Seul le naproxène a été utilisé dans les expériences de NF et de RO. Celui-ci a été détecté à 231 nm.

Références bibliographiques

- Chanukya, B. S., Sanketh Patil, and Navin K. Rastogi. 2013. "Influence of Concentration Polarization on Flux Behavior in Forward Osmosis during Desalination Using Ammonium Bicarbonate." *Desalination* 312: 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.018>.
- Fievet, P., M. Sbaï, and A. Szymczyk. 2005. "Analysis of the Pressure-Induced Potential Arising across Selective Multilayer Membranes." *Journal of Membrane Science* 264 (1–2): 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.011>.
- Fievet, P., M. Sbaï, A. Szymczyk, C. Magnenet, C. Labbez, and A. Vidonne. 2004. "A New Tangential Streaming Potential Setup for the Electrokinetic Characterization of Tubular Membranes." *Separation Science and Technology* 39 (13): 2931–49. <https://doi.org/10.1081/SS-200028652>.
- Freger, V., and S. Srebnik. 2003. "Mathematical Model of Charge and Density Distributions in Interfacial Polymerization of Thin Films." *Journal of Applied Polymer Science* 88 (5): 1162–69. <https://doi.org/10.1002/app.11716>.
- Górecki, Radosław, Dennis Maik Reurink, Muntazim Munir Khan, Victoria Sanahuja-Embuena, Krzysztof Trzaskus, and Claus Hélix-Nielsen. 2020. "Improved Reverse Osmosis Thin Film Composite Biomimetic Membranes by Incorporation of Polymersomes." *Journal of Membrane Science* 593 (January): 117392. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117392>.
- Ismail, A. F., M. Padaki, N. Hilal, T. Matsuura, and W. J. Lau. 2015. "Thin Film Composite Membrane - Recent Development and Future Potential." *Desalination* 356: 140–48. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.042>.
- Kedwell, Katie C., Morten L. Christensen, Cejna A. Quist-Jensen, and Mads K. Jørgensen. 2019. "Effect of Reverse Sodium Flux and PH on Ammoniacal Nitrogen Transport through Biomimetic Membranes." *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.001>.
- Mänttari, Mika, Teuvo Pekuri, and Marianne Nyström. 2004. "NF270, a New Membrane Having Promising Characteristics and Being Suitable for Treatment of Dilute Effluents from the Paper Industry." *Journal of Membrane Science* 242 (1–2): 107–16. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.08.032>.
- Oss, Carel J. Van, Manoj K. Chaudhury, and Robert J. Good. 1988. "Interfacial Lifshitz-van Der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems." *Chemical Reviews* 88 (6):

927–41. <https://doi.org/10.1021/cr00088a006>.

Paul, Mou, and Steven D. Jons. 2016. “Chemistry and Fabrication of Polymeric Nanofiltration Membranes: A Review.” *Polymer* 103: 417–56. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.085>.

Petersen, Robert J. 1993. “Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes.” *Journal of Membrane Science* 83 (1): 81–150. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)80014-O](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)80014-O).

Szymczyk, A., C. Labbez, P. Fievet, B. Aoubiza, and C. Simon. 2001. “Streaming Potential through Multilayer Membranes.” *AIChE Journal* 47 (10): 2349–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690471019>.

Szymczyk, Anthony, Yonis Ibrahim Dirir, Matthieu Picot, Irène Nicolas, and Frédéric Barrière. 2013. “Advanced Electrokinetic Characterization of Composite Porous Membranes.” *Journal of Membrane Science* 429 (February): 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.076>.

Valverde-Pérez, Borja, Mathias L. Pape, Astrid F. Kjeldgaard, August A. Zachariae, Carina Schneider, Claus Hélix-Nielsen, Agata Zarebska, and Barth F. Smets. 2020. “Dewatering Methanotrophic Enrichments Intended for Single Cell Protein Production Using Biomimetic Aquaporin Forward Osmosis Membranes.” *Separation and Purification Technology* 235 (March): 116133. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116133>.

Chapitre III :

RESULTATS

&

DISCUSSION

Dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques de surface des membranes de NF, RO et FO ont été caractérisées puis les performances des membranes ont été évaluées pour la séparation du naproxène.

1. Caractérisation des propriétés de surface des membranes (FO, RO et NF)

1.1 Potentiel Zêta

La figure III.1 montre la variation du potentiel zêta des couches actives des membranes (FO/RO/NF) neuves en fonction du pH. Les trois membranes présentent les caractéristiques électrocinétiques des membranes à base de PA (Idil Mouhoumed et al. 2014), (Ismail et al. 2015), (Mänttari, Pekuri, and Nyström 2004). Leur point isoélectrique se trouve aux alentours de pH 3 et les membranes sont donc chargées négativement sur une large gamme de pH. La forte diminution du potentiel zêta dans la gamme de pH 3-5, suivie d'un plateau, correspond à l'ionisation de surfaces portant des groupes fonctionnels avec des propriétés d'acide faible. Les membranes en PA portent en effet des groupes acide carboxylique en raison de l'hydrolyse des résidus de TMC n'ayant pas réagi après la polymérisation interfaciale (Freger and Srebnik 2003), (Zhu, Szymczyk, and Balannec 2011).

La membrane de NF est plus chargée négativement par rapport aux membranes de FO et de RO. La charge de la membrane est un paramètre important lorsqu'on compare les rétentions à différentes valeurs de pH. Ainsi, une répulsion électrostatique plus élevée entre la surface de la membrane et les solutés chargés négativement peut être attendue. Cependant, il existe d'autres paramètres influençant sur la rétention tels que la taille des micropolluants notamment.

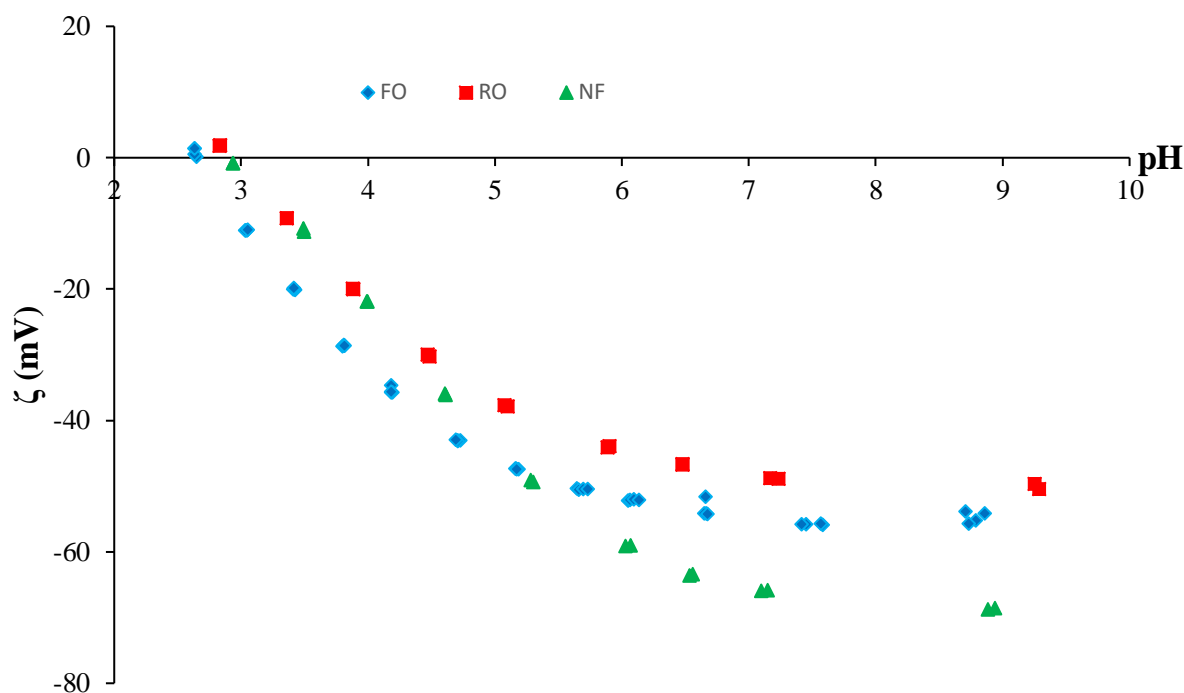


Figure III.1 Potentiel zêta (ζ) de la couche active des membranes (FO - RO - NF) en fonction du pH.

1.2 Angle de contact

Une façon d'évaluer l'hydrophobie relative de la membrane consiste à mesurer l'angle de contact entre la surface de la membrane et l'eau. Celui-ci dépend des caractéristiques physico-chimiques de la surface de la membrane (Mänttari, Pihlajamäki, and Nyström 2002). La figure III.2 représente l'angle de contact à l'eau des membranes (FO, RO et NF) neuves. Les membranes de FO et RO présentent des angles contact voisins (respectivement 62° et 55°), ce qui s'explique par le fait qu'elles sont toutes deux à base de polyamide aromatique et synthétisées à partir des mêmes monomères (TMC et MPD). La membrane de NF, en polyamide semi-aromatique (les monomères utilisés pour sa synthèse sont le TMC et la pipérazine) présente un caractère beaucoup plus hydrophile avec un angle de contact à l'eau de 12° . Généralement, l'hydrophilie des membranes a un effet positif sur le flux de filtration des effluents aqueux et sur la résistance au colmatage organique (Mänttari, Pekuri, and Nyström 2004).

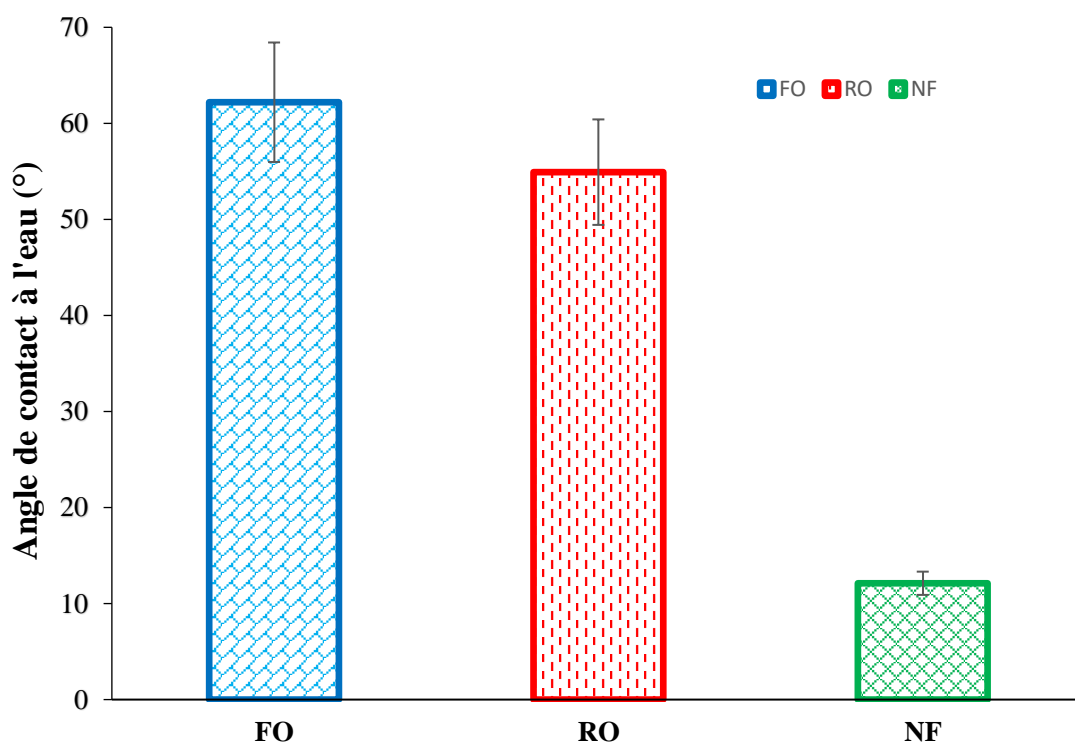


Figure III.2 Angles de contact à l'eau des membranes (FO – RO - NF).

1.3 FTIR-ATR

La figure III.3 représente les spectres FTIR obtenus en mode ATR de la couche active des différentes membranes. Les bandes caractéristiques des polyamides sont présentes dans la plage des nombres d'ondes 1500-1700 cm^{-1} . Trois bandes distinctes caractérisent le polyamide aromatique (membranes de FO et de RO) : la bande amide I vers 1660 cm^{-1} , la bande amide II à 1543 cm^{-1} et la bande située à 1609 cm^{-1} (Nguyen et al. 2013) (Kwon and Leckie 2006) (Xu et al. 2013).

La bande amide I résulte principalement de l'élongation de la fonction carbonyle C=O (Kwon and Leckie 2006). De plus, la bande amide II est décrite comme résultant des contributions de la déformation angulaire du groupe C-N-H et de l'élongation vibrationnelle de la liaison C-N du groupement amide secondaire. Enfin, la bande à 1609 cm^{-1} est attribuée à l'élongation vibrationnelle des liaisons insaturées C=C présentes sur les cycles des polyamides aromatiques (Tang, Kwon, and Leckie 2009).

Il est à noter que les bandes caractéristiques du PA dans la membrane de NF sont de manière générale de faible en intensité (Li et al. 2014) (Tang, Kwon, and Leckie 2009).

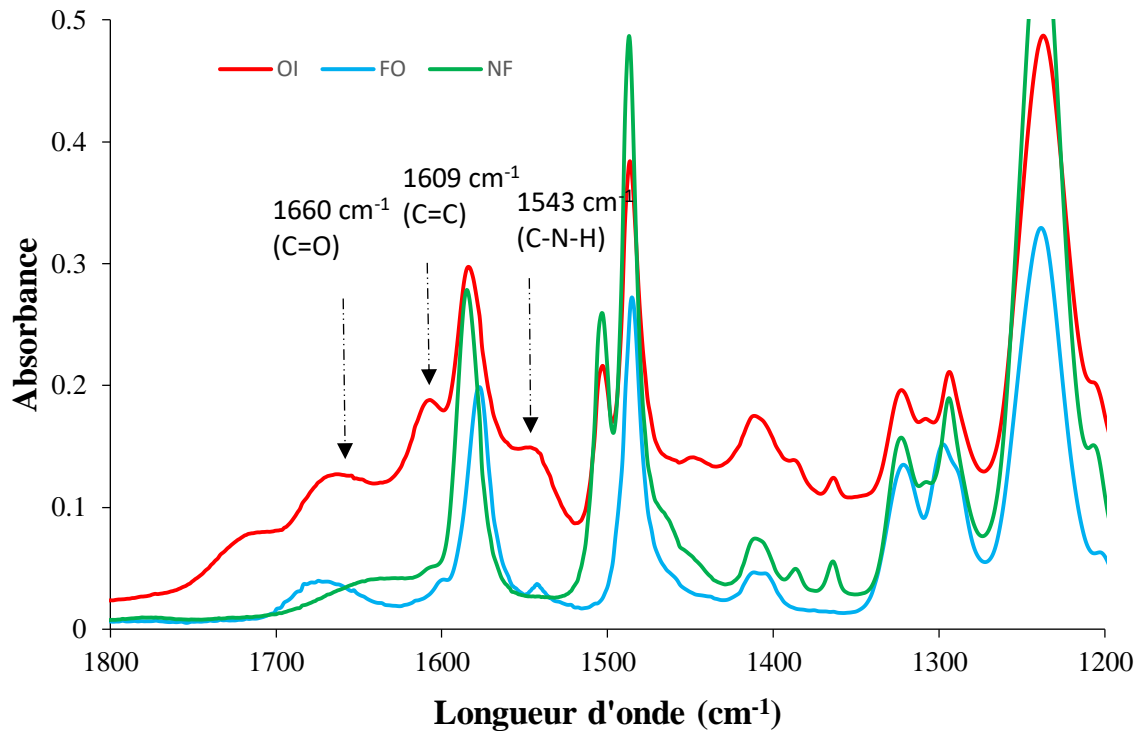


Figure III.3. Spectres FTIR-ATR des membranes (FO – RO – NF).

Dans le cas de la membrane de FO, la couche support en polyéthersulfone (PES) a également été caractérisée (voir Figure III.4). La figure III.4 montre l'existence d'une bande aux alentours de 1668 cm⁻¹ pour la couche support. Cette bande ne provient pas de la PES et par conséquent est la signature de la présence d'un additif. En effet, cette bande peut être associée à la vibration de la bande C=O de la polyvinylpyrrolidone (PVP ; voir structure chimique sur la figure III.5) qui est classiquement utilisée comme agent porogène/hydrophilisant pour la synthèse de membranes en PES (Rabiller-baudry 2017; Hanafi et al. 2014).

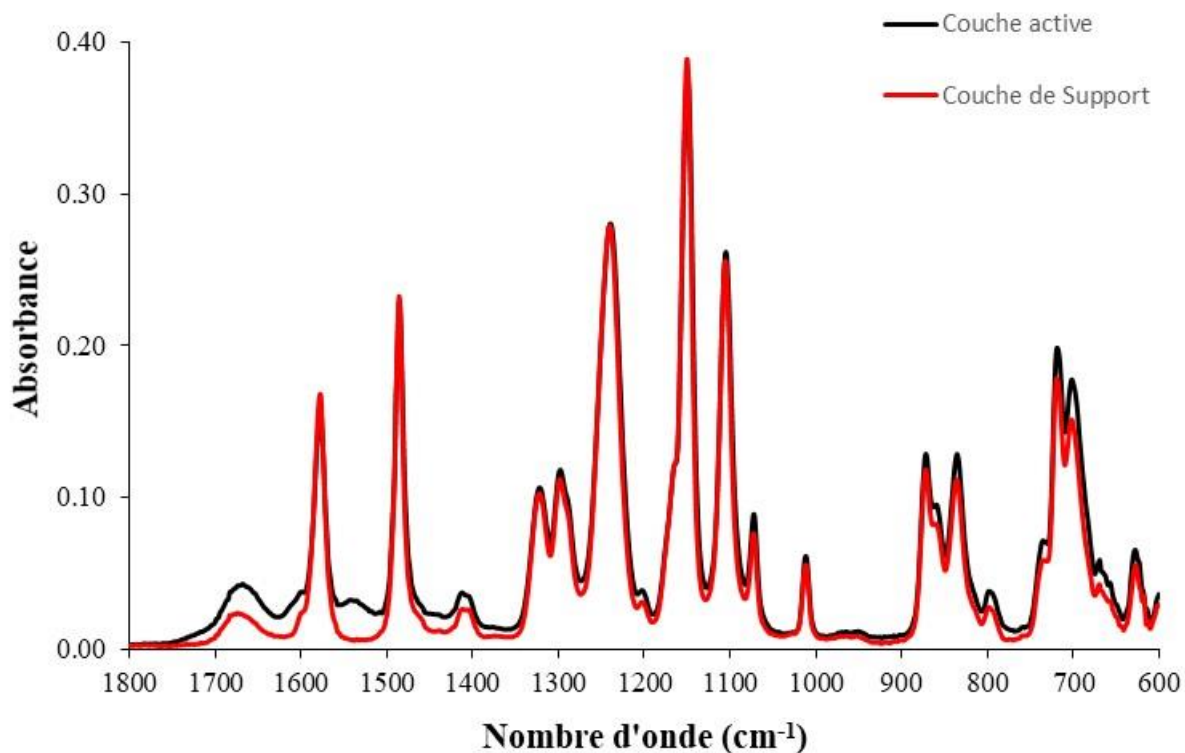


Figure III.4. Spectres FTIR-ATR de la membrane de FO (couche active et couche support).

Par conséquent, compte-tenu de la profondeur de pénétration du faisceau IR (échelle du μm) et de la faible épaisseur de la couche active des membranes en PA synthétisées par polymérisation interfaciale (de l'ordre d'une centaine de nm), la bande amide I détectée pour la couche active est en réalité superposée en partie avec la bande de la PVP, caractéristique de la couche support. Par contre, l'examen des figures III.3 et III.4 montre que la bande amide II (1543 cm^{-1}) détectée du côté de la couche active de la membrane ne chevauche aucune bande provenant du support de la membrane. Cette bande amide II sera donc utilisée ultérieurement comme marqueur du vieillissement des membranes de FO après mise en contact avec l'hypochlorite de sodium (voir plus loin).

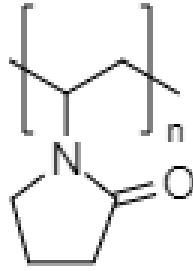


Figure III.5. Structure de la polyvinylpyrrolidone (PVP).

Il faut signaler qu’aucune des techniques mises en œuvre à ce stade de l’étude n’a permis de mettre en évidence la présence des aquaporines dans la couche active des membranes de FO. Ceci peut s’expliquer d’une part par le fait que la quantité d’aquaporines insérée dans le matériau est très faible (même si la valeur n’est pas communiquée par la société Aquaporin A/S) et que le même type de liaisons chimiques sont mises en jeu dans les aquaporines et le polyamide.

2. Performances de séparation

2.1 Flux

Les procédés de FO d’une part, et de RO et NF d’autre part, se caractérisent par des forces motrices de différentes natures. Ainsi, le premier repose sur une différence de pression osmotique alors que la RO et la NF requièrent la mise en œuvre d’une différence de pression hydrostatique.

Le flux à l’eau en FO (solution d’extraction : NaCl 1M) et les flux de perméat en NF et RO (différence de pression transmembranaire : 20 bar) sont présentés sur la figure III.6 pour une solution d’alimentation contenant 10 mg/L de naproxène.

Les flux de perméat sont globalement stables après quelques dizaines de minutes et atteignent des valeurs aux alentours de 218 L/m²h pour la membrane de NF et 40 L/m²h pour la membrane de RO. Ces valeurs sont logiques qualitativement, la membrane de NF étant moins dense que la membrane de RO. Sur le plan quantitatif, elles sont conformes aux données de la littérature (Combernoux et al. 2017), (Paul and Jons 2016), la perméabilité à l’eau des membranes commerciales de NF variant entre 2 et plus de 20 L /m².h.bar (Mänttäre, Pekuri, and Nyström

2004) tandis que celle des membranes de RO est généralement dans la gamme 0.1- 3 L/m².h.bar (Duong et al. 2021). Le flux d'eau mesuré à travers la membrane de FO se stabilise rapidement autour de 8,4 L/m²h.

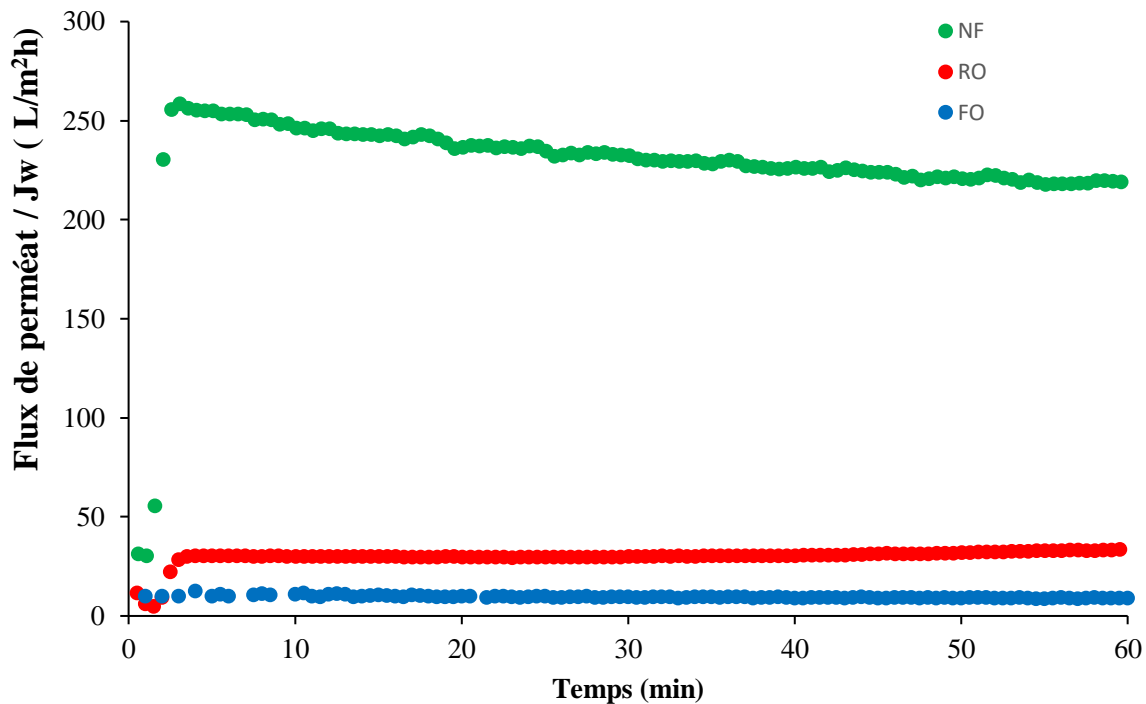


Figure III.6. Flux d'eau à travers les membranes de FO (solution d'extraction : NaCl 1M), de RO et de NF (différence de pression transmembranaire : 20 Bar). Solution d'alimentation : Naproxène 10 mg/L.

2.2 Rétention du naproxène

La figure III.7 regroupe les taux de rétention du naproxène pour chaque technique membranaire pour une solution à 10 mg/L. La rétention du naproxène est élevée pour les membranes de RO et de FO : 97,6 et 98,2 % respectivement. En revanche, la NF présente une rétention plus faible (69,2 %).

Plusieurs paramètres influencent la rétention des micropolluants et notamment le type des matériaux utilisés. Ainsi, les membranes de FO et RO sont des membranes denses contrairement à la membrane de NF qui est une membrane (nano)poreuse. Selon la figure III.1, c'est la

membrane de NF qui possède la densité de charge négative la plus importante et qui génère donc la répulsion électrostatique la plus forte avec le naproxène, lui aussi chargé négativement à pH naturel ($pK_a = 4,15$). Cependant, une rétention plus faible est observée en NF comparativement à la FO et la RO indiquant donc que l'effet stérique joue ici un rôle important sur la rétention.

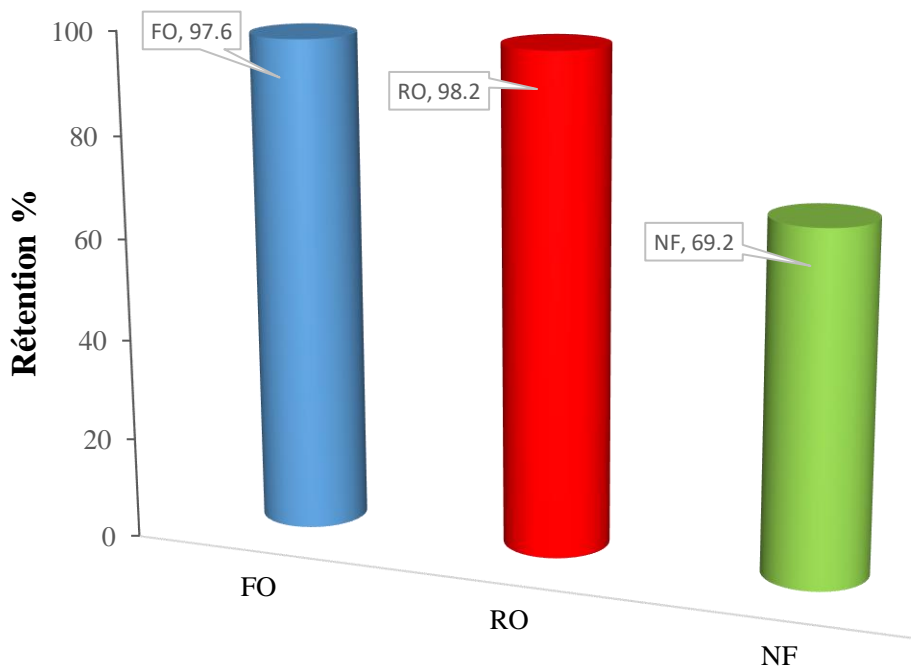


Figure III.7. Rétentions du naproxène (alimentation : 10 mg/L) par les membranes de FO, RO et NF.

En conclusion, bien que la membrane de NF présente un flux à l'eau très important comparativement aux membranes de FO et de RO, elle ne permet qu'une rétention modérée du naproxène, utilisé ici comme modèle de polluants pharmaceutiques. Il a effectivement été rapporté dans la littérature des performances de rétention très variables par les membranes de NF en fonction de la structure, de l'hydrophobie et de la charge des micropolluants d'origine pharmaceutique (voir illustration sur la figure III.8).

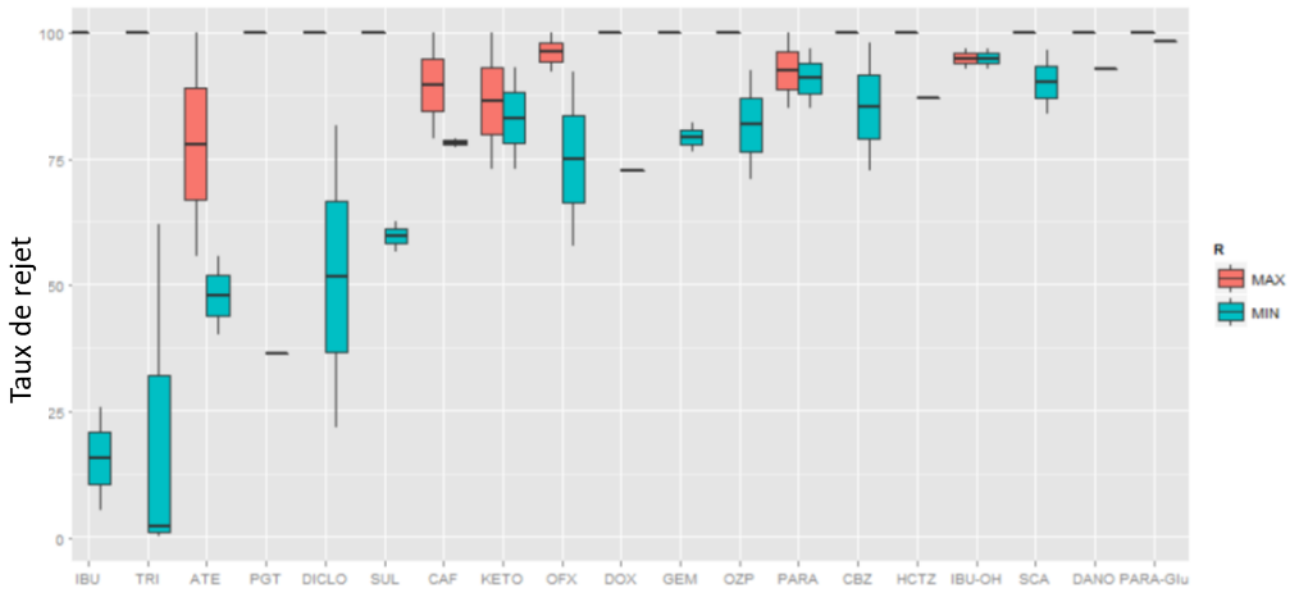


Figure III.8 Taux de rejet de différents médicaments par nanofiltration (Cimetière, 2022).

A la vue des résultats précédents et des taux de rejet modérés de la NF vis-à-vis du naproxène, seules la FO et la RO ont été donc considérées dans la suite de cette étude. Les membranes de FO et de RO ont donc été mises au contact de solutions d'hypochlorite de sodium à 2 pH différents (5 et 9). Différentes doses d'exposition ont été considérées en faisant varier la concentration en chlore libre et/ou le temps de contact avec l'hypochlorite de sodium. L'impact de l'hypochlorite de sodium a ensuite été évalué, à la fois sur les propriétés de surface des membranes et sur leurs performances de séparation vis-à-vis d'une solution constituée d'un mélange de deux composés pharmaceutiques, le naproxène et le diclofénac.

Dans la partie qui suit, les propriétés physico-chimiques de surface des membranes de FO neuve et vieilles ont été caractérisées puis les performances des membranes ont été évaluées pour la séparation du naproxène et diclofénac.

3. Caractérisation des propriétés de surface des membranes de FO avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium

3.1 Potentiel Zêta (couche active)

La figure III.9 montre la variation, en fonction du pH, du potentiel zêta des couches actives des membranes de FO contenant des AQP avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium à pH 5 et pH 9. Une densité de charge négative plus élevée est obtenue pour les membranes exposées à l'hypochlorite de sodium, l'impact sur la charge de la membrane étant plus important pour les membranes vieilles à pH 9. Il est bien établi que les membranes en PA possédant des groupes amides secondaires subissent une réaction de N-chloration (-CON(H)- converti en -CON(Cl)-) lorsqu'elles sont mises en contact avec l'hypochlorite de sodium (Kwon and Leckie 2006), (Verbeke, Gómez, and Vankelecom 2017). Cependant, la substitution de l'hydrogène amidique par le chlore affaiblit la liaison C-N (effet électro-attracteur du chlore), ce qui rend les amides chlorés plus susceptibles de s'hydrolyser, conduisant ainsi à la formation d'acides carboxyliques. L'hydrolyse des amides chlorés étant favorisée en milieu alcalin (Verbeke, Gómez, and Vankelecom 2017), le potentiel zêta des membranes exposées à l'hypochlorite de sodium à pH 9 est alors plus négatif que celui des membranes vieilles à pH 5 (voir figure III.9). Cependant, il faut préciser que d'autres processus physico-chimiques provoqués par

l'exposition au chlore ont également un impact sur la densité de charge de la membrane, comme cela sera discuté plus loin.

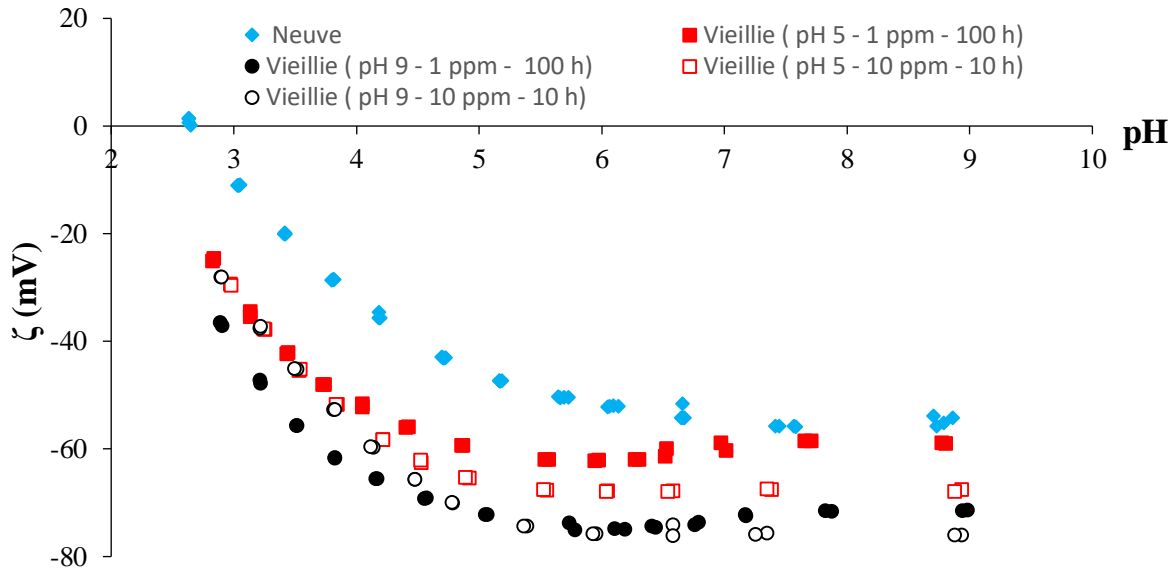


Figure III.9 Potentiel zêta (ζ) de la couche active de la membrane FO neuve et des membranes vieillies en fonction du pH.

3.2 Angle de contact

Les angles de contact mesurés avec l'eau, le formamide et le diiodométhane sont présentés sur la figure III.10. La membrane de FO neuve présente un angle de contact à l'eau de 62° et sa surface devient plus hydrophile après vieillissement (diminution de l'angle de contact mesuré avec l'eau jusqu'à 28° pour la membrane vieillie pendant 10 heures dans la solution d'hypochlorite de sodium à 10 ppm et pH 5). L'étude réalisée avec les trois solvants a permis de calculer les composantes de l'énergie de surface des membranes neuve et vieillies au moyen de la théorie de van Oss : composante apolaire (γ_S^{LW}), acceptrice d'électrons (γ_S^+) et donneuse d'électrons (γ_S^-). Celles-ci sont montrées sur la figure III.11. Contrairement à la composante apolaire, qui n'a pas été significativement affectée par l'exposition à l'hypochlorite de sodium, les composantes donneuses d'électrons et acceptrices d'électrons ont subi des modifications substantielles. Globalement, la chloration des membranes diminue la balance apolaire / polaire de l'énergie de surface de la membrane ($\gamma_S^{LW} / \gamma_S^{AB}$ avec $\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-}$), quel que soit le pH de la solution de vieillissement. La composante donneuse d'électrons (γ_S^-) a considérablement

augmenté pour toutes les membranes vieilles, passant de $5,9 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour la membrane neuve à $39,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour la membrane vieillie dans une solution de NaOCl à 10 ppm à pH 5 pendant 10 h. Globalement, l'augmentation de γ_S^- est plus importante pour les membranes vieilles à pH 5, contrairement à ce qui a été observé pour l'évolution des potentiels zêta (voir Figure III.9). Il est important de noter qu'il n'y a pas nécessairement de contradiction entre ces résultats car le potentiel zêta d'une surface est rarement relié directement à la composante acide-base de l'énergie de surface (Van Oss, Chaudhury, and Good 1988). En effet, même si les groupes acides carboxyliques contribuent à γ_S^- , la valeur de cette dernière dépend de toutes les espèces donneuses d'électrons présentes sur la structure du polymère et pas seulement des espèces ionisées négativement (Subramani and Hoek 2008). Le renforcement du caractère base de Lewis des membranes vieilles à pH 5 résulte très probablement de la fixation du chlore (qui possèdent des doublets non liants) puisque la réaction de N-chloration est plus favorisée à pH 5 qu'à pH 9 (Verbeke, Gómez, and Vankelecom 2017).

Contrairement à γ_S^- , la composante acceptrice d'électrons de la tension superficielle de la membrane (γ_S^+) diminue avec le vieillissement, même si les variations de γ_S^+ sont bien inférieures à celles de γ_S^- . La diminution de γ_S^+ peut être en partie expliquée par le processus de N-chloration puisque les hydrogènes amidiques contribuant à γ_S^+ sont remplacés par des atomes de chlore. En effet, les hydrogènes amidiques agissent comme accepteurs d'électrons lorsqu'ils sont impliqués dans des liaisons Hydrogène avec des atomes d'oxygène des chaînes de PA adjacentes ou des copolymères à blocs (PMOXA-PDMS et PMOXA-PDMS-PMOXA) formant les polymersomes dans lesquels sont incorporées les aquaporines.

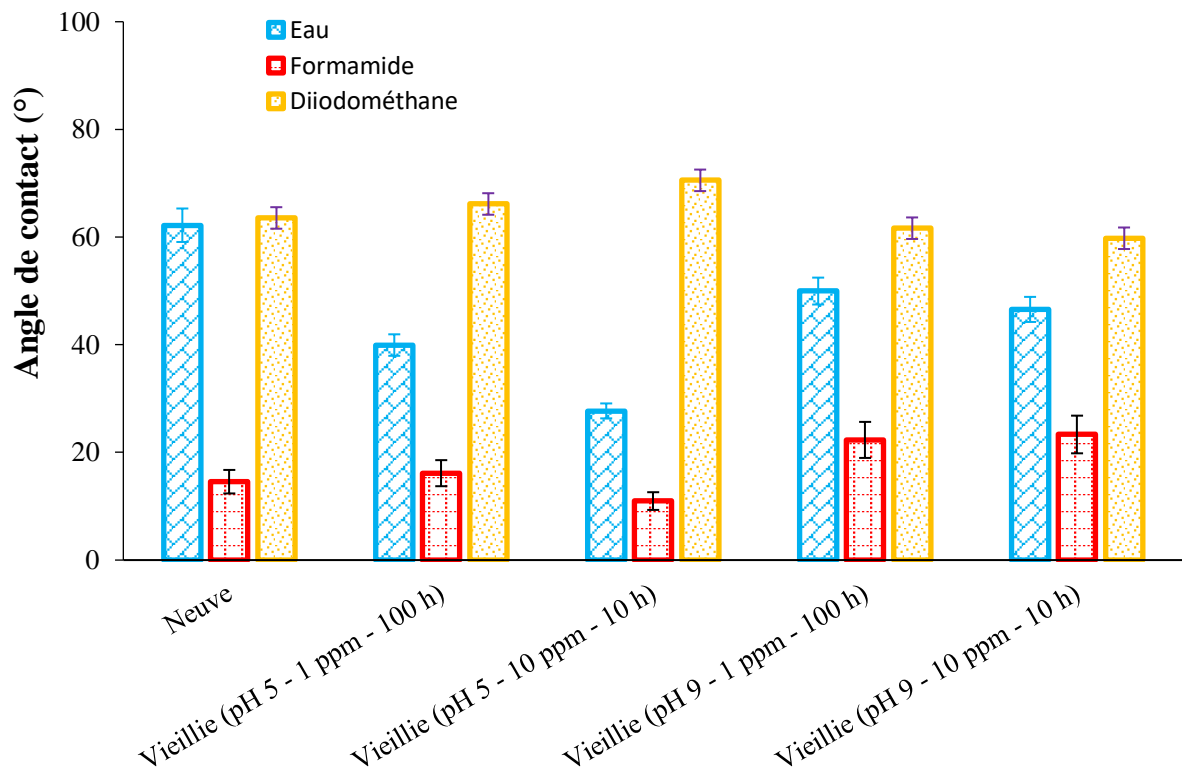


Figure III.10 Angle de contact des membranes FO pour différents liquides avant et après vieillissement.

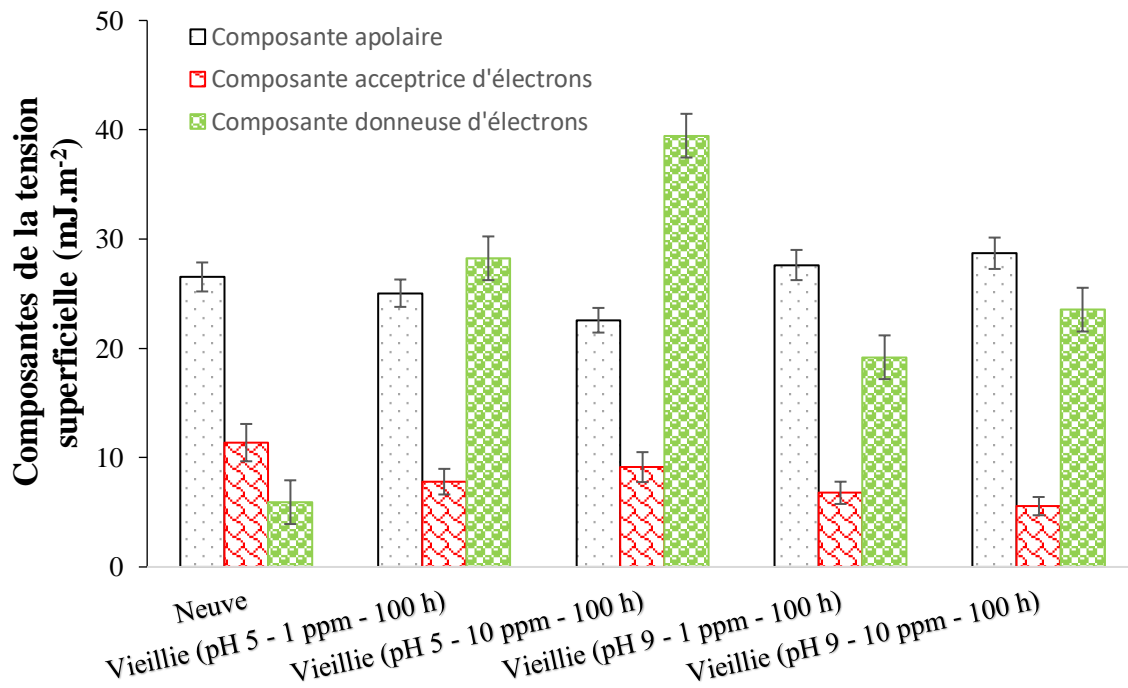


Figure III.11. Différentes composantes de l'énergie de surface des membranes de FO avant et après vieillissement.

3.3 FTIR-ATR

La modification du réseau de liaisons Hydrogène dans les membranes AQP peut être confirmée par spectroscopie FTIR-ATR. Par exemple, la bande amide I (située autour de 1660 cm^{-1} (Kwon and Leckie 2006), correspondant principalement à l'élongation du groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) de la fonction amide, devrait être déplacée vers des nombres d'ondes plus élevés suite à la N-chloration (Kwon and Leckie 2006). Cependant, comme montré précédemment, il n'a pas été possible d'analyser le déplacement de la bande amide I des membranes AQP en raison du recouvrement avec une bande provenant du matériau de support de la membrane. En effet, la profondeur de pénétration du faisceau IR (de l'ordre du μm) est supérieure à l'épaisseur des couches actives obtenues par polymérisation interfaciale (de l'ordre de 100 nm) (Kwon and Leckie 2006). Le spectre FTIR-ATR obtenu en caractérisant la couche active contient donc également des bandes caractéristiques du support.

La bande amide II située à 1543 cm^{-1} ne présentant pas de chevauchement avec d'autres bandes provenant de la couche support, elle a donc été utilisée pour évaluer la dégradation des membranes après mise en contact avec l'hypochlorite de sodium. La bande amide II est principalement associée à la flexion du groupe C-N-H (Kwon and Leckie 2006) et est également impactée par la modification du réseau de liaisons Hydrogène. La figure III.12a) montre que la bande amide II est déplacée vers des nombres d'onde inférieurs (redshift) après exposition à l'hypochlorite de sodium. Lorsque l'hydrogène amidique forme une liaison Hydrogène avec un atome d'oxygène ou d'azote d'une chaîne polymère voisine, la vibration de déformation de C-N-H est limitée en raison de la liaison Hydrogène. Considérons deux atomes N, notés N_a et N_b . Après la chloration de N_a , la liaison Hydrogène $\text{Cl-N}_a \cdots \text{H-N}_b$ est affaiblie en raison de la forte électronégativité de l'atome de chlore, facilitant ainsi la déformation au niveau du groupe $\text{C-N}_b\text{-H}$, d'où le déplacement de la bande associée vers des nombres d'ondes plus faibles. Le redshift de la bande amide II s'est avéré plus important pour les membranes vieilles à pH 5 (comme indiqué précédemment, la réaction de N-chloration est favorisée à pH 5 (Gohil and Suresh 2017)). Pour les membranes vieilles à pH 9, la quantité de liaisons Hydrogène supprimées suite à la réaction de N-chloration n'est pas suffisamment élevée pour conduire à un déplacement significatif de la bande amide II. Des expériences de vieillissement supplémentaires ont été réalisées à pH 9 dans des conditions de vieillissement plus sévères (100 et 1000 ppm pendant 10 h). Elles ont permis de mettre en évidence le redshift de la bande amide

II, qui atteint 10 cm^{-1} pour la membrane exposée à la dose de chlore libre la plus élevée (concentration de chlore libre x temps d'exposition), soit 10000 ppm.h (voir Figure III.12.b).

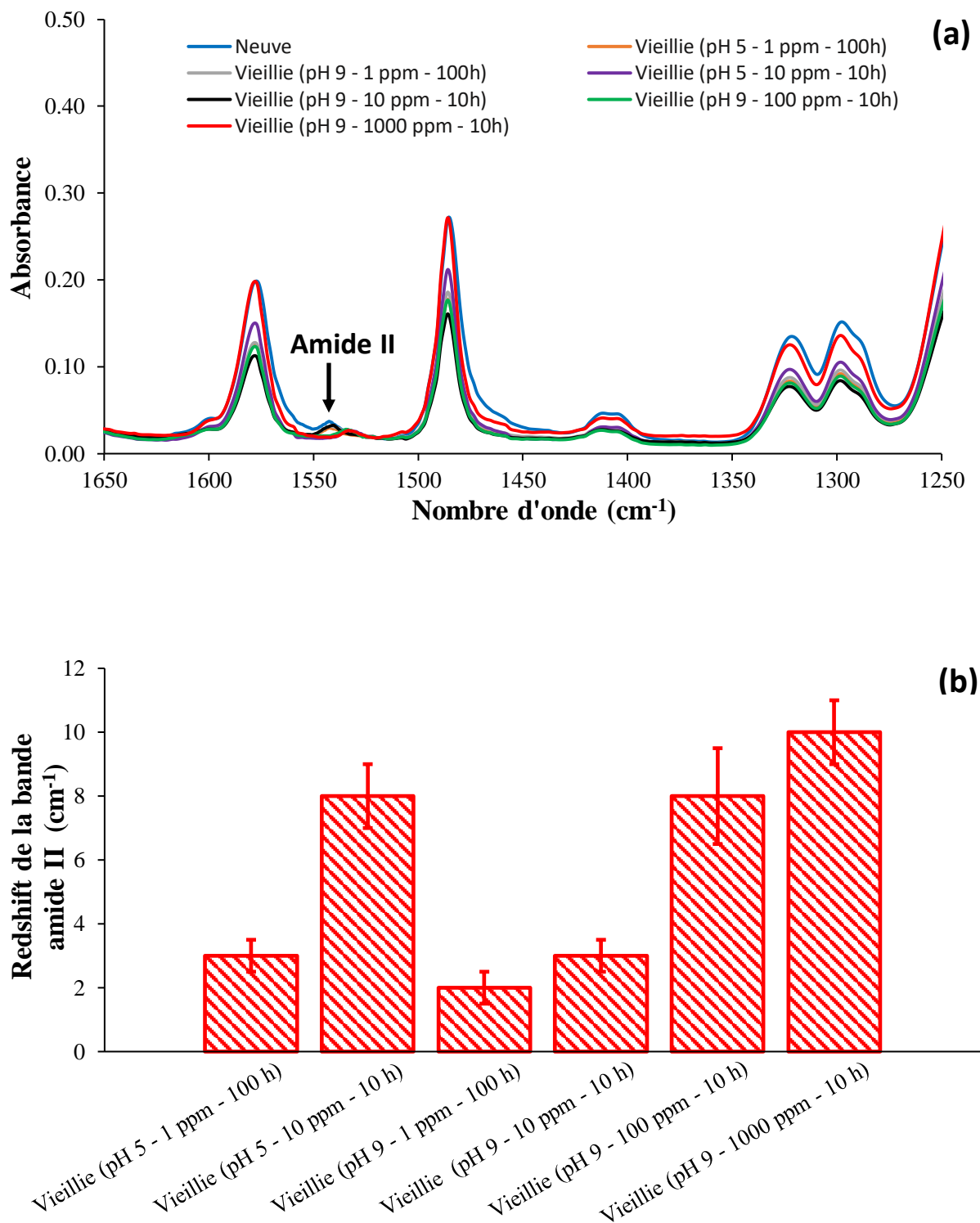


Figure III.12.a) Spectres FTIR-ATR des membranes FO vieilles et neuve (couches actives).
b) Redshift de la bande amide II des membranes de FO vieilles.

Une forte perturbation du réseau de liaisons Hydrogène au sein des membranes est également susceptible d'avoir un impact sur la densité de charge de la membrane. Cela est illustré sur la figure III.13 qui montre le potentiel zêta des couches actives de membranes vieilles à pH 9 pour les diverses conditions représentées sur la figure. Le potentiel zêta varie de manière non monotone avec le vieillissement de la membrane. Pour les faibles concentrations d'hypochlorite de sodium, les membranes sont beaucoup plus chargées négativement que la membrane vierge. Il convient de noter des potentiels zêtas très proches ont été obtenus avec des membranes vieilles dans des solutions d'hypochlorite de sodium à 1 et 10 ppm. Cela pourrait être dû au fait la dose de chlore correspondante est identique pour les deux conditions de vieillissement (100 ppm.h).

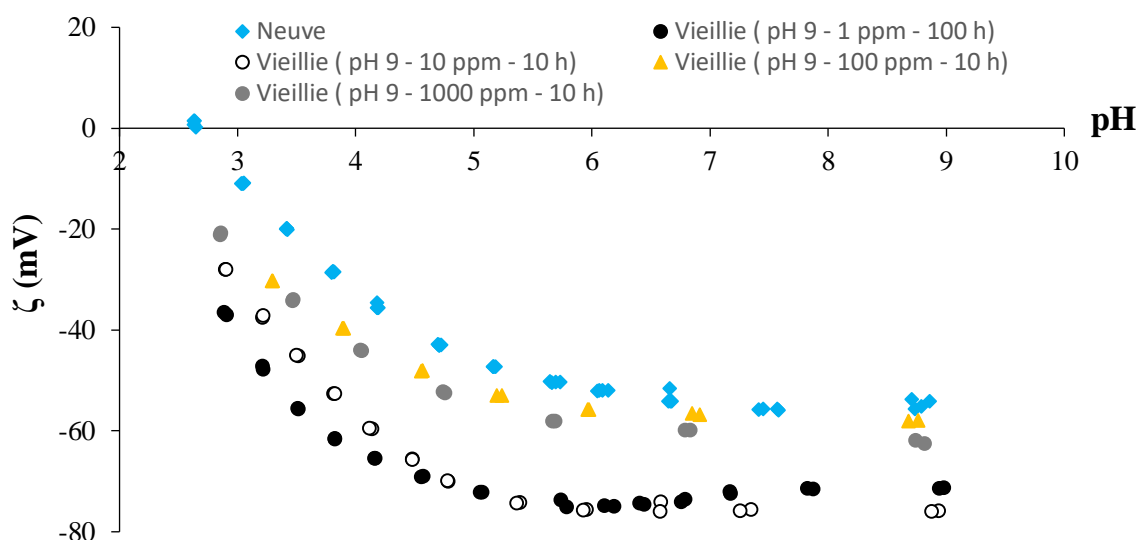


Figure III.13. Potentiel zêta de la couche active des membranes FO (neuve et vieilles à pH 9).

Pour des conditions de vieillissement plus sévères (100 et 1000 ppm, correspondant respectivement à des doses de NaOCl de 1000 et 10000 ppm.h), les membranes de FO sont moins chargées négativement, ce qui peut être expliqué par l'impact de la chloration sur le réseau de liaisons Hydrogène. Comme discuté précédemment, dans la couche active de la membrane, la chloration des groupes amides secondaires supprime certaines liaisons Hydrogène entre les chaînes de PA. Parmi les différents types de liaisons Hydrogène au sein de la membrane, celles se formant entre l'hydrogène amidique et l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle des acides carboxyliques (provenant soit de l'hydrolyse des groupes chlorure d'acyle

n'ayant pas réagi après la réaction de polymérisation interfaciale, soit de l'hydrolyse des amides chlorés après exposition à l'hypochlorite de sodium) sont susceptibles d'avoir un impact substantiel sur le potentiel zêta de la couche active de la membrane. En effet, ce type de liaisons Hydrogène affaiblit la liaison OH de l'acide carboxylique (voir Figure III.14). Cette dernière devient donc plus forte après la N-chloration, ce qui rend plus difficile la déprotonation du groupe acide carboxylique. Par conséquent, ce mécanisme tend à rendre la densité de charge de la membrane moins négative. Ainsi, les effets antagonistes de la rupture de certaines de ces liaisons Hydrogène et de l'hydrolyse de certaines fonctions amides expliquent l'évolution non monotone du potentiel zêta avec la progression du vieillissement membranaire par l'hypochlorite de sodium.

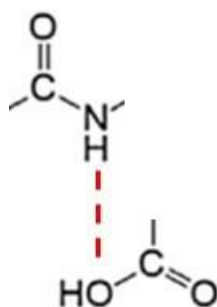


Figure III.14. Liaison Hydrogène (ligne en pointillés) entre l'hydrogène amidique et l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle d'un acide carboxylique.

4. Performances de séparation des membranes de FO neuves et exposées à l'hypochlorite de sodium

4.1 Flux d'eau (J_w) et flux inverse de sel (J_s)

Des expériences de FO ont été réalisées avec une solution d'alimentation contenant un mélange de naproxène et de diclofénac (10 mg / L de chaque) et une solution de NaCl 1 M comme solution d'extraction. Pour la membrane neuve, le flux inverse de sel ($J_{s\text{ neuf}}$) et le flux d'eau ($J_{w\text{ neuf}}$) de la membrane vierge valent respectivement $3,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et $8,4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Le flux spécifique inverse de soluté, $J_{s\text{ neuf}}/J_{w\text{ neuf}}$ (c'est-à-dire la quantité de soluté perdu par volume

d'eau transféré à travers la membrane de FO), est donc égal à $0,4 \text{ g L}^{-1}$, ce qui est similaire aux valeurs rapportées dans la littérature pour les membranes contenant des AQP utilisées avec une même solution d'extraction (Xia et al. 2017).

La figure III.15 illustre le flux inverse de sel normalisé ($J_s / J_{s \text{ neuf}}$) et le flux d'eau normalisé ($J_w / J_{w \text{ neuf}}$) pour les membranes vieilles. Deux comportements distincts peuvent être observés. Pour les doses de chlore libre les plus faibles (c'est-à-dire 100 ppm.h), le flux inverse de sel augmente par rapport à celui de la membrane vierge tandis que le flux d'eau chute de 10 à 20%. En revanche, à des doses de chlore libre plus élevées (1000 et 10000 ppm.h), J_s et J_w dépassent tous les deux les valeurs de référence de la membrane neuve.

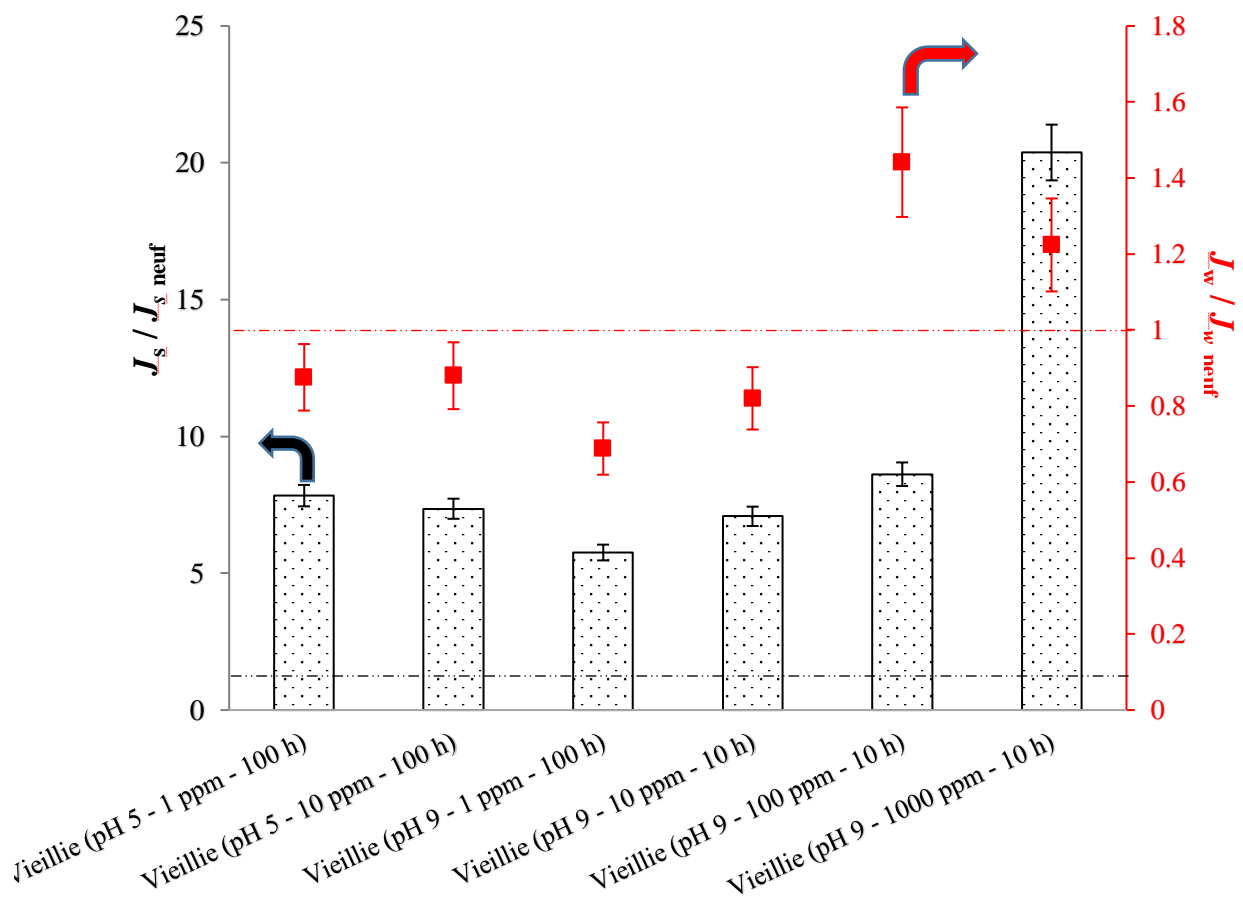


Figure III.15. Flux inverse de sel normalisé ($J_s / J_{s \text{ neuf}}$) et flux d'eau normalisé ($J_w / J_{w \text{ neuf}}$) des membranes de FO vieilles. Les lignes horizontales montrent les performances de la membrane vierge.

La diminution de J_w observée à des doses de chlore libre relativement faibles (100 ppm.h) pourrait avoir plusieurs origines. Tout d'abord, on pourrait penser à la dénaturation des aquaporines suite à l'oxydation par l'hypochlorite de sodium. Si nous ne pouvons pas exclure ce scénario, il faut cependant souligner que la baisse de J_w est de l'ordre de 10 à 20% alors qu'il a été montré pour des membranes similaires que l'incorporation dans la couche PA de polymersomes contenant des aquaporines était responsable d'une augmentation de la perméabilité à l'eau de plus de 50% dans des conditions d'osmose inverse (Górecki et al. 2020). La dénaturation des aquaporines n'expliquerait pas non plus l'augmentation de J_s . Il est à noter que les copolymères à blocs qui forment les polymersomes incorporant les aquaporines sont liés de manière covalente au squelette du PA grâce à des amines terminales (Górecki et al. 2020) qui peuvent réagir avec les monomères TMC au cours du processus de polymérisation interfaciale. De plus, ces polymersomes contiennent des groupes amide tertiaire qui ne peuvent pas subir la réaction de N-chloration (Kawaguchi and Tamura 1984), (Soice et al. 2003). Afin d'obtenir des informations permettant d'expliquer la diminution de J_w observée à des doses de chlore libre relativement faibles (100 ppm.h), une caractérisation plus poussée des propriétés structurales de la couche active des membranes (MEB, AFM) et de la composition chimique de leur surface (XPS) a été réalisée.

4.2 Caractérisations par MEB, XPS et AFM

L'imagerie par MEB n'a pas permis de mettre en évidence la présence des polymersomes dans les couches actives (voir Figure III.16). Cela est probablement dû à la faible charge en polymersomes dans la membrane. La morphologie de surface révélée par MEB est similaire à celle rapportée par Xia et al pour une autre membrane de PA contenant des aquaporines (Xia et al. 2017). Les nodules de polyamide sont visibles sur les images de la couche active des membranes neuve et vieilles (voir Figure III.16, a, c et d). De plus, la structure poreuse de la couche de support, avec des tailles de pores entre 0.1 et 1 μm (voir Figure III.16, b) peut être vue même sur les figures montrant le côté de la couche active des membranes. Bien entendu cela ne peut pas être attribué à des défauts dans les couches actives des membranes car, comme vu précédemment, la membrane de FO neuve présente un taux de rejet du naproxène très élevé (proche de 98%, voir Figure III.7). Ceci est très probablement le résultat de l'endommagement des très fines couches actives causé par la mise sous vide poussé pendant la préparation des échantillons.

La présence de polymersomes a pu être démontrée par XPS puisque l'élément silicium, provenant des blocs PMOXA-PDMS et PMOXA-PDMS-PMOXA, a été détecté (voir Figures. III.17 et III.18). Une quantité similaire de silicium a été trouvée pour toutes les membranes (pourcentage atomique : $0,24 \pm 0,04\%$), confirmant ainsi que les polymersomes incorporant les aquaporines n'ont pas été relargués après exposition à l'hypochlorite de sodium. Par ailleurs, il faut souligner qu'une baisse de J_w accompagnée d'une augmentation de J_s a également été rapportée après l'exposition à l'hypochlorite de sodium d'une membrane FO commerciale à base de PA ne contenant pas d'aquaporines (Nguyen, Jun, and Kwon 2017).

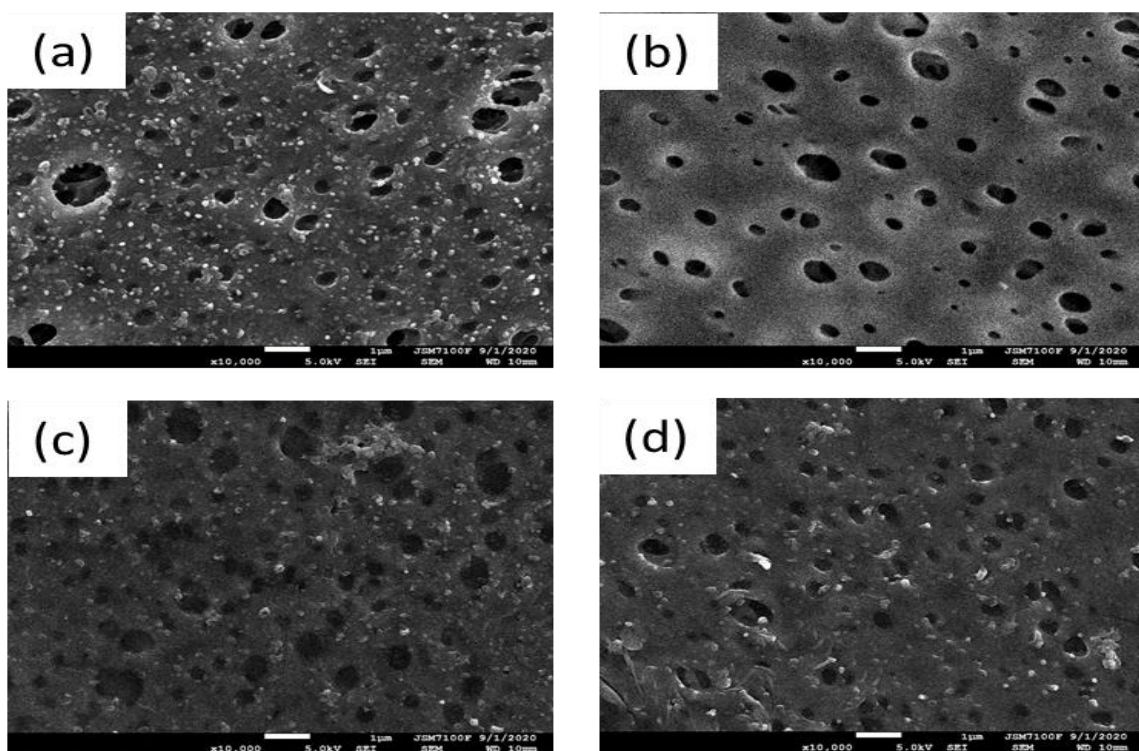


Figure III.16. Images MEB de la surface des membranes de FO. (a) membrane neuve (couche active); (b) membrane neuve (couche support); (c) membrane vieillie (10 ppm - pH 9 - 10 h) (couche active); (d) membrane vieillie (1000 ppm - pH 9 - 10 h) (couche active).

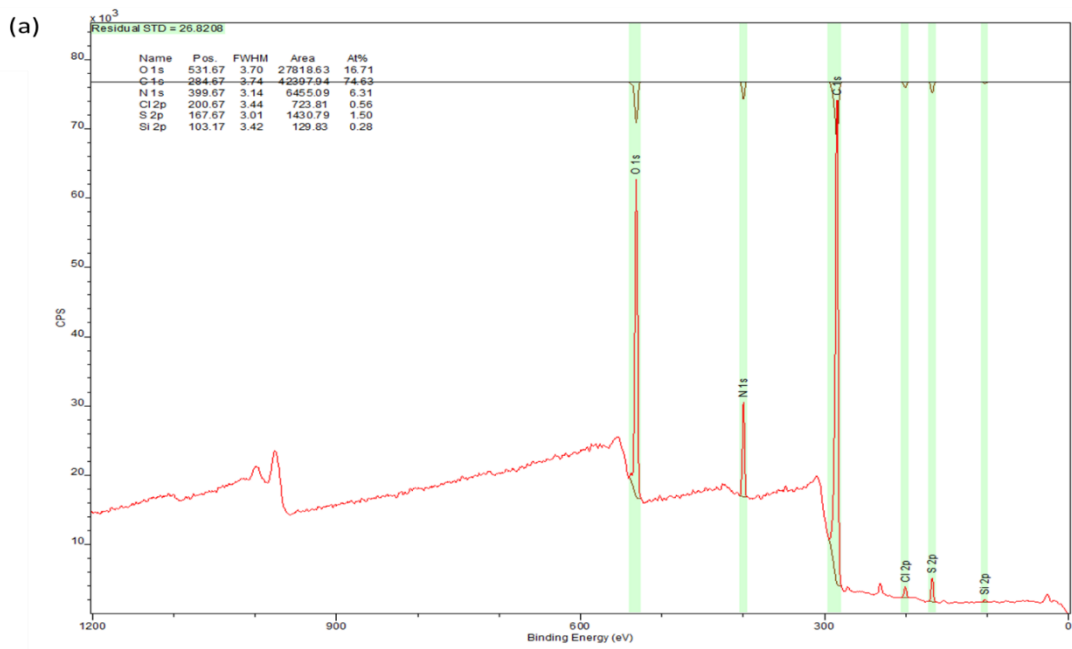


Figure III.17. Spectre XPS large de la couche active d'une membrane de FO vieillie (1000 ppm - pH 9 - 10 h).

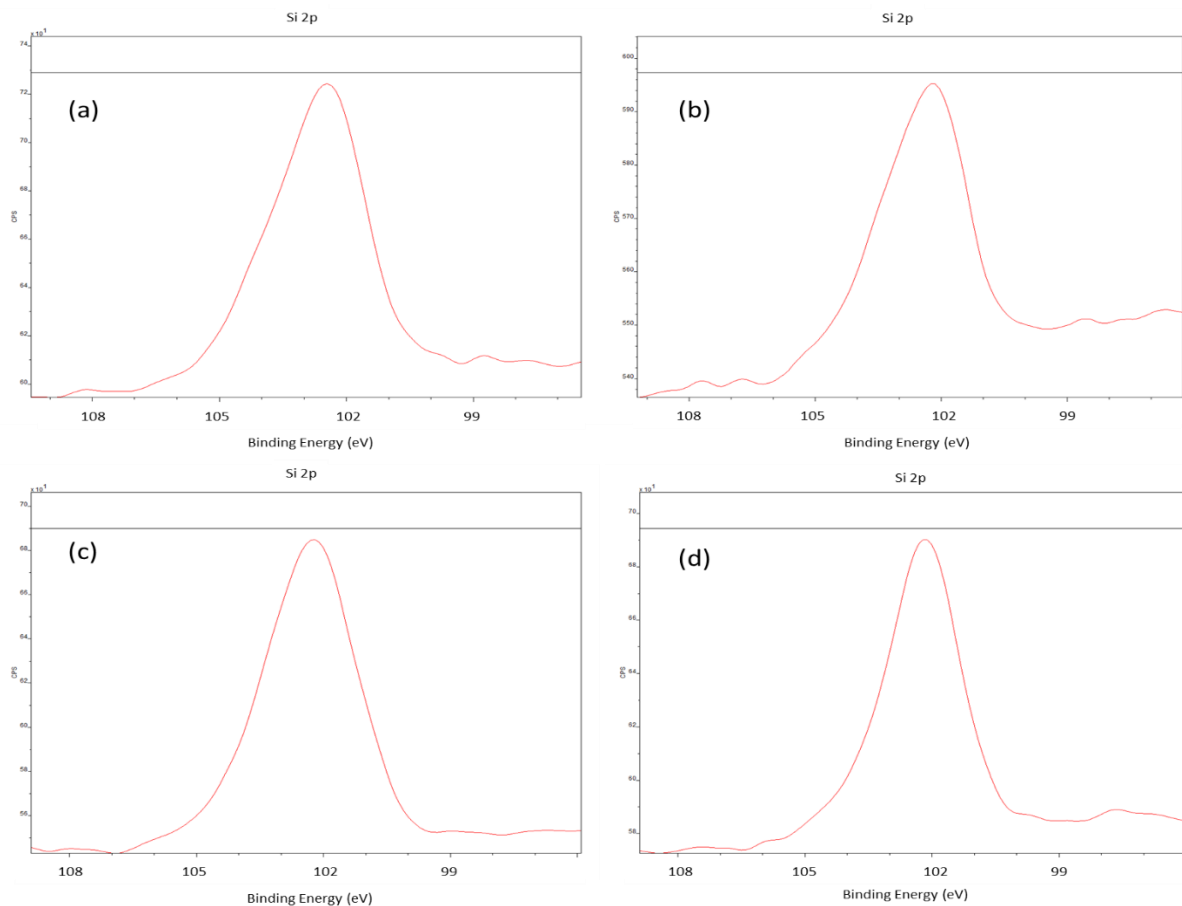


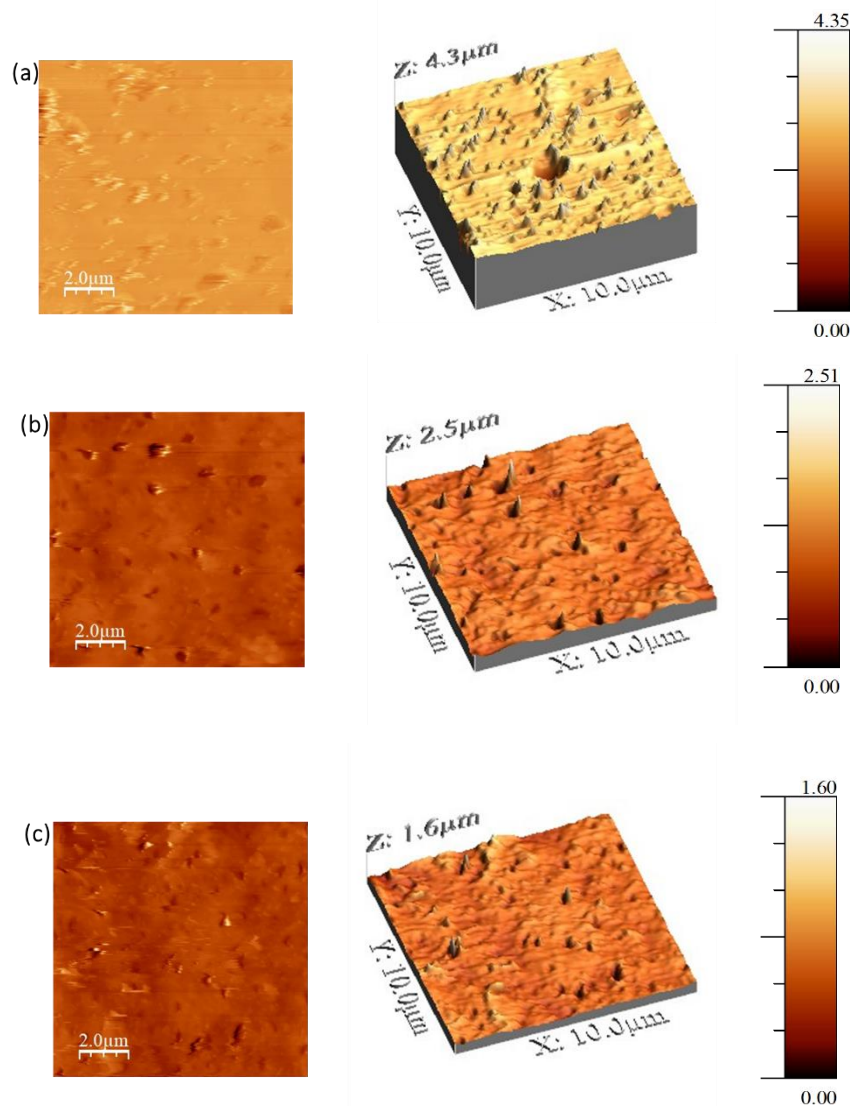
Figure III.18. Spectres XPS de zone (Si 2p) des couches actives de membranes de FO. (a) membrane neuve ; (b) membrane vieillie (1 ppm - pH 9 - 100 h) ; (c) membrane vieillie (100 ppm - pH 9 - 10 h) ; (d) membrane vieillie (1000 ppm - pH 9 - 10 h).

Comme discuté précédemment, le processus de N-chloration perturbe le réseau de liaisons Hydrogène dans la membrane. On peut envisager que la rupture d'un nombre limité de liaisons Hydrogène puisse rendre la couche PA un peu plus compactable, ce qui pourrait conduire à une diminution de J_w . Cependant, ceci devrait s'accompagner d'une augmentation de la résistance au transfert (inverse) de sel (Nguyen, Jun, and Kwon 2017) contrairement à ce qui a été observé (Figure III.15).

L'AFM a révélé des changements morphologiques après exposition des membranes à l'hypochlorite de sodium avec des couches actives plus lisses (voir le tableau III.1 ainsi que la figure III.19). La diminution de la rugosité de la membrane après vieillissement est associée à une surface efficace (surface réelle vue par le fluide au contact de la membrane) plus petite, ce qui contribue à la diminution de J_w .

	Neuve	Vieillie à pH 5		Vieillie à pH 9			
		1 ppm – 100h	10 ppm – 10 h	1 ppm – 100 h	10 ppm – 10 h	100 ppm – 10 h	1000 ppm – 10 h
R_{avg} (nm)	100 ± 4	75 ± 15	75 ± 13	62 ± 3	65 ± 15	100 ± 20	84 ± 8

Tableau III.1. Rugosité moyenne (R_{avg}) des couches actives des membranes de FO avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.



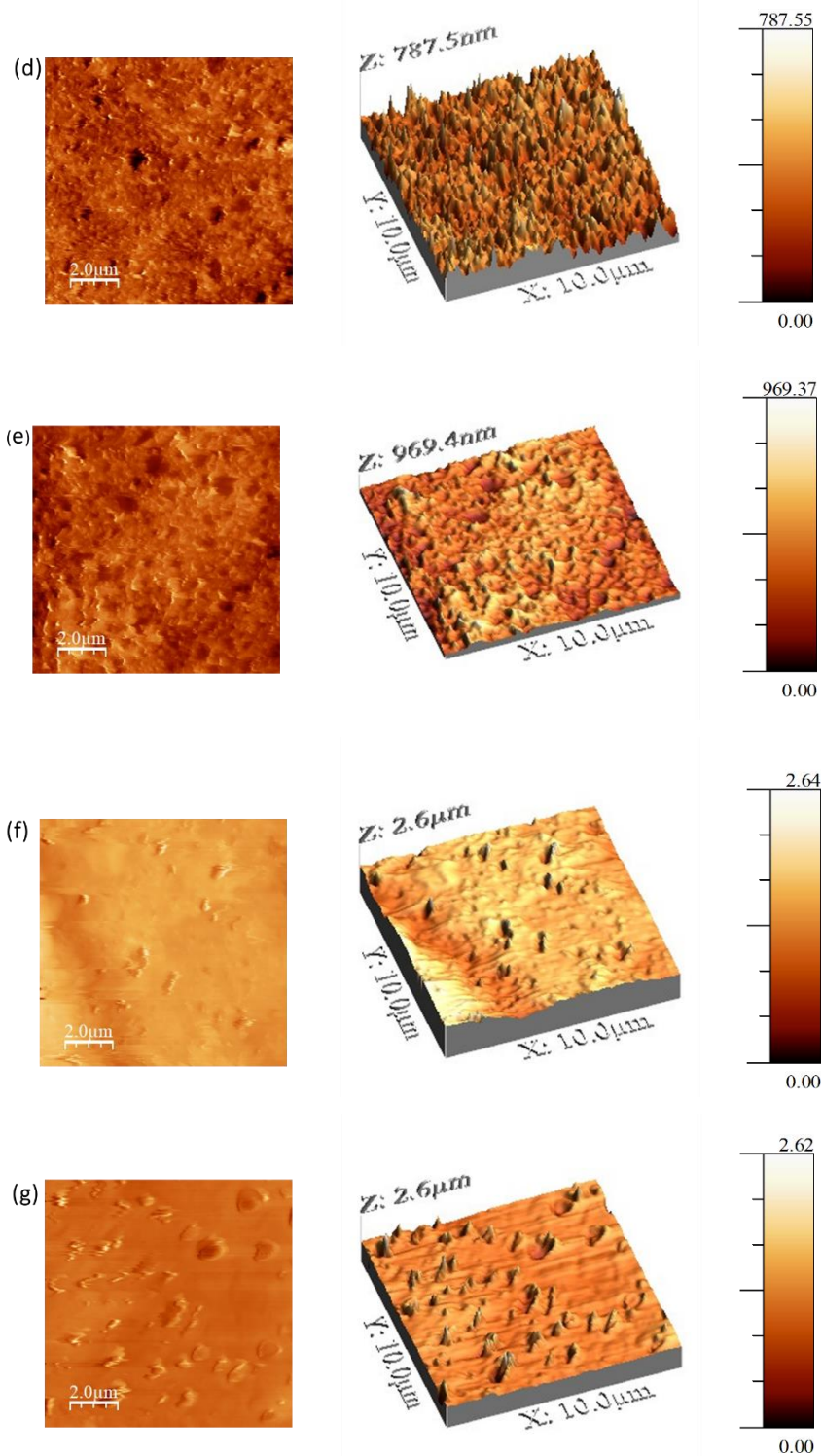


Figure III.19. Images AFM 2D et 3D des couches actives des membranes de FO. (a) membrane neuve; (b) membrane vieillie (1 ppm - pH 5 - 100 h); (c) membrane vieillie (10 ppm - pH 5 - 10 h); (d) membrane vieillie (1 ppm - pH 9 - 100 h); (e) membrane vieillie (10 ppm - pH 9 - 10 h); (f) membrane vieillie (100 ppm - pH 9 - 10 h); (g) membrane vieillie (1000 ppm - pH9 - 10 h).

L'augmentation substantielle de la densité de charge négative de la membrane mise en évidence par les mesures électrocinétiques (voir Figures. III.9 et III.13) pourrait également jouer un rôle dans la diminution de J_w . En effet, des simulations de dynamique moléculaire ont montré un ralentissement de la dynamique de molécules d'eau confinées dans des pores nanométriques chargés par rapport à leurs homologues non chargés (Renou, Szymczyk, and Ghoufi 2014). Pourtant, cela n'expliquerait pas les augmentations de J_s car le rejet de sel devrait augmenter avec la densité de charge de la membrane (Fievet, Sbaï, and Szymczyk 2005).

4.3 Caractérisation du potentiel zêta des couches supports

Le matériau constituant le support des membranes est également susceptible d'être dégradé par l'hypochlorite de sodium. Il a notamment été montré que la PVP, utilisée classiquement comme additif porogène et hydrophilisant des membranes à base de PES, est très sensible à l'hypochlorite de sodium (Wienk et al. 1995), (Hanafi et al. 2014), (Pellegrin et al. 2013), (Hanafi et al. 2016) et peut être partiellement relarguée pendant le vieillissement de la membrane (Hanafi et al. 2016), (Kourde-Hanafi et al. 2017) conduisant ainsi à une augmentation de la porosité du support de la membrane. La figure III.20 montre la variation, en fonction du pH, du potentiel zêta des supports des membranes avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium. Des potentiels zêtas plus négatifs et un déplacement du point isoélectrique vers des pH plus faibles ont été observés. Ces résultats sont en accord avec les études rapportées sur le vieillissement chimique des membranes PES / PVP par l'hypochlorite de sodium et confirment que les propriétés de surface de la couche support des membranes de FO ont été modifiées, quelles que soient les conditions de vieillissement.

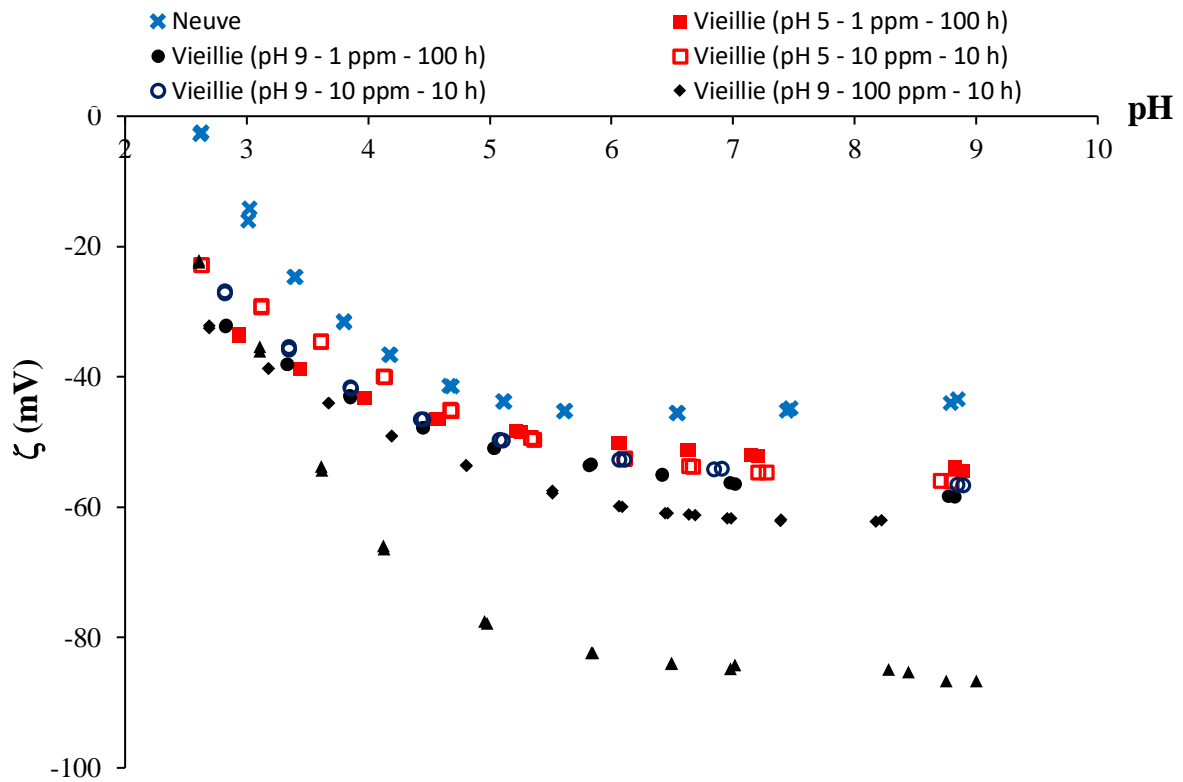


Figure III.20. Potentiel zêta (ζ) du support de la membrane de FO avant et après vieillissement en fonction du pH.

Le rapport des absorptions infrarouges mesurées à 1668 cm^{-1} (bande caractéristique de la liaison $\text{C} = \text{O}$ de la PVP) et 1239 cm^{-1} (bande associée à la liaison éther du PES ; voir structure chimique de la PES sur la figure III.21) pour les supports PES / PVP des membranes est représenté sur la figure III.22.

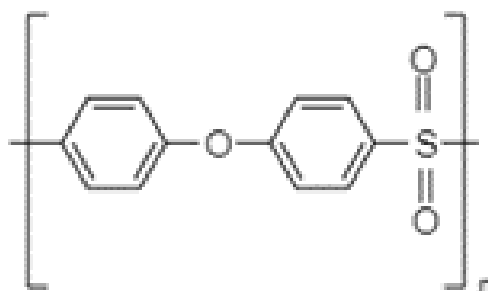


Figure III.21. Structure de la polyéthersulfone (PES).

L'exposition à l'hypochlorite de sodium a entraîné une diminution de la quantité relative de PVP dans le support de membrane. La libération partielle de PVP du réseau de PES a donc conduit à une augmentation de la porosité effective des supports membranaires vieillis. En FO, la

polarisation de concentration interne (ICP) qui se produit dans le support de la membrane, agit comme une couche non agitée ralentissant la diffusion du soluté (Pellegrin et al. 2015). Par conséquent, même une légère augmentation de la porosité du support de membrane est susceptible de réduire l'ICP (en diminuant la résistance diffusionnelle du support) (She et al. 2016), ce qui augmente la différence de concentration en sel à travers la couche active de la membrane, c'est-à-dire la force motrice de la diffusion du sel vers la solution d'alimentation. Cependant, même si la réduction de l'ICP au sein du support de la membrane pourrait expliquer la hausse de J_s , elle augmenterait également la différence de pression osmotique à travers la couche active de la membrane et donc le flux d'eau. L'ICP à elle seule ne peut donc pas expliquer nos résultats pour les faibles doses de chlore libre, lesquels résultent très probablement d'une combinaison de plusieurs des mécanismes discutés ci-dessus.

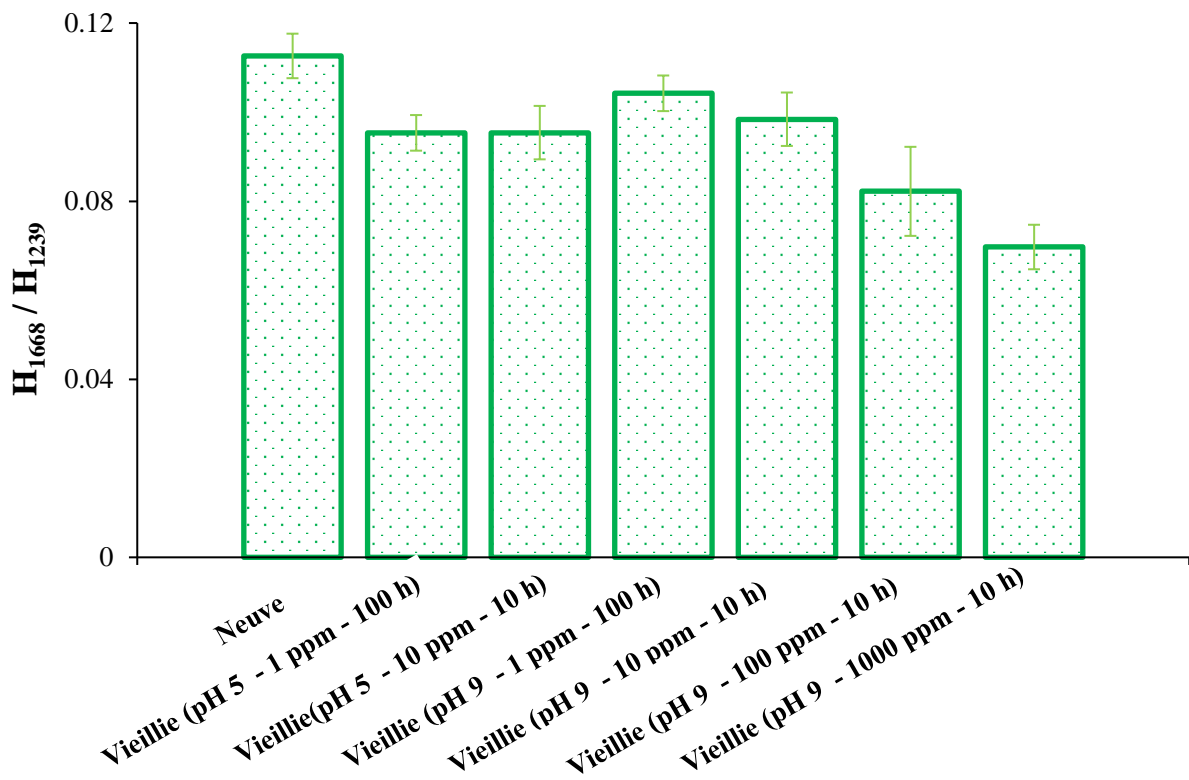


Figure III.22. Rapport des hauteurs de bandes infrarouges détectées à 1668 cm^{-1} and 1239 cm^{-1} sur les supports des membranes avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.

Pour des doses de chlore libre plus élevées (1000 et 10000 ppm.h), les J_s et J_w des membranes vieilles ont augmenté par rapport à la membrane neuve (voir Figure III.15). Comme discuté précédemment, dans des conditions de vieillissement sévères, la chloration des groupes amides secondaires supprime une quantité importante de liaisons Hydrogène entre les chaînes de PA.

Cela donne aux chaînes de PA plus de degrés de liberté, ce qui rend la couche active plus perméable aux molécules d'eau et aux ions. La perturbation du réseau de liaisons Hydrogène au sein de la couche active, la diminution de la densité de charge de la membrane (par rapport à des doses de chlore libre plus faibles (voir Figure III.13) ainsi que l'ICP encore plus réduite dans le matériau de support (en raison du relargage plus important de PVP du support de la membrane comme montré sur la figure III.21) expliquent les résultats rapportés sur la figure III.15 à des doses élevées de chlore libre.

4.4 Rétentions des composés pharmaceutiques

Il est intéressant de noter que l'exposition à l'hypochlorite de sodium et les changements physico-chimiques substantiels des propriétés de surface des membranes de FO qui en résultent ont peu d'effet sur leur capacité à rejeter les composés pharmaceutiques contenus dans la solution d'alimentation, quel que soit le pH de la solution d'hypochlorite de sodium utilisée (voir Figure III.23). En effet, les taux de rejet du naproxène et du diclofénac atteignent respectivement 97,6 et 98,4% avec la membrane neuve de FO et ils restent supérieurs à 95,9% pour les membranes vieilles, quelles que soient les conditions de vieillissement. Ces résultats indiquent que la couche active de la membrane est restée dense après vieillissement. La forte densité de charge négative des membranes de FO a également contribué au rejet élevé du diclofénac et du naproxène car les deux sont chargés négativement au pH naturel des expériences FO ($pK_a = 4,15$, voir (tableau II.2)).

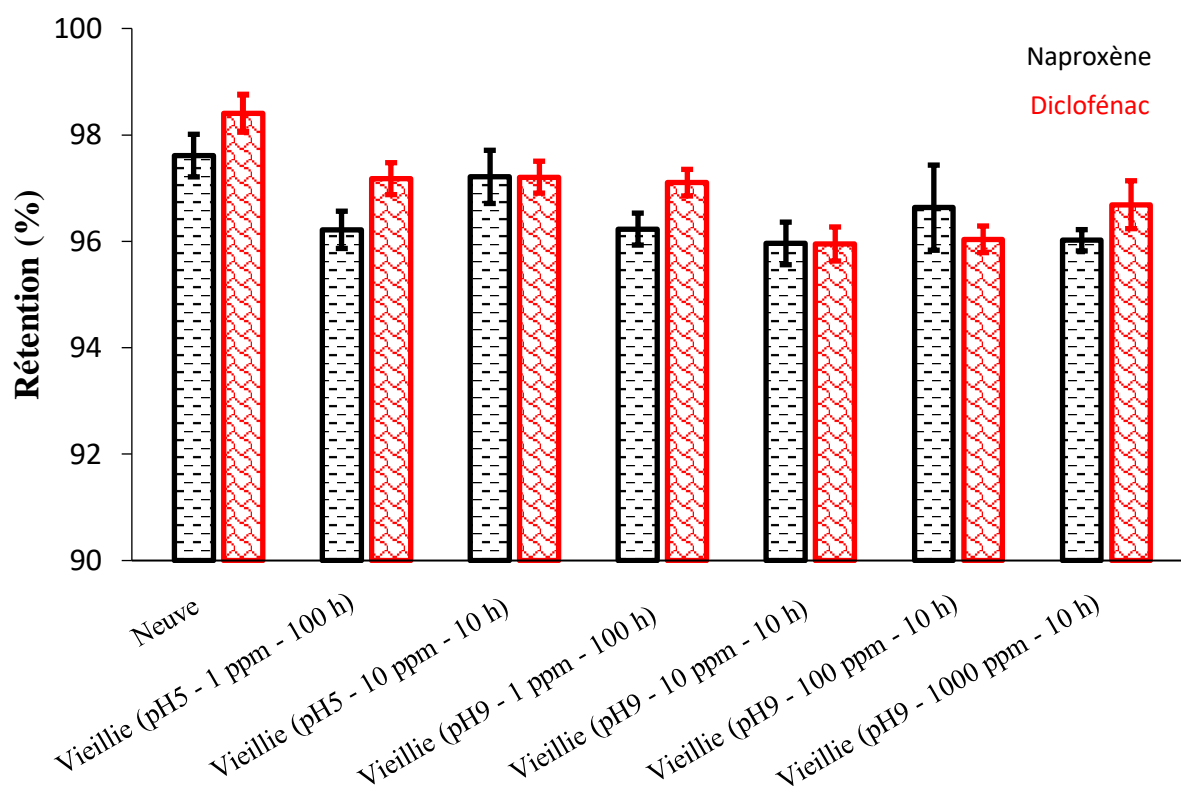


Figure III.23. Rétention du naproxène et diclofénac par les membranes FO vieilles et neuve.

Pour conclure, bien que l'exposition à l'hypochlorite de sodium s'est avérée avoir un effet néfaste sur la quantité de soluté perdu par volume d'eau transféré (J_s / J_w est passé de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ pour la membrane vierge à environ 7 g.L^{-1} pour la membrane vieillie à 10000 ppm.h), la capacité des membranes de FO à rejeter les composés pharmaceutiques reste très élevée. Bien entendu, un flux inverse spécifique de soluté aussi élevé que 7 g.L^{-1} ne serait pas acceptable dans une situation pratique (dans un procédé FO continu, l'augmentation de la salinité du retentât serait négligeable mais la perte de soluté d'extraction conduirait à un coût de fonctionnement supplémentaire).

La plus grande perte de la solution d'extraction après vieillissement provient très probablement de l'impact de l'hypochlorite de sodium sur le support de la membrane. La solution pour limiter l'augmentation du flux inverse de soluté après contact avec de fortes doses de chlore libre pourrait être l'utilisation d'un soluté d'extraction conduisant à un flux inverse beaucoup plus faible que NaCl. À cet égard, les sels asymétriques tels que MgCl_2 pourraient être utilisés car le grand rayon hydraté des cations divalents limite considérablement le flux inverse par rapport à NaCl (mais les sels asymétriques favoriseraient l'ICP en raison d'une diffusivité plus faible, ce qui aurait un impact négatif sur le flux d'eau) (Johnson et al. 2018). Des polyélectrolytes tels

que les sels de sodium de l'acide polyacrylique ou polyaspartique pourraient également être utilisés comme solutés d'extraction, car il a été démontré qu'ils conduisent à des flux d'eau proches de ceux rapportés avec des sels inorganiques tout en présentant des flux inverses nettement inférieurs (Ge et al. 2012), (Gwak et al. 2015).

La dernière partie des travaux regroupe les caractérisations physico-chimiques de surface des membranes de RO neuve et vieilles ainsi que les performances des membranes pour la séparation du naproxène.

5. Caractérisation des propriétés de surface des membranes de RO avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium

5.1 Potentiel Zêta (couche active)

La variation du potentiel zêta des membranes de RO neuve et vieilles en fonction du pH est présentée dans la figure III.24. L'allure des courbes est globalement similaire et toutes les membranes sont chargées négativement sur la quasi-totalité de la gamme de pH considérée. On note un point isoélectrique proche de pH 3 ce qui est en accord avec la littérature (Rezzadori et al. 2017)(Coday et al. 2015).

La couche active des membranes de RO est en polyamide aromatique obtenu par polymérisation interfaciales des mêmes monomères, TMC et MPD, que ceux utilisés pour élaborer les membranes de FO étudiées précédemment. L'allure des courbes de potentiel zêta est donc proche de celle obtenue pour les membranes de FO. Cependant, l'évolution du potentiel zêta après exposition à l'hypochlorite de sodium est différente de celle observée pour les membranes de FO (voir exemples donnés dans le tableau III.2). En effet, la figure III.24 montre globalement une diminution de la valeur absolue du potentiel zêta des membranes de RO après contact avec l'hypochlorite de sodium. Un comportement qualitativement similaire a déjà été rapporté dans la littérature par (Verbeke et al. 2020) dans une étude portant sur la chloration de membranes en polyamide aromatique pour le dessalement d'eaux saumâtres (membranes BW30, FILMTECH™). Comme indiqué précédemment, deux mécanismes ayant des effets antagonistes sur la densité de charge de surface des membranes en polyamide peuvent survenir. Le premier, associé à la formation de fonctions acides carboxyliques par hydrolyse des fonctions amides ayant préalablement subi une réaction de N-chloration, a pour effet d'augmenter la densité de charge négative des membranes. A l'inverse, la rupture de certaines liaisons Hydrogène peut rendre plus difficile l'ionisation de la liaison O-H des acides carboxyliques en relocalisant la densité électronique au niveau de cette liaison ce qui tend à faire diminuer la densité de charge négative. Les résultats observés sur la figure III.24 suggèrent donc que, dans le cas des membranes de RO et des conditions de vieillissement suivies dans cette étude, le second mécanisme l'emporte sur le premier.

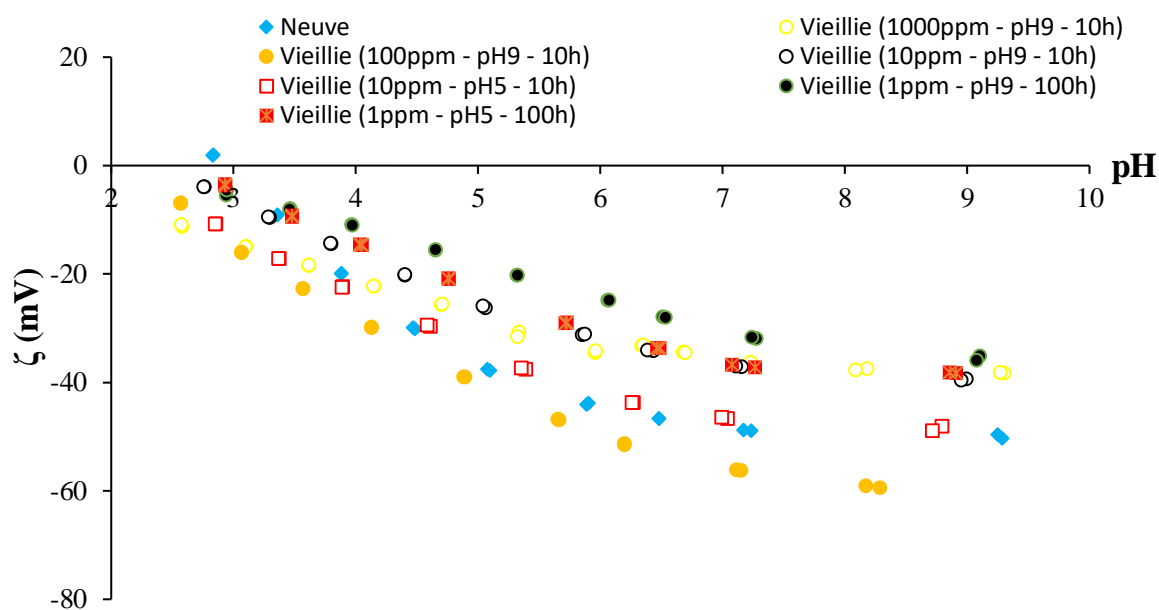


Figure III.24 Potentiel zêta ζ (mV) de la couche active de la membrane RO neuve et des membranes vieilles en fonction du pH.

	Neuve	1ppm pH5	1ppm pH9	10ppm pH5	10ppm pH9	100ppm pH9	1000ppm pH9
Membrane FO	-54	-59	-71	-68	-76	-58	-63
Membrane RO	-50	-38	-36	-48	-39	-60	-38

Tableau III.2. Comparaison des potentiels zêtas des membranes FO et RO neuves et vieilles (valeurs dans KCl 0,001 M à pH=9).

5.2 Angle de contact

Afin de caractériser les propriétés interfaciales des membranes de RO neuve et vieilles des mesures d'angles de contact ont été réalisées au moyen de trois liquides (eau, formamide et diidométhane). Les résultats sont présentés dans sur figure III.25. L'angle de contact à l'eau est

de 55° pour la membrane de RO neuve, valeur relativement proche de celle de la membrane de FO (62°). Cependant, à l'inverse de ce qui a été observé pour la membrane de FO, la figure III.25 montre que l'angle de contact à l'eau de la membrane de RO augmente pour les membranes vieilles passant de 55° pour la membrane neuve à un maximum de 83° pour la membrane vieillie pendant 10 h dans la solution d'hypochlorite de sodium à 10 ppm et pH 5. La membrane de RO devient donc moins hydrophile après contact avec l'hypochlorite de sodium. Selon la littérature, ce phénomène pourrait être expliqué par l'incorporation importante d'atomes de chlore, lesquels présentent un caractère hydrophobe (Xu et al. 2013), (Ettori et al. 2011) (Do et al. 2012), (Koo et al. 2009). Une chloration substantielle des membranes pourrait donc expliquer à la fois l'évolution des angles de contact à l'eau et les variations de potentiel zêta rapportées sur la figure III.24.

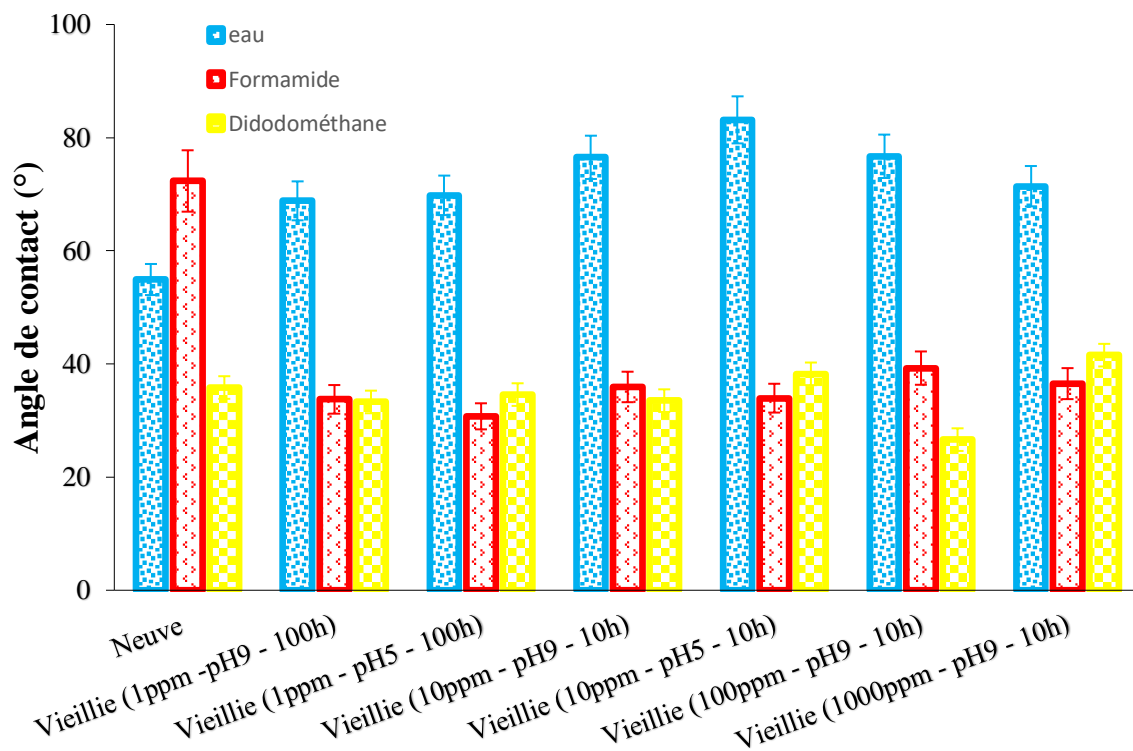


Figure III.25. Angle de contact des membranes RO mesuré avec différents liquides avant et après vieillissement.

Afin de mieux comprendre l'influence de l'hypochlorite de sodium sur les propriétés de surface de la membrane de RO, les trois composantes de la tension de surface ont été déterminées au

moyen de la théorie de Good - van Oss : composante apolaire (γ_S^{LW}), acceptrice d'électrons (γ_S^+) et donneuse d'électrons (γ_S^-). Les résultats sont présentés sur la figure III.26.

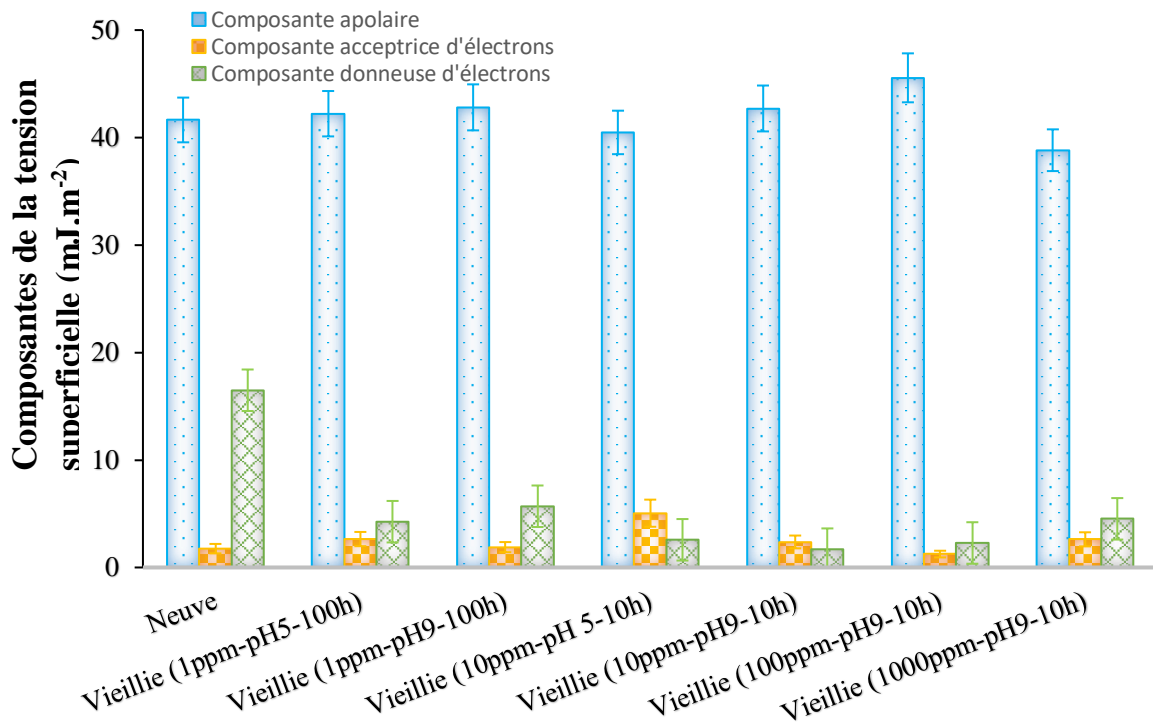


Figure III.26. Différentes composantes de l'énergie de surface des membranes de RO avant et après vieillissement.

La composante apolaire de la tension de surface est un peu plus élevée pour la membrane de RO que pour celle de FO mais dans les deux cas, l'exposition des membranes à l'hypochlorite de sodium n'a pas d'impact significatif sur cette composante.

L'analyse des composantes acide-base montre des différences significatives entre les deux types de membranes. La membrane de RO neuve présente une composante donneuse d'électrons (γ_S^-) supérieure (16,5 mJ.m⁻²) à celle de la membrane de FO neuve (5,9 mJ.m⁻²) alors que l'inverse est observé pour la composante acceptrice d'électrons (1,8 mJ.m⁻² pour la membrane de RO contre 11.38 mJ.m⁻² pour celle de FO). L'impact du vieillissement sur les composantes acide-base des deux membranes est également différent. En effet, alors que les résultats obtenus avec la membrane de FO ont montré une augmentation de la composante donneuse d'électrons de 5,9 mJ.m⁻² jusqu'à 39,5 mJ.m⁻² (pour la membrane de FO vieillie dans une solution de NaOCl à 10 ppm à pH 5 pendant 10 h), une diminution du γ_S^- de la membrane de RO est observée après

contact avec l'hypochlorite de sodium, passant de 16,5 mJ.m⁻² à 1,70 mJ.m⁻² pour la membrane vieillie 10 heures dans une solution d'hypochlorite de sodium à 10 ppm et pH 9.

Comme discuté précédemment, la diminution de la valeur absolue du potentiel zêta des membranes de RO après contact avec l'hypochlorite de sodium (voir figure III.24) pourrait résulter de la suppression de certaines liaisons Hydrogène consécutives à la réaction de N-chloration des fonctions amides du polyamide. Cependant, on s'attendrait, dans ce cas, à observer une diminution de la composante acceptrice d'électrons de la tension superficielle (γ_S^+) de la membrane de RO avec le vieillissement, les atomes d'hydrogène amidiques (accepteurs d'électrons) étant remplacé par des atomes de chlore lors du processus de N-chloration. Cette diminution n'est pas observée sur la figure III.26, laquelle ne montre pas de réelles variations de γ_S^+ avec le vieillissement. Il faut néanmoins signaler que la composante acceptrice d'électrons de la membrane de RO neuve est beaucoup plus faible que celle de la membrane de FO, ce qui peut expliquer qu'il est difficile d'observer une variation significative de ce paramètre.

D'une manière générale, nous observons que l'exposition à l'hypochlorite de sodium augmente la balance apolaire / polaire ($\gamma_S^{LW} / \gamma_S^{AB}$ avec $\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-}$) de l'énergie de surface de la membrane de RO, quel que soit le pH de la solution de vieillissement.

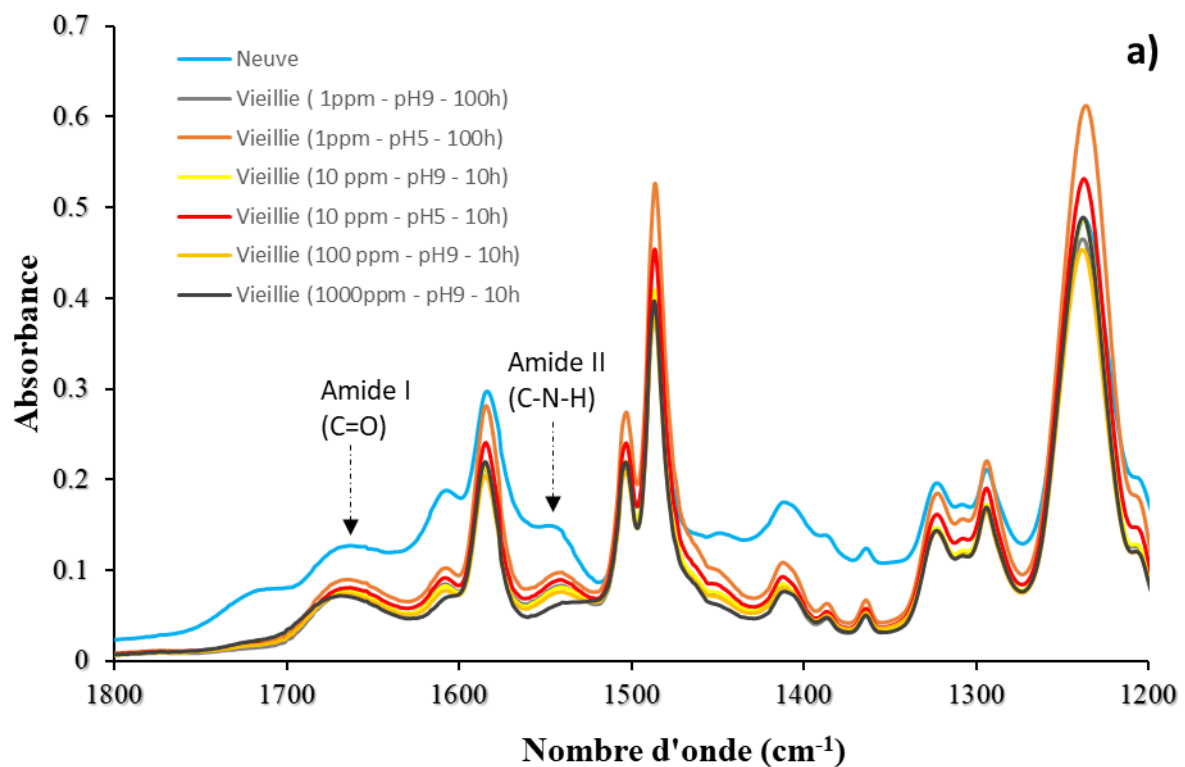
Une explication possible permettant d'expliquer les résultats de potentiel zêta et d'angle de contact obtenus avec la membrane de RO pourrait être la suivante. La suppression d'un nombre conséquent de liaisons Hydrogène entre les chaînes de polyamide confère à ces dernières plus de degrés de liberté, ce qui leur permet de se réorienter à la surface du matériau. Un changement de conformation des chaînes dans lequel les parties hydrophobes des chaînes de polyamide seraient plus exposées en surface, les groupements acides carboxyliques et les atomes de chlore se retrouvant plus en profondeur sous la surface, permettrait d'expliquer l'augmentation de l'angle de contact à l'eau, la diminution de la composante donneuse d'électrons ainsi que la diminution de la densité de charge de surface négative (potentiel zêta) des membranes de RO.

5.3 FTIR-ATR

La figure III.27a représente les spectres FTIR-ATR des membranes RO avant et après vieillissement. La membrane neuve présentent toutes les bandes caractéristiques des

membranes en polyamide aromatique : la bande amide I (essentiellement due à l'élongation de la liaison C=O des amides) située vers 1660 cm^{-1} , la bande amide II (traduisant la déformation angulaire du groupe C-N-H et l'élongation de la liaison C-N des amides) à 1543 cm^{-1} et la bande située à 1609 cm^{-1} (associée à l'élongation des doubles liaisons C=C des cycles des polyamides aromatiques) (Nguyen et al. 2013) (Kwon and Leckie 2006) (Xu et al. 2013).

Le spectre de la membrane neuve indique également la présence de deux bandes situées vers 1365 et 1385 cm^{-1} , lesquelles indiquent la présence d'une couche de polysulfone (PSf) sous-jacente à la couche de polyamide aromatique (rappelons que la profondeur de pénétration du faisceau infrarouge est supérieure à l'épaisseur des couches actives des membranes TFC en polyamide). En effet, ces deux bandes sont attribuées à la déformation du groupe $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ présents dans la PSf (voir Figure III.28) (Kwon and Leckie 2006).



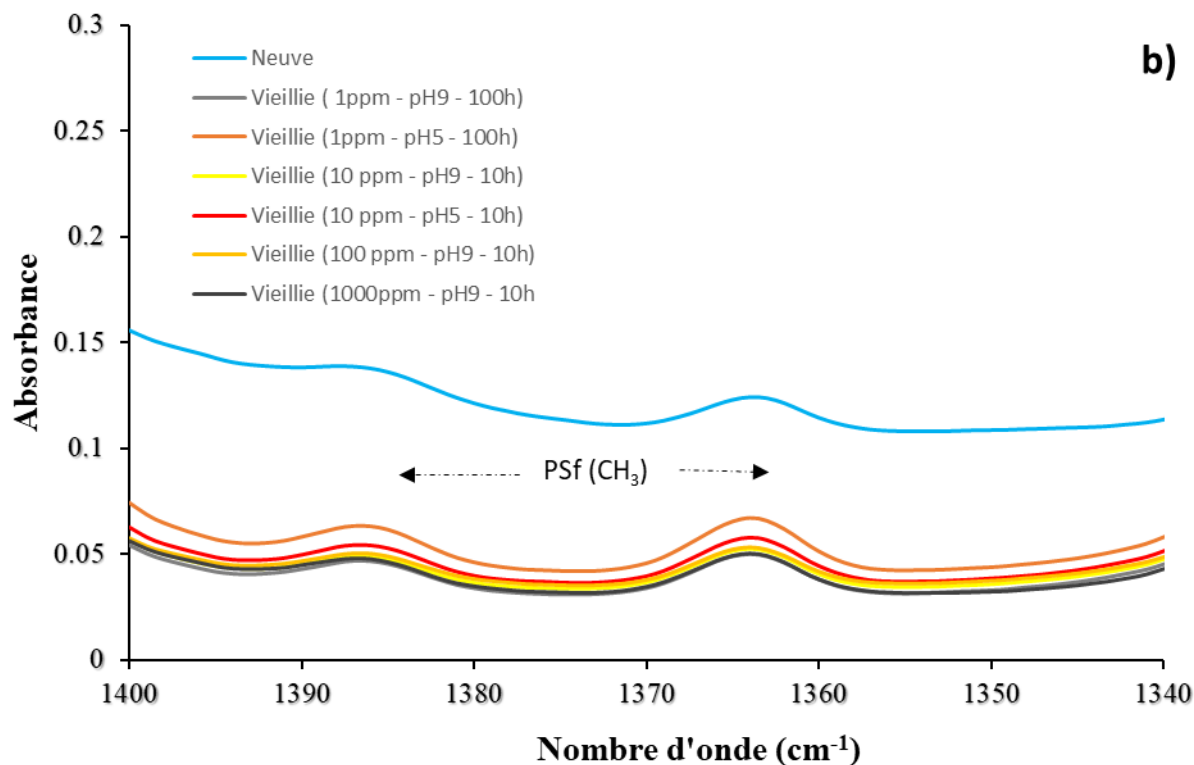


Figure III.27. Spectres FTIR-ATR des membranes RO vieilles et neuve a) couches actives.
b) Bandes caractéristiques du support en polysulfone.

Comme le montre la figure III.27b, les bandes attribuées aux groupements CH₃ de la couche support en PSf ne sont pas impactées après mise en contact de la membrane de RO avec l'hypochlorite de sodium. A ce stade, on peut s'étonner que le support PES de la membrane de FO ait été dégradé par l'hypochlorite de sodium et pas le support PSf de la membrane de RO. En effet, le fort effet électro-attracteur du groupe sulfone permet de protéger les cycles aromatiques de la PES tandis que les groupes CH₃ (effet inductif donneur) présent sur la PSf rendent plus facile la chloration directe des cycles aromatiques (par rapport à la PES). Il a cependant été montré que la PSf présente une bonne résistance au chlore (Do et al. 2012) (Ettori et al. 2011). Par ailleurs, il est important de préciser que la membrane commerciale de RO possède un support mécanique (backing material), ce qui fait que la couche de PSf n'est pas directement exposée à la solution d'oxydant, contrairement à la couche de PES pour la

membrane de FO. Enfin, comme montré précédemment, ce n'est pas le PES qui a été attaqué par l'hypochlorite de sodium lors des expériences réalisées avec les membranes de FO, mais la PVP utilisée comme additif dans la préparation de la couche support en PES.

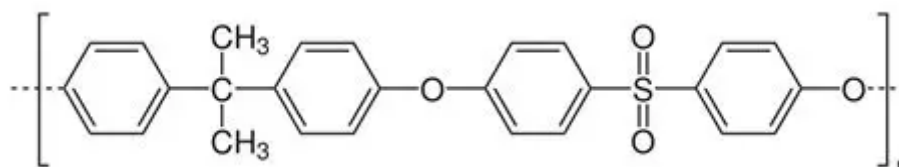


Figure III.28. Unité répétitive du polysulfone (PSf).

La figure III.27a montre également que les bandes amide I et amide II se déplacent respectivement vers des nombres d'onde plus élevés (blueshift) et plus faibles (redshift). Comme expliqué précédemment, ces déplacements sont la signature d'une modification importante du réseau de liaisons Hydrogène entre les chaînes de polyamide en conséquence de la substitution des atomes d'hydrogène amidique par des atomes de chlore.

Les figures III.29 et III.30 montrent respectivement le déplacement des bandes amide I et amide II après la mise en contact des membranes avec les différentes solutions d'hypochlorite de sodium. Un déplacement modéré ($1-2 \text{ cm}^{-1}$) de la bande amide I vers des nombres d'ondes plus élevés (blueshift) est observé à l'exception de la membrane exposée aux conditions les plus sévères de vieillissement ($1000 \text{ ppm} - \text{pH } 9 - 10 \text{ h}$) pour laquelle un décalage de 6 cm^{-1} s'est produit. Les déplacements de la bande amide II vers des nombres d'onde plus faibles (redshift) sont plus marqués, avec des valeurs comprises entre 6 et 9 cm^{-1} selon les conditions de vieillissement. L'analyse des spectres infrarouge met donc en évidence la perturbation du réseau de liaisons Hydrogène et confirme donc les conclusions tirées de la détermination des potentiels zêtas, des angles de contact à l'eau et des composantes de l'énergie de surface des membranes de RO.

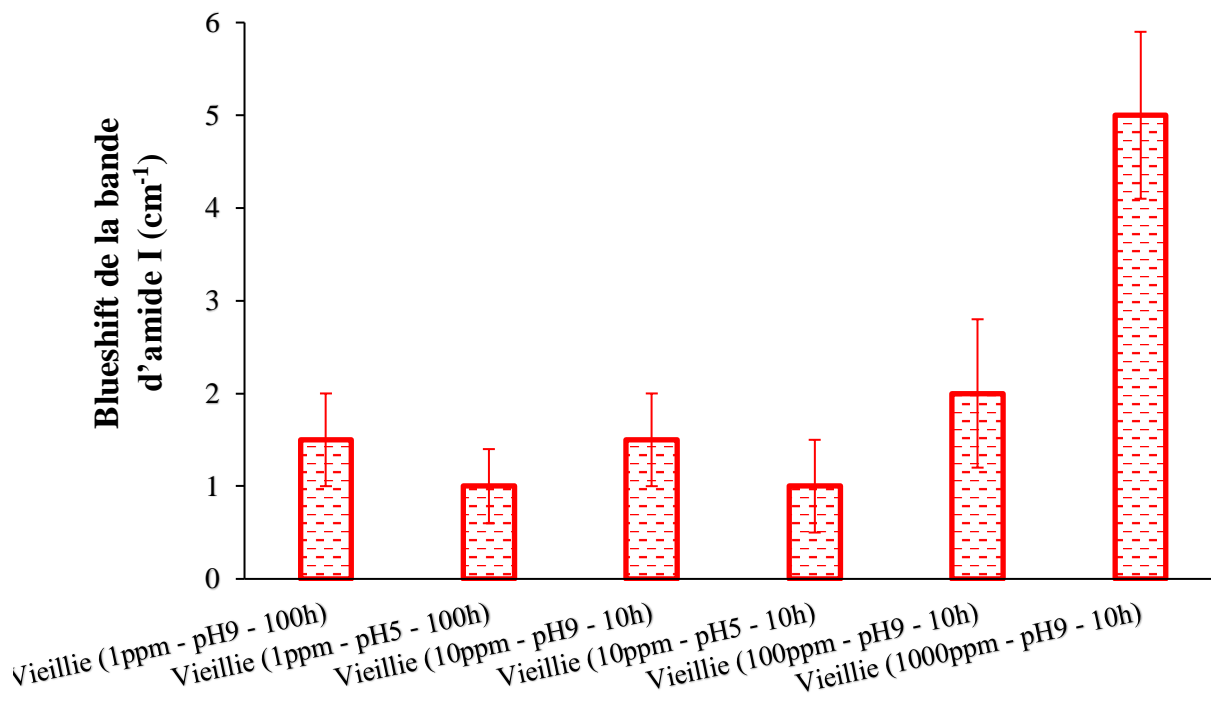


Figure III.29. Déplacement de la bande amide I vers des nombres d'onde plus élevés (blueshift) après exposition des membranes de RO à l'hypochlorite de sodium.

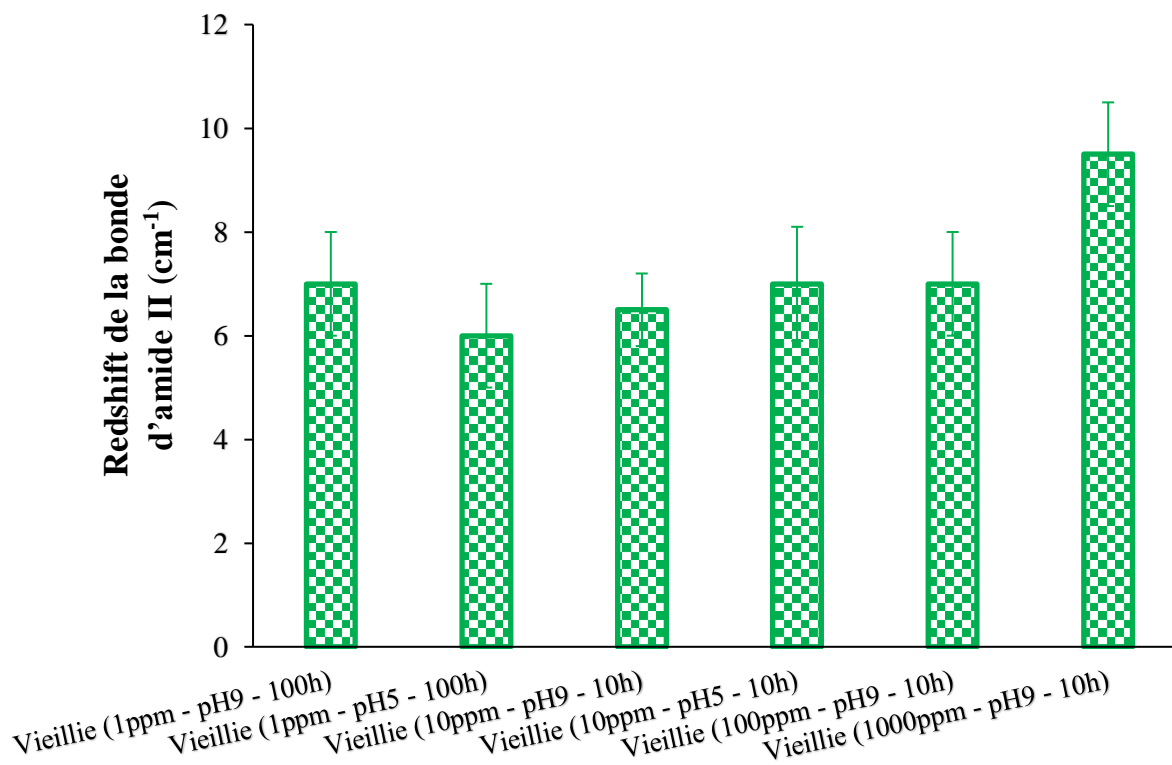


Figure III.30. Déplacement de la bande amide II vers des nombres d'onde plus faibles (redshift) après exposition des membranes de RO à l'hypochlorite de sodium.

6. Performances de séparations des membranes de RO neuves et exposées à l'hypochlorite de sodium

6.1 Perméabilité hydraulique

Afin d'évaluer l'influence de la chloration sur les performances des membranes RO, des expériences de filtration ont été réalisées. Un pilote à échelle laboratoire a été utilisé (voir chapitre II) et les expériences ont été réalisées avec des solutions de naproxène à 10 mg/L, à une différence de pression transmembranaire de 20 bar et une température 22°C. La figure III.31 montre les perméabilités à l'eau mesurées avec les différentes membranes, avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.

La perméabilité augmente pour toutes les membranes ayant été en contact avec l'hypochlorite de sodium, passant de 2,0 L/m² h bar pour la membrane neuve à 3,5 L/m² h bar pour la membrane vieillie 10 h dans une solution de NaOCl à 100 ppm et pH 9, soit une augmentation de 75 %, et ce, bien que les membranes vieillies soient moins hydrophiles que la membrane neuve, comme cela a été montré par les mesures d'angle de contact à l'eau. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la taille des volumes libres dans la couche active des membranes résultant de la suppression de liaisons Hydrogène entre les chaînes de polyamide suite à la chloration des fonctions amides (comme cela a été montré par les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre). Une illustration est fournie sur la figure III.31.

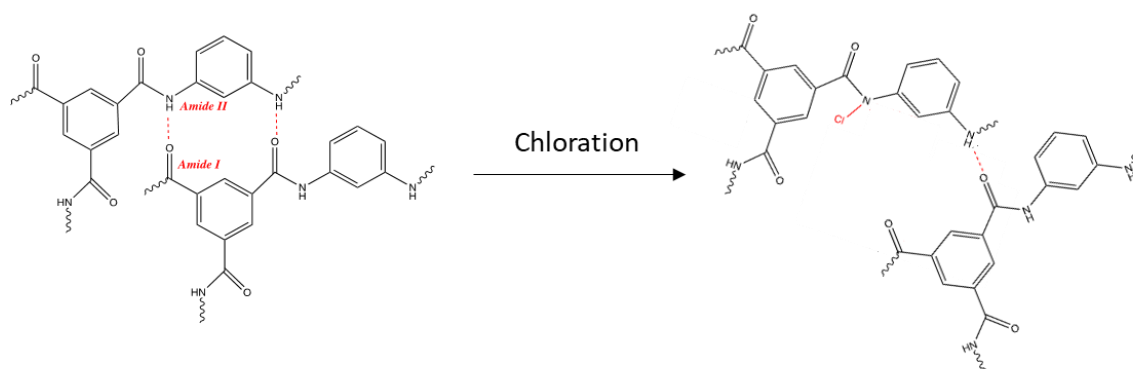


Figure III.31. Illustration de l'augmentation des volumes libres entre les chaînes de polyamide par rupture de liaisons Hydrogène intermoléculaires.

Il est important de signaler que la littérature fait état de résultats contradictoires quant à l'impact de la chloration sur la perméabilité des membranes en polyamide en raison des nombreux paramètres affectant la chloration des polyamides, tels que les types de membranes (totalement aromatiques ou semi-aromatiques), les doses de chlore, le pH des solutions et les protocoles de vieillissement utilisés (statique ou dynamique) (Xu et al. 2013), (Mitrouli, Karabelas, and Isaias 2010), (Simon et al. 2009). Par exemple, Verbeke et al. ont observé une diminution de la perméabilité à l'eau d'une membrane polyamide de dessalement d'eaux saumâtres (BW30 FILMTECH™) consécutive à une chloration à faible dose (< 50 ppm) à pH 4 et une augmentation pour une chloration réalisée à pH 7 et pH 10 (Verbeke et al. 2020).

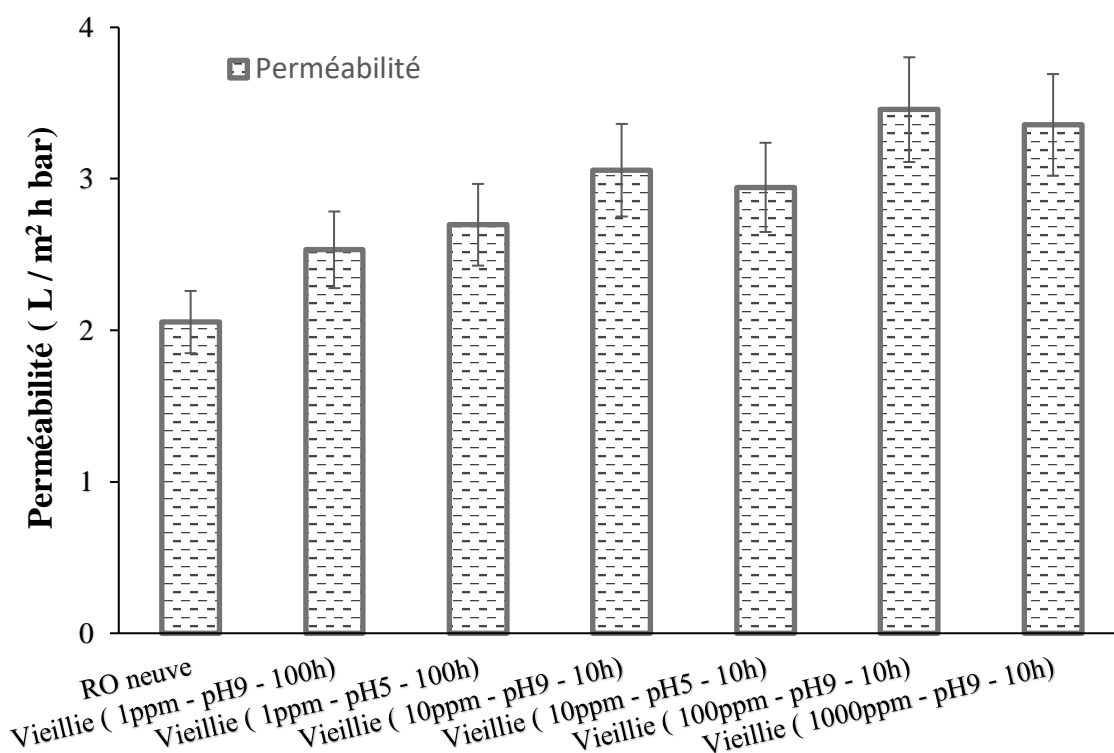


Figure III.32 Perméabilité des membranes RO neuve et vieilles.

Une analyse par MEB de la surface des couches actives des membranes a été réalisée (voir Figure III.33) mais n'a pas mis en évidence de différence entre les surfaces des membranes avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium, indiquant que les variations importantes de la perméabilité des membranes résultent de modifications subtiles de la configuration des

chaines de polyamide et non à des modifications de microstructure majeures de la couche active.

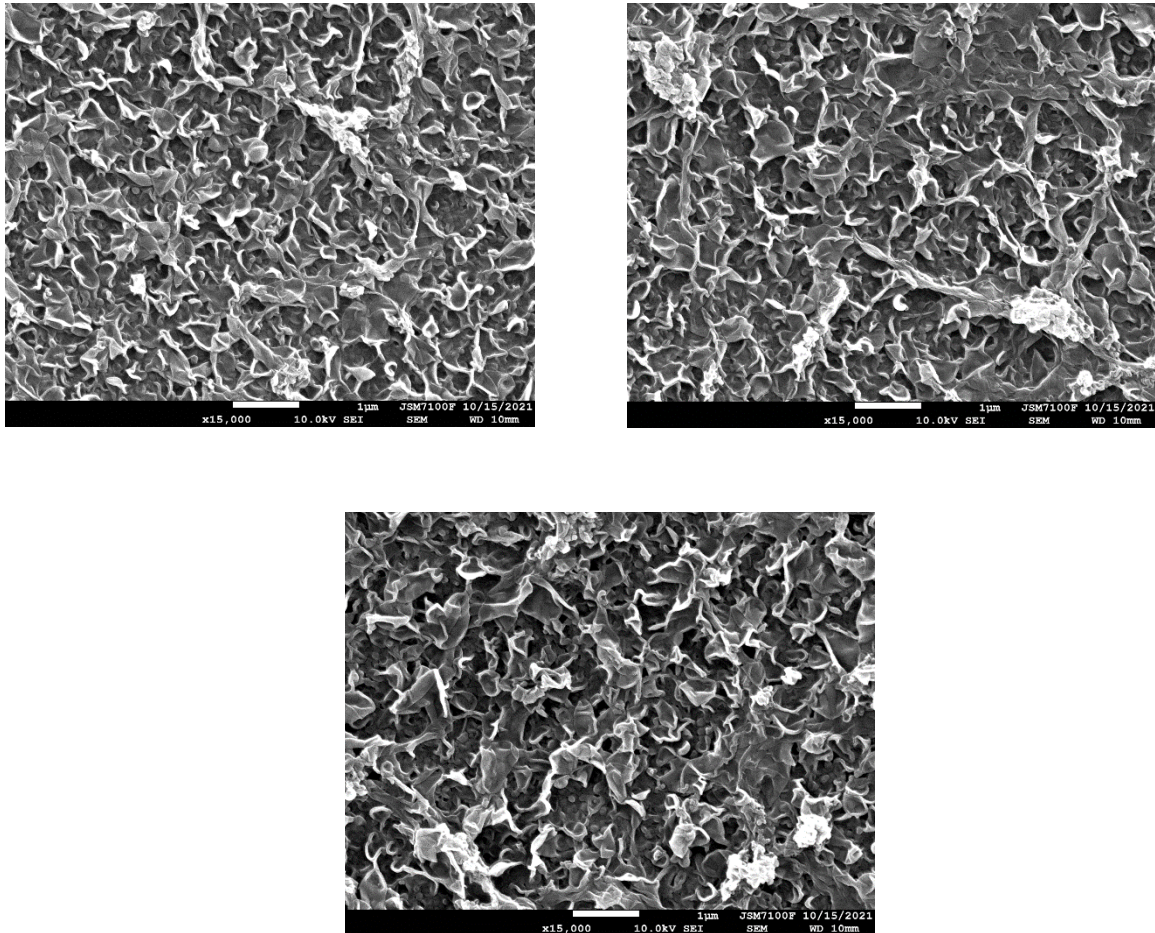


Figure III.33. Images MEB de la surface (couche active) des membranes de RO. (a) membrane neuve ; (b) membrane vieillie (100 ppm - pH 9- 10 h) ; (c) membrane vieillie (1000 ppm - pH 9 - 10 h).

7. Rétention

La figure III.34 représente la rétention du naproxène par les membranes de RO avant et après vieillissement. Après exposition à l'hypochlorite de sodium, le taux de rejet du naproxène chute de 98,2 % pour la membrane neuve jusqu'à 94,4% pour la membrane vieillie 10 h à 1000 ppm et pH 9. Cette chute de rétention est en accord l'augmentation de perméabilité et peut donc s'expliquer, au moins en partie, par l'augmentation de la taille des volumes libres dans la couche polyamide. La diminution de la densité de charge négative des membranes vieillies (par rapport

à la membrane neuve) contribue également à la baisse de rétention puisqu'elle conduit à une interaction électrostatique répulsive plus faible avec le naproxène, lui aussi chargé négativement ($pK_a = 4,15$). Il faudra cependant noter que, comme cela a été le cas pour la membrane de FO (voir Tableau III.3), la rétention du naproxène reste tout de même très importante malgré les modifications de la structure et des propriétés de surface de la couche active après exposition au chlore.

Il faut signaler que, comme pour la perméabilité, des résultats contradictoires ont été rapportés dans la littérature quant à l'impact de la chloration sur la rétention des membranes en polyamide. Par exemple, une augmentation de la rétention du chlorure de sodium, du bore et de l'isopropanol a été observée après la chloration d'une membrane de type BW30 en milieu acide tandis que pour une chloration réalisée en milieu neutre et basique, seule la rétention du chlorure de sodium a augmenté, celle du bore ayant diminué significativement et celle de l'isopropanol étant restée pratiquement constante (Verbeke et al. 2020).

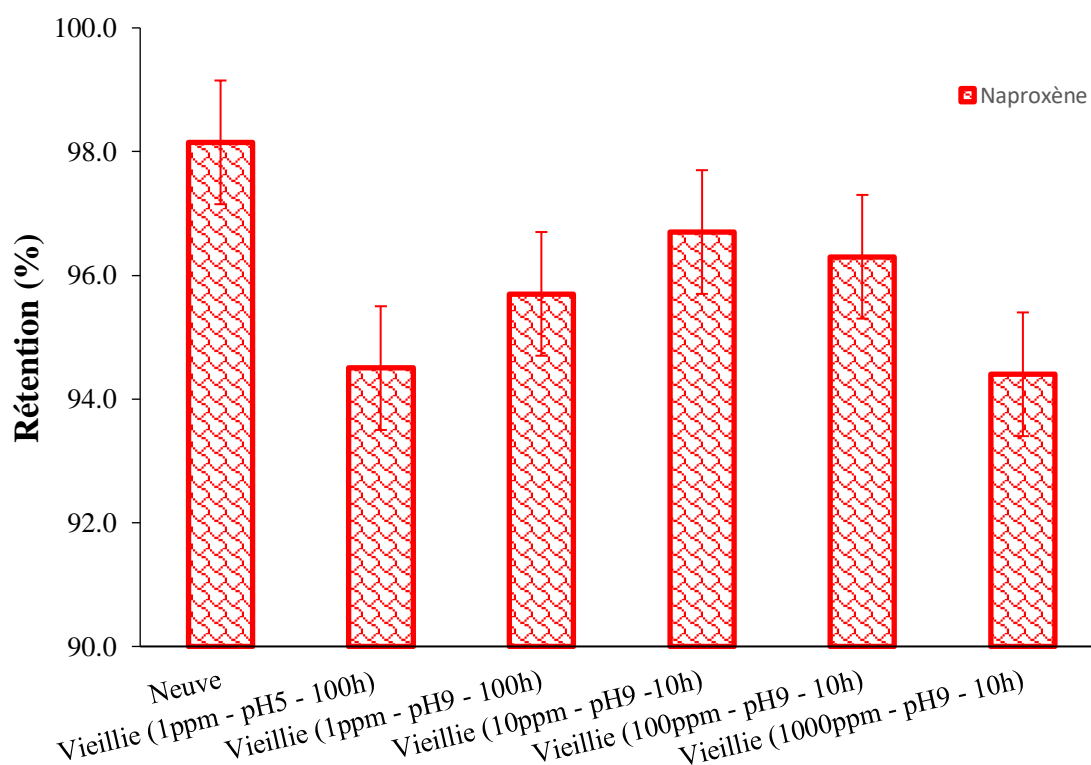


Figure III.34. Rétention du naproxène par les membranes de RO avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.

FO R(%)	Neuve	1ppm pH5	1ppm pH9	10ppm pH5	10ppm pH9	100ppm pH9	1000ppm pH9
	97,6	96,2	96,2	95,2	95,9	96,6	96,1

Tableau III.3 : Rétention du naproxène par les membranes de FO avant et après exposition à l'hypochlorite de sodium.

Références Bibliographiques

- Cimetière, Comportement des micropolluants organiques dans les filières de traitement des eaux. Manuscrit d'HDR, Université de Rennes 1, 2022.
- Coday, Bryan D., Thomas Luxbacher, Amy E. Childress, Nohemi Almaraz, Pei Xu, and Tzahi Y. Cath. 2015. "Indirect Determination of Zeta Potential at High Ionic Strength: Specific Application to Semipermeable Polymeric Membranes." *Journal of Membrane Science* 478: 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.047>.
- Combernoux, Nicolas, Luc Schrive, Véronique Labed, Yvan Wyart, Emilie Carretier, and Philippe Moulin. 2017. "Treatment of Radioactive Liquid Effluents by Reverse Osmosis Membranes: From Lab-Scale to Pilot-Scale." *Water Research* 123: 311–20. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.062>.
- Do, Van Thanh, Chuyang Y. Tang, Martin Reinhard, and James O. Leckie. 2012. "Effects of Chlorine Exposure Conditions on Physiochemical Properties and Performance of a Polyamide Membrane-Mechanisms and Implications." *Environmental Science and Technology* 46 (24): 13184–92. <https://doi.org/10.1021/es302867f>.
- Duong, Hung Cong, Hai Thuong Cao, Ngoc Bich Hoang, and Long Duc Nghiem. 2021. "Reverse Osmosis Treatment of Condensate from Ammonium Nitrate Production: Insights into Membrane Performance." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (6): 106457. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106457>.
- Ettori, Axel, Emmanuelle Gaudichet-Maurin, Jean Christophe Schrotter, Pierre Aimar, and Christel Causserand. 2011. "Permeability and Chemical Analysis of Aromatic Polyamide Based Membranes Exposed to Sodium Hypochlorite." *Journal of Membrane Science* 375 (1–2): 220–30. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.044>.
- Fievet, P., M. Sbaï, and A. Szymczyk. 2005. "Analysis of the Pressure-Induced Potential Arising across Selective Multilayer Membranes." *Journal of Membrane Science* 264 (1–2): 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.011>.
- Freger, V., and S. Srebnik. 2003. "Mathematical Model of Charge and Density Distributions in Interfacial Polymerization of Thin Films." *Journal of Applied Polymer Science* 88 (5): 1162–69. <https://doi.org/10.1002/app.11716>.

- Ge, Qingchun, Jincal Su, Gary L. Amy, and Tai Shung Chung. 2012. "Exploration of Polyelectrolytes as Draw Solutes in Forward Osmosis Processes." *Water Research* 46 (4): 1318–26. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.043>.
- Gohil, Jaydevsinh M., and Akkihebbal K. Suresh. 2017. "Chlorine Attack on Reverse Osmosis Membranes: Mechanisms and Mitigation Strategies." *Journal of Membrane Science* 541 (November): 108–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.092>.
- Górecki, Radosław, Dennis Maik Reurink, Muntazim Munir Khan, Victoria Sanahuja-Embuena, Krzysztof Trzaskuś, and Claus Hélix-Nielsen. 2020. "Improved Reverse Osmosis Thin Film Composite Biomimetic Membranes by Incorporation of Polymersomes." *Journal of Membrane Science* 593 (January): 117392. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117392>.
- Gwak, Gimun, Bokyung Jung, Sungsoo Han, and Seungkwon Hong. 2015. "Evaluation of Poly (Aspartic Acid Sodium Salt) as a Draw Solute for Forward Osmosis." *Water Research* 80: 294–305. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.041>.
- Hanafi, Yamina, Patrick Loulergue, Soraya Ababou-Girard, Cristelle Meriadec, Murielle Rabiller-Baudry, Kamel Baddari, and Anthony Szymczyk. 2016. "Electrokinetic Analysis of PES/PVP Membranes Aged by Sodium Hypochlorite Solutions at Different PH." *Journal of Membrane Science* 501: 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.041>.
- Hanafi, Yamina, Anthony Szymczyk, Murielle Rabiller-Baudry, and Kamel Baddari. 2014. "Degradation of Poly(Ether Sulfone)/Polyvinylpyrrolidone Membranes by Sodium Hypochlorite: Insight from Advanced Electrokinetic Characterizations." *Environmental Science & Technology* 48 (22): 13419–26. <https://doi.org/10.1021/es5027882>.
- Idil Mouhoumed, E., A. Szymczyk, A. Schäfer, L. Paugam, and Y.H. La. 2014. "Physico-Chemical Characterization of Polyamide NF/RO Membranes: Insight from Streaming Current Measurements." *Journal of Membrane Science* 461 (July): 130–38. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.025>.
- Ismail, A. F., M. Padaki, N. Hilal, T. Matsuura, and W. J. Lau. 2015. "Thin Film Composite Membrane - Recent Development and Future Potential." *Desalination* 356: 140–48. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.042>.
- Johnson, Daniel James, Wafa Ali Suwaileh, Abdul Wahab Mohammed, and Nidal Hilal. 2018. "Osmotic's Potential: An Overview of Draw Solutes for Forward Osmosis." *Desalination*

434 (September 2017): 100–120. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.017>.

- Kawaguchi, Takeyuki, and Hiroki Tamura. 1984. “Chlorine-Resistant Membrane for Reverse Osmosis. I. Correlation between Chemical Structures and Chlorine Resistance of Polyamides.” *Journal of Applied Polymer Science* 29 (11): 3359–67. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070291113>.
- Koo, Ja Young, Jong Hwa Lee, Yong Doo Jung, Sung Pyo Hong, and Sung Ro Yoon. 2009. “Chlorine Resistant Membrane and the Mechanism of Membrane Degradation by Chlorine.” *2009 AWWA Membrane Technology Conference and Exposition*, 2958–69. <https://doi.org/10.2175/193864708788734205>.
- Kourde-Hanafi, Yamina, Patrick Louergue, Anthony Szymczyk, Bart Van der Bruggen, Manfred Nachtnebel, Murielle Rabiller-Baudry, Jean-Luc Audic, Peter Pölt, and Kamel Baddari. 2017. “Influence of PVP Content on Degradation of PES/PVP Membranes: Insights from Characterization of Membranes with Controlled Composition.” *Journal of Membrane Science* 533 (July): 261–69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.050>.
- Kwon, Y, and J Leckie. 2006. “Hypochlorite Degradation of Crosslinked Polyamide MembranesII. Changes in Hydrogen Bonding Behavior and Performance.” *Journal of Membrane Science* 282 (1–2): 456–64. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.004>.
- Li, Xuesong, Rong Wang, Filicia Wicaksana, Chuyang Tang, Jaume Torres, and Anthony Gordon Fane. 2014. “Preparation of High Performance Nanofiltration (NF) Membranes Incorporated with Aquaporin Z.” *Journal of Membrane Science* 450: 181–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.007>.
- Mänttäre, Mika, Teuvo Pekuri, and Marianne Nyström. 2004. “NF270, a New Membrane Having Promising Characteristics and Being Suitable for Treatment of Dilute Effluents from the Paper Industry.” *Journal of Membrane Science* 242 (1–2): 107–16. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.08.032>.
- Mänttäre, Mika, Arto Pihlajamäki, and Marianne Nyström. 2002. “Comparison of Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes in the Filtration of Paper Mill Process Water.” *Desalination* 149 (1–3): 131–36. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00744-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00744-0).
- Mitrouli, S. T., A. J. Karabelas, and N. P. Isaias. 2010. “Polyamide Active Layers of Low Pressure RO Membranes: Data on Spatial Performance Non-Uniformity and Degradation

- by Hypochlorite Solutions.” *Desalination* 260 (1–3): 91–100.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.061>.
- Nguyen, Thi Phuong Nga, Byung-Moon Jun, and Young-Nam Kwon. 2017. “The Chlorination Mechanism of Integrally Asymmetric Cellulose Triacetate (CTA)-Based and Thin Film Composite Polyamide-Based Forward Osmosis Membrane.” *Journal of Membrane Science* 523 (February): 111–21. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.020>.
- Nguyen, Thi Phuong Nga, Eun Tae Yun, In Chul Kim, and Young Nam Kwon. 2013. “Preparation of Cellulose Triacetate/Cellulose Acetate (CTA/CA)-Based Membranes for Forward Osmosis.” *Journal of Membrane Science* 433: 49–59.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.027>.
- Oss, Carel J. Van, Manoj K. Chaudhury, and Robert J. Good. 1988. “Interfacial Lifshitz-van Der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems.” *Chemical Reviews* 88 (6): 927–41. <https://doi.org/10.1021/cr00088a006>.
- Paul, Mou, and Steven D. Jons. 2016. “Chemistry and Fabrication of Polymeric Nanofiltration Membranes: A Review.” *Polymer* 103: 417–56.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.085>.
- Pellegrin, Bastien, Fernanda Mezzari, Yamina Hanafi, Anthony Szymczyk, Jean Christophe Remigy, and Christel Causserand. 2015. “Filtration Performance and Pore Size Distribution of Hypochlorite Aged PES/PVP Ultrafiltration Membranes.” *Journal of Membrane Science* 474: 175–86. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.028>.
- Pellegrin, Bastien, Romain Prulho, Agnès Rivaton, Sandrine Thérias, Jean-Luc Gardette, Emmanuelle Gaudichet-Maurin, and Christel Causserand. 2013. “Multi-Scale Analysis of Hypochlorite Induced PES/PVP Ultrafiltration Membranes Degradation.” *Journal of Membrane Science* 447 (November): 287–96.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.026>.
- Rabiller-baudry, Murielle. 2017. “Yamina HANAFI Dégradation de Polyéthersulfone / Au Contact De.”
- Renou, Richard, Anthony Szymczyk, and Aziz Ghoufi. 2014. “Water Confinement in Nanoporous Silica Materials.” *The Journal of Chemical Physics* 140 (4): 044704.
<https://doi.org/10.1063/1.4862648>.

- Rezzadori, Katia, Frederico Marques Penha, Lidia Tiggemann Prando, Guilherme Zin, Maria Tereza Friedrich, Marco Di Luccio, and José Carlos Cunha Petrus. 2017. "Characterization and Performance of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Submitted to Subcritical and Supercritical CO₂." *Journal of Supercritical Fluids* 128 (March): 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.05.015>.
- She, Qianhong, Rong Wang, Anthony G. Fane, and Chuyang Y. Tang. 2016. "Membrane Fouling in Osmotically Driven Membrane Processes: A Review." *Journal of Membrane Science* 499: 201–33. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.040>.
- Simon, Alexander, Long Duc Nghiem, Pierre Le-Clech, Stuart J. Khan, and Jörg E. Drewes. 2009. "Effects of Membrane Degradation on the Removal of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) by NF/RO Filtration Processes." *Journal of Membrane Science* 340 (1–2): 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.005>.
- Soice, Neil P., Adrian C. Maladono, Doreen Y. Takigawa, Arlan D. Norman, William B. Krantz, and Alan R. Greenberg. 2003. "Oxidative Degradation of Polyamide Reverse Osmosis Membranes: Studies of Molecular Model Compounds and Selected Membranes." *Journal of Applied Polymer Science* 90 (5): 1173–84. <https://doi.org/10.1002/app.12774>.
- Subramani, Arun, and Eric M. V. Hoek. 2008. "Direct Observation of Initial Microbial Deposition onto Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes." *Journal of Membrane Science* 319 (1): 111–25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.025>.
- Tang, Chuyang Y., Young Nam Kwon, and James O. Leckie. 2009. "Effect of Membrane Chemistry and Coating Layer on Physiochemical Properties of Thin Film Composite Polyamide RO and NF Membranes. II. Membrane Physiochemical Properties and Their Dependence on Polyamide and Coating Layers." *Desalination* 242 (1–3): 168–82. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.004>.
- Verbeke, Rhea, Samuel Eyley, Anthony Szymczyk, Wim Thielemans, and Ivo F.J. Vankelecom. 2020. "Controlled Chlorination of Polyamide Reverse Osmosis Membranes at Real Scale for Enhanced Desalination Performance." *Journal of Membrane Science*. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118400>.
- Verbeke, Rhea, Verónica Gómez, and Ivo F. J. Vankelecom. 2017. "Chlorine-Resistance of Reverse Osmosis (RO) Polyamide Membranes." *Progress in Polymer Science* 72 (September): 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.05.003>.

- Wienk, I. M., E. E. B. Meuleman, Z. Borneman, Th van den Boomgaard, and C. A. Smolders. 1995. "Chemical Treatment of Membranes of a Polymer Blend: Mechanism of the Reaction of Hypochlorite with Poly(Vinyl Pyrrolidone)." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 33 (1): 49–54. <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330105>.
- Xia, Lingling, Mads Friis Andersen, Claus Hélix-Nielsen, and Jeffrey R. McCutcheon. 2017. "Novel Commercial Aquaporin Flat-Sheet Membrane for Forward Osmosis." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (41): 11919–25. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02368>.
- Xu, Jun, Zhi Wang, Xinyu Wei, Shangbao Yang, Jixiao Wang, and Shichang Wang. 2013. "The Chlorination Process of Crosslinked Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membrane: New Insights from the Study of Self-Made Membrane." *Desalination* 313: 145–55. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.020>.
- Zhu, Haochen, Anthony Szymczyk, and Béatrice Balanec. 2011. "On the Salt Rejection Properties of Nanofiltration Polyamide Membranes Formed by Interfacial Polymerization." *Journal of Membrane Science* 379 (1–2): 215–23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.062>.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les composés pharmaceutiques font partie des micropolluants émergents réfractaires à la biodégradation. En conséquence, leur élimination dans les stations de traitement des eaux usées traditionnelles est limitée, celles-ci étant basées principalement sur un traitement biologique (boues activées). Il s'en suit une accumulation progressive de ces micropolluants dans les eaux naturelles et, par voie de conséquence, dans les filières de traitement et de distribution d'eau potable.

Dans ce contexte, cette thèse s'est intéressée aux performances de séparation de membranes de nanofiltration, d'osmose inverse et d'osmose directe vis-à-vis de polluants pharmaceutiques tels que le naproxène et le diclofénac.

La nanofiltration et l'osmose inverse sont des procédés baromembranaires dont l'efficacité a été démontrée dans de nombreuses applications en lien avec la production d'eau potable. Cependant, leurs performances pour le traitement des micropolluants organiques sont variables et restent mal comprises en raison de la complexité des mécanismes mis en jeu. Les performances de séparation sont encore plus difficilement prévisibles dans le cas de l'osmose directe, ce procédé de type osmotique (la force motrice est simplement le phénomène d'osmose naturelle se mettant en place à travers une membrane semi-perméable séparant deux solutions de pressions osmotiques différentes) étant beaucoup moins mature que la nanofiltration et l'osmose inverse.

Les trois membranes utilisées dans ce travail possèdent une couche active à base de polyamide synthétisé par polymérisation interfaciale ; un polyamide semi-aromatique (polypipérazine amide) pour la membrane de nanofiltration et un polyamide totalement aromatique (obtenu à partir du chlorure de trimésyle et de la m-phénylènediamine) pour les membranes d'osmose directe et inverse. La membrane d'osmose directe utilisée dans cette étude présente la particularité de contenir des polymersomes incorporant des protéines d'aquaporine au sein de sa couche active.

Les différentes membranes ont tout d'abord été caractérisées par zétamétrie, angle de contact à l'eau et spectroscopie infrarouge. Les analyses ont révélé des caractéristiques de charge de surface relativement proches et typiques des membranes en polyamide (point isoélectrique, allure de la courbe traduisant la variation du potentiel zêta en fonction du pH de la solution de mesure). Les mesures d'angle de contact à l'eau ont montré que la membrane semi-aromatique de nanofiltration était beaucoup plus hydrophile ($\theta = 12^\circ$) que les membranes d'osmose directe

et inverse pour lesquelles des angles de contact à l'eau proches ont été mesurés (respectivement 62° et 55°). Il est à noter qu'aucune de ces trois techniques n'a permis de mettre en évidence la présence des aquaporines dans la membrane d'osmose directe. Les performances de séparation des différentes membranes vis-à-vis du naproxène ont ensuite été étudiées. Comme attendu, les flux de perméation les plus importants ont été obtenus avec la membrane de nanofiltration, celle-ci étant un peu moins dense et plus hydrophile que les membranes d'osmose directe et inverse. A l'inverse, le taux de rejet du naproxène par la membrane de nanofiltration a été trouvé bien inférieur (69,2 %) à ceux des membranes d'osmose directe et inverse (respectivement 97,6 % et 98,2 %). En conséquence, seules l'osmose directe et l'osmose inverse ont été considérées pour la suite de l'étude.

Dans la seconde partie du travail, nous nous sommes intéressés au vieillissement des membranes d'osmose directe et inverse et plus particulièrement à l'impact de l'hypochlorite de sodium sur leurs propriétés de surface et sur leurs performances de séparation. En effet, les oxydants chlorés comme l'hypochlorite de sodium sont encore très largement utilisés dans les filières de traitement pour la désinfection des installations et pour éviter la formation de biofilms. Même si une étape de déchloration est systématiquement mise en place en amont d'un procédé membranaire utilisant des membranes en polyamide, celles-ci sont susceptibles de se retrouver en présence d'un résiduel de chlore libre. Les membranes ont donc été vieilles par immersion dans des solutions d'hypochlorite de sodium de différents pH (5 et 9) et concentrations (10, 100 et 1000 ppm) pendant des durées de 10 ou 100 h.

Les différentes caractérisations réalisées sur les membranes ont montré un impact très différent de l'hypochlorite de sodium sur les propriétés de surface des deux types de membranes. Pour les membranes d'osmose directe, des potentiels zêta plus négatifs ont été obtenus après contact avec l'hypochlorite de sodium, l'impact sur la charge de la membrane étant plus important pour les membranes vieilles à pH 9. Ces résultats ont été expliqués par la réaction de N-chloration des amides secondaires suivie, dans un second temps, de l'hydrolyse des fonctions amides chlorées, laquelle est favorisée en milieu alcalin et conduit à la formation d'acides carboxyliques. Contrairement aux résultats obtenus avec la membrane d'osmose directe, des potentiels zêta moins négatifs ont été déterminés pour les membranes d'osmose inverse mises au contact de l'hypochlorite de sodium. Ces résultats ont été expliqués par la concomitance de mécanismes de vieillissement ayant des effets antagonistes sur la densité de charge de surface des membranes en polyamide. En effet, en plus de l'hydrolyse des fonctions amides chlorées mentionnée précédemment (amenant à des potentiels zêta plus négatifs), la réaction de N-

chloration conduit également à la suppression de certaines liaisons Hydrogène intermoléculaires avec comme conséquence une ionisation plus difficile des fonctions acides carboxyliques. Ce deuxième mécanisme contribue donc à rendre le potentiel zêta des membranes vieilles moins négatif. La disparition de certaines liaisons Hydrogène intermoléculaires a pu être confirmée par la spectroscopie infrarouge au travers notamment du déplacement de la bande amide II vers des nombres d'onde plus faibles pour les membranes exposées à l'hypochlorite de sodium.

La mesure des angles de contact à l'eau et la détermination des composantes polaires et apolaires de l'énergie de surface des membranes au moyen de la théorie de Good-Van Oss ont également conduit à des résultats différents pour les deux types de membranes. L'analyse combinée des résultats de zétamétrie, de spectroscopie infrarouge, d'angle de contact à l'eau et des composante d'énergie de surface permet d'envisager un scénario dans lequel l'importance du mécanisme impliquant la suppression de liaisons Hydrogène intermoléculaires conduirait à une réorientation des chaînes de polyamide à la surface de la membrane d'osmose inverse (augmentation du nombre de degrés de liberté moléculaires due à la rupture d'un nombre important de liaisons Hydrogène), les parties hydrophobes des chaînes de polyamide se retrouvant plus exposées sur la face extérieure de la couche active tandis que les portions de chaînes les plus polaires (groupements acides carboxyliques, amides chlorées) s'orienteraient plus en profondeur et seraient donc moins exposées en surface.

L'augmentation de la taille des volumes libres dans la couche active des membranes résultant de la suppression de liaisons Hydrogène entre les chaînes de polyamide suite à la chloration des fonctions amides pourrait également expliquer l'évolution des performances de séparation des membranes d'osmose inverse puisqu'une augmentation de leur perméabilité (allant jusqu'à 75 %) associée à une rétention plus faible du naproxène a été observée après exposition à l'hypochlorite de sodium. Il faut néanmoins signaler que les performances de rétention de la membrane d'osmose inverse restent très satisfaisantes, avec un taux de rejet du naproxène supérieur à 94 %, même pour les conditions de vieillissement les plus sévères (1000 ppm à pH 9 pendant 10h) qui correspondent à des doses de chlore très supérieures à ce qu'une membrane de ce type serait amenée à rencontrer dans une application industrielle réelle.

L'impact de l'hypochlorite de sodium sur les performances de séparation de la membrane d'osmose directe s'est révélé plus complexe. Des effets différents ont pu être notés selon les doses de chlore. Pour les doses les plus faibles (100 ppm.h), le flux inverse de sel a augmenté pour les membranes vieilles par rapport à la membrane neuve tandis que le flux d'eau a légèrement chuté (de 10 à 20%). En revanche, pour des doses de chlore plus élevées (1000 et

10000 ppm.h), le flux inverse de sel et le flux d'eau des membranes vieilles ont tous les deux dépassé les valeurs obtenues avec la membrane neuve.

L'étude topologique de la surface des membranes réalisée par AFM a mis en évidence une diminution de la rugosité des membranes après vieillissement, ce qui contribue à la diminution du flux d'eau mesuré à faibles doses (la surface effective de la couche active en contact du fluide étant réduite). Même s'il n'est pas possible d'éliminer totalement l'hypothèse d'une dégradation des aquaporines (comme dit précédemment, il n'a pas été possible de détecter explicitement les aquaporines), une étude par XPS nous a permis de démontrer la présence des polymersomes incorporant les aquaporines dans les membranes, avant et après vieillissement, à un pourcentage identique pour toutes les membranes. Ceci exclut donc la possibilité d'une diminution du flux d'eau due à un relargage des polymersomes après exposition à l'hypochlorite de sodium.

L'étude par spectroscopie infrarouge de la couche support en polyéthersulfone de la membrane d'osmose directe a mis en évidence la présence de polyvinylpyrrolidone. Une caractérisation complémentaire par zêtamétrie et par spectroscopie infrarouge des couches support des membranes vieilles a permis de démontrer le relargage partiel de la polyvinylpyrrolidone sous l'action de l'hypochlorite de sodium, avec pour conséquence une diminution du phénomène de polarisation de concentration interne (gradient de concentration s'établissant au sein de la couche support et entraînant une diminution de la force motrice effective à travers la couche active). En augmentant la différence de concentration en sel à travers la couche active de la membrane (c'est-à-dire la force motrice pour la diffusion du sel vers la solution d'alimentation), la réduction du phénomène de polarisation de concentration interne dans le support pourrait expliquer la hausse du flux de sel inverse mais cela se traduirait également par une augmentation du flux d'eau en raison de la plus grande différence de pression osmotique à travers la couche active. La rupture de certaines liaisons Hydrogène dans la couche active de la membrane, comme évoqué précédemment, entraînerait des effets similaires, d'un point de vue qualitatif, à ceux résultant de la diminution de la polarisation de concentration interne dans le support.

En conclusion, la combinaison de ces différents mécanismes est donc probablement à l'origine de l'augmentation du flux inverse de sel et de la variation non monotone du flux d'eau avec la dose de chlore reçue par les membranes d'osmose directe.

Il a été constaté que l'exposition à l'hypochlorite de sodium n'a cependant qu'un effet limité sur la capacité de la membrane d'osmose directe à rejeter des composés pharmaceutiques tels que le naproxène et le diclofénac. En effet, les taux de rejet du naproxène et du diclofénac

(respectivement 97,6 et 98,4% pour la membrane neuve) sont restés supérieurs à 95,9% pour les membranes vieilles, quelles que soient les conditions de vieillissement.

Le problème majeur pour une application industrielle serait donc surtout lié à l'augmentation du flux inverse de soluté après contact après vieillissement (perte de soluté d'extraction). Il faut là encore préciser que les doses de chlore utilisées dans cette étude académique sont très supérieures aux doses susceptibles d'être vues par une membrane dans une application réelle. Quoiqu'il en soit, une solution au problème de flux de sel inverse pourrait être l'utilisation d'un soluté d'extraction conduisant à un flux inverse beaucoup plus faible que celui utilisé dans cette étude (NaCl), comme par exemple des polyélectrolytes tels que les sels de sodium de l'acide polyacrylique ou polyaspartique. Ceci pourrait constituer une des perspectives à donner à ce travail. A la vue des résultats très prometteur obtenus avec les membranes d'osmose directe en polyamide incorporant des aquaporines, il serait également intéressant d'étudier par la suite les performances de ce même type de matériau mais sous forme de fibres creuses, cette géométrie présentant des avantages pour un passage à l'échelle industrielle, notamment une très grande compacité. Des résultats préliminaires ont pu être obtenus lors d'une mobilité internationale réalisée dans le cadre d'un programme PHC Proteus entre l'Université de Rennes 1 et l'Université de Maribor (Slovénie). En effet, comme montré sur la figure C1 des taux de rejet du naproxène et du diclofénac compris entre 98 et 99 % ont pu être obtenus avec des membranes de types fibres creuses en utilisant une solution molaire de chlorure de sodium comme solution d'extraction. Cependant, l'impact de l'hypochlorite de sodium sur ces fibres n'a pas pu être étudié au cours de cette thèse en raison de la pandémie Covid-19 et des restrictions gouvernementales qui en ont découlé (mesures de confinement et fermeture des frontières).

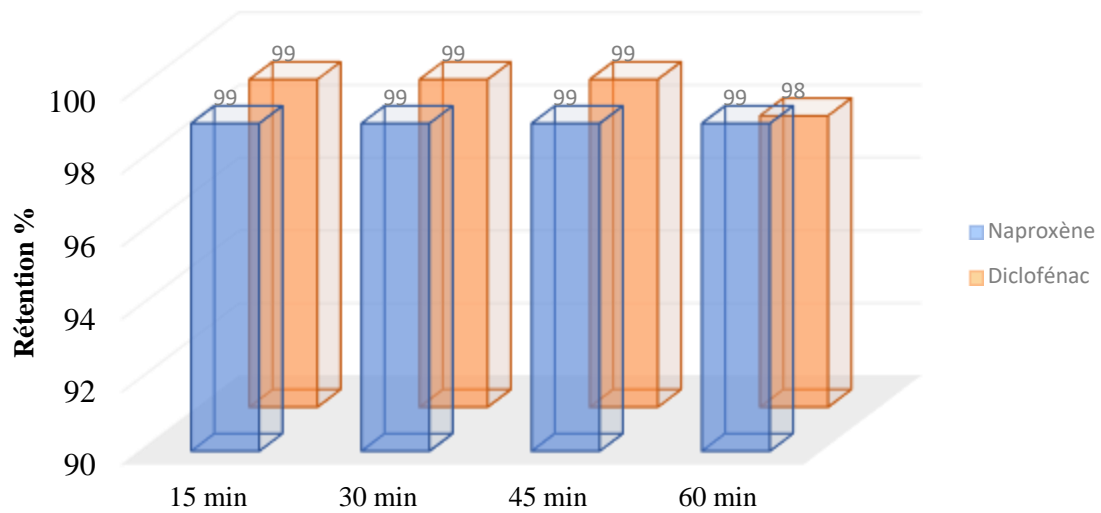


Figure C1. Rétention en fonction du temps du naproxène et du diclofénac par une membrane fibres creuses de FO en polyamide contenant des aquaporines (solution d'extraction : NaCl 1 M).

