



HAL
open science

Contribution à l'étude multi-échelles des transferts de matière dans les procédésbaro-membranaires et application au traitement des effluents

Wafa Guiga

► **To cite this version:**

Wafa Guiga. Contribution à l'étude multi-échelles des transferts de matière dans les procédésbaro-membranaires et application au traitement des effluents. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2023. tel-04272812

HAL Id: tel-04272812

<https://cnam.hal.science/tel-04272812v1>

Submitted on 6 Nov 2023

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.



ECOLE DOCTORALE : SCIENCES ET INGÉNIERIE DES MOLÉCULES, DES PRODUITS, DES
PROCÉDÉS ET DE L'ÉNERGIE (SIMPPE)

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits et des Molécules

Titre :

**Contribution à l'étude multi-échelles des transferts de matière dans les procédés
baro-membranaires et application au traitement des effluents**

Mémoire présenté et soutenu publiquement le 13 octobre 2023 à Nancy
pour l'obtention d'une

Habilitation à diriger les recherches

par Wafa GUIGA

Devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Claire ALBASI, directrice de recherche, LGC UMR 5503 (Toulouse)

Philippe MOULIN, professeur, Université Aix-Marseille, M2P2 UMR 7340 (Marseille)

Murielle RABILLER-BAUDRY, professeure, Université de Rennes, ISCR UMR 6228 (Rennes)

Examineurs :

Marie DEBACQ, ingénieure de Recherche HDR, UMR 0782 SayFood (Saclay)

Claire FARGUES, maître de Conférences HDR, UP-Saclay, UMR 0782 SayFood (Saclay)

Romain KAPEL, professeur, Université de Lorraine, LRGP UMR 7274 (Nancy)

Anthony SZYMCZYK, professeur, Université de Rennes, ISCR UMR 6228 (Rennes)

Remerciements

Je remercie d'abord les doctorant.e.s, étudiant.e.s et stagiaires dont le travail a nourri ma réflexion et ce manuscrit : Nhu, Xuefan, Céline, Maïgwen, Julien, Yacine, Sofiane, Maurice, Sibel, Martyna, Clémentine et tous les autres. Je salue également les doctorants et post-doctorants que je n'ai pas encadrés mais qui, à un moment ou un autre de leur séjour au laboratoire SayFood, m'ont accordé leur confiance : Hajar, Maxime, Benjamin, Julien, Mai, Anna, Stella, Ahmed, Yan, Denia. Je les remercie de cette confiance, j'espère leur avoir transmis un peu de ma passion pour la recherche académique et un peu de mes valeurs pour une recherche intègre.

Je remercie également les membres du jury de cette soutenance d'HDR qui ont accepté d'examiner ou de rapporter ce travail : Claire Albasi, directrice de recherche au LGC, Philippe Moulin, professeur à l'université Aix-Marseille et chercheur au laboratoire M2P2, Murielle Rabiller-Baudry, Professeure à l'université de Rennes et chercheuse à l'ISCR, Marie Debaq, chercheuse à l'UMR SayFood et responsable de la Halle technologique d'AgroParisTech, Claire Fargues, maître de conférences à l'IUT de chimie d'Orsay et chercheuse à l'UMR SayFood, Romain Kapel, professeur à l'université de Lorraine et chercheur au LRGP, et Anthony Szymczyk, professeur à l'université de Rennes et chercheur à l'ISCR. Je remercie tout particulièrement Romain Kapel qui a accepté d'être mon garant pour cette HDR et qui a été d'une grande générosité dans les conseils et échanges sur le manuscrit.

Je voudrais saluer Omar Tounekti, mon ancien enseignant à l'INSAT (de Tunis, pas Toulouse!), et qui est sans doute une des premières personnes à m'avoir sensibilisée à la rigueur de la démarche scientifique et un des premiers à m'avoir donné envie de faire de la recherche académique alors que j'étais engagée dans un cursus d'ingénieur.

Je voudrais aussi remercier Michel Fick, mon directeur de thèse et ancien professeur à l'ENSAIA, qui m'a permis de faire, il y a vingt ans, l'expérience d'un projet de recherche sur la *Reuse* industrielle à une époque où le sujet ne suscitait pas l'engouement des médias. La pertinence de sa vision m'a marquée et m'accompagne encore. Je salue aussi mes collègues du LRGP, anciennement LSGC, qui ont participé à me former au métier d'enseignante-chercheuse et ont accompagné mes premières années dans le métier. En particulier, Eric Olmos et Annie Marc ont fait partie de ces chercheurs passionnés qui donnaient envie d'emprunter le même chemin qu'eux. Je les remercie aussi pour leurs encouragements constants.

Je tiens aussi à remercier les collègues de l'IUT de Génie Biologique de Bourg-en-Bresse et du laboratoire BioDymia (anciennement LRGIA), avec qui je n'ai travaillé qu'une année, mais auprès de qui j'ai découvert une solidarité et une cohésion d'équipe qui expliquent la belle trajectoire de ce laboratoire. Je remercie bien sûr mes collègues de l'UMR SayFood, et en particulier Claire Fargues qui a été la première à me faire une place dans cette UMR, avec qui j'ai co-encadré trois thèses et avec qui j'ai pu

cogiter et progresser sur l'ensemble des facettes des problématiques scientifiques que nous avons dû affronter ensemble. Je remercie également les collègues du GT *intégrité scientifique* : Morgan, Ana-Karen, Lucia, Sophie, Rebeca et Kevin (la parité est une visée...) pour la bonne humeur dans laquelle nous discutons de sujets très sérieux et élaborons les animations scientifiques sur un thème qui me tient à cœur.

Dans cette UMR, je remercie enfin tout particulièrement Pablo et Gabrielle pour leur soutien, leurs conseils et leur accompagnement à chaque fois que cela a été nécessaire, et à travers eux tous les ingénieurs et techniciens sans qui rien de cette grande UMR ne fonctionnerait.

Je remercie ensuite les collègues des différents laboratoires d'Orsay et de Nancy qui nous ont accompagnées Claire Fargues et moi-même dans les travaux de synthèse et de caractérisation d'un polymère complexe, et en particulier Anne Jonquières du LCPM et Bernard Rousseau de l'ICP, pour leur rigueur, leur pédagogie, leur disponibilité, leur enthousiasme et leur soutien dans les moments difficiles.

Mais le pilier central de mon environnement professionnel, ce sont mes collègues du Cnam de l'équipe SPIAA : Rebeca, Cécile, Nicolas, Hind, Laure, Marion, Lala, Stéphane, Sylvie. Nous avons traversé ensemble des tempêtes et des tornades et nous y avons survécu, ensemble. Les épreuves que nous avons réussi à surmonter nous ont soudé, et j'espère que notre avenir commun nous apportera un peu plus de sérénité...nous l'aurons collectivement amplement mérité ! Parmi ces collègues, je remercie tout particulièrement Laure Bertrand. Il serait long de décrire tout ce que l'existence même de cette HDR lui doit.

Je remercie aussi Najla et Chouki, de l'UMR Satie, pour tous les échanges scientifiques sur les micro-polluants et les micro-capteurs, les premières collaborations et toutes celles à venir, leurs encouragements constants, café et pâtisseries à l'appui.

Je remercie aussi les collègues de l'équipe de génie biologique du Cnam-Paris pour leur accueil pendant de nombreuses années ; les collègues de l'atelier mutualisé pour leur disponibilité, leur ingéniosité et leur bonne humeur constante ; les collègues de la direction nationale des usages du numérique au Cnam pour leur disponibilité, leurs conseils pédagogiques et techniques, leur soutien et leur enthousiasme constant pour les idées et projets que je leur soumetts ; et mes élèves du Cnam qui me donnent tous les jours l'exemple par leur persévérance.

Je dois aussi beaucoup à toutes celles et tous ceux qui au Cnam se battent et me donnent le courage de continuer à me battre pour un ESR au service d'un savoir émancipateur : Olivier F., Pascale, Fabrice, Marie-Thérèse, Nicolas, Aurélie, Chantal, Noëlle, Françoise, Sandrine, et toutes celles et tous ceux que j'aurais maladroitement oubliés. Dans le même esprit, un grand merci aux chercheurs des Archives Henri Poincaré à Nancy, qui m'ont formée - à distance ! - à l'histoire et à la philosophie des sciences et techniques entre 2019 et 2021. Ils et elles ont rendu vivable, puis meilleure et enfin enthousiasmante cette période mouvementée (adjectif à décliner en multi-échelles).

Enfin, bien sûr, merci Yann et Nejma d'avoir supporté ma fatigue, mon absence, mes coups de déprime ; Régine, Patrick, Stan, Fabien, Thomas, Elsa, Sylvain pour m'avoir toujours encouragée et accompagnée ; et merci Leïla, ma petite sœur, mon repère de courage et de détermination.

Avant-Propos

"Le savant n'étudie pas la nature parce que cela est utile ; il l'étudie parce qu'il y prend plaisir et il y prend plaisir parce qu'elle est belle. Si la nature n'était pas belle, elle ne vaudrait pas la peine d'être connue, la vie ne vaudrait pas la peine d'être vécue. Je ne parle pas ici, bien entendu, de cette beauté qui frappe les sens, de la beauté des qualités et des apparences ; non que j'en fasse fi, loin de là, mais elle n'a rien à faire avec la science ; je veux parler de cette beauté plus intime qui vient de l'ordre harmonieux des parties (...). C'est elle qui donne un corps, un squelette pour ainsi dire aux chatoyantes apparences qui flattent nos sens, et sans ce support, la beauté de ces rêves fugitifs ne serait qu'imparfaite parce qu'elle serait indécise et toujours fuyante. Au contraire, la beauté intellectuelle se suffit à elle-même et c'est pour elle, plus peut-être que pour le bien futur de l'humanité, que le savant se condamne à de longs et pénibles travaux."

- dans *Science et Méthode* - 1908

Henri POINCARÉ
Mathématicien, physicien théoricien
et philosophe des sciences français
(Nancy 1854 - Paris 1912)

Table des matières

Remerciements	
Avant-Propos	i
<i>Curriculum vitae</i>	1
I Enseigner le Génie des Procédés à des biologistes en formation continue	7
1 Présentation générale de l'activité d'enseignement	9
2 Activités d'enseignement avant le Cnam	11
3 Enseignement au Cnam	13
II Transfert de solutés de faible masse molaire dans les matériaux denses : études expérimentales et modélisation	25
1 Contexte, thématiques, verrous et positionnement	29
2 Démarche et avancées	35
3 Quelques compléments et pas de côté	69
4 Projet scientifique	76
Bibliographie	88
Liste classée des publications	95
Encadrement doctoral et scientifique	102
Résumé	108

Curriculum vitae

Curriculum vitae

Formations initiale et continue diplômantes

2019-2021	Master 2 en Epistémologie, Logique, Histoire des Sciences et Techniques (Madelhis) Université de Lorraine
2003-2006	Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) Spécialité : Procédés Biotechnologiques et Alimentaires. "Identification des inhibiteurs de la germination de l'orge et Mise au point d'un procédé de traitement (bioréacteur à membranes) des eaux de trempes en malterie en vue de leur recyclage." sous la direction de Michel FICK. Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC – UPR 6811). Thèse CIFRE avec l'IFBM : Institut Français des Boissons, de la Brasserie et de la Malterie)
2002-2003	Diplôme d'Etudes Approfondies (INPL) Procédés Biotechnologique et Alimentaires Sujet : Utilisation de la Laccase de <i>Trametes Versicolor</i> pour la fonctionnalisation des Flavonoïdes
1997-2002	Diplôme d'Ingénieur de l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies (INSAT -Tunis) Spécialité Bio-Industries Major de promotion Sujet de mémoire : Optimisation d'un réacteur enzymatique pour la synthèse de sucro-esters en milieu organique

Parcours professionnel

2008 -	Maître de Conférences en Génie des Procédés Conservatoire National des Arts et Métiers. Équipe pédagogique nationale (EPN 7) "Chimie Vivant Santé" UMR782 SayFood Paris-Saclay (AgroParisTech – INRAe)
2007 - 2008	ATER en Génie des Procédés Université de Lyon 1 - IUT A (site de Bourg-en-Bresse) - Département de Génie Biologique Laboratoire de Recherche en Génie Industriel Alimentaire (LRGIA, aujourd'hui BioDyMia)

2006 - 2007	ATER en Génie des Procédés INPL - ENSAIA Laboratoire Biocatalyse Bioprocédés
2003 - 2006	Ingénieure en génie des procédés (contrat CIFRE) Institut Français de la Brasserie et de la Malterie (IFBM) - Nancy

Production scientifique

1	Brevet Européen
15	Publications dans des revues internationales de rang A à comité de lecture
1	Chapitre d'ouvrage
23	Communications dans des congrès nationaux et internationaux
6	Livrables de projets et rapports industriels

Encadrement

3	Thèses (en co-encadrement)
6	Stages de M2 ou équivalent
3	Stages de M1
10	Stages de LP, DUT, BTS

Responsabilités collectives

	- Membre des Jurys de VAE du diplôme d'ingénieur Agroalimentaire du Cnam (1 par an, depuis 2012) ;
	- Membre du Jury d'admission à l'Ecole d'Ingénieur du Cnam pour la spécialité Agroalimentaire (depuis 2010) ;
	- Jurys des soutenances de stages (Ingénieur, LP, Masters) depuis 2008.
	- Tutorats d'étudiants en LP et d'élèves ingénieurs du Cnam pour la spécialité Agroalimentaire depuis 2008.
	- Membre du CHS-CT du Cnam (2014-2018) ;
	- Membre du Conseil des Formations du Cnam (2014-2018) ;
	- Membre du Conseil Scientifique de l'UMR SayFood (depuis janvier 2021) ;
	- co-animatrice du groupe de travail sur l'Intégrité Scientifique au sein de l'UMR SayFood (depuis janvier 2021) ;
	- membre du groupe de travail sur l'animation scientifique (<i>DiscuSciences</i>) au sein du conseil scientifique de l'UMR SayFood (depuis janvier 2021) ;
	- Journées Portes Ouvertes du Cnam.

Rayonnement

	- Participation aux jurys de recrutement MCF (Université de Lille IUT-A 2021 ; Université de Lorraine 2022 ; Le Cnam 2023) et ATER (Le Cnam, régulièrement) ;
	- Participation aux jurys de thèse (2 co-encadrées + 2 comme examinatrice) ;
	- Revues d'articles dans des revues internationales : Journal of Membrane Science, Innovative Food Science and Emerging Technologies, Food Chemistry ;

- Membre du Club Français des Membranes (CFM) et de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP - Groupes de travail : Formation ; Procédés Biotechnologiques et Alimentaires ; Procédés Séparatifs)

- Co-organisation du séminaire de clôture de l'ANR Minimeau au Cnam (7 décembre 2021)

- Correspondante de l'UMR 1145 pour le DIM RESPORE « Ruptures en sciences des solides poreux » 2017-2022

Diffusion de la culture scientifique et technique

- Animation annuelle à la Fête de la Science (présentation d'expériences de laboratoire et/ou d'objets du Musée des Arts et Métiers pour des élèves de 3e et 2e),

- Conseils scientifiques pour le montage de l'exposition sur les emballages alimentaires au Musée des Arts et Métiers ;

- Participation au jury du concours Ingénieurs en herbe organisé par le Musée des Arts et Métiers (2018)

- Animation dans le cadre de l'année de la Chimie 2018-2019 (Autour du laboratoire de Lavoisier – Musée des Arts et Métiers).

Projets de recherche

Projets de recherche académiques

2011 – 2014 : ANR SafeFoodPack Design (ANR-10-ALIA-009) : Conception raisonnée d'emballages alimentaires sûrs (participante).

2017 – 2018 UMT SafeMat : Sécurité des matériaux et emballages au contact (animatrice d'un axe).

2017-2021 ANR Minimeau (ANR-17-CE10-0015) Minimisation des consommations d'eau dans les industries agro-alimentaires par le développement d'une approche intégrée associant Empreinte Eau et Pinch massique. (Co-responsabilité de 3 sous-tâches)

2017-2020 : Thèse financée par l'école doctorale ABIES

2020 : Projet « Demeau » en réponse à un AAP interne au Cnam : Détection innovante des micropolluants de l'eau et leur élimination par procédés membranaires ; (porteuse du projet)

2023 : Montage d'un projet Européen PRIMA (section *Water Management*) sur le couplage entre détection innovante et procédés de traitement pour une économie circulaire de l'eau en Méditerranée (Coordinatrice du projet).

Projets industriels

2015 Projet avec l'association professionnelle PlasticsEurope sur la prédiction des coefficients de partage des additifs entre matériaux polymères et simulants alimentaires (Participante) ;

2017 –2018 Projet avec l'entreprise Arkema (participante).

Langues vivantes

Anglais	Courant
Français – Arabe	Bilingue
Italien et Espagnol	Niveau Intermédiaire

Première partie

Enseigner le Génie des Procédés à des biologistes en formation continue

Table des matières

1	Présentation générale de l'activité d'enseignement	9
2	Activités d'enseignement avant le Cnam	11
2.1	Activités d'enseignement à l'ENSAIA	11
2.2	Activités d'enseignement à l'IUT A de l'Université Lyon 1	12
3	Enseignement au Cnam	13
3.1	Contexte général et évolutions	13
3.2	Contenus des modules d'enseignement dont je suis responsable	15
3.3	Présentation des formations suivies concernant les activités pédagogiques	17
3.4	Responsabilités collectives et montage de projets pédagogiques	19
3.5	Diffusion, rayonnement	20
3.6	Bilan et perspectives	22

"Il faut éclairer l'ignorance qui ne connaît pas et la pauvreté qui n'a pas le moyen de connaître."

dans son
Rapport sur l'établissement d'un conservatoire des arts et métiers
Convention Nationale, 8 Vendémiaire de l'An 3
Henri GRÉGOIRE (Meurthe-et-Moselle 1750 - Paris 1831),
Figure centrale de la Révolution Française

Chapitre 1

Présentation générale de l'activité d'enseignement

Même si j'ai encadré plusieurs stagiaires pendant mes trois années de thèse CIFRE, mon activité d'enseignement a réellement démarré en novembre 2006 avec un poste d'ATER à temps complet à l'ENSAIA puis un poste d'ATER (mi-temps) à l'Université Claude Bernard Lyon 1 en 2007-2008, au sein de l'IUT de Génie Biologique. Cette activité s'est poursuivie à partir de la rentrée 2008 avec le poste de maître de conférence que j'ai obtenu au conservatoire National des Arts et Métiers.

Depuis dix-sept ans donc, mon activité d'enseignement ne s'est interrompue que par un congé de maternité (2016) et un congé pour recherches et reconversion thématique (CRCT, premier semestre 2021) octroyé par le Cnam. La figure I-1.1 synthétise l'ensemble de ces étapes.

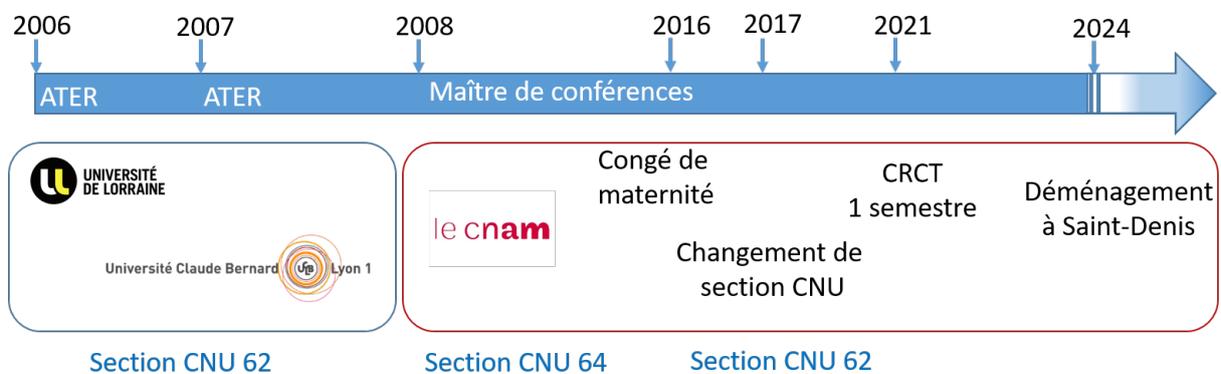


FIGURE I-1.1 – Postes occupés, établissements d'affectation et sections de CNU

Sans avoir été un choix initialement conscient, il se trouve que depuis le démarrage de mon activité d'enseignement, celle-ci a été orientée vers les formations professionnalisantes (DUT, LP, Ingénieur) et a été marquée par la diversité importante des contenus enseignés, des modalités et catégories d'enseignement ainsi que des groupes d'étudiants concernés.

Les contenus que j'ai enseignés en tant qu'ATER relevaient exclusivement du génie des procédés (62e section) : opérations unitaires du génie alimentaires (pour des élèves de 1e et 2e Années ingénieur et M2 à l'ENSAIA) ; thermodynamique (pour les étudiants de 2e Année DUT Génie Biologique option IAB).

En revanche, lors de ma prise de fonctions au Cnam (poste affiché en 64e section), j'ai intégré un

département d'enseignement (équipe pédagogique nationale - EPN) dont les contours ont évolué au fil du temps et qui sont aujourd'hui stabilisés autour des sciences du vivant. L'**EPN 7 - Chimie Vivant Santé** - est responsable des formations de différents niveaux (Bac+1 à Bac+5) en Analyse chimique et Bio-analyse ; en Chimie Générale ; Chimie et Formulation ; en Génie biologique ; en Bio-informatique ; en Risque, Santé, Sécurité ; et en *Sciences et Procédés pour l'Industrie Agro-Alimentaire* (SP-IAA). C'est cette dernière équipe, anciennement équipe de Biochimie alimentaire, que j'ai intégré en arrivant au Cnam.

Il fallait donc dans un premier temps que je prenne en main les enseignements déjà existants dans l'équipe, essentiellement en biochimie alimentaire, avant de pouvoir développer progressivement les enseignements en génie des bioprocédés et en technologies alimentaires (de niveaux L3 à M2), totalement nouveaux dans l'établissement. Avec le temps et moyennant un effort important de création de ces nouveaux contenus, j'ai pu recentrer mes enseignements vers ma discipline, le génie des bioprocédés, et ai pu ainsi demander et obtenir un changement de section CNU en 2017 pour me rattacher de nouveau à la 62e section. Cette phase transitoire de quelques années m'a été profitable parce qu'elle m'a permis de développer une culture commune avec mes collègues biochimistes, tant en enseignement qu'en recherche.

Les enseignements que j'assure depuis 2006 se présentent d'abord classiquement sous la forme de cours, travaux dirigés et travaux pratiques, avec, depuis mon arrivée au Cnam en 2008, la spécificité de l'enseignement hybride (en présentiel et distanciel). Cette spécificité me permet aujourd'hui d'avoir une certaine maîtrise des différents outils techniques et différentes méthodes pédagogiques innovantes, que je développerai plus loin dans le manuscrit. Ces outils et méthodes s'adaptent notamment aux formations hors temps de travail (cours du soir et samedis) que nous dispensons au Cnam. Enfin, la diversité des groupes d'étudiants que j'ai eus en charge (formation initiale en DUT et école d'ingénieur, Licences professionnelles, cursus d'ingénieur en formation continue) a contribué à alimenter ma réflexion sur les méthodes pédagogiques les plus adaptées à chaque groupe d'étudiants.

Chapitre 2

Activités d'enseignement avant le Cnam

2.1 Activités d'enseignement à l'ENSAIA

Suite à ma thèse CIFRE, j'ai pu occuper un poste d'ATER à temps plein durant l'année universitaire 2006-2007 à l'ENSAIA, en Génie des Procédés Alimentaires. Mes enseignements étaient centrés sur les opérations unitaires du Génie Alimentaire, essentiellement sous forme de travaux pratiques. Ci-dessous une description succincte des contenus :

— **Étudiants en Master2 à l'ENSAIA**

- TD/TP de Mécanique des fluides : Ecoulement diphasique ; Etude de l'écoulement en lit fluidisé.
- Transferts de matière et de chaleur, utilisation du diagramme de Carrier.

— **Étudiants de 2e année de l'ENSAIA** TP : Opérations Unitaires du Génie Alimentaire :

- Techniques de déshydratation des produits alimentaires :
 - Séchage en lit fixe : Transferts couplés de chaleur et de matière ; Cinétique de séchage ; Exploitation du diagramme de Carrier ; Etablissement des bilans massiques ; Calcul et modélisation des vitesses de séchage ; Détermination des coefficients de transfert thermique ; Influence des paramètres du procédé sur le transfert thermique.
 - Séchage par atomisation : Transferts couplés de chaleur et de matière ; Changement de phase ; Exploitation du diagramme de Carrier ; Etablissement des bilans massiques ; Etablissement des bilans enthalpiques.
- Ecoulements diphasiques :
 - Vitesse terminale de chute d'une particule solide dans un fluide ;
 - Caractérisation d'un milieu poreux : calcul de porosité ; surface spécifique ;
 - Etude de la fluidisation d'un lit de billes : Perte de pression dans un lit fixe ; Equations de Darcy et de Burke-Plummer ; Vitesse minimale de fluidisation ; Etablissement du bilan des forces s'exerçant sur le lit ; Expansion du lit en fluidisation idéale ; Relation de Richardson-Zaki.
- Génie des Bioréacteurs – Production de bioéthanol :
 - Régulation des paramètres du procédé ;
 - Cinétique de croissance du micro-organisme utilisé ;

- Cinétique de consommation des substrats ;
- Cinétique de production de bioéthanol ;
- Etude des transferts gaz-liquide en bioréacteur ($k_L a$).
- Procédés chromatographiques :
Déminéralisation de l'eau sur colonnes échangeuses d'ions : établissement des courbes de percée, détermination des capacités d'échanges des colonnes ; régénération des résines.
- **Étudiants de 1ère année de l'ENSAIA**
 - Mécanique des fluides : Étude des pertes de charge linéaires et singulières ;
 - Transfert Gaz-Liquide : Détermination du coefficient volumique de transfert d'oxygène ($k_L a$) dans un bioréacteur.
Etude de l'effet de différents paramètres du procédé (débit d'aération, vitesse d'agitation, type de modules d'agitation) sur le coefficient de transfert.
- **Étudiants de l'ENSAIA en formation continue**
Encadrement d'un projet de fin d'études sur le « Dimensionnement d'une extrudeuse pour un procédé de fabrication de snacks ».

2.2 Activités d'enseignement à l'IUT A de l'Université Lyon 1

En 2007-2008 j'étais en poste d'A.T.E.R en Energétique, Génie des Procédés à IUT A de l'Université Claude Bernard (Lyon1), au sein du Département de Génie Biologique, où j'étais Responsable du module de Physique Industrielle pour les étudiants de 2e année de l'option IAB (Industries Alimentaires et Biologiques). En tant que responsable de ce module, j'assurais donc les cours de thermodynamique ainsi que les TD et TP associés. Ci-dessous une description succincte des contenus que j'ai enseignés :

Cours et Travaux Dirigés en Thermodynamique :

- Rappels sur les outils mathématiques nécessaires ;
- Premier et second principes de la thermodynamique ;
- Etude des fluides ; changement d'état ; Les diagrammes thermodynamiques ;
- Production de froid ; Pompes à chaleur ;
- Production et distribution de la vapeur ;
- Combustion.

Travaux Pratiques :

- Calorimétrie : Détermination de la valeur en eau d'un calorimètre (Comparaison de la méthode des mélanges et la méthode par effet Joule) ; Détermination de la chaleur massique de différents matériaux.
- Chaleur latente : Détermination de la chaleur latente de fusion de la glace et de condensation de l'eau par la méthode calorimétrique (des mélanges), et en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron.
- Machines frigorifiques et Pompes à Chaleur : Calculs des puissances ; Etude de performances ; tracé des cycles sur les diagrammes thermodynamiques.

J'ai également assuré un TP sur la conduite des Bioréacteurs, ainsi que les tutorats d'étudiants de 2e année.

Chapitre 3

Enseignement au Cnam

3.1 Contexte général et évolutions

*Docet omnes ubique*¹

Le **Conservatoire National des Arts et Métiers** place depuis sa fondation en 1794 la formation tout au long de la vie au cœur de ses missions. Les salariés souhaitant se former *hors temps de travail* (HTT) viennent s’y inscrire soit à des formations diplômantes, soit à des modules d’enseignement qu’ils peuvent choisir à la carte. Le Cnam disposant d’un réseau très actif de centres en régions ainsi que d’antennes dans plusieurs pays, les élèves peuvent s’inscrire auprès de leur centre régional et suivre à distance les enseignements dispensés par les enseignants de l’établissement public. Le Cnam enseigne aussi à tous, dans le sens où nous n’opérons pas de sélection ; les personnes souhaitant s’inscrire au Cnam doivent uniquement justifier d’un niveau de diplôme compatible avec le niveau de la formation qu’ils et elles souhaitent suivre, ce qui n’empêche pas de leur suggérer - au cas par cas - des mises à niveau avant d’intégrer le cursus de leur choix.

Lorsque j’ai pris mes fonctions au Cnam à la rentrée 2008 (dans l’actuelle **EPN7**), le profil de poste prévoyait la création d’enseignements en génies des procédés alimentaires, alors inexistant dans l’établissement. Il n’a pas été possible au départ de libérer des heures pour les enseignements spécifiques à cette discipline et il m’a fallu quelques années et quelques changements internes dans l’établissement pour avoir cette possibilité. Mes premières années d’enseignement au Cnam ont donc été largement consacrées à l’enseignement de la biochimie structurale et la biochimie alimentaire en travaux dirigés et travaux pratiques.

La figure **I-3.1** montre l’évolution au cours des années de la part d’enseignements relevant du génie des procédés dans mes activités. C’est au cours de l’année 2012-2013 que j’ai pu créer un module de cours/TD d’introduction au génie des bio-procédés (6 ECTS) et un module de travaux pratiques associé (6 ECTS) de niveau L3. Ces enseignements étaient au départ optionnels dans les cursus d’ingénieur de Génie Biologique et d’Agroalimentaire et dispensés un an sur deux, ce qui explique les fluctuations sur la figure **I-3.1**. En 2016-2017, l’unité de cours/TD est devenue obligatoire dans les cursus d’ingénieur de Génie biologique et d’Agroalimentaire et à partir de 2017-2018, elle est ouverte tous les ans.

1. Enseigne à tous et partout (devise du Cnam)

En parallèle, et à partir de 2014-2015, j'ai pu transformer une unité de cours/TD (6 ECTS) historiquement consacrée aux filières des IAA pour la recentrer sur les technologies alimentaires (niveau L3). Cette unité est obligatoire pour les élèves ingénieurs du Cnam en Agroalimentaire mais n'est dispensée qu'un an sur deux en raison des flux.

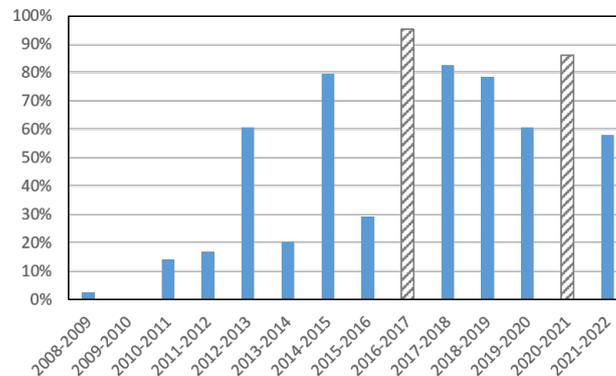


FIGURE I-3.1 – Evolution de la part d'enseignements relevant du génie des procédés depuis ma prise de fonctions au Cnam (en grisé : les années où mon service était incomplet : congé de maternité en 2016-2017 et CRCT en 2021)

La même année, j'ai transformé une unité de travaux pratiques dispensée en fin de cycle d'ingénieur (M2) en unité de projet expérimental, qui manquait dans le cursus. Cette unité est désormais pédagogiquement construite sur une approche par projet. J'en assume la responsabilité pédagogique mais l'encadrement des projets varie d'une année à l'autre, selon les sujets choisis par les élèves et les compétences au sein de l'équipe enseignante.

En 2015-2016, et en concertation avec une collègue de l'équipe pédagogique de génie des procédés et ingénierie pharmaceutique, j'ai créé une unité d'enseignement d'approfondissement sur les bioprocédés, et nous avons pu ensemble ouvrir un certificat de spécialisation (Bac+5) en bioprocédés, en nous appuyant sur cette nouvelle unité ainsi que celles que j'ai créées les années précédentes.

L'évolution des contenus des enseignements que je dispense s'est forcément accompagné d'une évolution des types d'enseignement, comme le montre la figure I-3.2. A ma prise de fonctions, j'ai essentiellement assuré des TD et TP de biochimie alimentaire, et progressivement, cet enseignement s'est enrichi de cours de génie des procédés et technologies alimentaires ; les TP de bioprocédés sont malheureusement encore optionnels dans les cursus du Cnam, et dispensés seulement un an sur deux. C'est un dossier sur lequel j'œuvre encore mais qui reste pour le moment confronté à plusieurs difficultés.

Pour l'année 2019-2020, j'ai créé une dernière unité d'enseignement de cours/TD (L3 ; 3 ECTS) portant sur la valorisation non alimentaire des agro-ressources, et qui contribue à développer chez nos élèves une compétence en éco-conception des procédés alimentaires et en économie circulaire du secteur.

Enfin, en 2022-2023 j'ai récupéré la responsabilité d'une unité d'enseignement (M2 ; 6 ECTS) anciennement centrée sur un approfondissement des connaissances en biochimie alimentaire, pour la centrer sur les technologies innovantes en IAA pour améliorer la durabilité des procédés.

Pour conclure, moyennant un investissement important et de nombreuses créations de contenus (cours, TD, TP), j'ai contribué de manière significative à orienter les formations dispensées par mon équipe vers les sciences de l'ingénieur et à répondre ainsi aux recommandations de la CTI² concer-

2. CTI: Commission des Titres d'Ingénieur

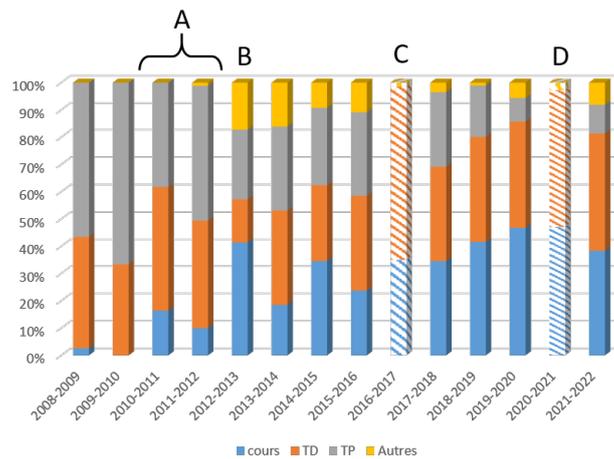


FIGURE I-3.2 – Evolution des catégories d’enseignements depuis mes prises de fonctions au Cnam (A : intégration des premiers enseignements sur les transferts de matière et de chaleur B : création de modules de cours/TD et TP de génie des procédés ; C : congé de maternité ; D : CRCT)

nant les contenus du diplôme d’ingénieur IAA du Cnam. J’ai également pu insérer dans les unités d’enseignement dont je suis responsable la problématique de la durabilité des procédés et des filières industrielles.

Malgré tout, les premières années transitoires m’ont permis d’acquérir une bonne connaissance des enseignements dispensés par mes collègues biochimistes, et grâce à ma formation initiale pluridisciplinaire (ingénieure en bio-industrie), je suis en mesure de continuer à épauler mes collègues sur une partie de ces enseignements, notamment les travaux pratiques de biochimie (niveau L1) dont l’organisation est intense (sessions d’une semaine bloquée de 6 jours).

3.2 Contenus des modules d’enseignement dont je suis responsable

- Module d’introduction au Génie des bioprocédés : (6 ECTS intégralement créés) Écriture des bilans – éléments d’analyse dimensionnelle – transferts de chaleur et calcul des échangeurs – transferts de matière – mécanique des fluides – Bioréacteurs.

C’est une unité d’enseignement difficile pour les élèves, biologistes, et qui est essentiellement suivie à distance. Le choix de cette modalité par les élèves m’a amenée à repenser mes choix pédagogiques, pour "*assurer la présence à distance*" comme le disent si bien les ingénieures pédagogiques avec qui je travaille. C’est donc dans le cadre de cette unité d’enseignement que j’ai le plus avancé dans l’expérimentation de méthodes pédagogiques innovantes. La mise en place de parcours pédagogiques personnalisés et l’animation active d’un forum de discussion pour chaque chapitre de ce module contribue à cette présence à distance, ainsi que les regroupements en présentiel organisés plusieurs samedis dans le semestre sur un modèle de classes inversées.

A titre d’exemple, grâce à une formation aux outils de la suite logicielle Scenari³, j’ai pu adapter

3. <https://scenari.software/fr/>

mes supports de cours pour les rendre beaucoup plus dynamiques pour un suivi à distance. La chaîne éditoriale Opale de Scenari m'a permis de construire des pages web de cours multimédia, avec texte, vidéos de démonstrations, exercices intégrés et quizz d'auto-évaluation, et avec la possibilité de remontée de "scores" globaux et de durées de réalisation, me permettant d'avoir un aperçu sur l'avancement de l'apprentissage de chaque élève à distance. Ma manière d'animer les forums de discussion a évolué au fil des années pour trouver un juste équilibre entre le fait de répondre - avec une réactivité élevée - aux interrogations des élèves et le fait de favoriser la construction d'une dynamique de groupe. Enfin je continue de tester le fonctionnement en classes inversées mais le résultat est très variable d'une année à l'autre, car très dépendant du groupe d'élèves et son assiduité à distance.

- Technologies alimentaires : (6 ECTS transformés) création des enseignements en cours et TD. En partant de l'exemple très riche de la filière orge-malt-bière que je connais bien, j'amène les élèves, dans une approche par problème, à réfléchir sur la construction du procédé, la mise en œuvre des différentes opérations, et les choix technologiques à opérer. L'utilisation de padlets par exemple m'a facilité la mise en place d'un travail collaboratif entre les élèves malgré la distance.

Cet exemple de départ me permet ensuite de déployer les connaissances à différentes filières de transformation alimentaire que mes collègues présentent aux élèves, et me permet de aborder avec ces derniers les principales technologies de transformation alimentaire.

Quelques technologies abordées : - Extraction, Centrifugation

- Technologies membranaires, procédés chromatographiques
- Evapo-concentration
- séchage
- Mélange
- cuisson-extrusion
- Congélation-surgélation

- Module d'approfondissement en Bioprocédés (6 ECTS) : une moitié du module est consacrée à la biocatalyse hétérogène et au downstream processing ; l'autre moitié est consacrée à l'analyse environnementale des bioprocédés et bioproduits.
- TP bioprocédés : (création de l'UE de 6 ECTS)
 Cette unité d'enseignement consiste en la mise en place d'expérimentations sur : - Mise en œuvre et conduite d'un bioréacteur (avec suivis cinétiques, étude du transfert d'oxygène gazeux, et simulation numérique de différents modes de conduite) ;
 - Étude d'une opération de séparation sur membrane ;
 - Étude d'une opération de séparation chromatographique.
- Conception – réalisation d'un projet expérimental (6 ECTS) : transformation d'une ancienne UE de TP classique en une UE de projet où les élèves peuvent travailler en groupe sur un projet expérimental pendant soixantaine d'heures.
- Valorisation non alimentaire des agro-ressources : création d'un module de 3 ECTS. Dans cette unité d'enseignement organisée en apprentissage par projet, ou chaque groupe d'élèves étudie et présente un projet de valorisation d'un ou plusieurs co-produits d'une filière choisie de

transformation alimentaire. Suite à la restitution de chaque projet et la discussion qui s'en suit, je reprends les éléments importants de valorisation dans chaque filière étudiée. Il faut noter que l'expérience professionnelle des élèves du Cnam est un atout très important pour le bon déroulement de cette unité d'enseignement, grâce à leurs connaissances complémentaires des différentes filières de transformation et leur recul sur les possibilités concrètes de valorisation d'un point de vue économique notamment.

- Bioprocédés et technologies innovantes en IAA (6 ECTS transformés) : dans cette unité d'enseignement je mets l'accent sur les technologies innovantes les plus intéressantes en termes de sobriété énergétique et de maîtrise des impacts écologiques des procédés de transformation alimentaire, même s'il s'agit en partie de technologies insuffisamment ou pas encore implantées à l'échelle industrielle. Encore une fois, les élèves du Cnam étant salariés dans le domaine des IAA, cette UE de niveau M2 est un lieu privilégié pour les sensibiliser aux changements possibles de pratiques dans leurs domaines.

Un tableau synthétique des enseignements est présenté à la fin de cette section (tableau I-3.3).

3.3 Présentation des formations suivies concernant les activités pédagogiques

Comme le montrent les parties précédentes, mes enseignements de cours et TD sont, depuis 2008, dispensés en présentiel et à distance. C'est un choix du Cnam auquel j'ai adhéré assez rapidement, convaincue que l'apprentissage passe par des médiations diverses et que la disponibilité de l'enseignement à distance pour les élèves du Cnam, souvent salariés à temps plein, peut constituer une aide à la réussite. Il n'en demeure pas moins qu'une question reste centrale d'un point de vue pédagogique : comment, en tant qu'enseignante, assurer ma présence pédagogique dans un enseignement à distance ? d'autant que les élèves ont la possibilité d'opter pour un apprentissage en mode asynchrone. Cette interrogation m'a amenée à tester différentes méthodes pédagogiques, à me former à l'utilisation de différents outils techniques et à faire évoluer mes pratiques à la lumière de la qualité d'apprentissage que je constatais chez les élèves. Elle m'a également amenée à beaucoup travailler avec les ingénieures pédagogiques du Cnam, qui m'ont non seulement formée à l'utilisation de différents outils techniques, mais surtout aidée à améliorer mes méthodes pédagogiques.

Une liste des principales formations que j'ai suivies est présentée ci-dessous.

Outils techniques

- Utilisation des studios de cours de l'établissement (2h – février 2009) → enregistrement des cours au format vidéo et dépôt sur la plateforme d'enseignement.
- "Smart Board" : enregistrement des corrigés d'exercices sur tableau numérique → amélioration de la qualité des vidéos de correction des exercices.
- Pleiad (rentrée 2008 – 1/2 journée) : ancienne plateforme d'enseignement à distance utilisée au Cnam.

- Moodle : 2 formations : 1 session débutant (1 journée) + 1 session avancé (1 journée). Plateforme plus interactive ; structuration en activités ou chapitres de cours ; mise en place d'accès conditionnels ; activités d'auto-évaluation ; évaluations et contrôle continu, gestion d'un carnet de notes numérique ; forums de discussion et d'information, activités collaboratives (glossaire collaboratif, activités de groupes)
- Quizzes et QCM en ligne (Rentrée 2016) : directement dans moodle puis dans les modules Scenari (2017) → enrichissement des supports pédagogiques numériques.
- suite logicielle Scenari :
 - chaînes éditoriales Opale pour les modules de cours (1 journée en 2017) et Dokiél pour les tutoriels et modes opératoires de TP (1/2 journée en 2019). → Basculement progressif des ressources pédagogiques sous format Web avec Scenari ; « granularisation » des contenus ;
 - chaîne éditoriale Topaze pour la construction de parcours personnalisés (6 journées au total en apprentissage avec des ingénieurs pédagogiques du Cnam en 2021) → un cours sur l'écriture des bilans a été basculé sur ce format.
- VideoScribe (1h en 2019 + 1/2 journée en février 2020) : Conception de vidéos de présentation des chapitres de cours et de démonstrations. Permet d'obtenir un rendu plus dynamique qu'avec des animations de logiciel de présentations orales.
- Camtasia (1h rentrée 2018) : outil d'enregistrement de courtes capsules en capture d'écran et de son. → Ce logiciel m'a été utile pour des vidéos courtes de corrigés d'exercices ou d'explication d'un concept pour les inscrits à distance.
- AdobeConnect puis son équivalent gratuit dans Moodle : « BigBlueButton » (1h en 2019) → permet d'organiser des séances de cours synchrones en l'absence de salle de visio-conférence et de départager les élèves en plusieurs salles virtuelles pour le travail en petits groupes. (Bien sûr, depuis deux ans, cette pratique s'est généralisée avec une multitude de logiciels équivalents).

La familiarisation avec ces divers outils m'a permis de faire évoluer mes pratiques d'enseignement au fur et à mesure que j'ai identifié les défauts ou limites des méthodes ou outils déjà à ma disposition. L'enseignement à distance au sein du Cnam nécessite un effort de réflexion et d'adaptation spécifique et permanent, les profils des élèves étant en constante évolution.

Journées et sessions de formation courtes

Outre les formations sur les aspects techniques, les questionnements sur les choix pédagogiques m'ont toujours accompagnée, et j'ai commencé à me former dès mon année d'ATER à l'Université Lyon 1 en 2007-2008. Ci-dessous quelques formations suivies sur la pédagogie :

- 2007 : Suivi des formations du Service Universitaire de Pédagogie (Université Lyon1) : une semaine de formation sur la Didactique universitaire ; Apprentissage Par Problème ; Didactique de la Physique
- Avril 2014 : 2 journées de formation sur les nouveaux développements en bioprocédés – Nancy → Cette formation m'a aidée à éclairer les choix de contenus pédagogiques pour la construction du certificat de spécialisation en bioprocédés.
- Décembre 2018 : Journée sur les pédagogies actives organisée par Le Cnam et la SFGP → découverte de plusieurs pratiques pédagogiques (dont les jeux sérieux) et discussion avec des ingénieurs pédago-

giques de différents établissements (sur l'efficacité pédagogique, la durabilité de l'apprentissage).

Formation longue : M2 Histoire et Philosophie des Sciences et techniques (2019-2021)

A cheval entre des objectifs d'enseignement, de recherche et de diffusion de la culture scientifique et technique, pour développer une vision nouvelle du métier d'enseignant chercheur : je me suis inscrite au Master2 à Distance en Epistémologie, Logique et Histoire des Sciences (Madelhis) dispensé par le département de Philosophie de l'Université de Lorraine. Ce M2 est entièrement organisé à distance en 2 ans car destiné à des salariés (majoritairement enseignants). Je l'ai validé en soutenant mon mémoire le 15 septembre 2021.

Il y a d'ores et déjà un impact immédiat sur mon enseignement, sur la forme : cette formation s'est avérée être une parfaite mise en situation qui me permet de me rendre compte très concrètement de la difficulté des élèves du Cnam à concilier une activité professionnelle à temps plein avec une formation diplômante (de plus en plus souvent à distance) hors temps de travail. Les difficultés d'organisation pour les élèves m'apparaissent de façon plus évidente ainsi que leur besoin d'accéder à des ressources pédagogiques les plus efficaces possibles.

Sur le fond, cette formation me permet de développer une approche épistémologique et historique de l'enseignement des sciences, ainsi que de prendre un certain recul par rapport à ma manière d'enseigner le génie des procédés, surtout à des non experts. Cela permet également de transmettre aux élèves une conscience du progrès scientifique par tâtonnement, de sa robustesse malgré tout, en me basant sur des exemples historiques, très abondants en génie des procédés et thermodynamique, mais également dans les domaines de la biologie (surtout actuellement, concernant la place des procédés biotechnologiques dans la recherche pharmaceutique) et de la biochimie qui touchent de plus près mes élèves.

Sur un plus long terme, je souhaite participer à l'élaboration d'un enseignement commun en histoire et philosophie des sciences pour les élèves ingénieurs du Cnam, comme cela se fait depuis longtemps dans beaucoup de grandes écoles françaises mais aussi partout dans le monde, au minimum dans les formations doctorales ou de niveau M2. Il est important que pour des futurs scientifiques, une démarche réflexive sur le rapport aux savoirs scientifiques et techniques et sur les contextes de leur production puisse être développée.

J'envisage enfin de maintenir une activité de recherche sur l'histoire et la philosophie des sciences, en lien avec les collègues du Cnam⁴ et des collègues de l'Université de Lorraine⁵.

3.4 Responsabilités collectives et montage de projets pédagogiques

- Responsabilité d'unités d'enseignement : 6 unités de 6ECTS chacune + 1 unité de 3 ECTS.
- Montage et responsabilité de formation : certificat de spécialisation en bioprocédés (certificat d'établissement – niveau M2)

4. Laboratoire HT2S : [Histoire des Technosciences en Société](#).

5. Laboratoire AHP : [Archives Henri Poincaré - Philosophie et Recherches sur les Sciences et les Technologies](#).

Construction de ressources pédagogiques :

- Tous mes cours se présentent sous la forme de pages Web rédigées, enrichies de capsules vidéo explicatives, quizz d'autoévaluation, exercices corrigés (+ vidéos), etc.
- Module (4 ECTS) numérique de formation au **dimensionnement et la simulation des réacteurs enzymatiques et des fermenteurs**, financé par la fondation UNIT⁶ (2019)
- Participation à la modification de la maquette du diplôme d'ingénieur « Agroalimentaire » du Cnam (2018).
- Participation à la définition des blocs de compétences du diplôme d'ingénieur Agroalimentaire du Cnam (en particulier pour les UEs dont je suis responsable).

Participation aux tâches collectives :

- Jurys d'admissibilité à l'école d'ingénieur du Cnam (EiCnam) ;
- Jurys de soutenances d'ingénieur ;
- Tutorats pédagogiques des élèves dès leur admission à l'EiCnam et jusqu'à la soutenance de leur mémoire de stage et l'obtention du diplôme ;
- Encadrement de stages et de travaux de fin d'étude (5 en DUT, 2 en M1, 2 en M2) ;
- Jurys de VAE (1 par an) ;
- Journées Portes Ouvertes (2 fois par an).

3.5 Diffusion, rayonnement

- 2020-2021 : Dans le cadre des projets de développement des territoires, dans lesquels le Cnam est très impliqué, j'ai apporté un appui au centre Cnam Guadeloupe pour le déploiement du certificat de compétences « Production agricole » : réunions de travail et mise à disposition de l'ensemble de mes supports pédagogiques en Technologies Alimentaires et en Valorisation non alimentaire des agroressources.

- Responsable d'un projet pédagogique financé par la fondation UNIT (4 ECTS), en partenariat avec AgroParisTech, CentraleSupélec et EBI. Projet sur la simulation et la conduite des bioréacteurs (2019). Financement 20 k€. Le module est déployable dans l'ensemble des pays francophones. Une version anglaise est envisagée d'ici deux ans, ainsi que l'ajout d'un chapitre sur la culture de cellules de mam-mifères, en collaboration avec l'Université de Lorraine. La simulation de la conduite des bioréacteurs sera enrichi par le développement d'un module "bioréacteur" en réalité virtuelle (point ci-dessous)
- Projet d'établissement (2022-2024) **CAP VR 2.0** « *Travaux pratiques en Immersion pour les métiers des Industries Chimiques, Pharmaceutiques et Agroalimentaires : Conception et exploitation pédagogique de modules pédagogiques virtuels* ». Contribution pour les TP de bioprocédés. Financement obtenu 19 k€.

Ce projet est en lien avec un autre de plus grande envergure, le projet **ANR pédagogique JENII** (" *Jumeaux d'Enseignement Numériques, Immersifs et Interactifs*"), porté par l'ENSAM et dont le Cnam est partenaire) qui vise au développement d'enseignements pratiques immersifs en recourant aux outils de réalité virtuelle. Au sein du Cnam, nous avons dans ce cadre développé un jumeau numérique d'un laboratoire de chimie, au sein duquel les élèves de différentes spécialités peuvent depuis deux ans se pré-former - en Réalité Virtuelle - aux bases de la sécurité en laboratoire de chimie. Loin de

6. **Université Numérique Ingénierie et Technologie**

se substituer aux travaux pratiques, l'utilisation de ce jumeau numérique permet une expérience en immersion, pendant laquelle des dangers sont explorés, qui ne peuvent l'être dans la réalité physique. Nous avons depuis la mise en place de ce TP immersif, constaté une amélioration de l'acquisition de l'apprentissage sur les questions de sécurité en laboratoire, conformément à ce qui est déjà décrit dans la littérature à ce sujet [1, 2]. La mise en place ainsi que les premiers résultats de cette expérience de travaux pratiques immersifs ont fait l'objet d'un article dans l'Actualité chimique [3].

Cet investissement est animé par ma volonté d'améliorer la diffusion et l'accessibilité de nos enseignements au plus grand nombre, sans limites géographiques.

Diffusion de la culture scientifique et technique

- Animation annuelle à la Fête de la Science (présentation d'expériences de laboratoire et/ou d'objets du Musée des Arts et Métiers pour des élèves de 3e et 2e),
- Participation au jury du concours *Ingénieurs en herbe* organisé par le Musée des Arts et Métiers (Edition 2018) - Animation dans le cadre de l'année de la Chimie 2018-2019 (Autour du laboratoire de Lavoisier – Musée des Arts et Métiers).
- 2016. Concours « Défis Scientifiques » organisé par l'Académie de Paris. Elèves de CE1-CE2. Participation au Jury du Défi n°3 : « Verser un maximum de liquides dans un même récipient sans qu'ils ne se mélangent ».
- 2011. Membre de l'équipe de conseil scientifique pour la mise en place de l'exposition semi-permanente du Musée des Arts et Métiers : « Les emballages alimentaires. L'innovation est dans la boîte » (exposition au sein de la collection Matériaux depuis Mai 2012).

Communications sur la pédagogie :

- Debacq M., **Guiga W.**, Stainmesse S. (2011) *Un ingénieur Cnam en génie des procédés, c'est possible ? même à distance ?* Congrès de la SFGP. Communication par affiche.
- **Guiga W.** (2019) *Retour d'expérience sur l'enseignement des bioprocédés à distance au Cnam. Les possibilités et les limites des outils numériques et des pédagogies actives.* 17e congrès de la Société Française de Génie des Procédés. 15-17 octobre, Nantes. Communication orale avec publication dans les actes.
- Cousquer C., Koscielniak T., Sylla M., Pommet M., Miquelard-Garnier G., Lagarde N., Le Stang L.-A., Khaoulani S., Horellou T., Hauquier F., Havet J.-L., Haustant C., Gomez C., Gervais M., Garcia R., Dewez S., Corsyn N., Chapet C., Caqueret V., **Guiga W.**, Amara Z. (2022) *Feedback from Teaching and Learning with an Immersive Digital Twin of a Chemistry Lab.* Poster présenté à Educause Annual Conference, 25-28 octobre 2022, Denver, USA.
- Garcia R., Sylla M., Pommet M., **Guiga W.**, Lagarde N., Miquelard Garnier G., Khaoulani S., Hauquier F., Havet J.-L., Gomez C., Dewez S., Degrand L., Cousquer C. (2023) *Immersive technology for food science education : digital twin laboratory, safety and experimental modules for practical works.* Conférence à la 7th International ISEKI-Food conference. Saclay, 5 Juillet 2023.
- Sylla M., Pommet M., Miquelard-Garnier G., Lagarde N., Khaoulani S., Hauquier F., Havet J.-L., Gomez C., **Guiga W.**, Gervais M., Garcia R., Dewez S., Cousquer C. (2023) *CAP'VR "Chimie Agro Pharma Virtual Reality" : un projet collaboratif au Conservatoire National des Arts et Métiers pour développer des travaux pratiques immersifs.* L'Actualité Chimique, n°486.

3.6 Bilan et perspectives

L'introduction d'enseignements en génie des bioprocédés et sur les technologies alimentaires a été progressif dans les cursus d'ingénieur de génie biologique et d'IAA du Cnam. Les bases théoriques sur les transferts ainsi que sur la modélisation et simulation des bioréacteurs est stabilisée. En revanche, les enseignements pratiques sont jusque là optionnels, ainsi que les enseignements d'approfondissements. Mon équipe souhaite néanmoins les renforcer et les intégrer pleinement dans les cursus, ce qui s'est traduit par le recrutement d'un nouveau maître de conférences en 62e section pour la rentrée 2023 et par la priorisation de l'achat d'équipements scientifiques nécessaires. Par ailleurs, je continue de faire évoluer mes enseignements en y intégrant de plus en plus la dimension "**transition écologique et développement durable**" pour répondre à cet enjeu sociétal urgent.

Sur les méthodes pédagogiques (cours à distance, classes inversées, etc), il faudrait collecter suffisamment de données pour évaluer et comparer la réussite des élèves inscrits selon différentes modalités. Je n'ai pour l'instant pas de statistique robuste à fournir, seulement des retours subjectifs des élèves et des estimations biaisées. En effet, lorsque les élèves choisissent de s'inscrire en présentiel, je leur laisse toujours la possibilité d'accéder aux mêmes ressources que ceux qui sont inscrits à distance. Cette liberté que je leur accorde empêche donc de faire une étude comparative valable entre les deux modalités. Néanmoins, je constate que quand il y a l'adhésion des élèves *a priori*, l'enseignement à distance constitue une modalité qui ne semble pas altérer la qualité de l'apprentissage. Il nécessite néanmoins un engagement beaucoup plus fort de la part des enseignants.

Les expériences immersives, en réalité virtuelle, constituent également une voie que je souhaite continuer à explorer, tant elle permet une complémentarité avec les enseignements classiques, notamment par des mises en situations complexes à mettre en œuvre dans un laboratoire physique.

Il faut tout de même préciser pour le lecteur de ces pages que, très loin de ce que les enseignants et les élèves ont subi durant la crise sanitaire due à la COVID 19 dans de nombreux établissements, un enseignement à distance ne s'improvise ni en termes techniques ni (encore moins!) en termes de construction des contenus pédagogiques. C'est une modalité pédagogique qu'il faut penser *a priori*, construire comme telle, en adaptant les ressources, les modes d'échanges, etc, à la distance physique qui sépare l'enseignant de ses élèves. Pour re-citer un conseil récurrent que je reçois de la part des ingénieures pédagogiques du Cnam, il faut toujours veiller à "*assurer la présence à distance*" lorsqu'on construit un cours ouvert en formation à distance, en adaptant les modalités de suivi et en privilégiant les travaux collaboratifs quand ils sont possibles à mettre en place. Ce doit être aussi une modalité choisie, à laquelle les élèves adhèrent *a priori*, ou au moins à laquelle l'enseignant.e prend le temps de les préparer avant de démarrer l'enseignement.

Enfin, un élément de contexte important est celui du déménagement de l'ensemble de mon département d'enseignement (EPN7), avec les locaux de recherche associés, dans de nouveaux locaux dans la ville de Saint-Denis. Ces nouveaux locaux sont mis en place dans le cadre d'un partenariat avec la Région Ile-de-France et devraient offrir aux équipes et aux élèves un cadre plus adapté aux activités (ce qui n'est pas nécessairement le cas aujourd'hui, dans les locaux historiques du Cnam Paris - peu modulables au vu de leur classement - en partie - au titre des monuments historiques). Ce déménagement

est prévu pour le premier trimestre de l'année 2024, et s'accompagne par un investissement de l'établissement et de la région pour le renouvellement et l'enrichissement des équipements d'enseignements pratiques et de recherche. C'est donc une occasion intéressante pour mettre en place de nouveaux enseignements pratiques (notamment en technologie alimentaire et en bio-procédés) profitables à la qualité des formations portées par mon équipe, et à la création de nouvelles formations.

Intitulé de l'enseignement	HETD	niveau	Nature	diplômes	type de formation	Modalités*	Effectifs
Introduction au Génie des Bioprocédés	75	L3	Cours-TD	1,2,3,4	Continue	Présentiel soir ou samedi + formation à distance	40 à 70
Technologies alimentaires	45	L3	Cours-TD	1,4	Continue	Présentiel soir ou samedi + formation à distance	20
TP bioprocédés	60	M1	TP	1,3,4	Continue	Présentiel en journée	10
Projet tutoré	30	M2	Projet exp	1	Continue	Présentiel en journée	10
Approfondissement en Bioprocédés	37	M2	Cours-TD	1,3,5	Continue	Présentiel soir ou samedi + formation à distance	15
Valorisation non alimentaire des agro-ressources	45	L3	Cours-TD	1,3	Continue	Présentiel soir ou samedi + formation à distance	20
Bioprocédés et technologies innovantes en IAA	75	M2	Cours-TD	1	Continue	Présentiel soir ou samedi + formation à distance	10

Diplômes:

1: Diplôme d'ingénieur IAA (National)

2: Diplôme d'ingénieur Génie Biologique (National)

3: Certificat de spécialisation en Bioprocédés (Etablissement)

4: Responsable en ingénierie d'étude et de production option Production parcours Agro-alimentaire (Etablissement)

5: Diplôme d'ingénieur en Génie des Procédés (National)

* Les modalités indiquées ne correspondent évidemment pas à ce qui est exercé depuis le début de la pandémie (Tous les cours-TD ont été basculés en distanciel)

FIGURE I-3.3 – Synthèse des principaux enseignements assurés

Deuxième partie

Transfert de solutés de faible masse molaire dans les matériaux denses : études expérimentales et modélisation

Table des matières

1	Contexte, thématiques, verrous et positionnement	29
1.1	Contexte	29
1.2	Thématiques	31
1.3	Verrous	32
1.4	Positionnement	33
1.5	Problématique	33
2	Démarche et avancées	35
2.1	Caractérisation de la couche active des membranes d’osmose inverse	35
2.2	Étude des équilibres thermodynamiques et des interactions moléculaires	43
2.3	Étude du transfert de solutés dans le matériau polymère et à l’interface liquide-membrane	51
2.4	Application des procédés membranaires au traitement des effluents des IAA	57
3	Quelques compléments et pas de côté	69
3.1	Exemple 1 : Prédiction de la migration d’additifs à partir d’emballages alimentaires plastiques	69
3.2	Exemple 2 : Elimination des micropolluants organiques par procédés membranaires . .	71
3.3	Exemple 3 : Étude du transfert d’oxygène dans un réacteur enzymatique	74
4	Projet scientifique	76
4.1	Stratégie de levée des verrous sur la compréhension des mécanismes de transport . . .	77
4.2	Stratégie de consolidation des démarches de REUT	83

« Les concepts physiques sont des créations libres de l'esprit humain et ne sont pas, comme on pourrait le croire, uniquement déterminés par le monde extérieur. Dans l'effort que nous faisons pour comprendre le monde, nous ressemblons quelque peu à l'homme qui essaie de comprendre le mécanisme d'une montre fermée. Il voit le cadran et les aiguilles en mouvement, il entend le tic-tac, mais il n'a aucun moyen d'ouvrir le boîtier. S'il est ingénieux il pourra se former quelque image du mécanisme, qu'il rendra responsable de tout ce qu'il observe, mais il ne sera jamais sûr que son image soit la seule capable d'expliquer ses observations. Il ne sera jamais en état de comparer son image avec le mécanisme réel, et il ne peut même pas se représenter la possibilité ou la signification d'une telle comparaison. Mais le chercheur croit certainement qu'à mesure que ses connaissances s'accroîtront, son image de la réalité deviendra de plus en plus simple et expliquera des domaines de plus en plus étendus de ses impressions sensibles. Il pourra aussi croire à l'existence d'une limite idéale de la connaissance que l'esprit humain peut atteindre. Il pourra appeler cette limite idéale la vérité objective. »

dans *L'évolution des idées en physique*, 1938
Albert EINSTEIN (Ulm 1879 - New Jersey 1955)
et Léopold INFELD (Cracovie 1898 - Varsovie 1968)

Introduction

Cette partie présente une synthèse des travaux de recherche auxquels j'ai contribué. Ces derniers ont été variés en ce qui concerne les objets d'étude et les applications mais ont comme point commun l'étude des transferts de matière dans des matrices denses.

Dans la mesure où le projet scientifique que je présenterai plus loin porte, d'un point de vue applicatif, sur le traitement des effluents aqueux par procédés membranaires, ce sont les travaux en lien avec ce projet que je détaillerai et qui structurent cette partie.

Dans ce qui suit, je vais donc présenter

- **en chapitre 1** : le contexte général dans lequel ces différents travaux ont été réalisés, les thématiques abordées, les verrous scientifiques et mon positionnement ;
- **en chapitre 2** : les différentes recherches menées et les résultats obtenus ;
- **en chapitre 3** : quelques sujets périphériques et/ou complémentaires de ma démarche principale ;
- **en chapitre 4** : mon projet scientifique.

Chapitre 1

Contexte, thématiques, verrous et positionnement

1.1 Contexte

La figure II-1.1 récapitule l'évolution du contexte dans lequel j'ai effectué mes travaux de recherche depuis 2002. La diversité des laboratoires et l'évolution du cadre de mes recherches depuis mon recrutement au Cnam se traduisent également par une diversité des thématiques de recherches abordées.

Mes activités de recherche ont démarré avec le choix que j'ai fait à la fin de mon cursus d'ingénieur en 2002, d'effectuer mon stage de fin d'études au sein d'un laboratoire de recherche (Laboratoire Biocatalyse Bioprocédés, LBB, INPL, Nancy), sur l'optimisation d'un procédé de synthèse enzymatique de synthèse de molécules tensioactives. C'est dans le même laboratoire que j'ai choisi d'effectuer un second stage pour valider mon DEA, avant de démarrer une thèse CIFRE au Laboratoire des Sciences du Génie Chimiques (LSGC, devenu Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, LRGP, UMR CNRS 7274 en 2010). Après un retour au LBB pendant ma première année d'ATER et une année au LR-GIA (Laboratoire de Recherche en Génie Industriel Alimentaire ; Université Lyon1, devenu BioDymia) pendant ma deuxième année d'ATER, j'ai pris mes fonctions au Cnam en 2008.

L'équipe à laquelle je suis rattachée depuis 2008 faisait alors partie de l'UMR 1211 SCALE (Sciences de l'Aliment et de l'Emballage, AgroParisTech-CNAM-INRA) devenue UMR 1145 (Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech-CNAM-INRA) en 2009 après fusion avec l'UMR GenIAI (Génie Industriel Alimentaire) et l'UMR IAQA (Ingénierie Analytique et Qualité Alimentaire).

A partir de 2013, le Cnam n'a plus fait partie des tutelles de l'UMR et une convention de coopération scientifique et d'accueil est régulièrement signée et renouvelée entre le Cnam et l'UMR 1145 permettant aux personnels du Cnam de poursuivre leurs travaux de recherche dans cette UMR. En 2020, l'UMR 1145 a fusionné avec l'UMR Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires (AgroParisTech-INRAe) pour créer l'**UMR782 SayFood Paris Saclay** à laquelle les personnels du Cnam sont encore rattachés aujourd'hui par convention.

"Les travaux des chercheurs de l'UMR portent sur les processus physiques, biochimiques et microbiologiques qui gouvernent les transformations alimentaires et non alimentaires des bioproduits et développe des approches mécanistiques pluridisciplinaires et systémiques pour :

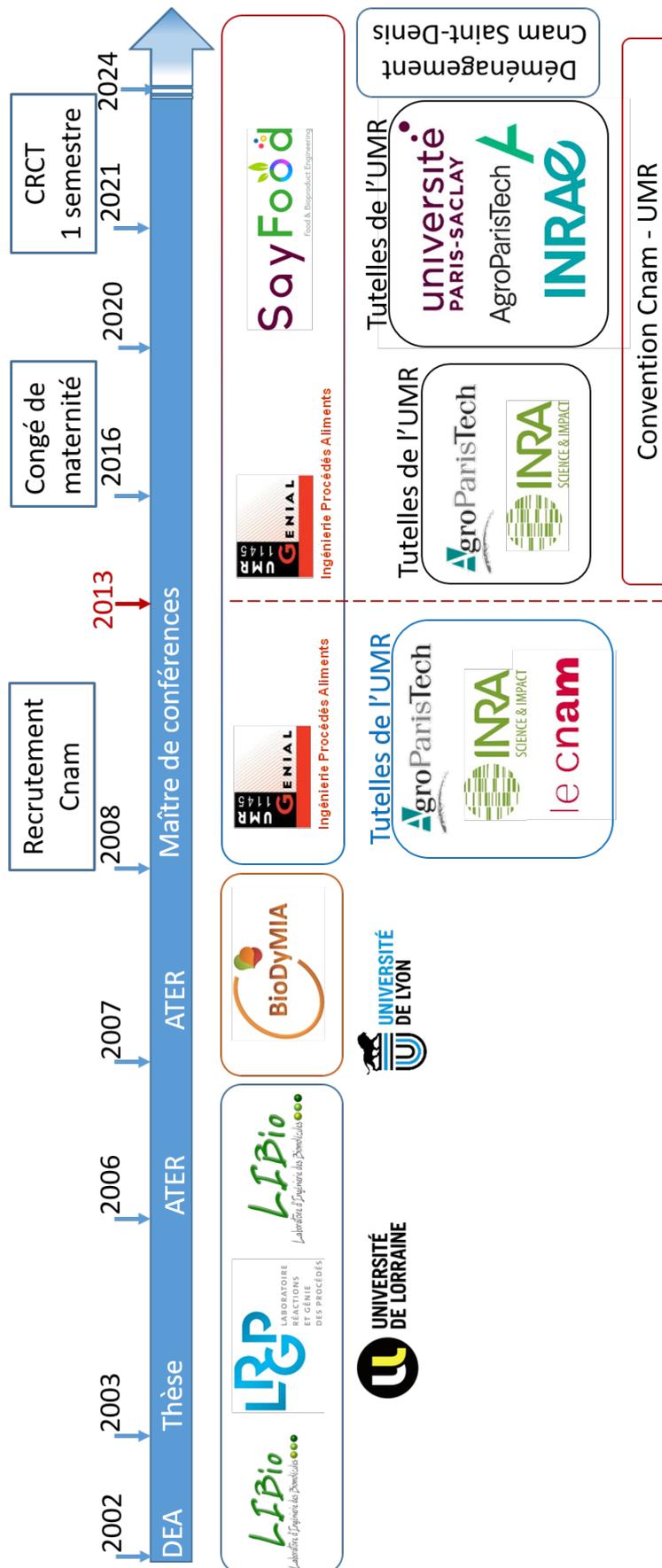


FIGURE II-1.1 – Evolution du contexte de mes activités de recherche

- *repenser la (bio-)transformation jusqu'à la consommation et développer les potentiels des nouveaux systèmes alimentaires ;*
- *contribuer à une innovation produits-procédés intégrant les contraintes de la production amont et les besoins/attentes des consommateurs.*"¹

Dans la suite du document, je présenterai de manière centrale les travaux que j'ai développés depuis mon recrutement au Cnam. Les travaux antérieurs ne seront signalés que dans la mesure où ils alimentent mes réflexions sur mes activités actuelles et futures.

1.2 Thématiques

La question de recherche qui regroupe l'essentiel de mes travaux dans le cadre de l'UMR782 (Say-Food Paris-Saclay) est celle de l'étude et la modélisation des mécanismes qui gouvernent les transferts de solutés de faible masse molaire dans les matrices considérées comme denses. Les deux principaux types de matrices denses historiquement étudiées dans mon ancienne équipe de recherche (IMMC - Interaction Matériaux et Milieux au Contact, UMR 1145) sont les membranes d'osmose inverse (et celles de nanofiltration de seuils de coupures inférieurs à 300 Da) et les emballages alimentaires en plastique. Historiquement les études sur ces deux catégories de matrices étaient séparées dans l'UMR, et même au sein de l'équipe IMMC. Pourtant, les questions scientifiques en lien avec ces objets sont sensiblement proches (mécanismes de transfert des solutés et solvants, équilibres de partage, relation aux propriétés des matériaux), d'où ma volonté de les aborder ensemble, en privilégiant néanmoins l'étude des procédés de séparation et en m'intéressant à la problématique de l'emballage essentiellement dans le but de me familiariser avec l'approche « matériaux » qui était plus mature en termes d'approche multi-échelles.

Ces études s'inscrivent par ailleurs dans le cadre d'enjeux sociétaux majeurs :

- La valorisation de la biomasse végétale en bioraffinerie ;
- La gestion des ressources en eau par le développement de procédés plus sobres et la réutilisation des eaux de procédé ;
- La sécurité sanitaire des matériaux au contact des denrées alimentaires.

Les travaux auxquels j'ai contribué ont pu concerner à la fois des milieux modèles et des milieux réels (effluents industriels, matrices alimentaires, biomasse végétale).

Les études que j'ai menées sur le transfert dans les emballages ont commencé durant mon année d'ATER au LRGIA (Lyon 1), où il s'agissait de concevoir des emballages antimicrobiens et d'étudier le transfert de l'agent actif de l'emballage (nisine) vers la matrice alimentaire. Dans le cadre de l'UMR SayFood, l'objectif applicatif était inverse : il s'agissait de prédire la sécurité sanitaire chimique des emballages au contact des aliments. Ces études consistaient essentiellement à estimer expérimentalement et/ou prédire par simulation moléculaire la contamination de denrées alimentaires par des additifs provenant des emballages plastiques (plastifiants, anti-oxydants, anti-UV, colorants, encres, etc). Sur le plan scientifique, ces études sont souvent l'occasion de collecter des données de référence (constantes d'équilibre et de transfert des solutés dans les matrices étudiées). Sur le plan technologique et des sciences des matériaux, ces travaux m'ont permis de m'atteler à la conception et à la

1. <https://www6.versailles-grignon.inrae.fr/umr-sayfood>

caractérisation thermo-physique et structurale des matériaux utilisés. Ils ont également été menés à l'échelle moléculaire, ce qui m'a permis de contribuer au développement d'une approche multi-échelle de cette problématique.

J'ai ensuite pu contribuer au développement de cette approche multi-échelle en ce qui concerne l'étude des procédés membranaires, allant de la construction de modèles moléculaires à l'optimisation des procédés. Sur cette thématique, j'ai pu travailler sur deux volets applicatifs principalement : la bioraffinerie et le traitement des effluents aqueux des IAA. Dans le cas de la bioraffinerie, il s'agissait de fractionner ou purifier les mélanges issus de la biomasse avant de les valoriser ; dans le cas du traitement des effluents, il s'agit d'éliminer les polluants hydrosolubles dans la but d'atteindre une qualité d'eau suffisante pour son recyclage dans les procédés de production alimentaire. Cette approche, que je développe dans le cadre de l'UMR SayFood avec ma collègue Claire Fargues (et jusqu'en 2020 avec Marie-Laure Lameloise), rejoint celle qui a guidé mes travaux de thèse au LSGC (aujourd'hui LRGP) sur le recyclage de l'eau en malterie. Dans les deux cas applicatifs, les procédés mettant en œuvre des membranes denses se sont avérés être incontournables, au vu de la taille des solutés à séparer ou des polluants à éliminer. L'osmose inverse et la nanofiltration mettant en œuvre des membranes très serrées sont alors des opérations appropriées pour l'étude du transfert diffusif des solutés.

1.3 Verrous

Une partie des verrous auxquels s'attelle mon équipe concerne l'échelle des procédés et est présentée dans la figure II-1.2. Parmi ces verrous, je m'intéresse particulièrement à la capacité de simulation des opérations de traitement membranaire, notamment grâce à la collecte des données de référence (constantes de transfert de différents solutés dans différentes membranes).

En ce qui concerne l'étude des interactions fines, les verrous scientifiques et techniques se déclinent comme suit (figure II-1.3) :

- en termes de physico-chimie des matériaux, il s'agit de la compréhension des interactions fines entre le matériau et les milieux à son contact (solvants, solutés) et donc préalablement, il s'agit de la bonne caractérisation des matériaux ;
- en termes de thermodynamique, il s'agit d'évaluer et prédire les constantes d'équilibre et de transport entre phases, avec les défis de mise en œuvre expérimentale associés à ce travail.

Une exigence réglementaire s'ajoute à ces verrous scientifiques : pour le traitement des effluents des IAA en vue de leur recyclage, il s'agit d'approfondir – au risque de le faire au cas par cas – les connaissances de l'impact de différentes qualités d'eau sur les qualités sanitaires des produits alimentaires, afin d'envisager – ou non – la possibilité concrète de recyclage.

Enfin, plusieurs questionnements d'ordre éthique et épistémologique accompagnent inévitablement cette exigence, et tournent principalement autour de la primauté du principe de précaution.

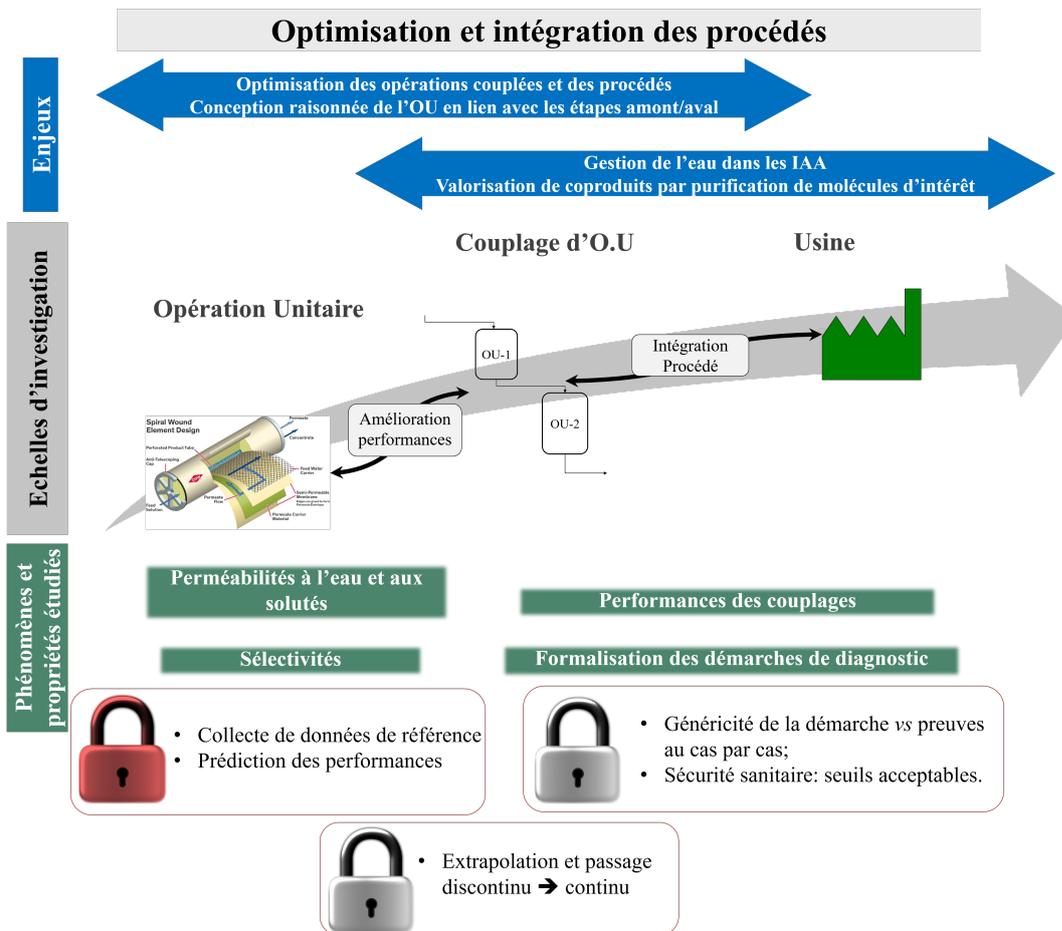


FIGURE II-1.2 – Identification des enjeux et verrous de l'échelle de l'opération à celle de l'usine. Cadenas rouges : verrous auxquels je m'intéresse particulièrement. Cadenas gris : verrous à l'étude desquels je contribue sans en être la principale personne ressource dans l'UMR.

1.4 Positionnement

Les travaux de recherche que je me propose de présenter dans la suite de ce document constituent une contribution à l'étude multi-échelle du transfert de petits solutés dans les matériaux denses membranaires, par des approches expérimentales et de modélisation, en vue de l'optimisation des procédés. Ce sont des travaux qui allient génie des procédés, physico-chimie et sciences des matériaux et se structurent autour de deux axes majeurs :

- l'étude fine des mécanismes de transport et des propriétés des matériaux ;
- l'optimisation et l'intégration des procédés.

Les travaux que j'ai pu mener sur les emballages au contact des aliments ne seront pas détaillés, je les considère essentiellement comme des efforts d'appropriation de la démarche "matériaux" pour l'appliquer au matériau constitutif de la couche active des membranes d'osmose inverse.

1.5 Problématique

Dans les travaux présentés dans la suite, il s'agit d'abord de **comprendre** les principaux mécanismes qui contrôlent les propriétés de transport de solvants et de solutés organiques en phase liquide

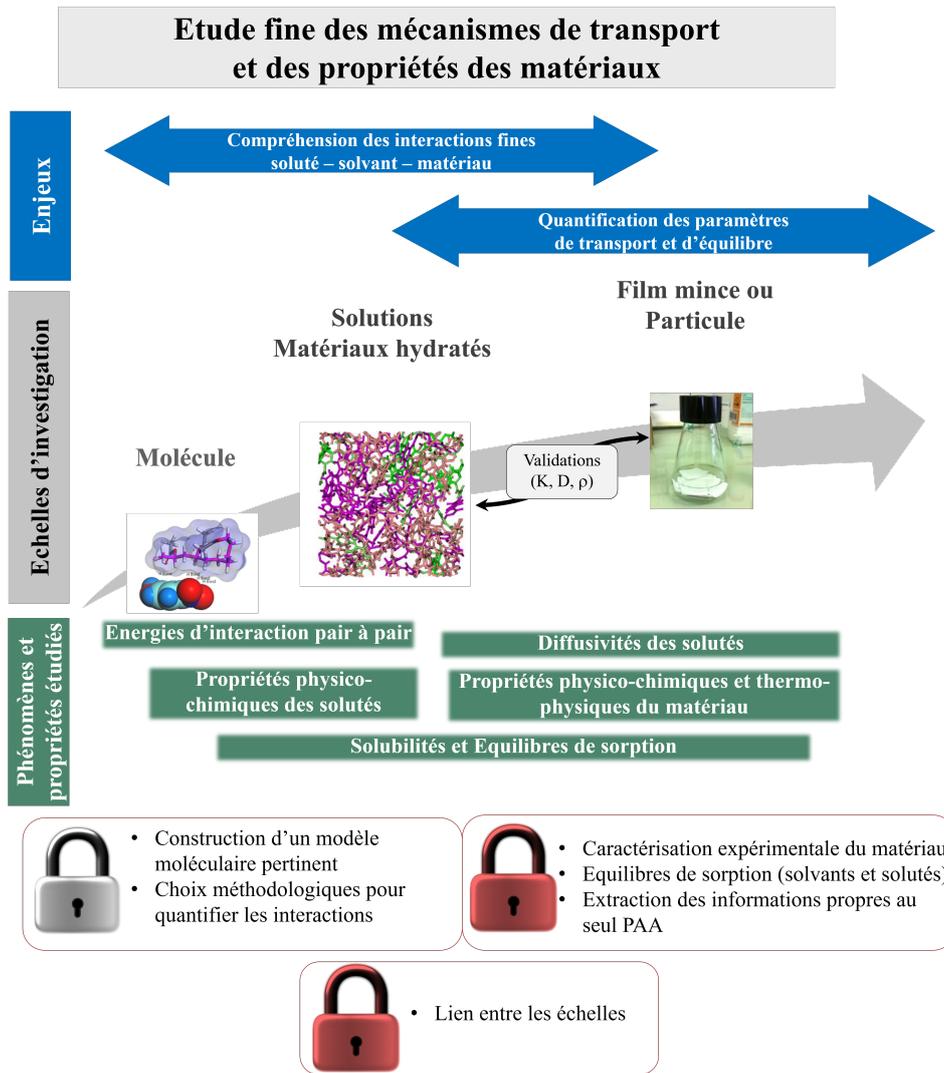


FIGURE II-1.3 – Identification des enjeux et verrous de l'échelle moléculaire à celle du matériau macroscopique. Cadenas rouges : verrous auxquels je m'intéresse particulièrement. Cadenas gris : verrous à l'étude desquels je peux contribuer sans en être spécialiste.

et la sélectivité à l'interface et au sein des matériaux denses polymères.

Sur la base des éléments contribuant à cette compréhension, il s'agit ensuite de **prévoir** les phénomènes. Une catégorie d'études sera présentée en particulier : celle des performances des procédés membranaires dans le cadre du traitement des effluents aqueux.

Enfin, la compréhension et la prédiction des performances permet de **concevoir** les opérations et les dimensionner.

Dans le cas présent de l'étude des mécanismes de transport de petits solutés dans les matrices denses polymères, l'approche multi-échelle est proposée avec la préoccupation d'établir les liens entre les différentes échelles à chaque fois que cela s'avère possible.

Chapitre 2

Démarche et avancées

Préambule : D'un point de vue chronologique, le point d'entrée de la plupart des travaux auxquels j'ai contribué a globalement été l'objet applicatif. Les questionnements sur les résultats obtenus ont progressivement amené les investigations sur les caractéristiques des matériaux et les propriétés de transport. Dans ce qui suit, c'est une démarche inverse qui est volontairement présentée, allant de la caractérisation des matériaux puis des propriétés de transport des solutés en leur sein, vers l'étude de leurs performances technologiques lors des différentes applications.

Les travaux concernant les plus petites échelles, nécessitant de multiples compétences extérieures à l'UMR SyaFood, ont bénéficié de collaborations fortes avec le Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire (LCPM, Nancy) pour la synthèse de PAA dans différentes conditions opératoires ; avec le Laboratoire de Physique des Solides (LPS), l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) et l'Institut de Chimie Physique (ICP, Orsay) pour la caractérisation physique et chimique des polymères synthétisés ou extraits de membranes commerciales. Les travaux de simulation moléculaire ont quant à eux été menés à l'Institut de Chimie Physique d'Orsay sous la direction de Bernard ROUSSEAU, dans le cadre de la thèse de Xuefan SONG [4].

2.1 Caractérisation de la couche active des membranes d'osmose inverse

2.1.1 Contexte scientifique

La formation, la structure et les propriétés physico-chimiques et technologiques des membranes d'osmose inverse en polyamide aromatique réticulé commencent à être bien connues, dans les grandes lignes. Une récente revue bibliographique proposée par Freger et Ramon propose un état de l'art assez complet sur le sujet [5]. Par exemple, il est aujourd'hui établi que la structure de la couche active des membranes d'osmose inverse présente généralement une nano-structure irrégulière, schématisée par Yan *et al.* [6] selon la figure II-2.1(B) et résultant des conditions particulières de synthèse de chaque membrane d'OI par polymérisation interfaciale, entre la *m*-phénylène diamine (MPD) en phase aqueuse et le chlorure de trimesoyle (TMC) en phase organique. Dans la plupart des cas, on observe que la couche active n'est pas simplement constituée d'un nano-matériau dense mais présente des protubérances ou poches "vides" (représentées en bleu clair sur la figure II-2.1) emprisonnées dans des

couches très fines (autour de 30 nm) de polyamide aromatique réticulé dense. La proportion de ces "vides" (qui ne sont pas les volumes libres du polymère dense) impacte inévitablement la perméabilité de la couche active à l'eau et aux solutés.

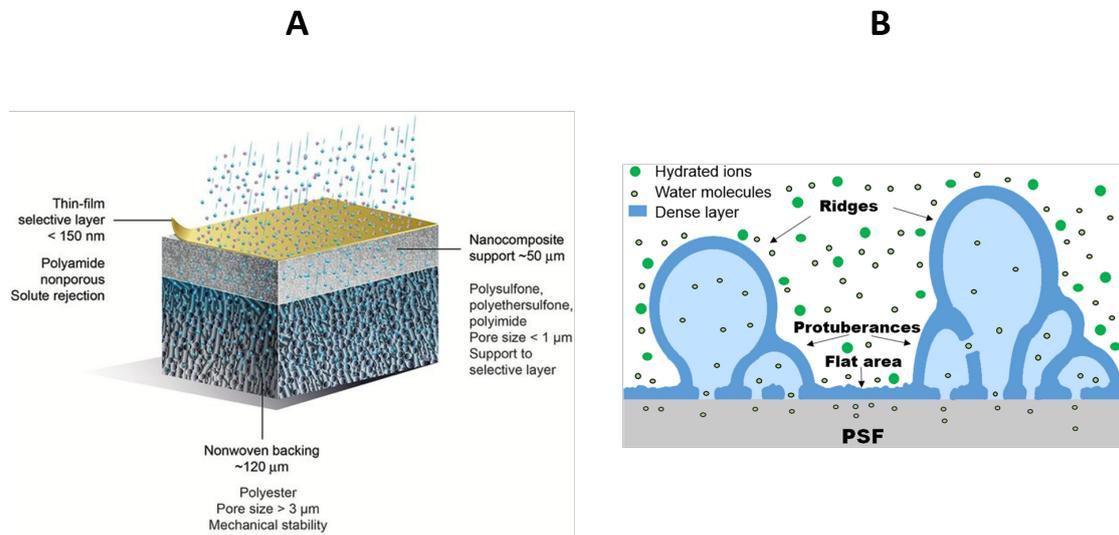


FIGURE II-2.1 – Structure d'une membrane d'osmose inverse (A) Représentation schématique des différentes couches [7] (B) Représentation schématique de la nano-structure d'une couche de PAA réticulé [6]

S'ajoute à cette irrégularité de structure, celle de la composition chimique. Il en résulte qu'actuellement, plusieurs défis existent encore quant à la compréhension des liens entre chimie du polymère et sa structure multi-échelle d'un côté, et les propriétés de transport puis les performances technologiques des membranes de l'autre.

Quelques propriétés structurales émergent comme étant les plus importantes à étudier pour caractériser la couche active d'une membrane d'osmose inverse, vu leur impact direct sur les performances technologiques de l'opération unitaire.

- tout d'abord l'**état physique du matériau**. Au vu du mode de synthèse du polyamide aromatique réticulé constitutif de la couche active des membranes d'osmose inverse (polymérisation interfaciale par polycondensation), le PAA obtenu est généralement fortement réticulé, donc vitreux, avec des températures de transition vitreuse très élevées obtenues par exemple par Maruf *et al.* sur les couches actives isolées à partir de plusieurs membranes commerciales [8], situées entre 140 °C et 190 °C. Les auteurs n'évoquent pas de cristallinité dans les matériaux d'origine et présumant un état vitreux, même si Dutta *et al.* [9] ont pu synthétiser des échantillons de PAA à 13% - 23% de cristallinité.

De plus, l'effet plastifiant de l'eau garantit, lorsque les films sont au contact d'un milieu modèle riche en eau, le fait que la température de transition vitreuse devienne très basse et que les chaînes de polymères gagnent alors significativement en mobilité. Ceci est vrai dans le cas des matériaux thermoplastiques non réticulés. En revanche, pour le PAA réticulé, l'effet plastifiant des solvants reste limité à cause du très faible degré de liberté imposé par le taux de réticulation très élevé.

- l'**épaisseur** de la couche de PAA doit également être déterminée, avec toutes les limites de

cette mesure lorsqu'on connaît la structure présentée ci-dessus (figure II-2.1) et qui seront discutées plus bas.

- en conséquence, la topologie ou **morphologie de surface** doit être caractérisée, notamment avec une mesure moyenne de la **rugosité** du matériau. Cette mesure pourrait aussi permettre d'évaluer plus précisément la surface développée du matériau et de valider le nombre de sites de sorption déterminé par sorption d'eau ou de soluté.
- la figure II-2.1 montre que la couche active des membranes d'OI est constituée de polymère dense et d'air (ou d'eau, selon l'humidité relative de conditionnement) constituant la **portion de vide** qu'il convient de déterminer, car elle permet de quantifier le volume de solvant que le polymère peut contenir sans présenter de gonflement supplémentaire significatif; cela permet également de différencier la diffusion des solutés dans la partie dense du polymère de leur diffusion dans l'eau confinée à l'intérieur de la couche active. Cela permet enfin de prendre en compte une certaine compressibilité du matériau polymère.
- la **densité** de la couche active entière et celle du PAA dense peuvent être déterminées par gravimétrie couplée aux mesures précédentes (épaisseur et fraction de vide), et différenciées entre elles.
- la **composition chimique** de la couche de PAA peut être déterminée par spectrométrie photoélectronique X (XPS). Sa connaissance permet de prédire les affinités chimiques entre le polymère et les solvants / solutés, dans le but de quantifier les éventuels phénomènes de sorption ou les interactions électrostatiques qui impactent la perméabilité apparente du matériau aux différents solutés ou solvants.

Il faut aussi de noter qu'une modification de ces propriétés peut survenir lors du transfert de solutés (exemple des solutés chargés qui s'adsorbent sur le polymère membranaire et en modifient les propriétés de surface, comme la charge, donc la capacité de sorption des molécules de solvant et de solutés).

Enfin, l'approche par simulation moléculaire a été choisie comme outil d'aide à la compréhension de la formation et des propriétés du PAA. Dans le cadre de la thèse de Xuefan SONG [4] et sous la direction de Bernard ROUSSEAU, différents modèles moléculaires de PAA (avec différentes proportions initiales de MPD et de TMC) ont été construits en utilisant le champ de force OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations - All Atom) développé par Jorgensen [10] ainsi qu'un protocole de synthèse et de stabilisation des polymères, développé en interne à l'ICP [11]. Ces modèles ont été construits pour étudier l'effet du ratio initial de monomères sur la composition chimique finale du polymère, son taux de réticulation (cette notion est discutée dans le chapitre suivant), sa densité et ses propriétés de sorption de vapeur d'eau.

2.1.2 Résultats d'étude de la composition et structure chimique du PAA

Les travaux menés dans le cadre de la thèse de Xuefan SONG (direction Claire FARGUES) ont permis de déterminer par XPS (analyses effectuées à l'ICMMO par Diana DRAGOE) la composition chimique de la couche active en PAA de la membrane commerciale d'osmose inverse CPA2 (Hydranautics). La quantité de matériau nécessaire pour effectuer la mesure est faible (un dépôt mono-couche de quelques millimètres carrés de surface sur wafer de silicium suffit) ; en revanche, la technique d'XPS est très sensible à la présence de divers polluants, dont la conséquence sur l'interprétation du résultat d'analyse est importante, notamment pour les polymères organiques. Les polymères synthétisés au LCPM n'ont pour cette raison pas pu être analysés et seul le PAA disséqué à partir de la membrane CPA2 a pu l'être, puis comparé aux compositions mentionnées dans la littérature pour les couches actives de différentes membranes d'OI.

Les résultats, détaillés dans l'article [12] montrent une différence entre la composition de la face libre et celle de la face arrière (face en contact avec le support en polysulfone) de la couche active, conformément à ce qui a déjà été rapporté dans la littérature sur l'hétérogénéité des couches de PAA selon l'épaisseur [13].

Le taux de réticulation moyen est classiquement donné par l'équation 2.1.2, historiquement développée pour déterminer le taux de pontages entre polymères linéaires de longues chaînes :

$$T_{rétic} = \frac{X}{X + Y} \quad (2.1)$$

où X et Y représentent la part réticulée et la part linéaire du polymère, respectivement, telles que les montre la figure II-2.2 :

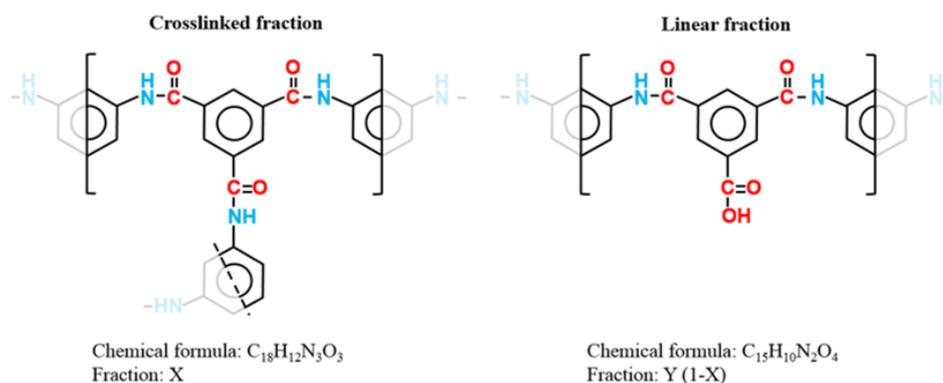


FIGURE II-2.2 – Représentation communément utilisée du PAA dans la littérature (d'après Song, 2020 [4])

En utilisant l'équation 2.1.2, le taux de réticulation obtenu pour la couche active de la membrane commerciale CPA2 est situé entre 34% et 57%, ceux reportés dans la littérature se situant entre 40 et 100%. L'originalité de notre démarche a alors consisté à mettre en évidence les limites de cette définition du taux de réticulation. En effet, les travaux que nous avons menés ont démontré que la formule précédente donnait des taux de réticulation valables lorsque l'effet des bouts de chaîne pouvait être négligé. En revanche, dans le cas contraire, ce mode de calcul n'est plus valable et peut conduire à des taux de réticulation invraisemblables, parfois négatifs [12].

Nous avons alors proposé d'utiliser de nouveaux indicateurs que nous jugeons plus pertinents, parmi lesquels la détermination de la fraction d'acyls f_{ac} ayant réagi, de la fraction d'amines f_{am} ayant réagi, ou encore les fractions d'azote x_N et d'oxygène x_O , ou enfin le ratio $r_{m:t}$ entre MPD et TMC dans la structure finale.

La construction de modèles moléculaires à partir de mélanges initiaux différents a contribué à éclairer ce point, dans la mesure où les compositions chimiques finales sont alors parfaitement connues. (La construction de ces modèles moléculaires, effectuée sous la direction de Bernard ROUSSEAU, ne sera pas détaillée ici). La figure II-2.3 montre la dispersion des résultats expérimentaux de caractérisation des compositions chimiques de divers échantillons de PAA, trouvés dans la littérature, en comparaison avec les compositions de différents modèles moléculaires. Elle délimite également le champ des compositions chimiquement possibles. On y observe que certains résultats publiés dans la littérature ne sont pas vraisemblables, en termes de composition, ce qui conforte le propos de ce début de paragraphe, sur la difficulté d'obtenir des analyses fiables du PAA par XPS.

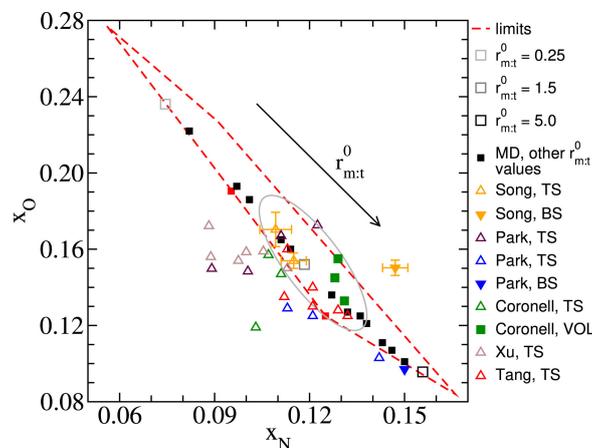


FIGURE II-2.3 – Composition élémentaire de différents échantillons ou modèles de PAA [11]. Le rectangle en traits discontinus délimite les structures chimiquement possibles.

2.1.3 Résultats d'étude de la morphologie et topologie des films de PAA

Une autre difficulté récurrente dans la caractérisation des matériaux est celle de la représentativité des échantillons analysés. L'exemple de la couche active de la membrane commerciale CPA2 (Hydraulics) est présenté dans la figure II-2.4, où on observe des zones relativement lisses et homogènes et d'autres plus hétérogènes, avec des nodules d'épaisseur et de diamètre importants (diamètre de plusieurs μm). Il importe donc de caractériser un nombre suffisant d'échantillons, prélevés dans les différentes zones du matériau.

Si le choix est fait de considérer ces hétérogénéités comme des anomalies non représentatives, seules les parties apparemment homogènes sont analysées plus précisément. En ce qui concerne la couche active des membranes d'osmose inverse, il convient de déterminer son épaisseur et sa rugosité. La figure II-2.5 montre un exemple d'observations préliminaires obtenues pour la couche active de la membrane CPA2, par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Ce choix de faire abstraction, pour l'essentiel des interprétations, des zones de grande hétérogénéité, nous

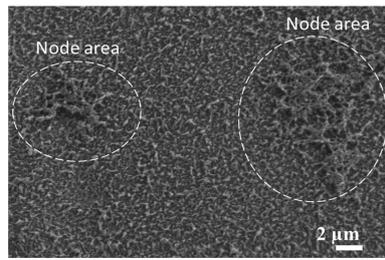


FIGURE II-2.4 – Image en Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de la surface en PAA d’une membrane d’osmose inverse CPA2 [12]

semblait acceptable puisque cette figure montre que pour différents échantillons et différentes méthodes d’analyse, les conclusions sur la morphologie de surface convergent.

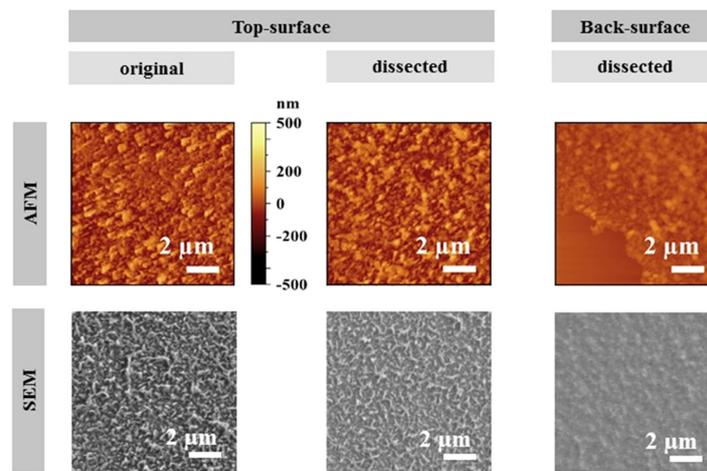


FIGURE II-2.5 – Comparaison MEB et AFM pour la couche active de la CPA2 [12]

Ce choix est d’ailleurs souvent pertinent dans le cas des différents matériaux polymères commerciaux, produits par des procédés industriels maîtrisés (c’est par exemple le cas pour les différents matériaux plastiques que j’ai étudiés dans le cadre de plusieurs projets [14, 15, 16, 17]). En revanche, lorsqu’on souhaite produire en laboratoire des échantillons de matériaux, à petite échelle et avec des montages expérimentaux peu ou pas automatisés, la variabilité devient importante et augmente à mesure que les matériaux fabriqués sont de faibles dimensions.

Les deux techniques (AFM et MEB) sont utiles pour le développement d’une approche qualitative de la caractérisation des surfaces. En MEB, il est possible d’estimer deux dimensions d’un objet, alors qu’en AFM, il est en plus possible d’estimer la hauteur d’un échantillon ainsi que la variation locale de la hauteur (donc la rugosité). En revanche, l’application d’un faisceau d’électrons comme sonde en MEB est connue pour dégrader les matériaux polymères pendant le temps d’analyse (c’est particulièrement notable pour les polymères organiques), ce qui oblige à une diminution importante de la puissance de faisceau, donc de la résolution. L’AFM permet de s’affranchir de cette difficulté, et avec des pointes nanométriques comme sondes (que ce soit en mode contact ou vibration) permet de caractériser les surfaces avec une précision suffisante.

Dans le cas du PAA, il s’agit en plus de couches minces produites par polymérisation interfaciale donc le plus souvent présentant une forte asymétrie suivant l’axe de croissance des films [18], y compris pour des matériaux commerciaux.

Différents travaux [19, 20] ont démontré que plus l'épaisseur finale de la couche de PAA est élevée, plus l'hétérogénéité est accentuée, à cause du mode de synthèse (polymérisation interfaciale). Lorsque la polymérisation est effectuée sur support peu poreux (le plus souvent en polysulfone), une meilleure régularité est obtenue. Les essais de synthèse non supportée menés en collaboration avec le LCPM ont par ailleurs permis de confirmer l'effet de l'absence de support ainsi que celui de la température de synthèse (figure II-2.6). La présence de structures en crêtes et vallées, déjà observée dans la littérature, a été confirmée par ces travaux.

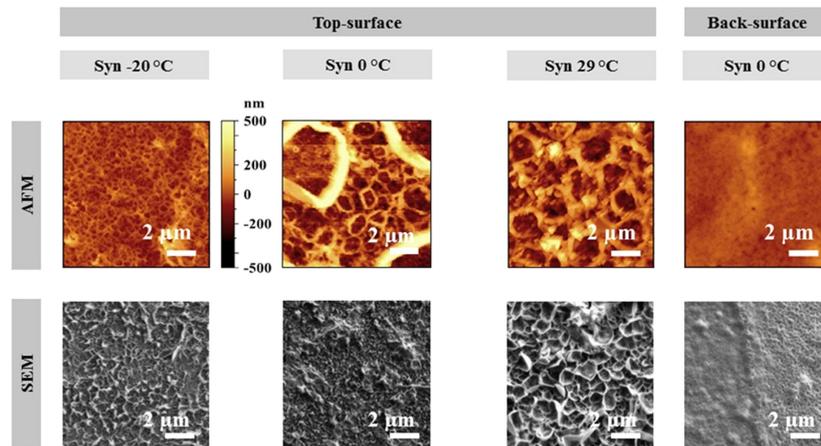


FIGURE II-2.6 – Comparaison AFM et MEB pour des couches de PAA synthétisées en laboratoire (1% TMC ; 3%MPD ; 15 minutes de réaction) [12]

L'un des objectifs des travaux auxquels je contribue étant de caractériser le transfert à travers ces matériaux, l'épaisseur du matériau est l'un des paramètres importants à déterminer. Les mesures ont dû être effectuées avec différentes méthodes expérimentales et les résultats comparés. Les résultats obtenus pour différents PAA se révèlent très hétérogènes, avec des rugosités parfois extrêmement élevées, ce qui interroge sur la pertinence des notions mêmes d'épaisseur et de rugosité dans le cas de ces matériaux. En effet, même pour un matériau commercial qui, d'un point de vue qualitatif, semble avoir une surface peu rugueuse (CPA2), on constate en effectuant les mesures par AFM que la base dense de PAA présente une épaisseur de 50 nm et que la hauteur maximale de polymère est d'environ 260 nm, avec une rugosité qui atteint 100%.

Les interrogations qui émergent suite à ce constat sont encore plus légitimes pour les PAA synthétisés non supportés, comme le montre la figure II-2.7 pour l'exemple du PAA synthétisé à 0 °C, où les crêtes régulières atteignent environ 1000 nm de hauteur, pour une hauteur de la base dense de 160 nm en moyenne.

Les mesures d'épaisseurs obtenues par AFM et par profilométrie, correspondent alors à des valeurs moyennées des hauteurs mesurées. L'utilisation de l'AFM (diamètre de la pointe = 30 nm) permet d'obtenir une estimation plus précise des variations locales de hauteur de l'échantillon, mais ne peut être effectuée sur des surfaces importantes pour des durées d'analyse raisonnables. A l'inverse, la profilométrie permet de parcourir des longueurs d'échantillons relativement importantes mais la dimension de la pointe (4 µm) ne permet pas de détecter les variations fines de hauteur. L'échelle que nous avons jugée comme la plus pertinente est celle de l'AFM, parce qu'elle informe sur la surface véritable de sorption des solvants et des solutés en surface, si on parvient à estimer une surface développée, nettement supérieure à la surface plane (celle du support). Les résultats obtenus confirment que la synthèse supportée en conditions industrielles (CPA2) aboutit globalement à des épaisseurs de couche active

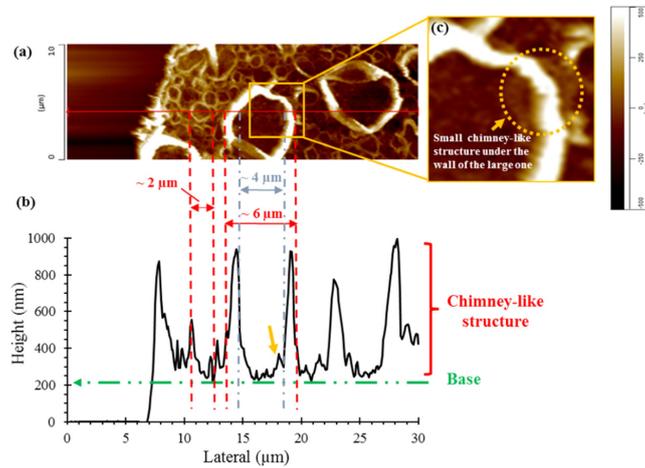


FIGURE II-2.7 – Épaisseur et rugosité du PAA synthétisé à 0 °C [12]

(120 nm en l'occurrence) plus faibles que pour les synthèses non supportées réalisées en laboratoire (200 à 400 nm selon la température de synthèse) [12].

On constate par ailleurs la difficulté de prendre en compte l'effet de l'humidité relative, sans doute à cause de la très faible épaisseur des échantillons étudiés. Nous avons démontré que les mesures d'épaisseur du PAA préalablement conditionné à différentes humidités relatives n'a pas abouti à des variations significatives de cette épaisseur. Ce constat est conforme aux résultats de la littérature sur le (non-) gonflement à l'eau du PAA (Travaux en AFM de Freger et al. [21]), qui s'explique par la rigidité importante de ce polymère vitreux fortement réticulé. En revanche, si de faibles variations existent, elle sont difficiles à quantifier.

Enfin, le mode de croissance du PAA pendant la synthèse induit dans la plupart des cas la formation de poches vides dans l'épaisseur de la couche de polymère, comme déjà expliqué plus haut et comme le représente la figure II-2.8. Cette portion de vide modifie la démarche de détermination de la densité et l'interprétation des résultats obtenus, y compris ceux de transfert (les "vides" sont remplis d'eau lors du procédé, donc la diffusion dans la couche active des membranes d'OI est en réalité une combinaison de diffusion dans la partie dense du film de PAA et de diffusion dans l'eau nano-confinée dans ces vides).

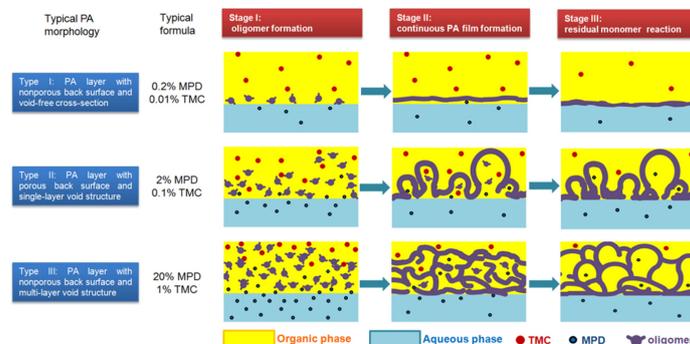


FIGURE II-2.8 – Croissance du PAA sur support dense ou poreux, d'après Xu *et al.* [20]

La portion de ces poches vides a été estimée par ellipsométrie à environ 35 % du volume de la couche active de la membrane commerciale CPA2 [12]. Cette information permet alors de distinguer entre la densité de la base dense de PAA, estimée pour la CPA2 à $1,24 \text{ g.cm}^{-3}$ (avec une base dense

d'épaisseur 40 nm) et la densité apparente de la couche active non hydratée, estimée ici à $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ pour une épaisseur totale de 120 nm.

Pour les différents paramètres discutés ci-dessus (épaisseur, rugosité, densité, fraction de vide, gonflement à l'eau), la question de la reproductibilité et de la robustesse des résultats expérimentaux obtenus peut se discuter. Il est difficile et coûteux en temps de produire de nombreux échantillons pour effectuer des études de répétabilité. De plus, les résultats obtenus pour les différents indicateurs dépendent des méthodes expérimentales choisies.

Concernant les résultats de modélisation moléculaire obtenus à l'ICP, ceux-ci ne représentent *a priori* pas la couche active mais uniquement le PAA dense. La densité obtenue pour le PAA dense et sec est de $1,26 \text{ g.cm}^{-3}$ [11] et le gonflement à l'eau dans ce polymère est négligeable (**résultats en cours de publication dans *Journal of Membrane Science***).

Les travaux de caractérisation structurale et morphologique du PAA ont essentiellement été menés dans le cadre de la thèse de Xuefan SONG et ont été l'occasion de collaborations fortes avec différents laboratoires de l'Université Paris Saclay ainsi que de l'Université de Lorraine. Ces travaux ont abouti à la proposition d'une nouvelle méthode d'expression de l'intensité de réticulation des polymères synthétisés par polymérisation interfaciale. Grâce à une analyse théorique et une confrontation des différents résultats de la littérature, nous avons mis en évidence la difficulté à établir de façon fiable la composition chimique des polymères par XPS. Ces résultats ont également permis de poser les limites d'utilisation de certains indicateurs de morphologie, tels que la rugosité et l'épaisseur, dans le cas de films dont la morphologie de surface présente une forme en crêtes et vallées très accentuée. La portion de vide dans le polymère issu d'une membrane d'OI commerciale a été estimée ainsi que les densités du film complet et celle de la couche dense, et l'effet de la température de synthèse sur l'épaisseur et la rugosité du film a été confirmé. Les modèles moléculaires construits avec différents ratios de monomères ont été validés grâce à la comparaison de leurs densités avec celles des polymères réels. Une partie de ces résultats a été valorisée par deux articles scientifiques dans des revues internationales à comité de lecture (**ACL10** et **ACL13**) et deux communications dans des congrès.

2.2 Étude des équilibres thermodynamiques et des interactions moléculaires

L'interaction des polymères avec les solutés et solvants constitue la première étape dans le transfert de ces derniers au sein des premiers. Dans cette section seront présentés les principaux résultats obtenus expérimentalement ou par simulation moléculaire pour la sorption d'eau sur les polymères.

La détermination de la structure et de la composition chimique des matériaux, présentée ci-dessus, permet d'affiner ces résultats et de les interpréter en termes de sites de sorption ou de fonctions chimiques en interactions.

Des expérimentations initiées au laboratoire par ma collègue Claire FARGUES [22, 23] ont permis d'obtenir des estimations préliminaires des équilibres de partage de certains solutés organiques non chargés entre une solution aqueuse (mono-soluté) et la membrane entière (CPA2, Hydranautics). Les isothermes de sorption ont pu être modélisés selon le modèle de Langmuir. Cependant, les interactions

ayant lieu entre les solutés et la seule couche active en polyamide aromatique réticulé sont *a priori* les seules à avoir un caractère limitant pour le transfert. En conséquence, des essais sont en cours pour établir les isothermes de sorption avec cette seule couche, disséquée selon la méthodologie développée par Freger et al. [21] et modifiée selon Song et al. [12].

La couche active disséquée a aussi été utilisée pour établir les isothermes de sorption de vapeur d'eau, permettant d'investiguer l'affinité de cette couche pour l'eau. Ce travail expérimental a été initié dans le cadre de la thèse de Xuefan SONG et l'exploitation des résultats se poursuit encore. Il est d'autant plus intéressant qu'il existe extrêmement peu de données à ce sujet dans la littérature.

2.2.1 Quelques éléments théoriques

L'établissement expérimental des isothermes de sorption des solvants sur les matériaux polymères étudiés permet de déterminer la capacité de sorption de ces derniers, leur sensibilité à la variation de concentration ou de pression de vapeur, et de les comparer entre eux.

Ensuite, l'application de modèles théoriques permet d'estimer le nombre de sites de sorption sur une surface donnée du matériau, le nombre de couches de sorption, la formation de clusters, ainsi qu'une première approche de l'estimation des énergies d'interaction. La compréhension de la sorption est de plus le premier pas vers la compréhension du transfert des molécules dans ces matrices denses, si on reste dans le cadre du modèle de solubilisation-diffusion.

Si le modèle de Henry est valable pour les très faibles concentrations et pressions partielles de soluté, il ne correspond que très rarement à la réalité des situations expérimentées dans les travaux présentés dans ce document. Pour la sorption en monocouche sur une surface plane et homogène, le modèle de Langmuir [24] (type I selon la classification de l'IUPAC [25]) peut être utilisé (équation 2.2).

$$x = x_m \times \frac{c \times p_A/p_{A,sat}}{1 + c \times p_A/p_{A,sat}} \quad (2.2)$$

où x est la teneur en eau en g d'eau par gramme de polymère sec; x_m est la teneur en eau en monocouche saturée sur le polymère; c une constante d'équilibre caractéristique de l'interaction entre la surface et l'adsorbat; elle représente l'état d'équilibre entre la vitesse de condensation de l'adsorbat sur la surface et la vitesse d'évaporation depuis cette même surface; elle ne dépend pas de la pression mais seulement de la température pour un adsorbat donné. p_A et $p_{A,sat}$ sont la pression de l'adsorbat et sa pression de saturation, respectivement.

Ce modèle décrit et prédit de manière précise la sorption en couche mono-moléculaire sur des surfaces planes. Il s'applique aussi bien aux solutés qu'aux gaz et vapeurs.

Lorsque la sorption peut s'effectuer en plusieurs couches superposées sur la surface du matériau, l'énergie d'interaction à partir de la deuxième couche de sorption change, et sa représentation nécessite la modification du modèle de Langmuir. C'est ce que le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) [26] permet de représenter, en particulier pour la sorption des gaz sur les surfaces solides, non nécessairement planes ni homogènes. Dans ce cas, les isothermes sont du type II selon la classification de l'IUPAC [25]. Dans le cas des gaz donc, et en particulier de la vapeur d'eau, on pose $p_A/p_{A,sat} = a_w$ pour l'activité de l'eau. Le modèle B.E.T. s'écrit :

$$x = x_m \times \frac{c \times a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + c \times a_w)} \quad (2.3)$$

Dans ce cas, la définition de c diffère de celle utilisée dans le modèle de Langmuir puisqu'il s'agit d'une constante d'équilibre entre la condensation et l'évaporation des molécules d'adsorbat dans les multi-couches (au-delà de la première). Pour les très faibles pressions partielles d'adsorbat, on retrouve le modèle de Langmuir. Le modèle B.E.T. est connu pour permettre des prédictions suffisamment précises aux a_w modérées (entre 0,05 et 0,4 selon Anderson [27]) et de sur-estimer les niveaux de sorption aux a_w élevées [28]. L'IUPAC recommande d'ailleurs de limiter ses utilisations aux a_w comprises entre 0,05 et 0,3 [25] et son usage est souvent jugé comme étant approprié pour l'estimation de la surface spécifique des solides [27].

Le modèle G.A.B (Guggenheim-Anderson-de Boer [29, 27, 30]) présenté dans l'équation 2.4, et qui est une modification du modèle B.E.T avec notamment un degré de liberté supplémentaire dans le formalisme mathématique, permet d'avoir des prédictions plus précises pour des a_w allant jusqu'à 0,9 pour la plupart des gaz et pouvant aller jusqu'à 0,98 pour la sorption de vapeur d'eau sur de nombreux solides [27].

$$x = x_m \times \frac{c_G \times a_w}{(1 - f \times a_w)(1 + a_w(c_G - f))} \quad (2.4)$$

où x est la teneur en eau en grammes d'eau par gramme de polymère sec ; x_m est la teneur en eau en monocouche saturée sur le polymère ; c_G est la constante de Guggenheim, qui est un paramètre lié à la différence d'énergie de sorption entre les molécules d'eau de la première couche et celles des couches suivantes ; f est une constante liée à la mesure la différence d de potentiel chimique entre les molécules d'eau de la seconde couche de sorption et les molécules d'eau à l'état liquide et s'écrit : $f = e^{d/RT}$. Pour $d = 0$ (c'est-à-dire qu'il n'y a pas de différence de potentiel chimique entre les molécules de la seconde couche et celles de l'eau libre), $f = 1$ et on retrouve le modèle B.E.T. Certains auteurs comme Timmermann [31] considèrent dès lors que c'est l'unique cas où le modèle B.E.T devrait être utilisé.

Classiquement, le modèle G.A.B. est utilisé pour modéliser les isothermes de sorption de vapeur d'eau sur les matrices alimentaires et les biopolymères mais son usage s'élargit à des matériaux polymères organiques de synthèse, comme l'ont fait Anne Jonquière [32], Naudy et al. [33], ou encore Magana et al. [34] pour différents polymères organiques de synthèse. L'équipe de Lee *et al.* était la seule à l'utiliser pour modéliser l'isotherme de sorption de vapeur d'eau sur le PAA [35].

L'établissement expérimental des isothermes de sorption de vapeur d'eau sur PAA et leur modélisation par le modèle G.A.B permet d'estimer, grâce aux constantes x_m et x_{tot} (teneur en eau à $a_w = 1$), le nombre de sites de sorption ainsi que le taux et la taille des espaces vides à l'intérieur de la couche active, ce qui donne un éclairage intéressant sur le transfert de solutés dans cette structure "composite".

2.2.2 Résultats de quelques études préliminaires

Avant d'étudier la sorption d'eau sur PAA, je me suis intéressée au cas du Polyvinyl alcool (PVA) qui présente un double intérêt.

- D'une part, c'est un polymère communément utilisé comme revêtement du PAA des membranes d'OI dans le but de masquer les sites aromatiques de ce dernier et de minimiser le colmatage. Les données de la littérature montrent que le procédé de revêtement aboutit à un remplissage des espaces extérieurs laissés libres par la structure rugueuse du PAA en crêtes et vallées. Ceci peut être observé

dans les analyses en MET effectuées par Tang *et al.* [36] (figure 3 b. et d. de l'article) qui montrent que la quantité de PVA ne peut être négligée par rapport au PAA. D'où le besoin d'un minimum de connaissances sur ses propriétés.

- D'autre part, c'est un polymère communément utilisé dans la formulation de membranes de pervaporation, d'où la présence plus abondante de travaux de caractérisation du PVA réticulé destiné à cette application.

Les isothermes de sorption d'eau sur différents PVA réticulés sont disponibles dans la littérature et cohérents entre eux (la figure II-2.9 présente un exemple), même si la plupart des isothermes sont établis à des températures compatibles avec la pervaporation. Ces isothermes sont utiles à chaque fois qu'il s'agit d'établir et d'interpréter ceux du PAA revêtu de PVA dans une membrane d'OI.

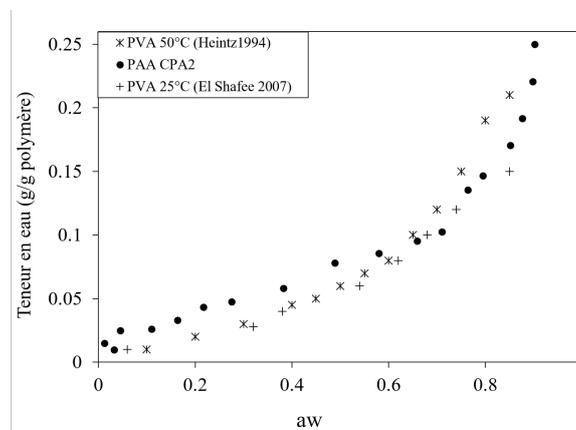


FIGURE II-2.9 – Isothermes de sorption de vapeur d'eau sur PVA [37, 38] et sur PAA (thèse de Xuefan SONG [4])

L'étude du gonflement du PVA à l'eau (et à l'éthanol, dans le cadre d'une étude sur les membranes utilisées en pervaporation) [39] a été un complément utile, effectué dans le cadre d'un autre projet, par simulation moléculaire en utilisant des systèmes équilibrés à différentes teneurs en eau, par dynamique moléculaire, et en appliquant le champ de force COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies[40]). Dans ce travail, nous avons démontré la capacité de l'eau à hydrater le PVA (teneurs en eau élevées à $a_w = 1$) sans pour autant en provoquer un gonflement significatif, contrairement à l'éthanol (figure II-2.10). Le résultat de sorption de l'eau est très utile pour l'interprétation des sorptions de vapeur d'eau sur des films de PAA revêtus de PVA répertoriés dans la littérature.

2.2.3 Résultats de la sorption de vapeur d'eau sur PAA

La comparaison de ces isothermes de sorption de vapeur d'eau sur PVA avec celui du polymère constitutif de la couche active des membranes d'OI, le PAA (résultat obtenu pour la couche active de la membrane CPA2 montré en figure II-2.9) montre que les allures de ces isothermes sont proches pour des activités de l'eau allant jusqu'à 0,8. Quelques résultats de la littérature [35, 41] récapitulés dans la figure II-2.11 donnent les isothermes de sorption des couches actives des membranes commerciales d'osmose inverse SW30 (Dow Filmtec), FT30 (Dow Filmtec) et LF10 (Nitto) possédant toutes un

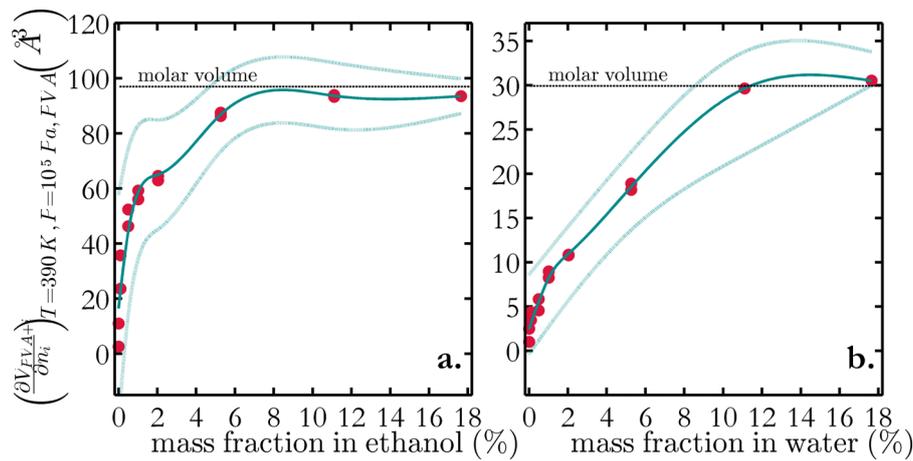


FIGURE II-2.10 – Gonflement du PVA à l’eau et à l’éthanol (variation du volume molaire). Résultats obtenus par simulation moléculaire [39]

revêtement en PVA. Les isothermes présentés dans ces différents travaux sont quasi-confondus jusqu’à des activités de l’eau autour de 0,5 et présentent des allures très proches jusqu’à a_w 0,8, ce qui signifie que pour la couche d’eau mono-moléculaire et les premières couches suivantes, la sorption est comparable entre les deux catégories de membranes (revêtues ou non avec du PVA réticulé).

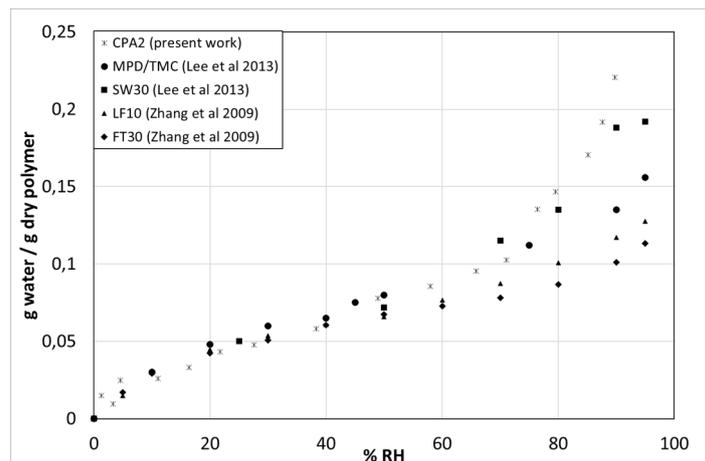


FIGURE II-2.11 – Isothermes de sorption de vapeur d’eau établis à 20 °C pour différents PAA étudiés dans la littérature (d’après [35, 41]) et dans le cadre de la thèse de Xuefan SONG [4]

La comparaison avec la couche active de la membrane commerciale CPA2 que nous avons étudiée montre que l’isotherme est très proche de celui de la couche active de la membrane SW30. Par ailleurs, nous avons étudié le comportement de films de PAA synthétisés à différentes températures et confirmé que les différences structurales présentées plus haut se traduisent par des différences significatives dans la sorption de vapeur d’eau (figure II-2.12).

Les différences entre polymères sont plus marquées pour les a_w les plus élevées, où la formation et la croissance des clusters d’eau dépend de la portion de vide de chaque matériau. Celle-ci dépend à son tour des conditions de polymérisation (température, temps et concentrations des monomères). La connaissance de ces conditions est donc importante pour une bonne compréhension et interprétation de ces effets. Cependant, il existe dans la littérature extrêmement peu d’isothermes de sorption de vapeur d’eau sur PAA réticulé. Ceci s’explique par la difficulté à synthétiser ou à disséquer des quantités suffisantes de polymère pour effectuer les expériences de sorption de vapeur, ainsi que par le fait

que chaque point d'équilibre de sorption nécessite une durée importante (24 à 48 h dans le cas des études que nous avons menées).

Afin de quantifier plus précisément les différences entre polymères, nous avons modélisé les isothermes de sorption de vapeur d'eau en appliquant le modèle G.A.B. et comparé les constantes obtenues. Appliqué aux échantillons de PAA que nous avons étudiés (résultats présentés sur la figure II-2.12, le modèle G.A.B. permet - via ses constantes - de comparer les teneurs en eau nécessaires à la saturation de la première couche de sorption des polymères (x_m), la quantité d'eau totale sorbée à une humidité relative de saturation (x_{tot}), et de compléter ensuite la caractérisation des polymères.

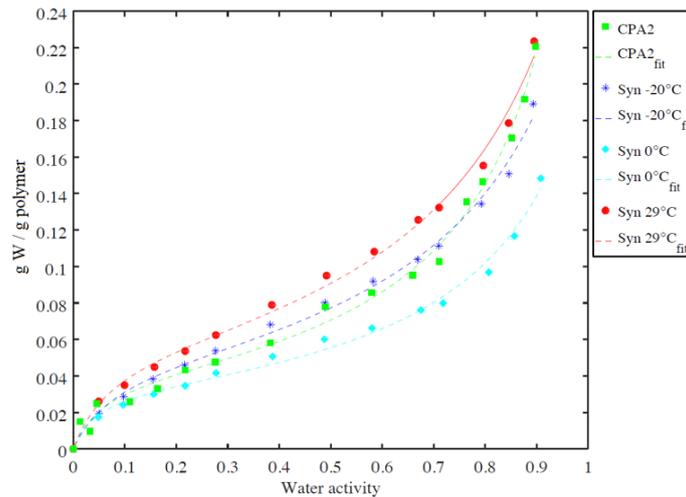


FIGURE II-2.12 – Isothermes de sorption du PAA extrait de la CPA2 et des PAA synthétisés à différentes températures. Courbes modélisées par le modèle G.A.B. (thèse de Xuefan Song [4])

La surface de sorption S a ainsi pu être déterminée à partir de x_m et le volume total d'eau sorbée (V) à $a_w = 1$ à partir de x_{tot} . La figure II-2.13 récapitulant les résultats de ces estimations montre un résultat original (en cours de publication) selon lequel la sorption totale x_{tot} semble être un bon indicateur du Volume spécifique (V/S) disponible pour la sorption d'eau dans le polymère (et *vice versa*). Ce résultat pose ainsi la limite de validité du modèle G.A.B., supposé modéliser la sorption de petites molécules sur une surface libre e matériau, alors que nous l'utilisons ici pour modéliser la sorption d'eau dans des nano-espaces confinés.

Par ailleurs, ces résultats semblent confirmer celui présenté par Lin et al. [19], qui affirme que la portion de vide dans le PAA peut être déterminée à partir de x_{tot} (à condition de disposer de la valeur de densité du polymère sec), ce que nous vérifions ici pour le PAA de la CPA2, avec une portion de vide estimée à 35 % (38 ± 4 % par ellipsométrie [12])

Le résultat présenté dans la figure II-2.13 semble également indiquer que la sorption d'eau ne s'effectue pas uniquement par superposition de multicouches d'eau mais que des agrégats d'eau (*clusters*) se forment dans les poches de la couche active de PAA. Nous avons étudié cette agrégation de deux manières :

- en estimant, à partir de V/S , la taille moyenne d'un agrégat d'eau (valeurs trouvées entre 1,5 et 4 molécules)
- en appliquant la théorie de Zimm et Lundberg aux résultats de sorption de vapeur d'eau [43, 44, 45]. La taille des agrégats est alors estimée entre 3,5 et 5,5.

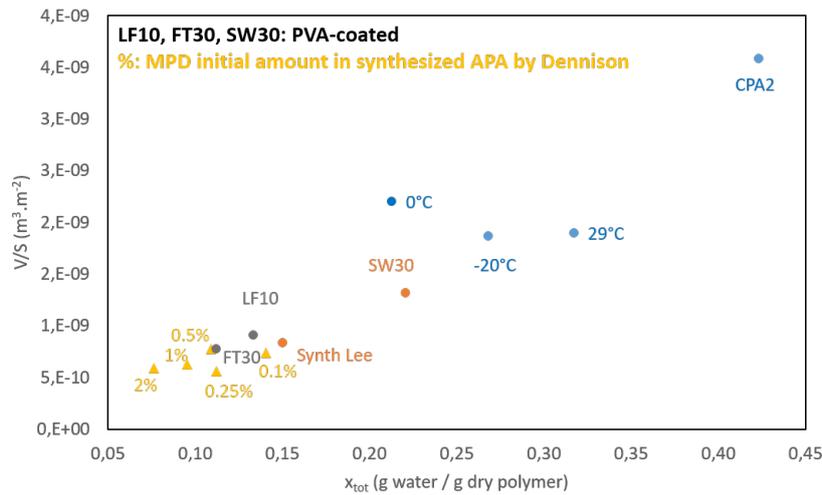


FIGURE II-2.13 – Ratios V/S disponibles pour la sorption, exprimés en fonction de la quantité maximale d'eau adsorbée, pour différents échantillons de PAA. CPA2, 0 °C, -20 °C, 29 °C : nos travaux concernant la membrane CPA2 et les PAA synthétisés à différentes températures. LF10 et FT30 : d'après les résultats de Zhang et al. [41]. SW30 et Synth-Lee : d'après les résultats de Lee et al. [35]. Les points indiqués avec des pourcentages correspondent aux PAA synthétisés par Dennison et al. [42] avec différents taux de MPD. **Résultat en cours de publication**

Les ordres de grandeurs sont concordants, mais les valeurs obtenues par la théorie de Zimm et Lundberg sont systématiquement plus élevées, ce qui interroge sur les limites d'application de cette dernière (développée à partir de la théorie de Flory-Huggins et en supposant que le matériau polymérique est dépourvu de fraction de vide). De plus, la limite d'application du modèle G.A.B. apparaît également : de modèle est *a priori* développé pour décrire l'adsorption en surface (supposée libre) alors que nous constatons ici la présence très probable d'absorption d'eau dans les micro-vides.

Pour le PVA, l' a_w à laquelle les clusters d'eau commencent à se former dépend du taux de réticulation et de l'agent réticulant. Le traitement des données d'El Shafee [38] nous permet de montrer que les premiers clusters se forment à des a_w inférieures à 0,4. Pour effectuer ces deux derniers calculs, l'hypothèse a été posée d'une densité approximée à 1 avec un gonflement négligeable (d'après les résultats publiés dans [39]).

2.2.4 Résultats obtenus en simulation moléculaire

Enfin, les isothermes de sorption d'eau sur les différents modèles moléculaires présentés plus haut, ont été établis par une procédure Monte Carlo pour l'insertion des molécules d'eau à différentes valeurs de potentiels chimiques. Ces travaux ont été réalisés à l'ICP par Bernard ROUSSEAU. La comparaison des isothermes obtenus pour les différents modèles moléculaires permet d'investiguer l'effet de la composition chimique du polymère et de sa structure tri-dimensionnelle (volumes libres) sur la capacité de sorption d'eau. De plus, la comparaison entre ces derniers isothermes et ceux obtenus expérimentalement constitue une étape de plus dans la validation des modèles moléculaires et permet de préciser ce que ces modèles moléculaires représentent du film de PAA réel. Les isothermes de sorption obtenus par simulation moléculaire sont présentés dans la figure II-2.14.

On y observe que les isothermes simulés présentent une allure conforme au modèle de Langmuir

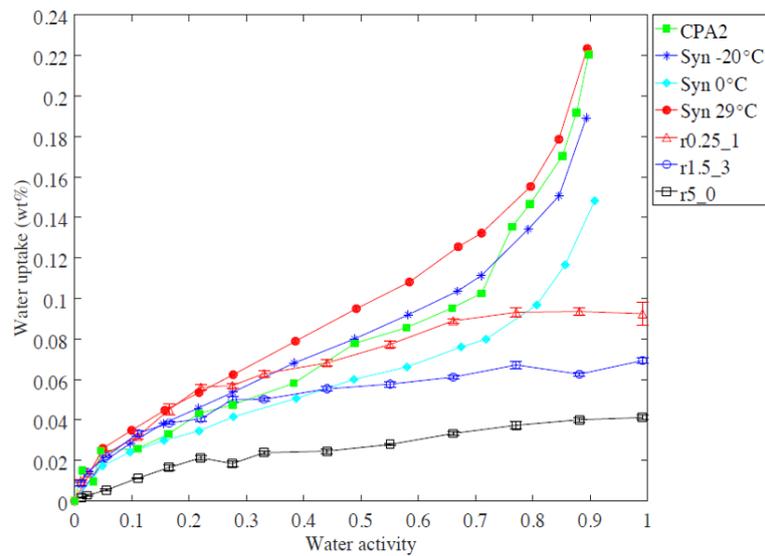


FIGURE II-2.14 – Comparaison des isothermes expérimentaux avec les isothermes obtenus par simulation moléculaire. CPA2, -20 °C, 0 °C, 29 °C correspondent aux isothermes expérimentaux ; les r_{x_y} correspondent aux modèles moléculaires avec x_y les ratios MPD :TMC (Résultats présentés dans la thèse de Xuefan Song [4] et en cours de publication).

(sorption en monocouche). On peut alors supposer que les modèles moléculaires construits semblent plutôt représenter la couche dense de PAA et ne contiennent pas d'autres *vides* que les volumes libres (on peut revenir sur les différentes définitions du volume libre et leurs implications, en partant de la synthèse effectuée par White et Lipson[46] sur le sujet). Ces allures sont cohérentes avec les isothermes expérimentaux établis par Dennison et al. [42] sur des films de PAA de très faibles épaisseurs (autour de 15 nm) avec des portions de vides très limitées ($< 10\%$).

Deux des modèles moléculaires présentent des isothermes de sorption de vapeur d'eau très proches des isothermes obtenus expérimentalement, dans les a_w faibles ($< 0,3$). Ils correspondent aux $r_{m:t} = 0,25$ et $1,5$. Plus précisément, le début d'isotherme de sorption du PAA issu de la CPA2 est très proche de celui du modèle de PAA avec un $r_{m:t} = 1,5$. Or d'après nos résultats présentés dans [11], ces deux polymères présentent des compositions chimiques très proches (voir figure II-2.3). Ce dernier modèle moléculaire, avec cette validation supplémentaire, est donc considéré comme représentatif de la couche dense du PAA extrait de la CPA2 et ce résultat constitue un élément important de validation du champ de force (OPLA-SS) utilisé pour la construction des modèles moléculaires.

Enfin, cet ensemble de résultats permet de discuter la sorption totale d'eau sur la base de la composition chimique du PAA. En effet, il ressort de la littérature que l'augmentation de la proportion de TMC dans le mélange initial de monomères augmente la sorption d'eau ou la solubilité de l'eau dans le polymère (par augmentation des liaisons hydrogènes) [47, 42]. Ce constat est notamment confirmé dans les études de modélisation moléculaire présentés dans la figure II-2.14.

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau sur PAA synthétisé à différentes température et PAA disséqué à partir d'une membrane commerciale ont été établis et apparaissent comme cohérents entre eux. Les isothermes obtenus pour le PAA de la membrane CPA2 et pour le PAA synthétisé au LCPM à -20°C sont quasi-identiques, ce qui est cohérent avec les analyses structurales qui avaient montré une similarité de morphologie de surface notamment entre ces deux matériaux. Le modèle G.A.B. semble bien s'appliquer à ces isothermes pour des a_w comprises entre 0 et 0.9. Les constantes de ce modèle ont été extraites pour les différents échantillons étudiés, et comparées à celles obtenus pour d'autres échantillons, dont nous avons re-traité les isothermes. Une corrélation intéressante apparaît entre le paramètre V/S et x_{tot} , suggérant que l'eau ne s'accumule pas à la surface du polymère en simples multi-couches superposées mais qu'elle occupe des volumes à l'intérieur desquels elle est nano-confinée. La prise en compte de la présence de revêtement en PVA à la surface de la couche de PAA est également importante pour l'interprétation des isothermes. Enfin, les isothermes obtenus par simulation moléculaire en utilisant des modèles moléculaires de composition chimique comparable au PAA de la membrane CPA2 (valeurs similaires de $r_{m:t}^{final}$) présentent, pour les a_w faibles et correspondant à la sorption en mono-couche moléculaire, des allures très proches de l'isotherme du PAA de la membrane CPA2. Ce résultat est un élément de validation important du champ de force (OPLS-AA) utilisé pour la construction des modèles moléculaires. Ces derniers travaux font l'objet d'un article soumis au *Journal of Membrane Science* (ACL16).

2.3 Étude du transfert de solutés dans le matériau polymère et à l'interface liquide-membrane

Dans les différents travaux auxquels j'ai contribué, les perméabilités à l'eau des membranes ont systématiquement été mesurées et comparées à celles répertoriées dans la littérature. De même, les perméabilités aux solutés ont été mesurées à chaque fois que cela était possible, que ce soit sur des dispositifs de laboratoire (modules plans) ou des installations pilotes (modules spiralés), sur des solutions modèles ou avec des mélanges complexes (effluents réels). Dans cette partie, je tente d'établir le lien entre les constantes d'équilibres discutées plus haut et les constantes de transfert.

2.3.1 Quelques rappels théoriques

Le transfert de solutés organiques non chargés dans les matrices denses que sont les membranes d'OI ou de NF très serrées est communément représenté par le modèle de solubilisation-diffusion, selon lequel les solutés et les solvants se dissolvent d'abord dans la surface homogène et non-poreuse de la matrice polymérique avant de diffuser en son sein, proportionnellement à leur gradient de potentiel chimique, indépendamment les uns des autres [48], selon l'expression 2.5 du modèle de solubilisation-diffusion (SD).

$$J_i = \frac{D_i \times K_i}{\delta} \times (C_{R,i} - C_{P,i}) \quad (2.5)$$

où J_i est la densité de flux du soluté i étudié par unité de surface de la couche mince; C_i la concentration molaire du soluté i dans le réténat (R) et le perméat (P); D le coefficient de diffusion du soluté dans la couche active; K son coefficient de partage entre la membrane et la solution; δ l'épaisseur de la couche active de la membrane.

Le terme $\frac{D_i K_i}{\delta}$ est la perméabilité (notée B_i) de la membrane au soluté i .

Cette même densité de flux de soluté J_i peut s'exprimer à partir de la concentration de soluté dans le perméat et le flux de la solution, J_P , selon :

$$J_i = C_{P,i} \times J_P \tag{2.6}$$

Lorsqu'une solution aqueuse diluée est étudiée, la densité de flux du perméat est calculée en prenant en compte les pressions osmotiques :

$$J_P = A \times (PTM - \Delta\Pi) \tag{2.7}$$

où PTM est la pression transmembranaire appliquée, A la perméabilité de la membrane à l'eau, dans les conditions de la mesure, $\Delta\Pi$ le gradient de pression osmotique entre le rétentat et le perméat. La pression osmotique pouvant être mesurée expérimentalement en utilisant un osmomètre ou calculée dans le cas des solutions modèles, par la relation de Van't Hoff :

$$\Pi = R \times T \times \sum_{i=1}^n C_i \tag{2.8}$$

Dans le cadre des travaux présentés ici, les valeurs de J_w, A, J_P, B_i ont pu être déterminées pour des solutés organiques en solution modèle ou dans des mélanges réels, en faisant varier la PTM dans des expérimentations menées à l'échelle de laboratoire sur membranes planes ($2 * 0,018 \text{ m}^2$ de surface membranaire) avec un équipement Labstak M20 (Alfa-Laval) représenté schématiquement sur la figure II-2.15 ou à l'échelle pilote sur un système Polymem équipé de modules spirales 2540 ($1,86 \text{ m}^2$ de surface membranaire).

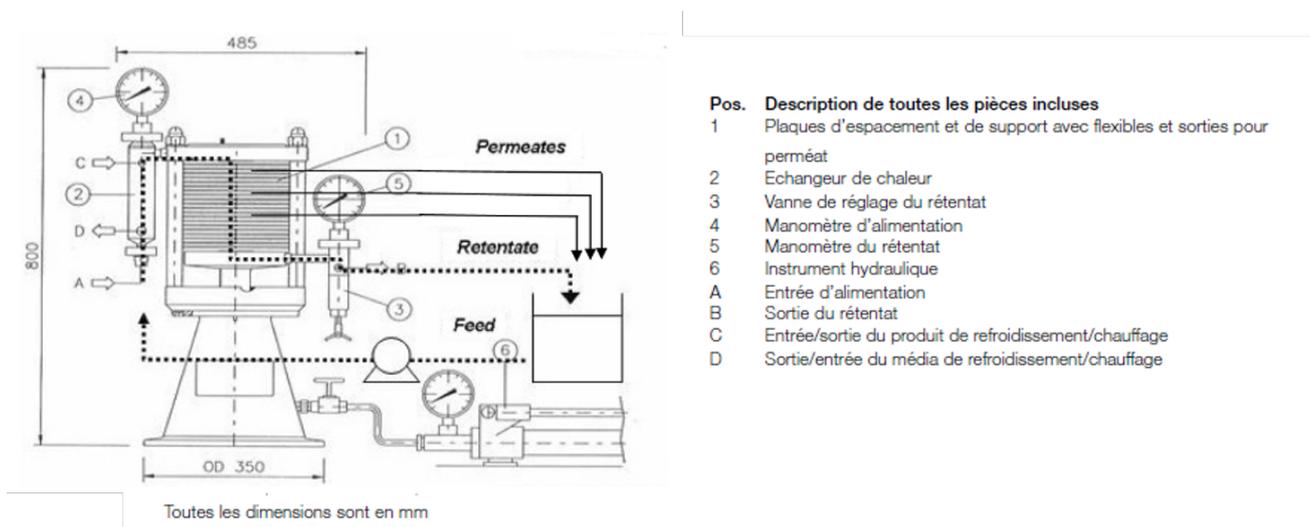


FIGURE II-2.15 – Représentation schématique du dispositif Labstak M20 (Alfa-Laval)

Des données de la littérature ont également pu être retraitées, notamment pour extraire les valeurs de B_i de certains solutés et les comparer avec celles obtenues dans les travaux de mon équipe.

La connaissance de la valeur moyenne d'épaisseur de la couche active de certaines membranes ainsi que la connaissance de l'équilibre de partage entre le milieu liquide et le polymère membranaire permettent également de remonter à quelques valeurs de D_i .

Ces données ont pu être collectées lors de la thèse de Céline GARNIER [49] (ANR Minimeau, direction Claire FARGUES) portant sur le traitement des effluents aqueux des IAA, mais également à partir des résultats de la thèse de Nhu NGUYEN [50] (direction Marie-Laure LAMELOISE) portant sur la valorisation de biomasse ligno-cellulosique. Il se trouve que dans les deux thèses, des membranes et des solutés sont communs, d'où l'intérêt de comparer les résultats entre ces deux travaux.

Selon la composition de la solution et l'hydrodynamique du système, la formation d'une couche de polarisation à la surface de la membrane (en amont) doit être prise en compte dans la modélisation précédente, pour donner le modèle de solubilisation-diffusion avec prise en compte de la couche de polarisation (SD-CP) présenté dans la figure II-2.16).

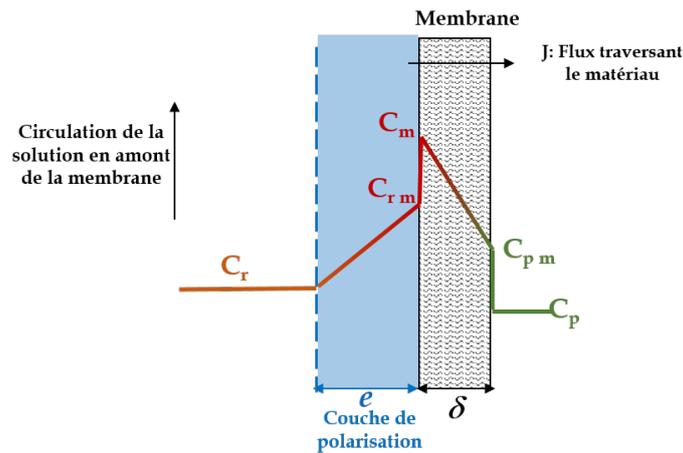


FIGURE II-2.16 – Transfert des solutés dans la couche de polarisation et la membrane. La différence entre $C_{r,m}$ et C_m ainsi qu'entre $C_{p,m}$ et C_p apparaît lorsque le coefficient de partage d'un soluté entre la membrane et la solution est différent de 1.

L'équation 2.5 est modifiée pour prendre en compte la présence de cette couche et c'est la concentration $C_{r,m}$ de soluté dans le rétentat à l'interface avec la membrane qui est prise en compte au lieu de C_R . $C_{r,m}$ est alors exprimée ainsi :

$$C_{r,m,i} = C_{p,i} + [C_{r,i} - C_{p,i}] \times e^{\frac{J_P}{k_i}} \quad (2.9)$$

où k_i est le coefficient de transfert de i dans la couche de polarisation.

Les équations 2.5 modifiée, 2.6 et 2.9 permettent alors de déterminer B_i et k_i , pour chaque soluté et chaque étude.

La connaissance de l'épaisseur de la couche active de la membrane et de l'équilibre de partage d'un soluté entre la solution et la membrane doivent permettre de remonter à la valeur de D_i , et d'interroger l'évolution de celle-ci pour différentes membranes d'OI, ou encore la variation de D entre différents solutés, pour une même membrane, pour investiguer les liens structure-diffusivité. Les valeurs de D_i ainsi obtenues ne sont que des valeurs apparentes, puisqu'il s'agit de la constante de diffusion du solvant ou du soluté dans un milieu composite polymère-eau, où la fraction remplie d'eau peut représenter jusqu'à 35% du volume total de la couche active dans le cas de la membrane CPA2 par exemple.

2.3.2 Résultats d'étude du transfert de solutés organiques

Dans la thèse de Nhu NGUYEN [50], les résultats expérimentaux de rétention de différents solutés organiques ont permis de calculer les perméabilités des membranes testées aux différents solutés en appliquant le modèle de solubilisation-diffusion [16]. En prenant en compte la couche de polarisation j'ai pu corriger les valeurs de ces constantes de transfert, souvent sous-estimées dans ce travail, et le modèle SD-CP s'avère pertinent pour la prédiction de la rétention de solutés organiques non chargés tels que les sucres simples et certains composés aromatiques, y compris pour les faibles valeurs de PTM donc de J_P . La figure II-2.17 donne l'exemple de la rétention du xylose (150 g/mol) et de la vanilline (152 g/mol) par la membrane d'osmose inverse CPA3 (Hydranautics). Les perméabilités de la membrane CPA3 à ces deux solutés organiques non chargés de masses molaires équivalentes sont de $4.10^{-8} m.s^{-1}$ pour le xylose et $5.10^{-7} m.s^{-1}$ pour la vanilline. Plusieurs résultats similaires à celui-ci montrent que le transfert diffusif à travers les membranes denses dépend fortement des interactions électrostatiques entre le matériau membranaire et le soluté diffusant. La "solubilisation" du soluté, comme première étape du transfert, mérite d'être étudiée afin de dissocier le terme de perméabilité en ses composantes { partage ; diffusion }.

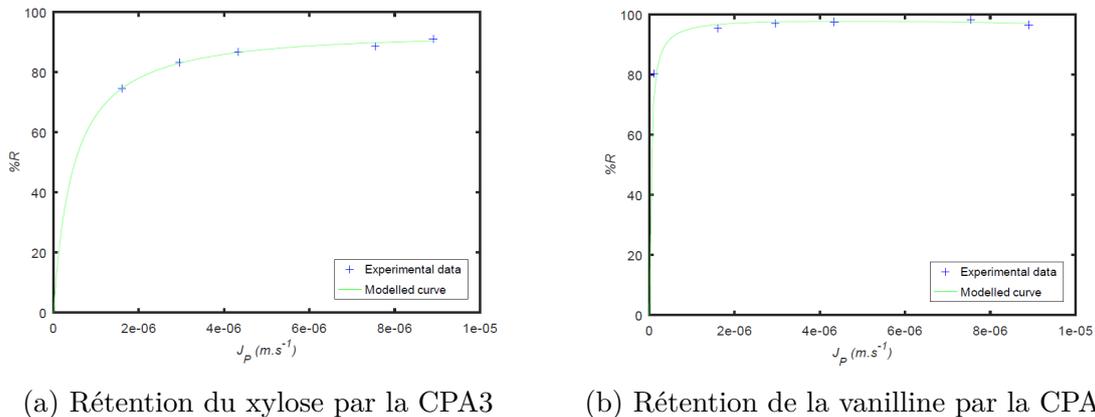


FIGURE II-2.17 – Rétention de solutés organiques en OI modélisée par le modèle SD-CP. Résultats expérimentaux de la thèse de Nhu NGUYEN.

Dans le cadre de la thèse de Céline GARNIER [49], des compléments à ces résultats permettent de conclure que pour un soluté organique non chargé tel que le glucose, les membranes de nanofiltration serrées (comme la membrane DK de GE-Osmonics) présentent une perméabilité environ dix fois plus élevée que des membranes d'osmose inverse classiques (comme la membrane ESPA4 d'Hydranautics par exemple).

A titre d'exemple, on obtient une perméabilité B de la membrane de nanofiltration DK au glucose située entre $0,25$ et $0,95 \mu m.s^{-1}$, avec un effet positif de la concentration dans la solution de départ sur la valeur de B . Cet ordre de grandeur est cohérent avec celui obtenu d'après les résultats de la thèse de Nhu NGUYEN ($0,25 \mu m.s^{-1}$). Comparativement, la membrane d'osmose inverse ESPA4 présente une perméabilité B au même soluté située entre $0,05$ et $0,1 \mu m.s^{-1}$ [51].

La détermination de ces constantes pour différents solutés a été utile à la mise en place des tests préliminaires du module "filtre à membrane" dans ProSimPlus [52] pour la simulation du traitement d'effluents par OI et NF, et qui sera présenté plus bas.

Dans le cas des solutés organiques possédant une ou plusieurs fonctions chimiques ionisables, le transfert dans les membranes d'osmose inverse étudiées dépend fortement du pH de la solution et des pKa des fonctions ionisables. Nous avons obtenu quelques résultats en ce sens durant les thèses de Nhu NGUYEN et de Céline GARNIER et qu'il est possible de comparer à ceux obtenus par ma collègue Claire FARGUES dans des travaux antérieurs [22]. Ainsi par exemple la rétention d'un petit soluté comme l'acide acétique (60 g/mol, pKa 4,79, diamètre de Stokes autour de 0,4 nm) par la membrane CPA2 - à flux de perméat équivalent ($50 L.h^{-1}.m^{-2}$) - varie entre 50 % et 60 % quand le pH baisse de 3,5 à 2. Avec cette variation de pH, la part déprotonée du soluté passe de 4,9 % à 0,16 %. Sa rétention par la membrane ESPA2 passe de 75% à 60% lors d'une même variation de pH et pour un flux comparable. Nous avons également obtenu des résultats similaires pour des membranes de nanofiltration comme la membrane DK, ce qui montre que la taille des pores d'environ 1 nm pour cette membrane ne suffit pas à contre-balancer l'effet des interactions (répulsions) électrostatiques. Ce résultat est conforme à ceux de la littérature [53] où on observe des rétentions proches de 100 % pour ce petit soluté avec la membrane DK à pH élevé (autour de 10).

Les rétentions de cette catégorie de solutés chargés par les membranes d'OI doit également être étudiée précisément puisque les taux de rétention et les mécanismes peuvent également être très variables selon les membranes. A titre d'exemple, la rétention de l'acide acétique présentée dans les travaux de thèse de Nhu NGUYEN avec la membrane XLE ("*Extra Low Energy*", Dow Filmtec) atteint 86 % même à des pH bas (autour de 3) ce qui montre que dans le cas de cette membrane ce sont les effets stériques qui prédominent ; la rétention de l'acide acétique présentée dans les travaux de Zhou et al. [54] atteint 95 % à pH 7 avec une membrane RO98pHt ; en revanche il n'est retenu qu'à 45 % par la membrane ESPA4 à pH 5 dans les travaux de thèse de Céline GARNIER. Ces résultats montrent l'impact important des interactions électrostatiques sur la rétention de cette catégorie de solutés par certaines membranes d'OI. Selon les applications visées, le choix des membranes d'OI doit donc être effectué en tenant compte de cette variabilité dans le comportement des membranes pour la rétention des solutés organiques chargés de faible masse molaire. La modélisation du transfert de ces solutés doit évidemment intégrer un terme d'électro-migration, ce que nous n'avons jusque là pas fait.

Par ailleurs, dans le cadre des deux thèses citées ci-haut, il a été intéressant de constater la capacité du modèle SD-CP à représenter et prédire les résultats obtenus pour plusieurs solutés organiques non chargés avec quelques membranes de NF telles que les membranes DK (GE Osmonics), NF90 (Filmtech) et NF270 (Filmtech). Ce modèle est communément utilisé pour modéliser le transfert de solvants et de solutés en osmose inverse mais son utilisation est controversée quand il s'agit de modéliser le transfert dans les membranes de nanofiltration. La membrane de NF la plus communément admise comme représentant un comportement similaire à des membranes d'OI, donc acceptée comme étant une membrane dense, est la membrane NF90. Celle-ci est d'ailleurs composée de PAA réticulé. En revanche, pour la membrane DK dont nous avons modélisé le comportement avec SD-CP, ou encore la NF270, ce choix est controversé. Pourtant, les résultats que nous obtenons pour différents solutés (glucose, arabinose, xylose, etc.) montrent que l'augmentation de la pression transmembranaire ne s'accompagne d'aucune augmentation de la concentration de ces solutés dans le perméat. Selon l'article de référence de Wijmans sur le sujet [48], c'est le principal argument en faveur de la validité du modèle de solubilisation-diffusion, suggérant que la part convective de transfert est négligeable ou nulle.

Les membranes sont généralement considérées comme denses lorsque leur couche active présente

des interstices de taille égale ou inférieure au diamètre d'une molécule d'eau, soit environ 0,3 nm (en effet si on se réfère au travail de référence de Lonsdale [55], le transfert de l'eau s'effectue également par diffusion dans le cas des membranes denses). Or la membrane NF90, communément acceptée - au vu de ses performances - comme membrane dense, présente un diamètre de pores de 0,6 nm environ [56, 57, 58].

Toujours d'après l'article de référence de Wijmans, la transition entre un mécanisme de solubilisation-diffusion et un mécanisme convectif décrit par différents modèles de pores, s'observe avec les membranes ayant de très petits pores qui ne sont pas de simples imperfections. En effet, les membranes qui retiennent efficacement des molécules telles que le saccharose mais laissent passer les micro-ions sont clairement classées comme poreuses. En revanche, les membranes de dessalement qui retiennent très efficacement les sels tels que le chlorure de sodium (donc les ions monovalents) sont classées parmi les membranes denses auxquelles le modèle de solubilisation diffusion s'applique. La transition correspond donc aux membranes de nanofiltration qui retiennent efficacement les sucres et les ions divalents mais présentent des rétentions faibles (20 – 50 %) pour les ions monovalents [48].

Les multiples travaux de caractérisations de la NF270 montrent un rayon de pores moyen de 0,4 nm [57, 59, 58, 60, 61, 62, 56]. C'est typiquement une membrane qui présente des rétentions élevées pour les sucres (glucose, saccharose) et certains ions divalents comme le montrent les figures II-2.18, et de faibles rétentions pour une partie des ions monovalents comme le montre la figure II-2.19 [63, 51]. Elle se situe donc dans cette zone de transition et il serait donc judicieux de prendre en compte la part convective dans la modélisation du transfert à travers cette membrane afin de vérifier si elle apporte une amélioration au pouvoir prédictif du modèle. Ce travail a été initié (mais non poursuivi depuis) lors de la thèse de Nhu NGUYEN, où on a pu démontrer que le modèle DSPM (Donnan Steric Pore Model) prenant en compte la composante convective du transfert n'était pas pertinent pour prédire le transfert des sucres à travers les membranes DK et NF270 et qu'il surestimait systématiquement la rétention de ces solutés. En revanche, pour les solutés de plus faible masse molaire ou les molécules aromatiques de masse molaire équivalente, cette catégorie de modèles de transfert devrait être considérée.

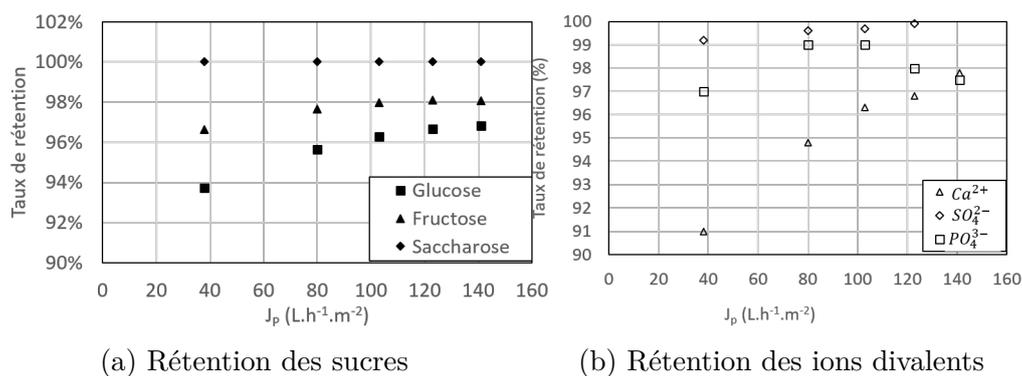


FIGURE II-2.18 – Rétentions des sucres et des ions divalents par la membrane NF270 (adaptés d'après [51])

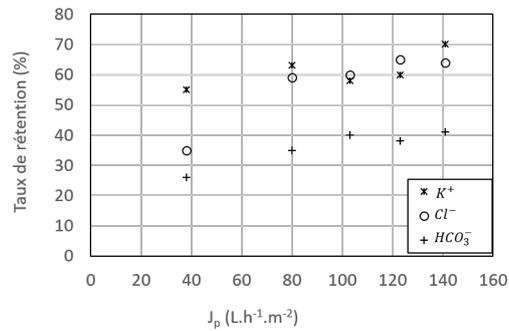


FIGURE II-2.19 – Rétention de quelques ions monovalents par la membrane NF270 (adapté d'après [51])

L'étude de la rétention de solutés par les membranes d'osmose inverse nous a permis de déterminer les perméabilités de différentes membranes aux solutés (organiques et minéraux) testés. Ces travaux menés dans le cadre des thèses de Nhu NGUYEN et de Céline GARNIER ont été compilés et harmonisés, en prenant en compte la formation d'une couche limite. Ces résultats ont été partiellement valorisés dans un article dans une revue internationale à comité de lecture (**ACL11**) et une base de données est en cours de construction avec des données nombreuses provenant de la littérature. Les perméabilités obtenues sont utiles pour la validation du module "Filtre à membrane" développé sous ProSim Plus et qui sera présenté dans ce qui suit.

2.4 Application des procédés membranaires au traitement des effluents des IAA

2.4.1 Contexte

Dans le cadre de mes activités de recherche, deux principaux projets sont concernés par l'application des procédés membranaires au traitement des effluents. Ils portent tous les deux sur la réutilisation des eaux usées traitées dans les IAA : ma thèse de doctorat portant sur le traitement et le recyclage des eaux de trempe en malterie (même s'il est ancien, sa démarche et ses résultats restent pleinement d'actualité), et le projet ANR Minimeau (thèse de Céline GARNIER) sur la minimisation des consommations d'eau dans les industries agro-alimentaires.

Dans les deux cas, il s'agissait de récupérer à la source un effluent issu d'une opération unitaire donnée afin de lui appliquer un traitement spécifique, puis de le recycler dans le procédé de transformation alimentaire. L'établissement de ces boucles courtes de traitement-recyclage permet en effet d'appliquer un traitement spécifique et optimal, qui n'est pas possible lorsque les effluents des différentes opérations du procédé sont mélangés et envoyés en station de traitement pour subir un traitement générique.

Ces deux travaux s'inscrivent dans un contexte de tension croissante sur les ressources en eau et plus particulièrement sur les ressources accessibles d'eau potable, comme le montre la carte ci-dessous (figure II-2.20) des arrêtés préfectoraux des restrictions des usages de l'eau pour cause de sécheresse. Une réflexion sur une meilleure gestion de ces ressources par les IAA est donc indispensable, et même désormais urgente.

La minimisation de la consommation et des rejets d'eau par les IAA peut être obtenue par des

changements technologiques, en favorisant des opérations unitaires peu ou pas consommatrices d'eau. Cette option s'avère souvent être complexe à mettre en œuvre car elle présente un coût sur le court terme que les entreprises peuvent refuser d'engager. Une autre voie possible est de réutiliser les eaux de procédé, telles que, ou après un traitement d'épuration. D'un point de vue réglementaire, cette dernière option reste très encadrée mais les modifications récentes¹ et le projet de nouveau décret dans le cadre du plan Eau du gouvernement actuel ouvrent la voie à la Réutilisation des Eaux Usées Traitées (REUT) dans les IAA².

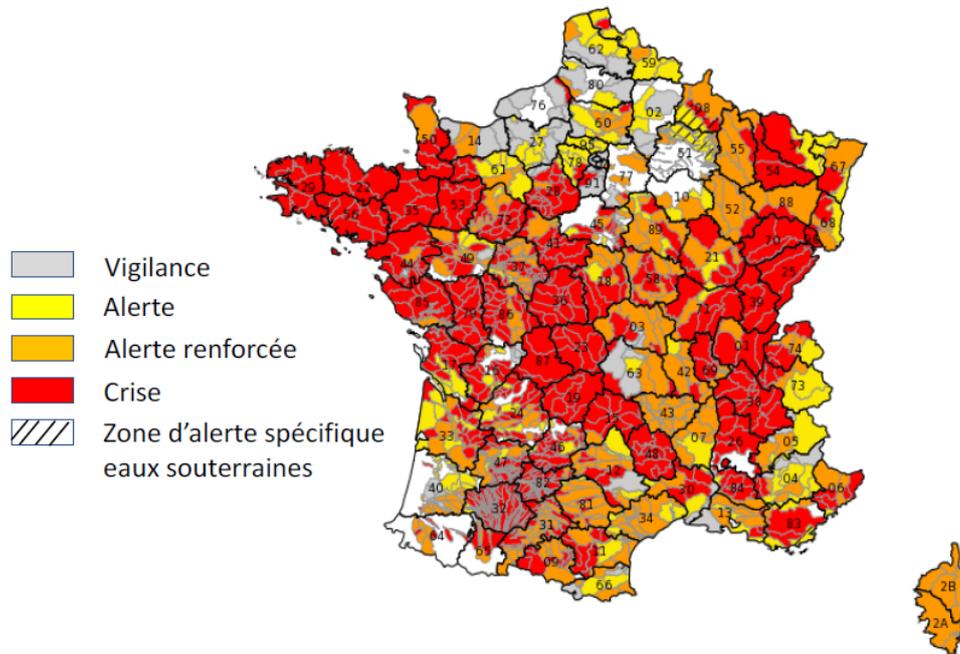


FIGURE II-2.20 – Carte des arrêtés de restriction des usages au 12/09/2022 (d'après le site gouvernemental Propluvia)*

2.4.2 Mise en place d'une démarche générique pour la minimisation des consommations d'eau dans les IAA

Dans le cadre de l'ANR Minimeau, nous avons tout d'abord pu construire et proposer une méthodologie générique, raisonnée pour appréhender un projet de minimisation des consommations d'eau dans une usine IAA. Elle est synthétisée sous la forme d'un logigramme (figure II-2.21) qui a été affiné et complété collectivement au fil du projet, dans lequel sont pris en compte les diagnostics à faire sur site, l'optimisation (par simulation avec la méthode Pinch [64]) des réseaux d'eau, le choix et la mise en place des traitements à appliquer éventuellement avant réutilisation, l'analyse des risques et l'analyse environnementale.

Le choix des traitements à appliquer a fait l'objet d'une analyse approfondie de l'état de l'art [65] ainsi que de la documentation synthétique élaborée par la Commission Européenne sur les meilleures

1. <https://www.legifrance.gouv.fr/eli/decret/2022/3/10/2022-336/jo/texte>

2. <https://www.consultations-publiques.developpement-durable.gouv.fr/projet-de-decret-relatif-a-l-utilisation-des-eaux-a2211.html>

3. *Propluvia : <http://propluvia.developpement-durable.gouv.fr/propluvia/faces/index.jsp>

**Démarches et outils pour la
minimisation des
consommations d'eau**

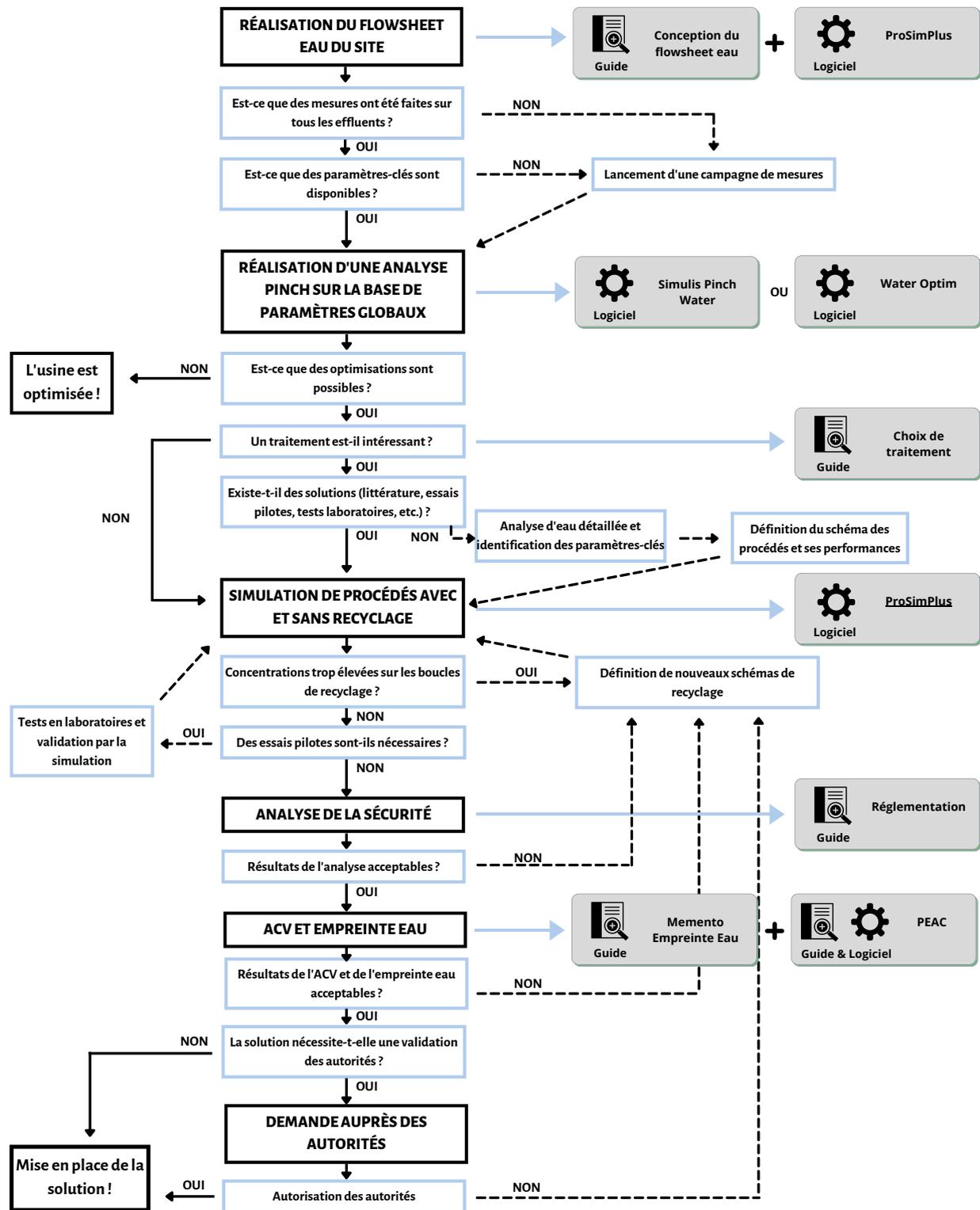


FIGURE II-2.21 – Logigramme pour un projet de minimisation de consommation d’eau en IAA (réalisé collectivement par les partenaires du projet ANR Minimeau et consultable sur www.minimeau.fr)

pratiques de gestion de l'eau dans les usines des IAA de l'Union Européenne [66]. Dans le but de recycler l'eau en boucle courte (récupérer l'effluent aqueux en sortie d'une O.U., lui appliquer - ou non - un traitement d'épuration avant de le réutiliser dans une O.U. appropriée), les procédés membranaires apparaissent souvent comme pertinents pour les effluents non gras.

Le travail expérimental effectué sur les effluents de deux industries des fruits et légumes choisies a été réalisé dans le cadre de la thèse de Céline GARNIER, en utilisant des membranes planes (échelle de laboratoire) et des modules spiralés (échelle pilote), pour traiter différents effluents réels - peu concentrés - ainsi que des solutions modèles. Il a permis de comparer les performances de plusieurs membranes de NF et d'OI et de proposer des solutions de traitement pertinentes. Nous en avons conclu qu'il fallait systématiquement associer deux étapes de traitement membranaire en série (OI + OI ou OI + NF) pour atteindre une qualité d'eau comparable à celle de l'eau destinée à la consommation humaine, ce qui représente un certain coût et amène à questionner la pertinence de cibler une telle qualité. La réglementation européenne exige en effet de ne mettre en contact des denrées alimentaires en cours de transformation que de l'eau destinée à la consommation humaine (eau potable), en application du principe de précaution. Des dérogations à cette règle peuvent être demandées par les industriels à condition de fournir des preuves suffisantes de l'innocuité des eaux utilisées. Elles ne peuvent donc aboutir qu'au cas par cas, et à condition que les industriels aient une connaissance précise des qualités d'eau ne présentant aucun risque sanitaire (qu'il s'agisse d'un risque microbiologique, chimique ou physique). Or le constat général est que cette connaissance est à l'heure actuelle absente, dans la plupart des filières industrielles.

2.4.3 Résultats des études et prédictions des performances des procédés membranaires pour le traitement des effluents

Les études technologiques portant sur le traitement des effluents aqueux des IAA permettent d'avoir des indicateurs des performances des procédés de traitement.

Tout d'abord, ces performances peuvent être exprimées en termes de flux d'eau traitée (J_P), qui dépend à la fois de la qualité de l'effluent, des propriétés des modules membranaires utilisés (perméabilité à l'eau, A_w , surface membranaire, S), tout en ne dépassant pas le flux critique, qui doit être déterminé au cas par cas. Elles peuvent ensuite être estimées en termes de capacité d'élimination des polluants, en calculant les rétentions apparentes ou observées R_{obs} :

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_P}{C_R} \quad (2.10)$$

La valeur de cet indicateur varie avec les conditions opératoires telles que la pression transmembranaire exercée et le flux de perméat qui est corrélé à cette dernière et peut être affecté par la présence d'une couche de polarisation, dépendant elle-même de l'hydraulique du système comme précisé plus haut concernant la modélisation des transferts.

En termes de performances, on peut également noter les concentrations résiduelles C_P dans l'eau traitée, et les comparer avec les seuils réglementaires précisés dans la directive européenne revisitée 2020/2184 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine [67]. La qualité de l'eau peut aussi être éventuellement comparée avec les seuils d'acceptabilité définis par l'industriel, dans le cadre d'un projet de réutilisation.

Les eaux traitées peuvent alors être caractérisées avec des paramètres globaux tels que le COT, l'oxydabilité, la conductivité. Cependant, ces paramètres ne sont pas toujours pertinents (car plutôt caractéristiques du pouvoir asphyxiant des effluents pour les organismes vivants aquatiques) et il est nécessaire de caractériser ces eaux traitées avec des paramètres en lien avec les procédés alimentaires dans lesquels elles sont supposées être réinjectées. Il peut alors s'agir de contamination microbienne, de présence de composés toxiques (pesticides ou mycotxines) ou de solutés altérant les performances technologiques attendues de l'eau dans le cadre du procédé de transformation alimentaire (capacité de rinçage des matières premières ou des contenants par exemple). Dans ce dernier cas il peut s'agir de quantifier la pression osmotique (présence de sels et de petits solutés organiques tels que les sucres simples et les acides aminés) ou encore de vérifier l'équilibre calco-carbonique.

Les procédés de traitement sont également évalués sur la base de leur productivité en eau traitée ($m^3.h^{-1}$) lorsqu'ils sont en fonctionnement en respectant la limite de flux critique (qui doit donc être déterminé, au cas par cas, c'est-à-dire pour chaque couple membrane-effluent).

Dans le cadre de la thèse de Céline GARNIER (ANR Minimeau), des essais de traitement membranaire de deux catégories d'effluents provenant de l'industrie de transformation de légumes ont été effectués à l'échelle de laboratoire (sur membranes planes d'une surface de $0.036 m^2$ en utilisant le Labstak) ou pilote (avec module membranaire spiralé).

Les effluents étudiés, provenant des opérations de lavage ou de blanchiment de légumes, sont typiques des effluents non gras des IAA. Ils présentaient des DCO solubles de quelques grammes par litre (1,6 g/L pour un effluent de rinçage de légumes ; entre 4 et 9 g/L pour les eaux de blanchiment) et un rapport $\frac{DCO}{DBO_5}$ autour de 2, typique là aussi des effluents des IAA facilement biodégradables. Les principaux polluants solubles identifiés sont en effet des sucres, des acides organiques à courte chaîne, des acides aminés et des ions minéraux.

Dans une démarche classique à l'échelle de laboratoire, pour la sélection des membranes pour le traitement de ces effluents (après pré-traitement pour éliminer la DCO particulaire), nous avons dû chercher un compromis entre le besoin de maximiser le flux d'eau traitée (en respectant la limite du flux critique) et celui de minimiser les concentrations résiduelles des différents polluants dans les perméats. Parmi les membranes de NF et d'OI testées, le choix s'est arrêté sur la membrane d'OI ESPA4 (Hydranautics) qui permet d'avoir une perméabilité à l'eau suffisante ($6.4 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$) [51], un flux critique élevé ($90 L.h^{-1}.m^{-2}$ à la PTM de 24 bar) et des taux de rétention très élevés pour la plupart des polluants identifiés ($> 90 \%$ même pour des J_p bas).

L'étude des performances de cette membrane en module spiralé (échelle pilote) a ensuite été effectuée de façon plus approfondie. La variation du débit d'alimentation, paramètre important pour limiter l'importance de la couche de polarisation, n'a pas montré d'effet significatif sur les principaux indicateurs de performance (notamment J_p et C_p), entre 200 et 700 L/h. Au débit moyen de 450 L/h, l'effet du flux de perméat sur les concentrations résiduelles dans les perméats a été étudié et la PTM retenue pour la suite des investigations était celle garantissant une densité de flux de perméat $J_p < 60 L.h^{-1}.m^{-2}$ puisqu'au dessus de cette valeur, les performances épuratoires ne sont pas améliorées (%R et donc C_p se stabilisent). Cette densité de flux de perméat est obtenue pour une PTM autour de 12 bar et 14 bar respectivement pour les deux catégories d'effluents étudiés.

En retenant ces conditions pour un fonctionnement continu du procédé, l'effet du facteur de réduction volumique (FRV) est important à étudier puisqu'il est potentiellement à l'origine d'une modification des performances (C_p et J_p).

$$FRV = \frac{Q_{alim}}{Q_{rétantat}} \quad (2.11)$$

où : Q_{alim} et $Q_{rétantat}$ sont respectivement le débit d'alimentation et le débit de rétentat en sortie du procédé membranaire.

Les figures II-2.22 A et B montrent

- d'une part, que la légère augmentation du taux de rétention de la DCO soluble quand on augmente le FRV s'accompagne d'une diminution de la densité de flux de perméat.
- d'autre part, que cette augmentation du FRV résulte en une détérioration de la qualité du perméat puisqu'on observe une augmentation significative de la concentration des acides organiques de petite taille (ici lactique et acétique) et d'une légère mais significative augmentation de la concentration des monosaccharides (ici le glucose), dans le perméat.

Ces résultats montrent bien que la recherche d'un taux de conversion Y maximum ($Y = \frac{Q_{perméat}}{Q_{alim}}$) en augmentant le FRV se fait au détriment de la qualité de l'eau traitée. Cette problématique est classique dans les procédés membranaires utilisés pour le traitement de l'eau.

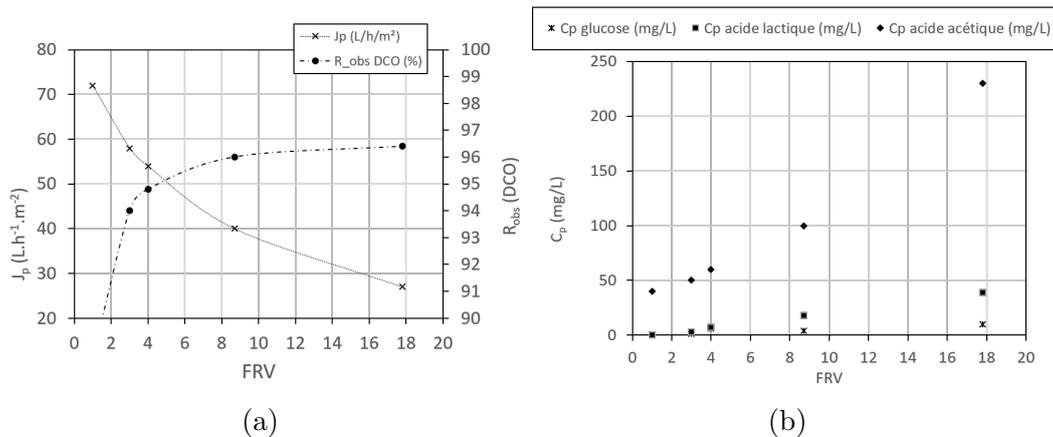


FIGURE II-2.22 – Effet du FRV sur les performances du procédé membranaire (a) J_p , $R_{obs}(DCO)$; (b) concentration de plusieurs solutés dans le perméat. Essais réalisés à 12 bar et 450 L/h avec le module spiralé de la membrane ESPA4 (résultats adaptés d'après la thèse de Céline GARNIER)

L'étude du traitement de cet effluent (figures II-2.22) rappelle une autre problématique classique concernant les effluents facilement biodégradables : lorsqu'une étape de stockage est inévitable, la biodégradation partielle de l'effluent aboutit à la formation d'acides organiques de faible masse molaire (dans la figure précédente, il s'agit des acides acétique et lactique, initialement absents de l'effluent) et dont la rétention est relativement faible en osmose inverse (autour de 50% pour l'acide acétique dans le cadre de ce travail).

Le fait d'utiliser plusieurs étages de traitement par procédé membranaire permet néanmoins d'améliorer la qualité finale des perméats tout en gardant un taux de conversion élevé, mais représente un

coût de traitement supplémentaire et complique un peu la gestion des flux d'eau dans le cadre d'un projet de réutilisation des eaux usées traitées. Les simulations de procédés permettent alors d'arbitrer parmi différentes options possibles de montages de procédés de traitement.

Dans le cadre de l'ANR Minimeau, ces travaux de thèse de Céline GARNIER ont permis de proposer différentes solutions de traitement-recyclage, soit pour réutiliser l'eau traitée dans la même opération dont elle provient, soit en l'utilisant plus en amont dans le procédé, dans une opération n'exigeant pas nécessairement une eau de qualité potable (qualité que nous n'atteignons pas dans les études menées dans ce projet). Ces solutions ont été simulées avec ProSim Plus.

2.4.4 Résultats de simulation des procédés

Afin de simuler de la façon la plus pertinente le comportement des solutés (polluants) pendant un traitement membranaire, les rétentions observées ne suffisent pas dans la mesure où elles dépendent grandement des conditions opératoires telles que la pression transmembranaire appliquée, le débit d'alimentation, etc. Les constantes de transfert collectées comme indiqué plus haut doivent être prises en compte et intégrées dans le modèle de transport (solubilisation-diffusion avec couche de polarisation).

Pour cela, la base de données de perméabilités des membranes à l'eau et à différents solutés, présentée plus haut, est nécessaire pour alimenter les outils de modélisation des procédés.

La simulation est alors effectuée sur la seule opération de traitement membranaire, avec des outils internes. Ce travail a ensuite permis, dans le cadre de la thèse de Céline Garnier, d'établir un cahier de spécifications pour le développement d'un module "filtre à membrane" dans le logiciel ProSim Plus de simulation des procédés. Couplé au diagramme de fabrication d'une usine de transformation des légumes (ici ce diagramme est uniquement utilisé pour simuler les flux d'eau), on peut simuler le comportement d'un système de traitement-recyclage et anticiper l'éventuelle accumulation de polluants.

Le fonctionnement de ce nouveau module prend en compte les caractéristiques de la membrane (perméabilité à l'eau et aux solutés choisis) ainsi que les conditions opératoires, en appliquant le modèle de solubilisation-diffusion avec prise en compte de la présence d'une couche de polarisation. Il prend également en compte les dimensions du module membranaire (spiralé) et la direction des flux (croisés), et procède à une discrétisation dont le nombre de cellules N_{cel} est fixé par l'utilisateur (nécessitant donc une optimisation dans chaque cas). Les étapes de simulation et les équations associées sont présentées dans la figure II-2.23.

Bien que nécessitant encore une consolidation des constantes de transfert et des dimensions des membranes utilisées dans chaque cas, les premiers résultats obtenus dans la thèse de Céline GARNIER sont très encourageants, au vu de la bonne concordance entre résultats expérimentaux et résultats simulés. La figure II-2.24 présente par exemple de la concordance entre résultats expérimentaux et simulés pour les concentrations du composant "DCO".

L'outil logiciel développé nous a entre autres permis de simuler l'effet du transfert à l'interface sur la qualité des perméats obtenus, comme le montre la figure II-2.25. Ce dernier résultat nous permet de confirmer qu'en plus du transfert diffusif des solutés dans la membrane, la prise en compte de l'hydraulique du système est primordiale pour le bon dimensionnement et la bonne simulation du procédé. Dans la construction de l'architecture (dite en "sapin de Noël") des procédés membranaires, la gestion des débits d'alimentation d'un étage à un autre doit être optimisée en prenant en compte ce paramètre.

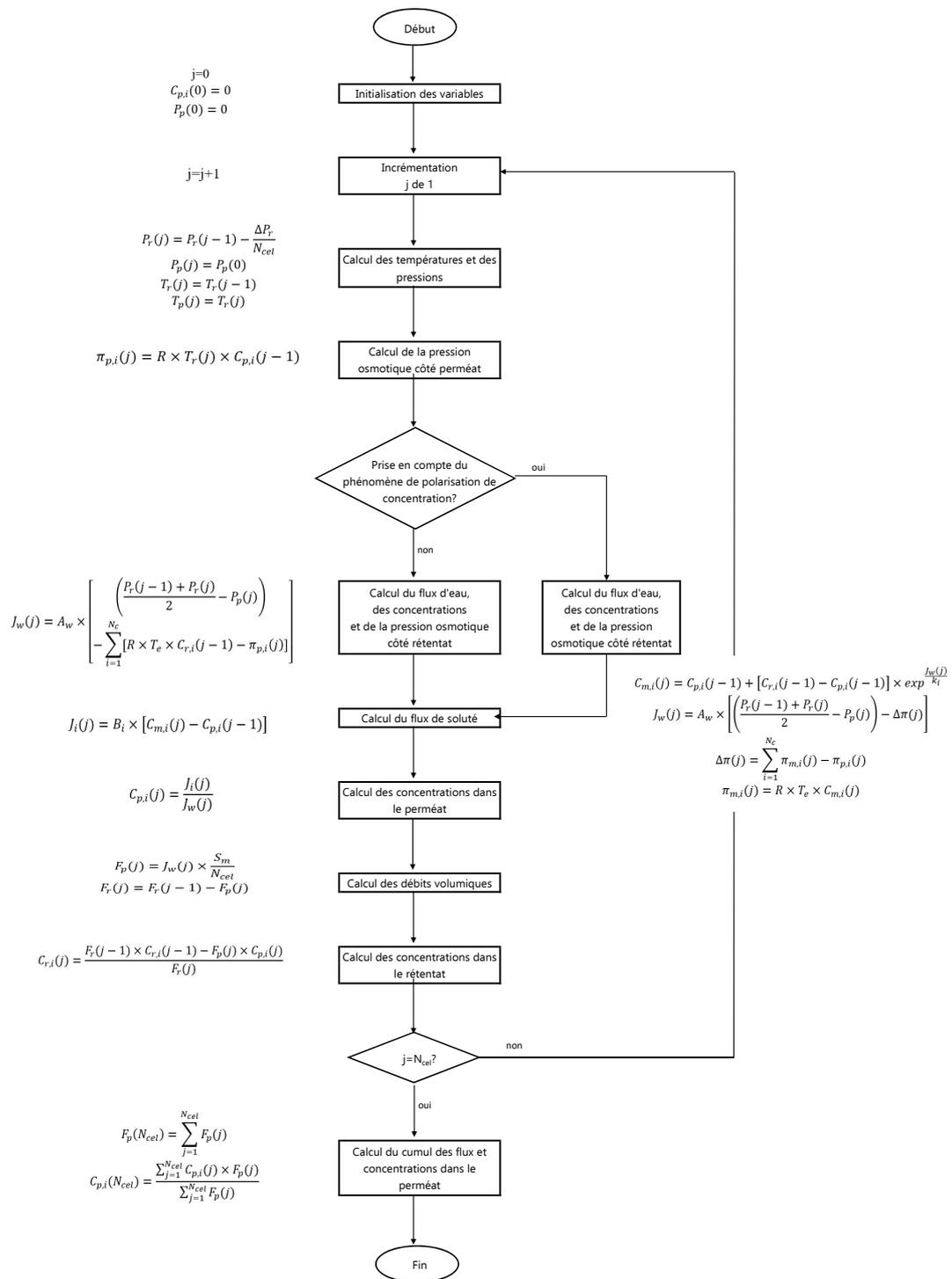


FIGURE II-2.23 – Etapes de simulation et équations associées

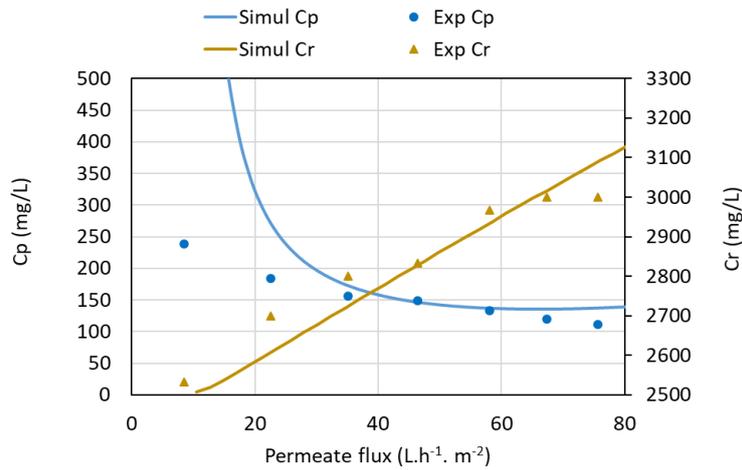


FIGURE II-2.24 – Comparaison des concentrations de soluté (DCO) dans le perméat et le rétentat, expérimentales et simulées sous ProSim Plus. La présence d’une couche de polarisation est prise en compte dans la simulation. Débit de rétentat 450 L.h^{-1} ; Température $20 \text{ }^\circ\text{C}$; constantes de transfert prises pour la membrane ESPA4. D’après Fargues et al. [68]

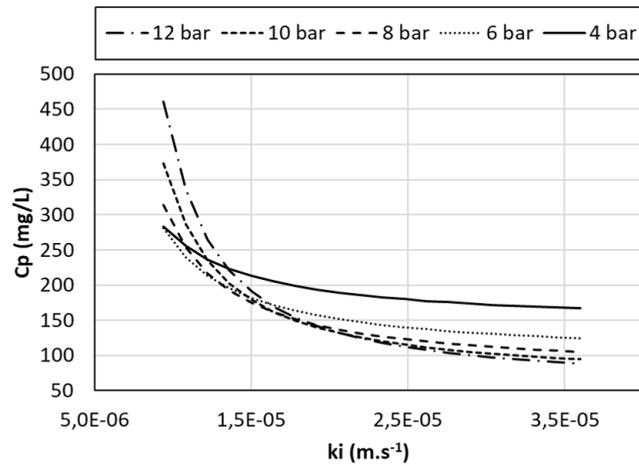


FIGURE II-2.25 – Etude sous ProSim Plus de l’effet du coefficient de transfert interfacial k sur la qualité du perméat, à différentes pressions transmembranaires. D’après Fargues et al. [68]

La solution de traitement simulée, correctement dimensionnée pour traiter $10 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ d’effluent de rinçage et pour un taux de conversion de $75,8 \%$, a été intégrée, avec le logiciel ProSim Plus, au diagramme de fonctionnement de l’usine. L’intégralité de la solution de traitement-recyclage d’eau par procédé membranaire (voir le diagramme sur la figure II-2.26, avec l’architecture proposée pour le procédé de traitement) a donc pu être testée (par simulation). Les résultats de simulation ont abouti à une estimation des économies d’eau d’environ 47% , qu’il convient de consolider en estimant l’accumulation de certains (micro-)polluants au fil des recyclages.

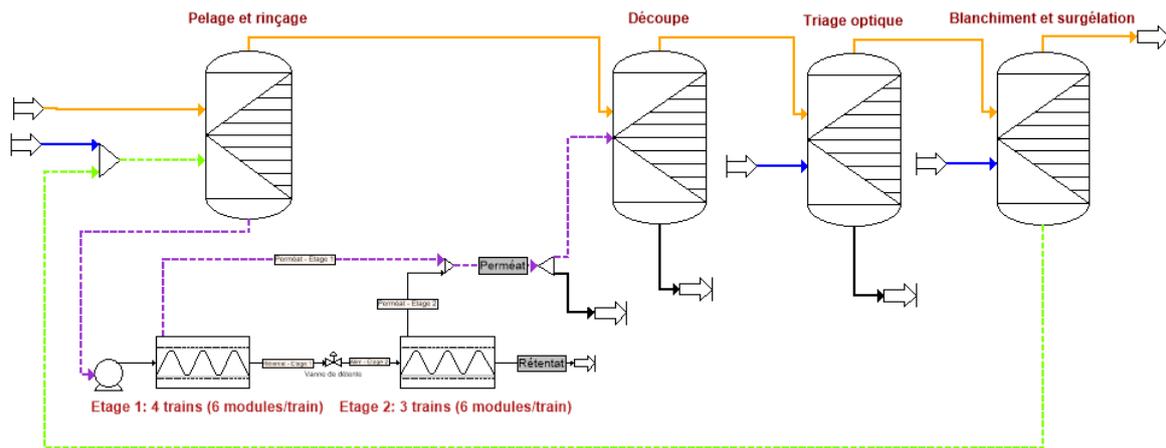


FIGURE II-2.26 – Diagramme d'un procédé de transformation incluant une boucle courte de traitement-recyclage d'eau (représentation sous ProSimPlus)

2.4.5 Couplage entre traitement biologique et procédé membranaire : traitement et recyclage des effluents des malteries

Ma propre expérience de thèse (traitement et recyclage de l'eau en malterie) est finalement complémentaire de la démarche adoptée dans le cadre de l'ANR Minimeau. Je me permets donc de l'évoquer ici, car c'est une démarche fera partie de mon projet scientifique présenté plus loin dans le chapitre 4.

L'effluent que j'ai eu à étudier et traiter pendant ma thèse (sous la direction de Michel FICK) consistait en l'eau de trempage de l'orge avant germination. C'est un effluent relativement peu concentré (DCO soluble autour de 2 g/L) et très facilement biodégradable (essentiellement constitué d'acides organiques, de sucres, etc). En cela, il ne diffère pas des effluents traités dans le cadre du projet Minimeau (eaux de rinçage de légumes racines). En revanche, le choix avait été fait dans le cas de la malterie d'opter pour un traitement biologique, au vu du ratio $\frac{DCO}{DBO_5}$ qui était de l'ordre de 2. L'expertise de l'IFBM (Institut Français des Boissons, de la Brasserie et de la Malterie) a permis de choisir un indicateur simple et efficace de l'impact de la qualité de l'eau sur le procédé de maltage : un test de germination des grains d'orge qui permet de déterminer un taux d'inhibition de cette germination, visuellement, sur 100 grains. Ce taux a pu être corrélé à la concentration de composés phénoliques très réactifs. Une caractérisation assez complète des effluents puis des essais de fractionnement membranaire de ces derniers ont permis d'identifier les composés inhibiteurs comme ayant une masse molaire comprise entre 500 et 3000 g/mol [69].

Après des tests de traitement biologique à l'échelle de laboratoire (2L) puis de traitement en bioréacteur à membrane d'ultrafiltration (cuve de 7L), des essais pilotes ont été réalisés à l'IFMB pour traiter $1 \text{ m}^3/\text{jour}$ d'eau de trempage, puis un démonstrateur a été installé dans la malterie *Muntons* (Stowmarket, Angleterre) partenaires du projet. Le démonstrateur permettait de traiter $30 \text{ m}^3/\text{jour}$ d'eau de trempage, dans une cuve d'aération ayant une concentration de boues activées atteignant 12 g/L (niveau de concentration qui n'est, *a priori*, plus appliqué aujourd'hui à cause des problématiques de transfert d'oxygène et du coût nécessaire pour les pallier) à l'état stationnaire, couplée à une opération d'ultrafiltration (seuil de coupure $0,02 \mu\text{m}$; $4 * 4 = 16 \text{ m}^2$ de surface membranaire) fonctionnant

avec un taux de conversion de 83 %. Ce traitement permettait d'obtenir un perméat dont la DCO est autour de 100 mg/L et qui ne présentait pas d'inhibition de la germination de l'orge.

Un protocole d'essai-erreur, basé sur des tests de germination quotidiens effectués avec le perméat d'UF, avait été mis en place pour identifier le moment (nombre n de cycles de traitement-recyclage dans l'opération de trempage) où il fallait recourir à un traitement complémentaire d'OI pour éliminer les polluants qui risquaient de s'accumuler (dont les phosphates). L'opération d'OI était assurée à une PTM de 4-8 bar, avec une surface membranaire de 9 m^2 et un taux de conversion de 75 %, ce qui aboutit à un taux de conversion global du traitement (bioréacteur à membrane + osmose inverse) de 63 % [70].

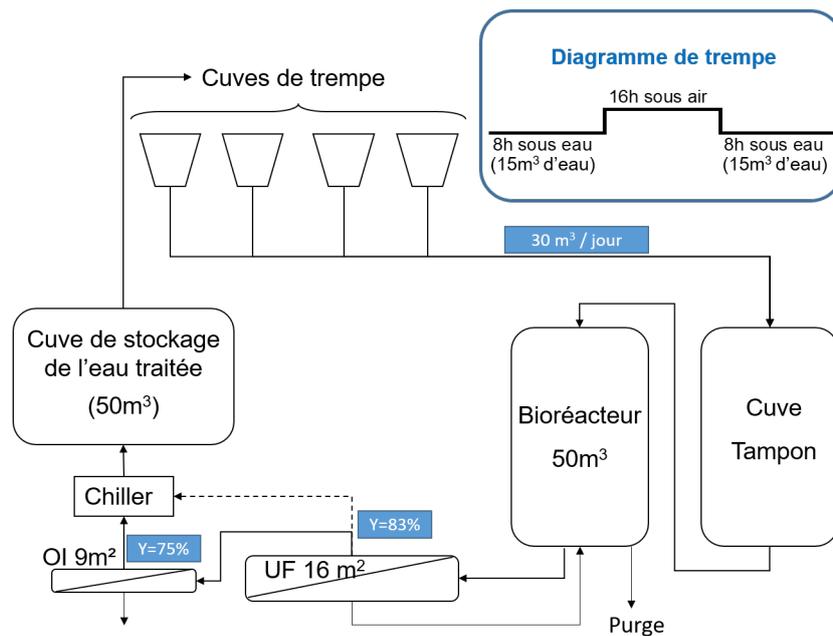


FIGURE II-2.27 – Couplage entre le traitement et le recyclage de l'eau avec la procédure de production alimentaire. Exemple du trempage de l'orge en malterie, installation testée à l'échelle industrielle par les malteries *Muntons* en Angleterre.

A chaque échelle d'investigation, l'impact de l'eau usée traitée sur le procédé de transformation alimentaire a été étudié, par la caractérisation des qualités de l'orge en cours de transformation, des différents paramètres de qualité du malt ainsi que ceux des bières obtenues avec ces malts.

Cette vérification est un dialogue indispensable à établir entre les deux procédés (voir figure II-2.27), celui de production alimentaire et celui de traitement des effluents. Dans le cas de la malterie, nous avons conclu à la nécessité d'ajouter au bioréacteur à membranes, un traitement par osmose inverse qui n'est donc utilisé que lorsque l'accumulation de polluants non dégradés atteint un seuil dommageable pour la qualité du malt (composés phénoliques non dégradés et ions minéraux).

Les travaux sur le traitement des effluents dans les IAA regroupent ceux de ma thèse ainsi que ceux de la thèse de Céline GARNIER dans le cadre du projet ANR Minimeau. Dans me premier cas, le recours à un traitement biologique en bioréacteur à membrane complété par un traitement par osmose inverse à basse pression a permis de traiter les eaux de trempe en malterie. La qualité de l'eau traitée a été évaluée en termes de conséquences sur les qualités du produit alimentaire (malt et bière) [69, 70]. Ces travaux avaient été valorisés par un brevet européen (**EP1**) et un article dans une revue internationale à comité de lecture (**ACL1**). Dans le second cas, nous avons formalisé une démarche multidisciplinaire et générique d'un projet de minimisation des consommations d'eau dans les IAA, en privilégiant des boucles courtes de traitement-recyclage. Un traitement par osmose inverse a permis d'assurer l'obtention de flux suffisants d'eau traitée. La simulation du procédé de traitement et de recyclage sous ProSim Plus nous a permis de concevoir et dimensionner des solutions de traitement à l'échelle industrielle pour un des cas d'études.

Ces derniers résultats ont été partiellement valorisés dans 3 articles scientifiques (**ACL9**, **ACL11** et **ACL14**), plusieurs communications orales, et font régulièrement l'objet de webinaires.

Chapitre 3

Quelques compléments et pas de côté

Ce chapitre est un complément que je choisis de faire en présentant des activités diverses auxquelles j'ai participé et qui ne rentrent pas dans l'axe principal choisi pour ce mémoire. Certaines m'ont permis d'enrichir mon approche concernant les procédés membranaires (exemples 1 et 2), d'autres m'ont permis de contribuer à valoriser des travaux menés par mes collègues du Cnam (exemple 3).

3.1 Exemple 1 : Prédiction de la migration d'additifs à partir d'emballages alimentaires plastiques

(Participation à un projet ANR ; 2 Stages de M2 ; 2 articles parus : **ACL6** et **ACL8**)

Ce travail a été mené dans le cadre des études de l'UMR Genial sur la prédiction de la contamination de matrices alimentaires par des additifs provenant des emballages plastiques. Il a bénéficié du financement de l'ANR SafeFoodPack Design, portée par l'UMR (Olivier Vitrac). Alors que la contamination des denrées alimentaires par les matériaux au contact est souvent contrôlée *a posteriori* expérimentalement, ce projet proposait de développer les connaissances théoriques nécessaires pour proposer des calculs prédictifs fiables. Une des voies développées consistait à estimer par simulation moléculaire des propriétés des polymères, des additifs et des simulants alimentaires définis dans la réglementation européenne¹.

Je me suis proposée pour contribuer à ces travaux dans l'optique de me former aux outils de la simulation moléculaire. Les études auxquelles j'ai participé visaient à déterminer les coefficients de partage de plusieurs additifs entre un solvant (utilisé comme simulant alimentaire) et un polymère, dans le but de prédire les possibles niveaux de contamination des aliments par ces additifs. D'une part, la détermination de ces coefficients de partage a pu être effectuée par des essais expérimentaux de mise en contact des solvants et des matériaux et de la modélisation des cinétiques de désorption obtenues. D'autre part, ces résultats expérimentaux enrichis par ceux extraits de la littérature ont pu être confrontés à ceux que nous avons obtenus par simulation moléculaire.

En utilisant le champ de force COMPASS [40], le calcul des énergies de mélange ΔG_m permet d'extraire le coefficient d'interaction de Flory $\chi_{i,P}$ entre un soluté ou solvant i et un oligomère donné

1. Règlement (UE) n° 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

P :

$$\Delta G_m = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}) \quad (3.1)$$

où n_1 est le nombre de moles de l'entité 1 (le soluté par exemple), n_2 celui de l'entité 2 (le polymère par exemple), ϕ_1 et ϕ_2 les fractions volumiques correspondantes (avec $\phi_1 + \phi_2 = 1$), et $\chi_{1,2}$ le coefficient de Flory d'interaction entre l'entité 1 et l'entité 2 [71, 72].

En appliquant cette méthodologie à des co-polymères à base d'éthylène-acétate de vinyle (EVAc) à différents taux d'acétates (VA), nous avons d'abord démontré l'effet du taux d'acétate (proportion d'acétate de vinyle lors de la co-polymérisation avec l'éthylène) sur le coefficient d'interaction de Flory entre le soluté et le polymère simulé, comme le montre la figure II-3.1 [17].

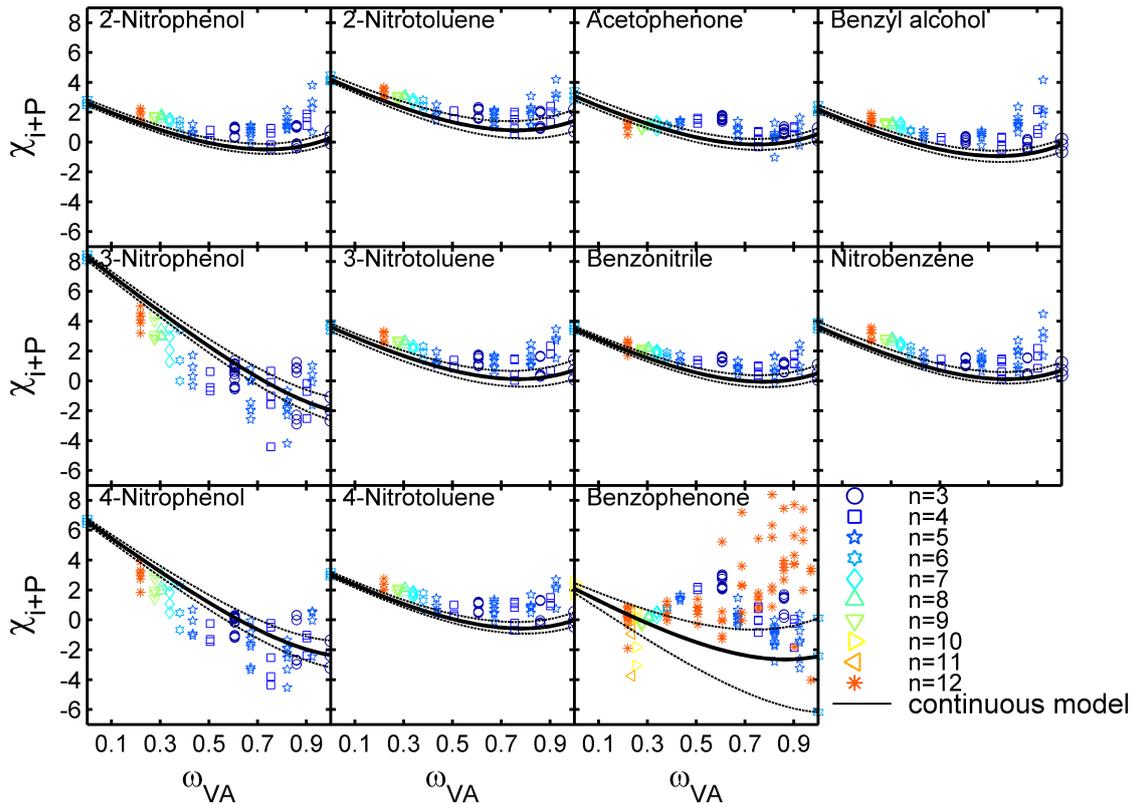


FIGURE II-3.1 – Comparaison des coefficients d'interaction de Flory ($\chi_{i,P}$) entre soluté et polymère en fonction du taux d'acétate dans le polymère (w_{VA}) et pour différentes longueurs de polymère simulées (n_P) [17]

L'augmentation du taux d'acétates induit également la modification du nombre de conformères possibles et on observe qu'il est associé à une plus grande dispersion des résultats de χ .

La figure II-3.1 montre également un autre résultat intéressant et paradoxal que nous avons obtenu (courbes en traits noirs continus) : il s'agit du calcul des coefficients d'interaction en appliquant la théorie de Flory-Huggins en champ moyen, selon l'équation suivante :

$$\chi_{i,P} = \frac{1}{2}(\chi_{i,A} + \chi_{i,B} - \chi_{A,B}) \quad (3.2)$$

où A et B sont les deux monomères constitutifs du polymère simulé.

On observe que dans la plupart des cas étudiés, cette dernière démarche donne des résultats cohérents avec la simulation explicite des oligomères, alors même qu'elle ne tient pas compte de la composition ni de la conformation de ces derniers. Il semble que cette démarche soit pertinente

pour avoir un ordre de grandeur vraisemblable pour les coefficients d'interaction mais qu'il reste plus judicieux de représenter explicitement chaque copolymère et chaque conformère pour avoir un calcul plus précis de χ .

Pour les mélanges ternaires (ici soluté + solvant + polymère), le coefficient de partage du soluté entre le polymère et le solvant (ex. l'eau) est approximé à (démonstration dans [17])

$$\ln K_{P/w}^i \simeq \ln \gamma_{i,w} - \chi_{i,P} - 1 \quad (3.3)$$

où $\gamma_{i,w}$ est le coefficient d'activité du soluté i dans l'eau ou le solvant (w).

La figure II-3.2 montre un exemple de résultats à travers lesquels l'attention est attirée sur l'affinité importante de certains additifs aromatiques pour l'eau ($K_{i,P} < 1$). Ce résultat est important à noter aussi bien pour les applications de relargage contrôlé de principes actifs ou la conception d'emballages.

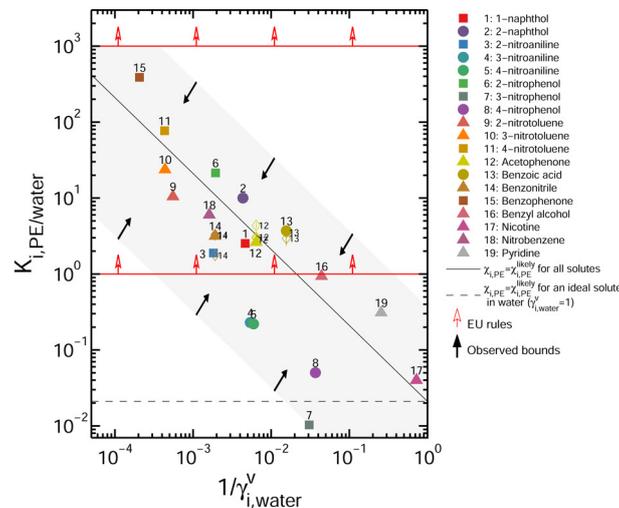


FIGURE II-3.2 – Coefficients de partage de solutés entre le polyéthylène et l'eau, estimés par l'équation 3.1. La ligne rouge inférieure correspond au seuil légal pour le contact avec les aliments gras; la ligne rouge supérieure le seuil pour les aliments aqueux. [17]

Quoique la théorie de Flory-Huggins ne soit *a priori* pas applicable aux polymères réticulés, vitreux, tels que le polyamide aromatique réticulé des membranes d'OI, elle pourrait donner de bonnes estimations des énergies d'interactions pour des a_w proches de 1. Cette approche mérite d'être étudiée aussi bien par une démarche expérimentale que par simulation moléculaire.

3.2 Exemple 2 : Elimination des micropolluants organiques par procédés membranaires

(Projet « Demeau » financé par le Cnam ; 1 stage de M2 ; 1 article en cours de rédaction : **ACL18**)

Dans le cadre d'un AAP interne au Cnam, j'ai pu acquérir une cellule SEPA CFII (Osmonics) qui permet d'étudier à petite échelle (surface membranaire 140 cm^2) les performances de membranes planes de NF et d'OI, tout en s'approchant de l'hydraulique d'un module spiralé grâce à la possibilité d'utiliser des espaces équivalents à ceux présents dans ces derniers.

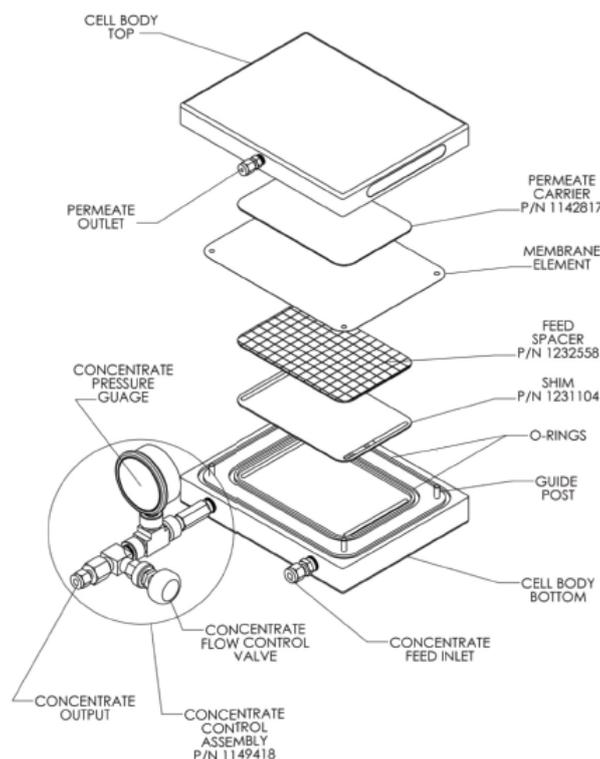


FIGURE II-3.3 – Montage typique de la cellule Sepa CF-II (d’après le manuel d’utilisation de *Sterlitech Corporation*)

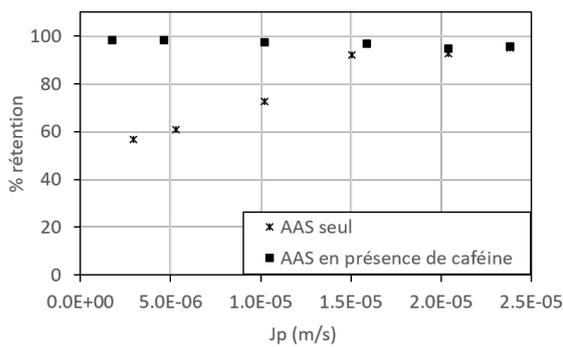
Je me suis intéressée dans ce projet à des micropolluants émergents qu’on peut retrouver à la sortie des stations d’épuration urbaines. En effet, les études récentes d’INRAE [73] montrent que plus de 60 micropolluants organiques et inorganiques rejetés par les stations de traitement altèrent le développement des organismes aquatiques et que des traitements complémentaires avant sortie de station d’épuration sont nécessaires pour éliminer ces molécules. Une autre étude parue dans la revue PNAS [74] recense les résidus médicamenteux présents dans plus d’une centaine de cours d’eau dans différentes régions du monde et montre des niveaux de concentrations très élevés pour les molécules les plus communément retrouvées. Ces concentrations élevées sont là aussi expliquées par les auteurs par un niveau de traitement insuffisant dans les stations d’épuration. Les procédés membranaires, par leur généricité, sont de bons candidats et commencent à être testés à l’échelle de laboratoire ou à titre expérimental avec des démonstrateurs dans quelques stations d’épuration. Les études qu’on retrouve dans la littérature présentent les performances technologiques de ces traitements (élimination totale ou non des micropolluants étudiés) mais ne permettent pas d’extraire une information scientifique suffisante relative aux mécanismes de transport en jeu ou aux interactions entre espèces chimiques.

Dans le cadre du projet Demeau, que j’ai porté en 2021, j’ai souhaité ajouter ce volet à mes activités de recherche. Ainsi, dans le but d’étudier les interactions entre solutés lors d’une opération de séparation membranaire, plusieurs solutés ont été étudiés séparément (en solution mono-soluté) et en mélange. Le choix des solutés a été fait sur la base de leur taille (autour de 200 g/mol, ce qui correspond au seuil de coupure de la membrane utilisée) mais également en fonction de mon environnement direct au Cnam : L’UMR SATIE dont le Cnam est tutelle travaille – entre autres sujets – à l’élaboration de capteurs innovants à base de polymères à empreinte moléculaire pour la détection spécifique et la quantification de micropolluants organiques ou métalliques résiduels dans l’eau (eaux souterraines, eaux en sortie de

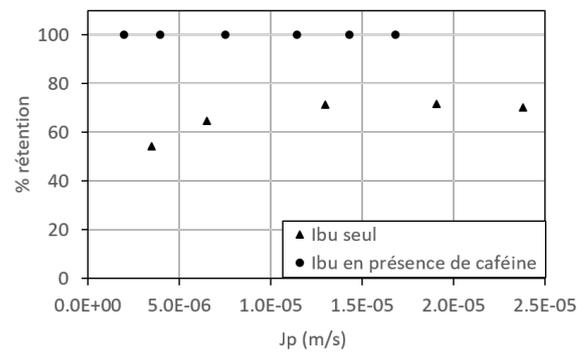
station d'épuration). Ces capteurs font partie des solutions de monitoring "intelligent" visant à suivre la concentration de micropolluants dans l'environnement. J'ai donc privilégié de converger avec les collègues de ce laboratoire pour le choix des polluants à cibler à la fois pour le traitement et pour la détection (caféine, acide acétylsalicylique, ibuprofène, après des essais infructueux sur le glyphosate et ses produits de dégradation).

Au vu de la taille des molécules étudiées et des données disponibles dans la littérature, j'ai choisi d'utiliser la membrane de NF Desal-DK (GE Osmonics), dont le seuil de coupure est autour de 200 g/mol et qui présente généralement une combinaison intéressante entre des flux d'eau élevés et une bonne rétention des solutés organiques.

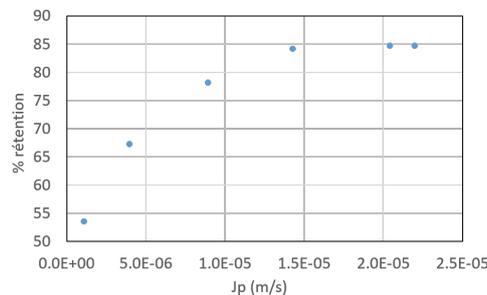
Ce travail m'a permis d'étudier la rétention de chaque molécule dans différentes conditions opératoires (PTM, concentration, pH), d'extraire les constantes de transfert de chaque molécule seule ou en mélange, pour les comparer, et de mettre ainsi en évidence les interactions importantes entre les polluants, ainsi qu'entre les polluants et la membrane. Les résultats obtenus (en cours de publication) mettent en évidence la possibilité d'effectuer un traitement membranaire à des PTM modérées (6 bars) pour atteindre 90 % d'élimination des polluants. En revanche la présence de co-solutés peut modifier significativement la rétention d'une molécule donnée, sans doute à cause des affinités très différentes avec le matériau membranaire.



(a) rétention de l'AAS



(b) rétention de l'ibuprofène



(c) rétention de la caféine seule

FIGURE II-3.4 – Rétention de différents solutés seuls ou en mélange, avec une membrane plane DK-Desal (résultats en cours de publication)

La figure II-3.4 par exemple montre très clairement cet effet, avec la modification significative de rétention d'un polluant (ici l'acide acétyl salicylique ou l'ibuprofène) lorsqu'une autre molécule ayant

une forte affinité pour la surface membranaire est ajoutée dans le milieu. Cette conclusion permet d’alerter par exemple que les résultats de simulation des rétentions doivent être considérées avec beaucoup de précautions lorsqu’ils se basent sur des constantes de transfert issues de l’étude de solutions modèles simples.

Enfin, ce travail préliminaire, qui visait à mettre en évidence les différentes catégories d’interactions, nécessite d’utiliser des concentrations de solutés largement supérieures à celles étudiées dans le cadre du suivi et de l’élimination des micropolluants émergents. Il serait intéressant de le compléter avec des études aux concentrations réelles de micropolluants dans les effluents pour vérifier si on retrouve ou non les mêmes interactions.

3.3 Exemple 3 : Étude du transfert d’oxygène dans un réacteur enzymatique

(Financement par le projet Staboxal – Carnot Qualiment, 2 articles : **ACL12** paru et **ACL15** accepté)

Dans le cadre d’un projet Carnot Qualiment (projet Staboxal) portant sur l’étude et la modélisation des systèmes oxydatifs dans les aliments, la production d’hydroperoxydes purs d’acides gras était nécessaires. En effet, leur présence contribue à la propagation des réactions radicalaires dans les systèmes oxydatifs. En revanche, dans le but de déterminer les constantes réactionnelles, il est important de commencer par travailler sur des milieux modèles, avec un isomère pur d’hydroperoxyde d’un acide gras polyinsaturé donné.

Dans ce contexte, je me suis proposée auprès des collègues participant à ce projet pour rationaliser le fonctionnement d’un réacteur enzymatique mettant en œuvre une lipoxygénase de soja dans le but de produire un isomère pur d’hydroperoxydes d’acide linoléique lorsque les conditions opératoires sont maîtrisées (notamment le pH et le transfert suffisant d’oxygène). La combinaison des compétences de l’équipe du Cnam en enzymologie avec les miennes sur l’étude des transferts de matière (en l’occurrence : transfert d’oxygène gaz-liquide) nous a permis d’élaborer une approche raisonnée de la problématique, en mettant au cœur du travail de dimensionnement la contrainte de transfert d’oxygène d’un milieu gazeux vers le milieu réactionnel aqueux. Un exemple de cinétique réactionnelle modélisée est présenté dans la figure [II-3.5](#). Par ailleurs, le fruit de ce travail a permis à l’UMR de réaliser une économie non négligeable car les isomères purs d’hydroperoxydes d’acide linoléique présents sur le marché sont commercialisés à des tarifs extrêmement élevés.

La démarche développée est efficace dans le sens où elle permet d’obtenir un produit pur et stable. En revanche, les productivités sont faibles pour deux raisons : la première est la faible solubilité de l’oxygène dans le milieu réactionnel et son transfert lent, la seconde est la faible solubilité de l’acide linoléique en milieu aqueux et l’inaccessibilité des formes agrégées (micelles voire vésicules) pour le site actif de l’enzyme. Concernant la première contrainte, il serait judicieux d’étudier les performances d’un réacteur milli-structuré qui permette d’augmenter de manière significative la surface interfaciale gaz-liquide, donc le coefficient volumétrique de transfert d’oxygène. Concernant la seconde contrainte, un travail subsidiaire a été mené pour déterminer la concentration micellaire critique de l’acide linoléique

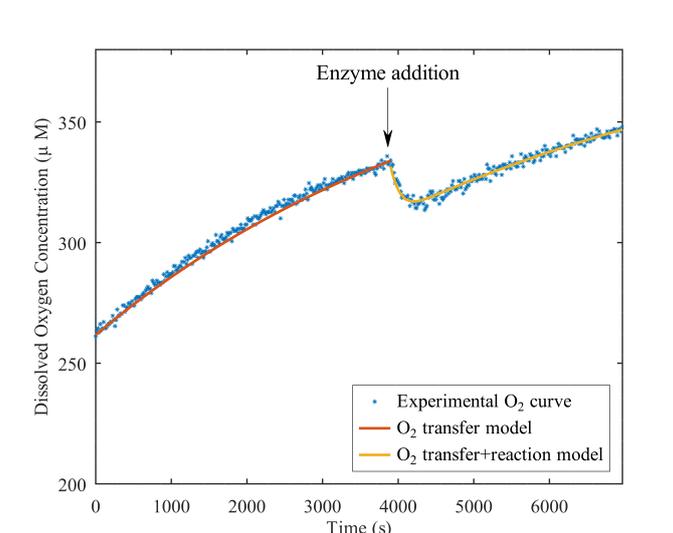


FIGURE II-3.5 – Exemple de cinétiques expérimentales et modélisées de transfert d’oxygène et de transfert+réaction de synthèse enzymatique de l’isomère 13-hydroperoxyde d’acide linoléique [75].

dans différentes conditions (composition du tampon, pH, force ionique). Ce second travail est valorisé par un article accepté dans *Journal of Molecular Liquids*.

Chapitre 4

Projet scientifique

A travers les différents travaux auxquels j'ai contribué jusqu'à présent, et dont j'ai présenté une partie dans ce document, j'ai pu développer une approche multidisciplinaire de la problématique des transferts de matière dans les matériaux denses et en particulier les membranes d'OI et de NF, avec la capacité de traiter à différentes échelles les questions scientifiques et les objets applicatifs associés.

L'échelle de l'opération unitaire permet d'obtenir des paramètres macroscopiques caractérisant les performances technologiques et les transferts de matière. Ces paramètres sont indispensables pour la simulation des procédés et la prédiction de leurs performances. Ils peuvent par ailleurs être consolidés et affinés en menant des études à l'échelle du polymère, quoique la production de polymère en laboratoire et/ou sa dissection à partir du matériau commercial soient délicates et posent des difficultés quant à leur répétabilité.

L'échelle moléculaire permet d'avancer encore dans la description précise des mécanismes, et d'interroger les théories communément mobilisées. Le fait de m'être familiarisée avec certains outils de simulation moléculaire et certaines théories de thermodynamique statistique, tout en me positionnant sur le terrain du génie des procédés, me facilite la mise en œuvre d'une approche multi-échelle sur ce sujet.

Le positionnement que je choisis vient de ma conviction que les progrès du génie des procédés, science des interfaces et des interactions par excellence, se situent dans le renforcement des interfaces et des interactions avec les autres sciences : science des matériaux, physico-chimie, chimie, biochimie, microbiologie, etc. et ce aussi bien dans les études de compréhension des mécanismes que dans la réflexion sur les domaines applicatifs.

Dans la poursuite de mes activités de recherche, je souhaite

- en particulier renforcer les travaux de caractérisation des matériaux et d'étude des interactions et mécanismes de transfert dans les matériaux membranaires ;
- continuer à contribuer aux travaux d'intégration et modélisation des procédés membranaires pour le traitement des effluents ;
- nourrir mes enseignements grâce à mes travaux de recherche, en intégrant la question de la gestion des ressources en eau en industrie dans les cursus d'ingénieur du Cnam.

4.1 Stratégie de levée des verrous sur la compréhension des mécanismes de transport

Dans l'objectif d'avancer dans la compréhension des mécanismes de transport dans les membranes d'osmose inverse, mon projet de recherche méthodologique comprend plusieurs aspects présentés dans la figure II-4.1 et que je détaille ci-dessous.

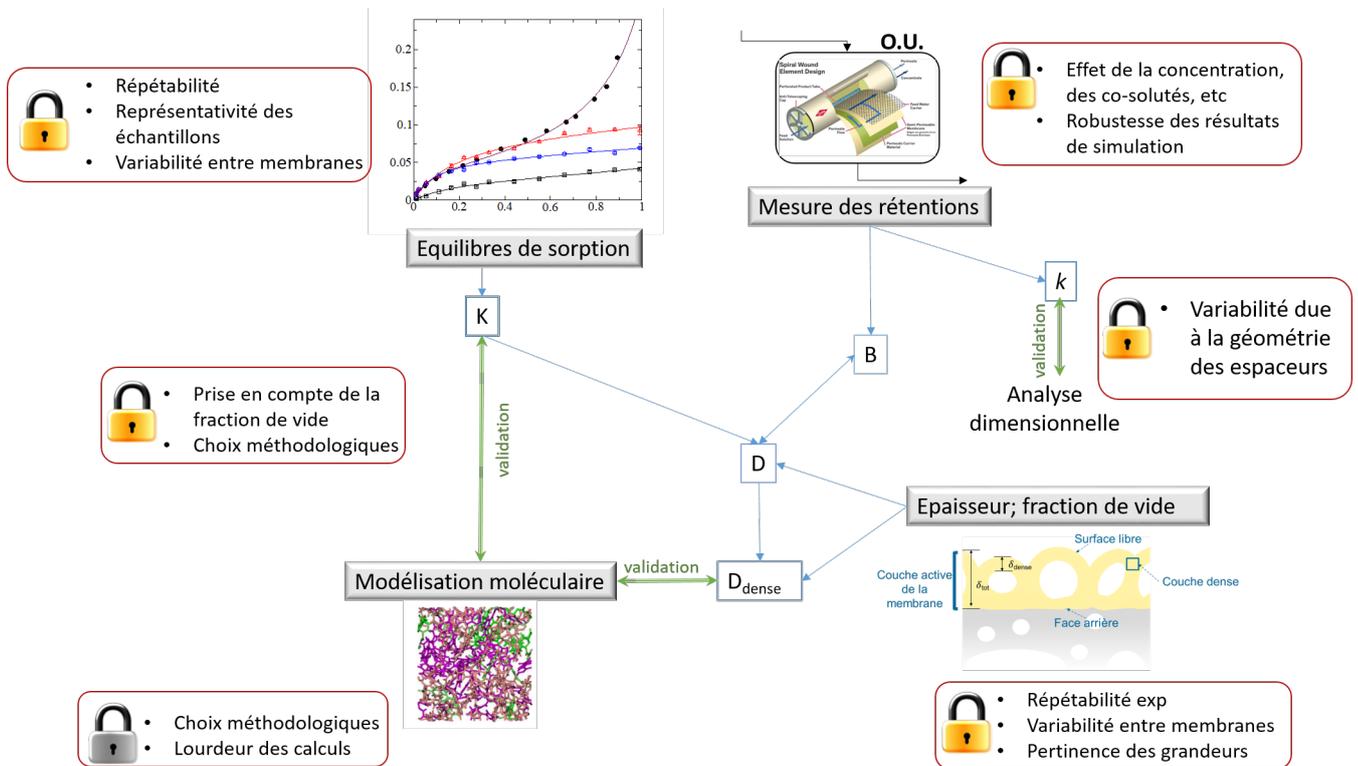


FIGURE II-4.1 – Verrous persistants pour la compréhension des mécanismes de transport dans les membranes d'O.I.

4.1.1 Étude du transfert de solutés

L'utilisation du modèle de solubilisation-diffusion pour décrire le transfert d'eau et de solutés organiques non chargés à travers les membranes d'osmose inverse permet d'extraire, à partir des données expérimentales, les perméabilités des différentes membranes à l'eau et aux différents solutés.

L'alimentation d'une **base de données de constantes de transfert** de solutés à travers différentes membranes d'OI, établies à l'échelle de laboratoire (modules plans) ou à l'échelle pilote (modules spiralés), permettra d'avancer dans la réflexion sur les **liens entre structure et propriétés de transport**, si les données sont suffisamment nombreuses, représentatives et robustes pour un même couple membrane-soluté. Il ne s'agit pas uniquement de mener les expérimentations mais aussi (et d'abord) d'exploiter les données expérimentales disponibles dans la littérature et qui ne sont pas toujours suffisamment traitées par les auteurs pour en extraire les constantes de transfert ; il existe en effet une ressource abondante d'articles dont l'axe central est technologique et dans lesquelles les taux de rétention des solutés, combinés aux conditions opératoires, permettraient de remonter au moins aux valeurs de perméabilités de ces membranes aux solutés. J'ai démarré ce travail avec la collecte

de nombreux articles exploitables concernant plusieurs dizaines de solutés. Par ailleurs, avec Claire FARGUES, nous avons déjà collecté quelques valeurs de perméabilités à partir des travaux de thèses de Nhu NGUYEN et de Céline GARNIER.

Une telle base de données de constantes de transfert permettra aussi de procéder à des **calculs prédictifs des rétentions de solutés** par différentes membranes et guider ainsi le choix des membranes et des conditions opératoires à appliquer.

Cependant, comme montré dans le chapitre 2, le **transfert aux interfaces** joue également un rôle important et il n'est pas pertinent de ne se baser que sur la composante diffusive dans la membrane pour arbitrer entre les différents modules membranaires. Il faudra donc poursuivre et approfondir l'étude de l'hydraulique au sein de ces modules et la mettre en avant dans la mise des solutions technologiques basées sur les procédés membranaires.

Par ailleurs, l'utilisation du modèle de solubilisation-diffusion ne fait pas l'unanimité, surtout lorsqu'il s'agit de décrire le transfert de solutés à travers des membranes de nanofiltration, comme déjà exposé dans le chapitre 2. Dans le cas des différents travaux présentés dans ce document et par ailleurs ceux menés de longue date dans l'UMR, ce modèle a été privilégié pour sa simplicité et son efficacité prédictive, notamment en ce qui concerne les solutés organiques non chargés et l'eau. C'est un choix qui ne préjuge pas de sa meilleure validité en termes de représentation des mécanismes réels.

Pour approfondir l'étude des mécanismes dans le cas des membranes nano-poreuses, on prendra en compte, en plus de la **composante diffusive dans le transport des solutés, les composantes convective et d'électro-migration**, avec par exemple le modèle DSPM ou sa variante DSPM-DE (*Donnan Steric-partitioning Pore Model with Dielectric Exclusion*) et qui s'écrit sur la base de l'équation de Nernst-Planck étendue [76, 77] :

$$J_S = -D_i \frac{dC_i}{dx} - \frac{zC_i D_i}{RT} F \frac{d\psi}{dx} + K_{conv} C_i J_P \quad (4.1)$$

où : F est la constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$) ; z est la charge du soluté i ; ψ le potentiel (en V) à une position donnée x dans la longueur du pore ; K_{conv} le coefficient de convection qui dépend du ratio entre la taille du soluté et celle du pore.

La caractérisation fine du matériau (voir plus bas) permettra d'étudier de manière plus pertinente les **interactions entre soluté et polymère** : en prenant en compte un pourcentage de vide correct dans le polymère, en estimant une aire interfaciale précise entre polymère et soluté. Les solubilités des solutés dans le polymère pourront alors être affinées, et les isothermes de sorption pourront être interprétés de façon plus approfondie. Cela permettrait de passer d'une connaissance de la perméabilité d'une membrane donnée pour un soluté donné (B_i), vers l'estimation d'un coefficient de diffusion dans le polymère dense (D_i), qui serait à comparer avec les données que nous obtiendrions à l'échelle moléculaire. Une exploration et une exploitation approfondies des données de la littérature restent à faire, les données étant très dispersées : les performances technologiques et les propriétés thermo-physiques par exemple ne sont jamais présentées dans un même travail.

Enfin, les **interactions entre solutés** de même espèce chimique ou d'espèces chimiques différentes existent même à de faibles concentrations ; leur prise en compte est donc importante pour l'ajustement

des modèles prédictifs, qui doivent être modifiés en conséquence, au moins pour des mélanges simples dans un premier temps. Ce travail devra passer par les mesures des coefficients de partage d'un soluté entre le milieu solvant et le polymère, quand il est seul et quand il est en mélange avec d'autres solutés. En particulier pour les composés aromatiques, les interactions avec le PAA réticulé peuvent faire l'objet de compétitions. Le travail préliminaire que j'ai réalisé en ce sens avec quelques micropolluants (résidus médicamenteux) utilisés chacun seul ou en mélange sera poursuivi et approfondi.

- Le choix des solutés à étudier peut être guidé par la littérature scientifique sur les micropolluants les plus communément détectés en sortie des stations d'épuration. En l'occurrence pour les effluents urbains, il s'agit en France de molécules telles que la carbamazépine, du diclofénac et du paracétamol, ainsi que de leurs produits de dégradation. Une partie de la problématique consiste d'ailleurs en l'identification et le suivi de ces derniers. Concernant les effluents des IAA, je souhaite mener cette étude sur les micropolluants spécifiques (pesticides et/ou mycotoxines) aux filières industrielles auxquelles je serai amenée à m'intéresser.
- L'effet de la présence de différents ions minéraux dans l'eau mérite également d'être étudié, puisque leur présence peut à la fois modifier la charge de surface de la membrane et les coefficients de transferts des solutés d'intérêt par des phénomènes de déshydratation des solutés polaires (compétition pour l'eau) ou de diffusion mutuelle.

4.1.2 Études du transfert de solvant

Dans le cas du transfert de solvant (en l'occurrence, l'eau) dans les membranes, la densité de flux s'écrit :

$$J_W = A \times PTM \quad (4.2)$$

où PTM est la pression transmembranaire appliquée et A la perméabilité de la membrane à l'eau, dans les conditions de la mesure.

Les résultats des différents travaux menés dans mon équipe [78, 16, 51], en accord avec les observations faites dans la littérature, montrent une variabilité importante dans la perméabilité d'une même membrane à l'eau, y compris lorsque les protocoles de préparation des modules membranaires sont équivalents et même pour différents travaux menés dans notre laboratoire. Ces variations observées peuvent être de 10% (NF270) ou 20% (BW30) [63], ce qui oblige à la prudence lorsqu'on compare les performances technologiques de différents procédés membranaires. Elles s'expliquent en partie par une variabilité inhérente aux modules membranaires lors de leur fabrication, mais également par les modifications de protocoles de préparation des membranes avant mesure des flux d'eau (rinçage, compression, etc).

Par ailleurs, la perméabilité d'une membrane d'osmose inverse étant le produit de la solubilité et de la diffusion de l'eau en son sein, elle s'écrit [48] :

$$A = \frac{D_w C_m \nu}{RT \delta} \quad (4.3)$$

où D_w est le coefficient de diffusion de l'eau dans la couche active de la membrane ; C_m la solubilité de l'eau dans la couche active de la membrane ; ν le volume molaire de l'eau ; R la constante des gaz

parfaits ; T la température de mesure et δ l'épaisseur de la couche active.

La perméabilité des membranes à l'eau, qui est un indicateur de performance important en procédés, peut donc être examinée en partie à travers l'étude de la première étape du mécanisme de transport, à savoir la solubilisation de l'eau dans le polymère membranaire. Quelques données sont disponibles dans la littérature quant à la solubilité de l'eau dans les couches actives des membranes [19, 41, 79] et il serait intéressant de les enrichir avec des données d'un panel large de membranes d'osmose inverse aux propriétés physico-chimiques différentes dans le but de rechercher les liens structure-propriétés de transport. En effet, les travaux récents sur le sujet ne parviennent pas encore à établir ces liens [19, 79].

La littérature scientifique et technique offre par ailleurs un riche ensemble de données de perméabilités à l'eau de diverses membranes d'osmose inverse. Nos propres travaux [78, 16, 63, 51] contribuent à enrichir et consolider ces données, en les comparant et discutant entre elles.

Or, la perméabilité d'une membrane à l'eau ainsi que la solubilité de l'eau dans la couche active dépendent de la portion de "vides", où on peut imaginer qu'il y ait soit auto-diffusion de l'eau si les volumes le permettent, soit nano-confinement des clusters d'eau avec modification locale des mécanismes. Une synthèse des propriétés physico-chimiques de différentes couches de PAA ainsi que des perméabilités à l'eau déterminées expérimentalement, permettraient d'extraire le coefficient de diffusion de l'eau dans le PAA dense. Nous avons abouti à des résultats préliminaires (non encore publiés) prometteurs car permettant de corréler ces coefficients de diffusion dans le polymère dense, aux propriétés physico-chimiques des films de PAA, et confirmant en particulier les résultats des travaux de Roh et al. [47] et ceux de Dennison et al. [42] sur les interactions privilégiées entre l'eau et les fonctions carboxyliques du PAA.

Ces résultats préliminaires sont d'autant plus encourageants que les membranes d'osmose inverse sont très diverses en structure et que leurs caractéristiques physico-chimiques sont, comme précisé plus haut, délicates à déterminer. Ce travail sera enrichi grâce à des caractérisations complémentaires d'un pool de membranes d'osmose inverse et pourquoi pas quelques membranes de nanofiltration les plus serrées, afin de consolider et valoriser les résultats préliminaires obtenus.

4.1.3 Consolidation des caractérisations physico-chimiques des polymères

La meilleure compréhension des interactions soluté-polymère, notamment pour un polymère complexe comme le PAA réticulé, nécessite une description fine de la structure de ce dernier. La fraction de vide par exemple reste assez peu connue dans ces polymères et semble être très variable selon l'épaisseur totale du matériau, ses conditions de synthèse mais aussi les conditions dans lesquelles la mesure de cette caractéristique est effectuée (humidité relative de l'air, température, temps d'exposition à l'air ambiant, etc). Cette donnée doit être caractérisée avec plus de robustesse, pour différentes catégories de matériaux commerciaux et synthétisés en laboratoire. Une réflexion sur la pertinence des différentes méthodes de caractérisation doit être menée, notamment en ce qui concerne la représentativité des échantillons utilisés pour chaque méthode. A titre d'exemple, si par microscopie électronique il est possible de mesurer une épaisseur de la couche de PAA ou un diamètre de cavités, les dimensions des échantillons utilisés pour l'étude ne peuvent pas être considérées comme suffisamment représenta-

tives du matériau macroscopique. A l'inverse, la profilométrie permet de caractériser des surfaces plus importantes mais donne des résultats moins précis, sous-estimant la rugosité et l'épaisseur en général.

Par ailleurs, le sens physique de cette portion de vide doit être examiné attentivement car il peut ne pas correspondre à des volumes nanoconfinés dans le PAA mais des volumes de sorption en multicouche présents à la surface du matériau mais piégés entre les différentes protubérances comme indiqué dans la figure II-4.2. Cette observation est importante car elle peut avoir des répercussions sur la détermination des différentes caractéristiques du matériau et en particulier sa densité.

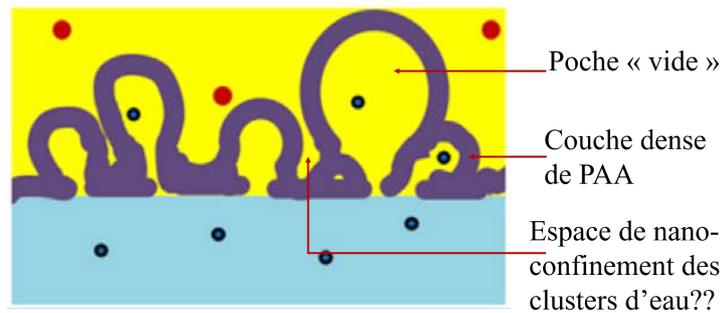


FIGURE II-4.2 – Représentation de la structure hétérogène du PAA. Modifié d'après Xu et al. [20]

Une réflexion équivalente peut être menée pour la notion d'épaisseur de la couche active. Comme montré dans le chapitre 2, les films de PAA réticulé peuvent avoir des variations locales d'épaisseur très importantes, variations que nous avons exprimées par un paramètre de rugosité. Or ce paramètre cesse d'être suffisamment informatif quand les variations dépassent l'ordre de grandeur de l'épaisseur moyenne du film. Plutôt qu'une rugosité, une information très intéressante à tirer des données d'AFM serait la surface développée, accessible pour la sorption de solvant et de solutés, et qui serait donc la réelle surface d'échange de la membrane.

4.1.4 Études sur polymères synthétisés en laboratoire

L'ensemble des perspectives sus-citées valent également pour des polymères nouvellement synthétisés en laboratoire, en maîtrisant la composition chimique et donc les conditions de synthèse (en particulier : ratios de monomères, temps de réaction, température de réaction). C'est un défi important que de les synthétiser en quantités suffisantes pour étudier la sorption de solutés organiques par exemple. De même, la synthèse de polymères supportés sur des surfaces suffisantes permettra d'effectuer à l'échelle de laboratoire des mesures de perméabilités à l'eau et aux solutés et contribuer ainsi à alimenter la base de données de constantes de transfert, avec des matériaux dont nous maîtrisons la composition. Ce travail continuera de se développer en partenariat avec Anne JONQUIERES du LCPM. Cette synthèse supportée est également nécessaire pour la caractérisation de polymères préparés dans des conditions plus proches des conditions de fabrication des polymères commerciaux. En effet la littérature est claire sur le fait que la synthèse supportée et la synthèse non supportée en polymérisation interfaciale (*ceteris paribus*) n'aboutissent pas du tout à des matériaux comparables (plus épais et avec une portion de vide plus importante pour les premiers).

Par ailleurs, la synthèse de polymères supportés ayant une portion de vide très limitée ($< 10\%$) permettra de comparer les données expérimentales de sorption de vapeur d'eau avec les résultats

de simulation moléculaire ainsi qu'avec ceux de la littérature, obtenus expérimentalement [42]. Cela constituerait donc en plus un élément additionnel de validation des modèles moléculaires de PAA construits par l'ICP. Ces études ouvrent aussi la voie à plus long terme, à la conception de nouvelles membranes.

4.1.5 Simulation moléculaire

A la lumière des premiers résultats que nous avons obtenus, les modèles moléculaires construits à l'ICP sous la direction de Bernard ROUSSEAU représenteraient *a priori* la fraction dense du polymère. Nous avons jusqu'ici pu en valider les structures en les comparant à celles des matériaux réels. Les travaux récents nous permettent de comparer la sorption de vapeur d'eau à différentes humidités relatives sur ces modèles moléculaires de PAA, avec les isothermes de sorption obtenus expérimentalement sur les polymères réels. Les résultats préliminaires nous ont permis d'interroger les modèles thermodynamiques mobilisés pour modéliser ces isothermes (G.A.B.) et la formation de clusters d'eau (Zimm et Lundberg), et de conclure quant à la représentativité des différents modèles moléculaires, construits avec des ratios initiaux différents entre monomères (MPD :TMC). Après la valorisation de ce premier travail, il serait judicieux de prendre en compte, en simulation moléculaire, la fraction de vide du matériau réel pour généraliser les premiers résultats obtenus et étudier leur validité en comparaison avec les résultats expérimentaux. Ce travail continue de se développer grâce à l'implication de Bernard Rousseau de l'ICP d'Orsay. Il devrait entre autres choses être complété par des études sur des modèles moléculaires de plus grande taille pour confirmer la représentativité des résultats obtenus.

Toujours à l'échelle moléculaire, la sorption de solutés organiques, pour lesquels nous disposons déjà au laboratoire de données expérimentales de sorption sur le PAA extrait d'une membrane commerciale (CPA2), devrait être étudiée. Au-delà de la confrontation avec les résultats expérimentaux, ces simulations moléculaires pourraient contribuer à identifier précisément les sites de sorption préférentiels pour chaque soluté et améliorer ainsi les possibilités de prédiction de sorption des solutés. C'est un défi non négligeable que de réaliser ces isothermes par simulation moléculaire, pour deux raisons : la première vient de la difficulté de choisir la méthode la plus pertinente d'insertion des solutés dans la matrice polymère, pour se rapprocher le plus de la réalité physique du mécanisme ; la seconde vient des temps de calcul importants que ce travail nécessitera, surtout s'il faut augmenter la taille des modèles moléculaires de polymère pour une meilleure représentativité des résultats.

Enfin, l'étude de la diffusion des solvants et de solutés dans la matrice polymère par simulation moléculaire pourrait être réalisée. Cependant, en plus des difficultés déjà citées pour les travaux de sorption, s'ajoute ici la question des temps de diffusion, surtout si on ne s'intéresse qu'à la diffusion dans la partie dense du polymère. La question des temps de calcul se posera ici également.

Comme pour la plupart des études multi-échelles, le lien entre différentes échelles n'est pas établi. Les étapes précitées permettront d'avancer vers cette jonction entre échelle moléculaire et échelle macroscopique. Dans le cas des matériaux thermoplastiques non réticulés, des théories adaptées de thermodynamique statistique permettent de naviguer entre ces échelles, avec une certaine fiabilité. Pour les polymères réticulés tels que le PAA, ce n'est pas le cas : les théories mobilisées pour l'étude

des polymères linéaires, comme la théorie de Flory-Huggins et ses différentes variantes (Flory-Rehner par exemple), ne s'appliquent pas de manière pertinente. Le PAA réticulé présente en effet une compacité telle que l'estimation des énergies libres par les théories de Flory-Huggins et Flory-Rehner n'est pas valable. Les élaborations théoriques restent à réaliser en la matière.

4.1.6 Originalité et partenariats

Alors que les travaux relatifs aux caractérisations structurales et thermophysiques complètes des couches actives des membranes d'O.I. sont très dispersées dans la littérature, la démarche que je propose consiste à les rassembler dans le cadre de projets uniques, en renforçant les partenariats déjà existants et en élaborant des projets de recherche tendant à regrouper ces activités dispersées.

Pour commencer, les partenariats scientifiques avec les différents laboratoires d'Orsay (ICP, LPS, ICMMO) devraient être renforcés afin d'approfondir les différents aspects de caractérisation des matériaux aux échelles moléculaire et macroscopique. Ce volet pourrait faire l'objet de réponses aux appels à projets de l'Université Paris Saclay, qui permettent de rapprocher différents laboratoires de Saclay autour de défis scientifiques communs, avec des thèses en codirections. Il pourrait également s'inscrire, en incluant les volets applicatifs décrits ci-dessous, dans le cadre de projets ANR impliquant les différents laboratoires avec lesquels nous avons commencé à tisser des liens sur le sujet. Ainsi les travaux sur la synthèse de PAA par exemple, dans le but d'investiguer l'effet des conditions de synthèse sur les propriétés des matériaux obtenus, pourront continuer à être développés en partenariat avec le LCPM (Nancy). De même, nous envisageons avec le LCPM la synthèse de polymères supportés, sur une surface suffisante pour pouvoir étudier la diffusion sur un petit module membranaire plan.

Quant à l'étude expérimentale des équilibres thermodynamiques entre polymère et solutés, elles sont déjà en cours au sein du laboratoire (travaux de Claire FARGUES) avec des expérimentations de mise en contact en mode batch. Cette démarche pourra être complétée par le développement d'un dispositif expérimental dédié (une cellule de diffusion), avec une mesure en ligne du transfert de solutés. Cette élaboration pourrait être effectuée en partenariat avec l'UMR Satie (UMR CNRS 8029), avec laquelle j'ai commencé à avoir des échanges en ce qui concerne les micro-capteurs à base de polymères à empreinte moléculaire pour la quantification de polluants de l'eau.

4.2 Stratégie de consolidation des démarches de REUT

La question du traitement de l'eau et celle de la gestion des ressources en eau dans les industries agro-alimentaires continuent de représenter des défis sociétaux majeurs. La démarche que nous avons adoptée dans le cadre du projet ANR Minimeau visait une qualité d'eau potable après traitement membranaire pour s'autoriser la réutilisation de l'eau au contact des denrées alimentaires en cours de transformation. Ce choix s'explique d'abord par une exigence réglementaire sur la qualité de l'eau en contact des denrées alimentaires. Celle-ci doit en effet - en application du principe de précaution - être de l'eau destinée à la consommation humaine, sauf autorisation dérogatoire. A défaut d'avoir des seuils définis pour la REUT et pour chaque usage, nous nous sommes donc fixé comme objectif

d'obtenir une eau traitée dont les différents critères de qualité correspondent à ceux de l'eau destinée à la consommation humaine. La réglementation est cependant en train d'évoluer sur ce sujet.

Au-delà de cet aspect réglementaire, c'est un choix *par défaut*, provenant également du manque de connaissances des industriels pour les seuils acceptables en termes de sécurité sanitaire d'abord, et en termes de qualités des produits ayant été en contact avec une eau usée traitée et recyclée. Dans la poursuite de mes activités de recherche sur ce terrain, trois points alimentent particulièrement ma réflexion.

4.2.1 Faire dialoguer les procédés

Le dialogue est indispensable entre le procédé de production alimentaire et le procédé de traitement des effluents, notamment lorsqu'il s'agit de réutiliser les eaux usées traitées dans le procédé de production alimentaire. Un début de dialogue existe depuis longtemps dans le cadre du dimensionnement des stations de traitement présentes dans les usines des IAA, quoique celles-ci restent souvent sur-dimensionnées. Le flux et la composition des effluents, variables dans le temps, sont pris en compte pour ajuster les conditions de fonctionnement des stations de traitement. De la même manière, dans le cadre d'un projet de réutilisation de l'eau dans un secteur industriel, le retour vers le procédé de production après traitement doit être étudié, et ce au cas par cas, et ses conséquences quantifiées précisément sur les qualités du produit. Le procédé de traitement doit informer le procédé de production (alimentaire, en l'occurrence), et *vice-versa*. La prise en compte des problématiques d'accumulation de certaines espèces chimiques au fil des séquences traitement-recyclage est aussi indispensable. Il peut s'agir d'ions minéraux qui risquent d'augmenter la conductivité et la salinité de l'eau au fil des recyclages, de solutés organiques non toxiques qui augmenteraient la DCO et la fermentescibilité des effluents, ou encore de molécules toxiques (mycotoxines, pesticides, ou leurs produits de dégradation, métaux lourds, etc). Dans tous ces cas, une dé-pollution complémentaire et adaptée doit être mise en place au bout d'un certain nombre de cycles, à déterminer. Dans nos projets futurs avec des industriels du secteur IAA, nous devons proposer cette approche qui contribuera à optimiser les procédés de traitement des effluents en vue de leur réutilisation.

4.2.2 Rationaliser le choix entre procédés

Je souhaite centrer les aspects applicatifs de mes projets de recherche autour des performances des procédés membranaires pour le traitement des effluents aqueux. Néanmoins, je garde la conviction qu'il faut vérifier, à chaque fois que nécessaire, la pertinence de recourir à un traitement biologique pour éliminer la contamination organique biodégradable, avant d'investir dans un procédé membranaire. Cette démarche a pour l'instant – exception faite de mes travaux de thèse – été absente des autres travaux auxquels j'ai contribué. Une hypothèse récurrente a été de considérer qu'il y avait incompatibilité entre les flux d'effluents à traiter et recycler, et les flux qu'il est possible de gérer par traitement biologique. Les procédés membranaires, moyennant une modulation des surfaces membranaires utilisées, sont effectivement plus simples à mettre en œuvre et s'adaptent aisément à un traitement de flux élevés, espérant ainsi éviter les problématiques de stockage. Or, il apparaît d'une part des derniers travaux de mon équipe que la question du stockage avant traitement ne peut être évitée même avec les traitements membranaires, et que d'autre part d'après la consultation des industriels, les stations de

traitement déjà en place risquent de subir des dysfonctionnements importants et de devenir largement surdimensionnées si une part non négligeable des effluents aqueux était traitée et recyclée en boucle courte. Je souhaite donc développer des collaborations avec les collègues spécialistes des traitements biologiques des effluents aqueux, afin d'aller, au cas par cas, vers le traitement le plus adéquat, et prendre en compte le fonctionnement des stations déjà existantes. Le traitement membranaire peut dans certains cas être envisagé comme traitement tertiaire après le traitement par boues activées. Dans d'autres cas, le traitement en bioréacteur à membrane peut permettre l'amélioration des performances du traitement biologique avec des concentrations de boues plus élevées qu'en traitement biologique conventionnel, et donc appliquer des temps de passage plus courts. Un traitement membranaire complémentaire peut alors être utilisé pour augmenter les performances épuratoires du procédé, notamment en éliminant les polluants récalcitrants et certains polluants émergents. Dans ces deux derniers cas, le coût du procédé membranaire est significativement plus bas que lorsque ce dernier est utilisé seul, puisque la biodégradation préalable permet de post-traiter une eau usée traitée et peu chargée, donc d'utiliser des PTM relativement basses.

A une échelle plus large, je souhaite contribuer aux travaux sur la sobriété des technologies mises en œuvre, notamment pour orienter en partie ma réflexion vers les régions du monde les plus touchées par les pénuries d'eau – et qui ne sont pas toujours les plus autonomes technologiquement – de mettre en place des procédés viables. Il s'agit également de limiter l'empreinte carbone des procédés de traitement, afin d'inscrire nos démarches dans le cadre plus global du développement durable et de la transition écologique. Un tel choix rejoint les recommandations récentes de l'Académie des Technologies pour « *un nécessaire discernement dans le choix d'options technologiques* » [80]. Une telle réflexion ne peut par ailleurs avancer que dans une collaboration étroite avec des laboratoires des pays du Sud concernés. Et cette problématique va de pair avec l'articulation entre les approches locales et les approches globales dans la manière d'aborder la question des ressources en eau. Dans ce cadre, une manière de rationaliser les procédés et d'améliorer leur sobriété est d'en augmenter la flexibilité et l'adaptabilité à la réalité de la pollution à traiter. La collaboration avec les collègues de l'UMR Satie trouve ici toute sa pertinence, sur le couplage des procédés de traitement avec la détection innovante des polluants à l'aide de capteurs à base de polymères à empreinte moléculaire. L'élimination de la pollution biodégradable est en effet la partie la plus simple d'un procédé de traitement. La partie la moins évidente est l'élimination suffisante des polluants récalcitrants (certains pesticides dans le cas des effluents des IAA ; les résidus médicamenteux dans le cas des eaux usées urbaines). En effet, les études récentes montrent une accumulation croissante de ces micropolluants jusque dans les eaux souterraines (figure II-4.3). Les activités agricoles mais également agro-alimentaires sont responsables de cette pollution et il est nécessaire, dans les IAA, de s'assurer de l'élimination suffisante de ces polluants dans les stations de traitement avant rejet vers le milieu naturel. L'identification d'une ou quelques molécules pouvant servir de traceurs de la pollution résiduelle à traiter peut permettre de mettre en place une détection spécifique de ces derniers, pour ensuite adapter les conditions opératoires du procédé de traitement à la nature et la charge de cette pollution résiduelle. Cette idée de couplage a fait l'objet d'une proposition de projet PRIMA déposé en mars 2023 avec plusieurs partenaires académiques (en France, au Maroc et en Tunisie) et deux centres de transfert (Le CRITT Agroalimentaire Sud et la Fédération des industries alimentaires et des boissons - FIAB - en Espagne). Le projet n'a pas été retenu mais sera amélioré et re-déposé lors de futurs appels.

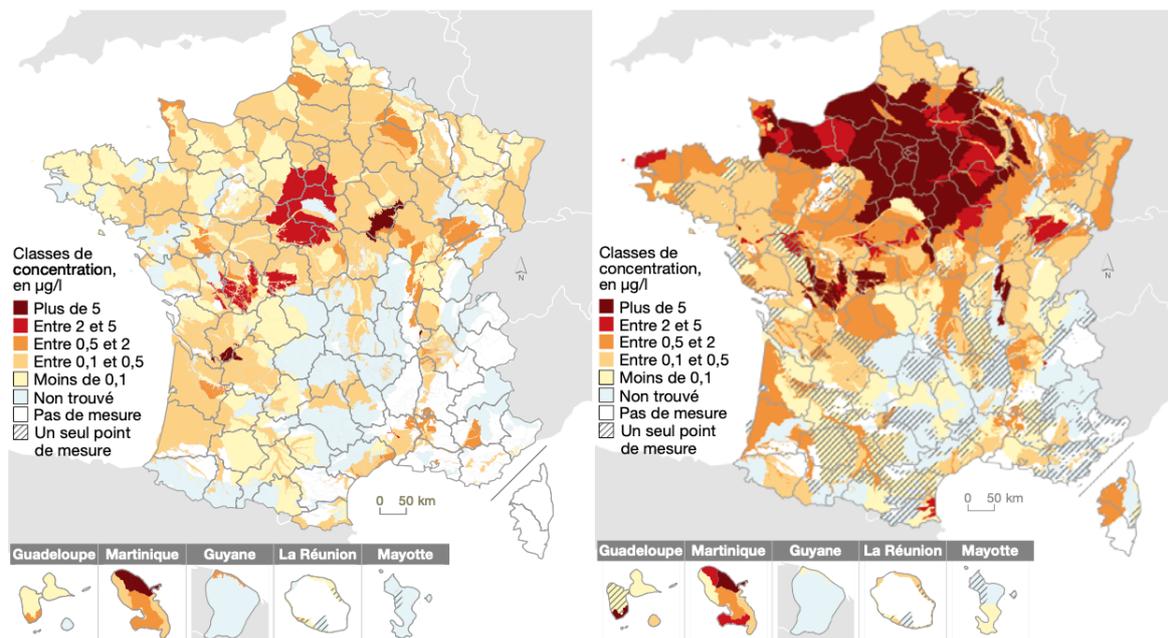


FIGURE II-4.3 – Concentration moyenne en pesticides dans les eaux souterraines (à gauche : 2010 ; à droite : 2018)*

Pour finir, il faut noter que la réutilisation n'est pas toujours l'issue la plus pertinente. En effet, des analyses de cycle de vie (ACV) réalisées récemment [81] montrent qu'en fonction du contexte géographique notamment, la réutilisation des eaux usées traitées peut être pertinente (dans les zones littorales notamment) ou pas (besoin de maintenir un niveau minimum pour les cours d'eau) d'un point de vue environnemental [82]. Les ACV doivent donc être réalisées systématiquement avant de décider de mettre en œuvre un projet de réutilisation des eaux non conventionnelles.

4.2.3 Renforcer le Lien avec les spécialistes de l'analyse des risques

Le lien avec les spécialistes de la sécurité sanitaire est à construire et/ou renforcer. Ces derniers doivent notamment être parties prenantes des projets de recherche dans ce domaine, dès leur montage. Qu'il s'agisse d'agences publiques ou de laboratoires de recherche, leur présence en amont des projets permet d'anticiper certains verrous et de guider plus efficacement l'orientation des travaux de recherche sur la question du traitement – réutilisation des eaux usées industrielles. Dans le cadre du projet PRIMA déposé en mars 2023, des spécialistes de l'analyse des risques (HACCP¹) ont été associés dès la phase de montage du projet.

Derrière cette problématique, se pose également une question épistémologique que je souhaite traiter : comment articuler ces deux exigences/urgences : l'exigence de sécurité sanitaire des denrées et alimentaires et donc de l'eau à leur contact, et l'urgence climatique qui induit une exigence d'une meilleure gestion des ressources en eau, y compris par la réutilisation après un premier usage ? La solution ne peut-elle pas résider dans un changement des modes de production ?

0. *<https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/pesticides-dans-les-eaux-souterraines>

1. Hazard Analysis Critical Control Point : <https://www.fda.gov/food/guidance-regulation-food-and-dietary-supplements/hazard-analysis-critical-control-point-haccp>

4.2.4 Partenariats et montages de projets

La réutilisation des eaux usées traitées constitue un enjeu sociétal important avec le changement climatique qui semble s'accélérer. Au sein de l'UMR SayFood, la petite équipe que nous constituons avec Claire FARGUES et Hedi ROMDHANA sur le sujet s'intègre dans le paysage académique français où de nombreuses équipes sont reconnues pour leurs travaux sur les eaux usées urbaines et/ou industrielles. Nous avons une bonne connaissance des effluents des industries agro-alimentaires, y compris grâce à des travaux antérieurs qui portaient plutôt sur la valorisation des solutés organiques qu'ils contiennent. En orientant les travaux à venir vers les verrous persistants (sécurité sanitaire ; dialogue entre procédés pour déterminer les seuils ; sobriété des procédés de traitement), nous pouvons continuer à mobiliser et déployer la démarche générique et les outils systémiques que nous avons mis en place dans le cadre de précédents travaux comme le projet ANR Minimeau. Par ailleurs, comme il apparaît que la détermination des seuils acceptables de concentrations des différentes molécules résiduelles doit être effectuée au cas par cas, les projets pourraient être centrés autour d'une filière donnée, voire autour d'un procédé donné. Dans ce sens, un projet Carnot est en cours (coordonné par l'UMR [STLO](#)²), concernant l'optimisation multi-objectifs des architectures de procédés d'O.I., appliquée au traitement d'un effluent d'industrie de transformation des fruits et légumes.

L'intégration récente du réseau *Reuse*³ d'INRAE est du point de vue des partenariats un enrichissement des possibilités, et nous permet d'agir en complémentarité avec les collègues d'INRAE et du CNRS dont les travaux sont essentiellement centrés sur le traitement et la réutilisation des eaux usées urbaines, et en synergie avec les quelques collègues qui travaillent sur la REUT industrielle (Christelle GUIGUI par exemple). Ce réseau est de plus un cadre pertinent car il permet de construire les approches pluridisciplinaires et multi-échelles indispensables pour relever les défis en lien avec la REUT [82]. Les partenariats avec les pays de la rive Sud de la Méditerranée sont aussi très intéressants à développer. Le groupe de travail "*Reuse dans les pays du Sud*" du réseau *Reuse* d'INRAE peut être un cadre pertinent de développement de ce type de projets. Nous avons sans doute à apprendre des pratiques en place depuis des décennies dans les pays du Sud pour réduire la pression anthropique sur les ressources en eau. Dans le même esprit, je suis en lien avec des collègues de l'IRD⁴ dans le cadre de leurs réflexions sur le thème de l'évolution de la qualité des sols irrigués, et avec des collègues du LEESU⁵ sur le thème de la séparation à la source et valorisation de molécules présentes dans les effluents.

4.2.5 Retour vers la pédagogie

Quand on s'intéresse au panorama des projets de réutilisation des eaux usées traitées en France, on constate que cette démarche est encore loin d'être ancrée dans les pratiques, comme le montre la figure II-4.4. Ainsi en 2017 seules 58 installations dédiées à la REUT étaient en fonctionnement, on comptait seulement 25 projets en montage, et 36 échecs ou abandons. De plus, la REUT dans un contexte privé (comprenant les installations de différents secteurs industriels) ne concernait que

2. Science et Technologie du Lait et de l'œuf : <https://www6.rennes.inrae.fr/stlo>

3. <https://www6.inrae.fr/reuse>

4. Institut de Recherche pour le Développement : <https://www.ird.fr/>

5. Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes Urbains : <https://www.leesu.fr/>

5 installations confirmées en fonctionnement. Bien qu'en six ans la sensibilisation sur la meilleure gestion des ressources en eau ait progressé, la mise en place concrète d'installations de REUT reste aujourd'hui sans doute très limitée et il y a un réel besoin de former les acteurs concernés pour leur permettre de maîtriser les outils de conception et de mise en place de projets de REUT.

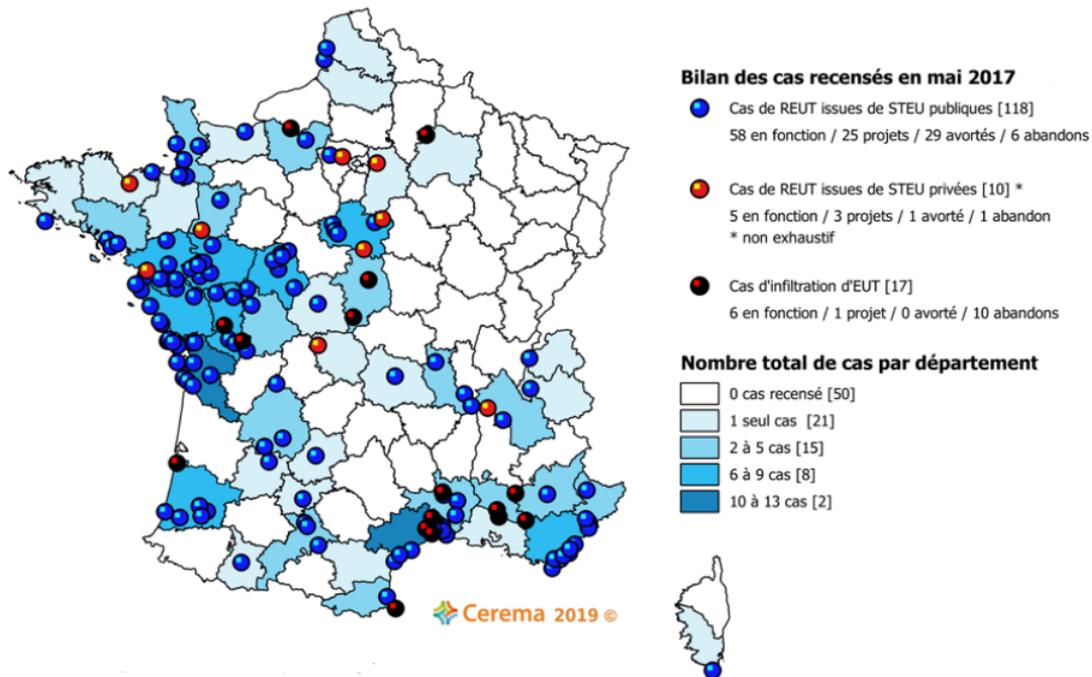


FIGURE II-4.4 – Bilan des cas de réutilisation des eaux usées traitées recensés en 2017 (d'après le rapport de 2020 du *Cerema**)

Le Cnam, établissement reconnu dans le domaine la formation tout au long de la vie, vient de créer en 2023 une **école des transitions écologiques** dans le but de "*répondre aux besoins des métiers porteurs d'emplois...préparer aux métiers d'avenir...permettre aux professionnels de mieux prendre en compte les problématiques écologiques*"⁶. Je pense que cette nouvelle école peut être un lieu privilégié pour former les professionnels des IAA - mais aussi ceux des autres secteurs d'activité - aux enjeux écologiques et en particulier aux enjeux liés à la préservation des ressources en eau par exemple par le biais de la REUT. La richesse du réseau du Cnam dans les différentes régions ainsi qu'à l'international peut être un atout pour diffuser au plus grand nombre les bonnes pratiques ainsi que le fruit des nombreux travaux de recherche récents, en s'appuyant sur des collaborations avec les universités et laboratoires de recherche impliqués dans le sujet et implantés dans l'ensemble du territoire.

5. * Cerema : Centre d'études et d'expertise sur les risques, l'environnement, la mobilité et l'aménagement

6. Ecole des transitions écologiques : <https://formation.cnam.fr/actualites-de-la-formation/ecole-des-transitions-ecologiques-1427875.kjsp>

Bibliographie

- [1] B. Marks and J. Thomas, “Adoption of virtual reality technology in higher education : An evaluation of five teaching semesters in a purpose-designed laboratory,” *Education and Information Technologies*, vol. 27, pp. 1287–1305, jul 2021.
- [2] X. Ding and Z. Li, “A review of the application of virtual reality technology in higher education based on Web of Science literature data as an example,” *Frontiers in Education*, vol. 7, nov 2022.
- [3] M. Sylla, M. Pommet, G. Miquelard-Garnier, N. Lagarde, S. Khaoulani, F. Hauquier, J.-L. Havet, C. Gomez, W. Guiga, M. Gervais, R. Garcia, S. Dewez, and C. Cousquer, “CAP’VR, un projet collaboratif pour développer des travaux pratiques immersifs,” *L’Actualité Chimique*, no. 486, 2023.
- [4] X. Song, *Structural characterization and molecular modeling of the active aromatic polyamide layer in reverse-osmosis membranes*. PhD thesis, AgroParisTech - ABIÉS, 2020. Thèse de doctorat dirigée par Fargues, ClaireRousseau, Bernard et Guiga, Wafa Génie des procédés université Paris-Saclay 2020.
- [5] V. Freger and G. Z. Ramon, “Polyamide desalination membranes : Formation, structure, and properties,” *Progress in Polymer Science*, vol. 122, p. 101451, 2021.
- [6] H. Yan, X. Miao, J. Xu, G. Pan, Y. Zhang, Y. Shi, M. Guo, and Y. Liu, “The porous structure of the fully-aromatic polyamide film in reverse osmosis membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 475, pp. 504–510, 2015.
- [7] J. Idarraga-Mora, A. Childress, P. Friedel, D. Ladner, A. Rao, and S. Husson, “Role of Nanocomposite Support Stiffness on TFC Membrane Water Permeance,” *Membranes*, vol. 8, p. 111, 11 2018.
- [8] S. H. Maruf, D. U. Ahn, A. R. Greenberg, and Y. Ding, “Glass transition behaviors of interfacially polymerized polyamide barrier layers on thin film composite membranes via nano-thermal analysis,” *Polymer*, vol. 52, no. 12, pp. 2643–2649, 2011.
- [9] D. Dutta, A. Bhattacharyya, and B. N. Ganguly, “Microstructural study of aromatic polyamide membrane material,” *Journal of Membrane Science*, vol. 224, no. 1, pp. 127–135, 2003.
- [10] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, “Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 45, pp. 11225–11236, 1996.
- [11] X. Song, J.-M. Teuler, W. Guiga, C. Fargues, and B. Rousseau, “Molecular simulation of a reverse osmosis polyamide membrane layer. in silico synthesis using different reactant concentration ratios,” *Journal of Membrane Science*, vol. 643, p. 120010, 2022.

- [12] X. Song, W. Guiga, B. Rousseau, A. Jonquieres, R. Weil, M. Grzelka, J. Waeytens, A. Dazzi, D. Dragoe, and C. Fargues, "Experimental Characterization of Commercial and Synthesized Aromatic Polyamide Films for Reverse Osmosis Membranes," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 60, no. 7, pp. 2898–2910, 2021.
- [13] O. Coronell, B. J. Mariñas, and D. G. Cahill, "Depth Heterogeneity of Fully Aromatic Polyamide Active Layers in Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes," *Environmental Science & Technology*, vol. 45, no. 10, pp. 4513–4520, 2011. PMID : 21488633.
- [14] W. Guiga, S. Galland, E. Peyrol, P. Degraeve, A. Carnet-Pantiez, and I. Sebti, "Antimicrobial plastic film. physico-chemical characterization and nisin desorption modeling," *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 10, no. 2, pp. 203–207, 2009.
- [15] W. Guiga, Y. Swesi, S. Galland, E. Peyrol, P. Degraeve, and I. Sebti, "Innovative multilayer antimicrobial films made with Nisaplin or nisin and cellulosic ethers. Physicochemical characterization, bioactivity and nisin desorption kinetics," *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 11, no. 2, pp. 352–360, 2010.
- [16] D. T. N. N. Nguyen, M. L. Lameloise, W. Guiga, R. Lewandowski, M. Bouix, and C. Fargues, "Optimization and modeling of diananofiltration process for the detoxification of ligno-cellulosic hydrolysates - Study at pre-industrial scale," *Journal of Membrane Science*, vol. 512, pp. 111–121, 2016.
- [17] P.-M. Nguyen, W. Guiga, A. Dkhissi, and O. Vitrac, "Off-Lattice Flory–Huggins Approximations for the Tailored Calculation of Activity Coefficients of Organic Solutes in Random and Block Copolymers," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 3, pp. 774–787, 2017.
- [18] F. Pacheco, R. Sougrat, M. Reinhard, J. O. Leckie, and I. Pinnau, "3D visualization of the internal nanostructure of polyamide thin films in RO membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 501, pp. 33–44, 2016.
- [19] L. Lin, R. Lopez, G. Z. Ramon, and O. Coronell, "Investigating the void structure of the polyamide active layers of thin-film composite membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 497, pp. 365–376, jan 2016.
- [20] J. Xu, H. Yan, Y. Zhang, G. Pan, and Y. Liu, "The morphology of fully-aromatic polyamide separation layer and its relationship with separation performance of TFC membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 541, pp. 174–188, 2017.
- [21] V. Freger, "Swelling and Morphology of the Skin Layer of Polyamide Composite Membranes : An Atomic Force Microscopy Study," *Environmental Science and Technology*, vol. 38, no. 11, pp. 3168–3175, 2004.
- [22] C. Fargues, C. Sagne, A. Szymczyk, P. Fievet, and M.-L. Lameloise, "Adsorption of small organic solutes from beet distillery condensates on reverse-osmosis membranes : Consequences on the process performances," *Journal of Membrane Science*, vol. 446, pp. 132–144, 2013.
- [23] C. Sagne, C. Fargues, B. Broyart, M.-L. Lameloise, and M. Decloux, "Modeling permeation of volatile organic molecules through reverse osmosis spiral-wound membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 330, no. 1, pp. 40–50, 2009.
- [24] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.

- [25] IUPAC, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, pp. 603–619, jan 1985.
- [26] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [27] R. B. Anderson and W. K. Hall, “Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation II,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 70, no. 5, pp. 1727–1734, 1948. PMID : 18861755.
- [28] L. Marmoret, F. Collet, and H. Beji, “Moisture adsorption in glass wool products,” *High Temperatures - High Pressures*, vol. 40, 01 2011.
- [29] E. A. Guggenheim, *Applications of Statistical Mechanics*. Clarendon P., 1966.
- [30] J. H. de Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*. Clarendon Press, 1953.
- [31] E. O. Timmermann, “Multilayer sorption parameters : BET or GAB values?,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 220, no. 1, pp. 235 – 260, 2003.
- [32] A. Jonquière and A. Fane, “Modified BET models for modeling water vapor sorption in hydrophilic glassy polymers and systems deviating strongly from ideality,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, no. 8, pp. 1415–1430, 1998.
- [33] S. Naudy, F. Collette, F. Thominet, G. Gebel, and E. Espuche, “Influence of hygrothermal aging on the gas and water transport properties of Nafion® membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 451, pp. 293–304, 2014.
- [34] S. Magana, O. Gain, F. Gouanvé, and E. Espuche, “Influence of different alkyl-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids on the structure of Pebax films. consequences on thermal, mechanical, and water sorption and diffusion properties,” *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 54, pp. 811–824, dec 2015.
- [35] J. Lee, C. M. Doherty, A. J. Hill, and S. E. Kentish, “Water vapor sorption and free volume in the aromatic polyamide layer of reverse osmosis membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 425–426, pp. 217–226, 2013.
- [36] C. Y. Tang, Y.-N. Kwon, and J. O. Leckie, “Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes - A comprehensive characterization of physicochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements,” *Journal of Membrane Science*, vol. 287, no. 1, pp. 146–156, 2007.
- [37] A. Heintz and W. Stephan, “A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model,” *Journal of Membrane Science*, vol. 89, no. 1, pp. 143–151, 1994.
- [38] E. E. Shafee and H. F. Naguib, “Water sorption in cross-linked poly(vinyl alcohol) networks,” *Polymer*, vol. 44, no. 5, pp. 1647–1653, 2003.
- [39] P.-M. Nguyen, W. Guiga, and O. Vitrac, “Molecular thermodynamics for food science and engineering,” *Food Research International*, vol. 88, Part A, pp. 91–104, 2016.
- [40] H. Sun, “COMPASS : An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications. Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 38, pp. 7338–7364, 1998.

- [41] X. Zhang, D. G. Cahill, O. Coronell, and B. J. Marinas, "Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 331, no. 1-2, pp. 143–151, 2009.
- [42] J. M. Dennison, X. Xie, C. J. Murphy, and D. G. Cahill, "Density, Elastic Constants, and Thermal Conductivity of Interfacially Polymerized Polyamide Films for Reverse Osmosis Membranes," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, no. 9, pp. 5008–5018, 2018.
- [43] J. L. Lundberg, "Molecular clustering and segregation in sorption systems," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, no. 1-2, pp. 261 – 282, 1972.
- [44] B. H. Zimm, "Simplified Relation Between Thermodynamics and Molecular Distribution Functions for a Mixture," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 5, pp. 934–935, 1953.
- [45] B. H. Zimm and J. L. Lundberg, "Sorption of Vapors by High Polymers," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 60, no. 4, pp. 425–428, 1956.
- [46] R. P. White and J. E. G. Lipson, "Polymer Free Volume and Its Connection to the Glass Transition," *Macromolecules*, vol. 49, no. 11, pp. 3987–4007, 2016.
- [47] I. J. Roh, A. R. Greenberg, and V. P. Khare, "Synthesis and characterization of interfacially polymerized polyamide thin films," *Desalination*, vol. 191, no. 1, pp. 279–290, 2006. International Congress on Membranes and Membrane Processes.
- [48] J. G. Wijmans and R. W. Baker, "The solution-diffusion model : a review," *Journal of Membrane Science*, vol. 107, no. 1, pp. 1–21, 1995.
- [49] C. Garnier, *Recyclage d'eau au sein des industries agroalimentaires : Etude du traitement par procédés membranaires dans le cas de l'industrie des fruits et légumes surgelés*. PhD thesis, AgroParisTech, 2021. Thèse de doctorat dirigée par Fargues, Claire et Lameloise, Marie-Laure Génie des procédés université Paris-Saclay 2021.
- [50] N. D. T. N. Nguyen, *Detoxification of lignocellulosic hydrolyzates by pressure-driven membrane processes : interest of nanofiltration in a diafiltration mode*. Theses, AgroParisTech, Mar. 2014.
- [51] C. Garnier, W. Guiga, M.-L. Lameloise, L. Degrand, and C. Fargues, "Treatment of cauliflower processing wastewater by nanofiltration and reverse osmosis in view of recycling," *Journal of Food Engineering*, vol. 317, p. 110863, 2022.
- [52] ProSimPlus, "<https://www.prosim.net/>."
- [53] F. Zhou, C. Wang, and J. Wei, "Separation of acetic acid from monosaccharides by NF and RO membranes : Performance comparison," *Journal of Membrane Science*, vol. 429, pp. 243–251, 2013.
- [54] F. Zhou, C. Wang, and J. Wei, "Simultaneous acetic acid separation and monosaccharide concentration by reverse osmosis," *Bioresource Technology*, vol. 131, pp. 349–356, 2013.
- [55] H. K. Lonsdale, U. Merten, and R. L. Riley, "Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 9, no. 4, pp. 1341–1362, 1965.
- [56] M. J. López-Muñoz, A. Sotto, J. M. Arsuaga, and B. Van der Bruggen, "Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes," *Separation and Purification Technology*, vol. 66, no. 1, pp. 194–201, 2009.

- [57] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. Darwish, and A. Mohammad, “Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy,” *Desalination*, vol. 177, pp. 187–199, 06 2005.
- [58] L. Richards, B. Richards, B. Corry, and A. Schaefer, “Experimental Energy Barriers to Anions Transporting through Nanofiltration Membranes,” *Environmental Science and Technology*, vol. 47, 01 2013.
- [59] M. Micari, D. Diamantidou, B. Heijman, M. Moser, A. Haidari, H. Spanjers, and V. Bertsch, “Experimental and theoretical characterization of commercial nanofiltration membranes for the treatment of ion exchange spent regenerant,” *Journal of Membrane Science*, vol. 606, p. 118117, 2020.
- [60] Y.-L. Lin, P.-C. Chiang, and E.-E. Chang, “Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 1, pp. 20–29, 2007.
- [61] D. L. Oatley, L. Llenas, R. Pérez, P. M. Williams, X. Martínez-Lladó, and M. Rovira, “Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 173, pp. 1–11, 2012.
- [62] M. Dalwani, N. E. Benes, G. Bargeman, D. Stamatialis, and M. Wessling, “Effect of pH on the performance of polyamide/polyacrylonitrile based thin film composite membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 372, no. 1, pp. 228–238, 2011.
- [63] C. Garnier, W. Guiga, M.-L. Lameloise, L. Degrand, and C. Fargues, “Toward the reduction of water consumption in the vegetable-processing industry through membrane technology : case study of a carrot-processing plant,” *Environmental Science and Pollution Research*, 2020.
- [64] K. Nemati-Amirkolai, H. Romdhana, and M.-L. Lameloise, “Pinch Methods for Efficient Use of Water in Food Industry : A Survey Review,” *Sustainability*, vol. 11, no. 16, 2019.
- [65] C. Garnier, W. Guiga, L. Marie-Laure, and C. Fargues, “Water reuse in the food processing industries : A review on pressure-driven membrane processes as reconditioning treatments,” *Journal of Food Engineering*, p. 111397, 2023.
- [66] Commission_Europeenne, *Best Available Technique (BAT). Reference document in the food, drink and milk industries*. 2018.
- [67] C. d. l. e. Parlement européen, “Directive (UE) 2020/2184 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2020 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (refonte) (Texte présentant de l’intérêt pour l’EEE).”
- [68] C. Fargues, C. Garnier, H. Romdhana, and W. Guiga, “Revisiting the design of a multi-stagereverse osmosis process for the treatment and recycling of an agri-food industry wastewater,” in *Poster communication ; 7th International ISEKI-Food conference*, 5 Juillet 2023, (Paris Saclay), 2023.
- [69] W. Guiga, P. Boivin, N. Ouarnier, F. Fournier, and M. Fick, “Quantification of the inhibitory effect of steep effluents on barley germination,” *Process Biochemistry*, vol. 43, no. 3, pp. 311–319, 2008.
- [70] W. Guiga, M. Fick, N. Ouarnier, and P. Boivin, “EP1988150A1 : Malt house process and equipment with steep water recycle,” May 2007.

- [71] P. J. Flory, “Thermodynamics of High Polymer Solutions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 8, pp. 660–660, 1941.
- [72] M. L. Huggins, “Solutions of Long Chain Compounds,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 5, pp. 440–440, 1941.
- [73] Q. Aemig, A. Hélias, and D. Patureau, “Impact assessment of a large panel of organic and inorganic micropollutants released by wastewater treatment plants at the scale of France,” *Water Research*, vol. 188, p. 116524, 2021.
- [74] J. L. Wilkinson, A. B. A. Boxall, D. W. Kolpin, K. M. Y. Leung, R. W. S. Lai, C. Galbán-Malagón, A. D. Adell, J. Mondon, M. Metian, R. A. Marchant, A. Bouzas-Monroy, A. Cuni-Sanchez, A. Corsors, P. Carriquiriborde, M. Rojo, C. Gordon, M. Cara, M. Moermond, T. Luarte, V. Petrosyan, Y. Perikhanyan, C. S. Mahon, C. J. McGurk, T. Hofmann, T. Kormoker, V. Iniguez, J. Guzman-Otazo, J. L. Tavares, F. G. D. Figueiredo, M. T. P. Razzolini, V. Dougnon, G. Gbaguidi, O. Traoré, J. M. Blais, L. E. Kimpe, M. Wong, D. Wong, R. Ntchantcho, J. Pizarro, G.-G. Ying, C.-E. Chen, M. Páez, J. Martínez-Lara, J.-P. Otamonga, J. Poté, S. A. Ifo, P. Wilson, S. Echeverría-Sáenz, N. Udikovic-Kolic, M. Milakovic, D. Fatta-Kassinis, L. Ioannou-Ttofa, V. Belušová, J. Vymazal, M. Cárdenas-Bustamante, B. A. Kassa, J. Garric, A. Chaumot, P. Gibba, I. Kunchulia, S. Seidensticker, G. Lyberatos, H. P. Halldórsson, M. Melling, T. Shashidhar, M. Lamba, A. Nastiti, A. Supriatin, N. Pourang, A. Abedini, O. Abdullah, S. S. Gharbia, F. Pilla, B. Chefetz, T. Topaz, K. M. Yao, B. Aubakirova, R. Beisenova, L. Olaka, J. K. Mulu, P. Chatanga, V. Ntuli, N. T. Blama, S. Sherif, A. Z. Aris, L. J. Looi, M. Niang, S. T. Traore, R. Oldenkamp, O. Ogunbanwo, M. Ashfaq, M. Iqbal, Z. Abdeen, A. O’Dea, J. M. Morales-Saldaña, M. Custodio, H. de la Cruz, I. Navarrete, F. Carvalho, A. B. Gogra, B. M. Koroma, V. Cerkvenik-Flajs, M. Gombač, M. Thwala, K. Choi, H. Kang, J. L. C. Ladu, A. Rico, P. Amerasinghe, A. Sobek, G. Horlitz, A. K. Zenker, A. C. King, J.-J. Jiang, R. Kariuki, M. Tumbo, U. Tezel, T. T. Onay, J. B. Lejju, Y. Vystavna, Y. Vergeles, H. Heinzen, A. Pérez-Parada, D. B. Sims, M. Figy, D. Good, and C. Teta, “Pharmaceutical pollution of the world’s rivers,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 119, feb 2022.
- [75] K. Crouvisier Urion, R. Garcia, A. Boussard, L. Degrand, and W. Guiga, “Optimization of pure linoleic acid 13-HPX production by enzymatic reaction pathway : Unravelling oxygen transfer role,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 430, p. 132978, 2022.
- [76] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. A. Darwish, A. W. Mohamma, and M. Abu-Arabi, “A comprehensive review of nanofiltration membranes :treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy,” *Desalination*, vol. 170, no. 3, pp. 281–308, 2004.
- [77] W. R. Bowen, A. W. Mohammad, and N. Hilal, “Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes — use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy,” *Journal of Membrane Science*, vol. 126, no. 1, pp. 91–105, 1997.
- [78] N. Nguyen, C. Fargues, W. Guiga, and M. L. Lameloise, “Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates,” *Journal of Membrane Science*, vol. 487, pp. 40–50, 2015.
- [79] L. Lin, T. M. Weigand, M. W. Farthing, P. Jutaporn, C. T. Miller, and O. Coronell, “Relative importance of geometrical and intrinsic water transport properties of active layers in the wa-

- ter permeability of polyamide thin-film composite membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 564, pp. 935–944, 2018.
- [80] Académie.Technologies, “Matières à penser sur la sobriété. Synthèse du séminaire de 2022,” tech. rep., Académie des Technologies, 2022.
- [81] C. Maesele and P. Roux, “An LCA framework to assess environmental efficiency of water reuse : Application to contrasted locations for wastewater reuse in agriculture,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 316, p. 128151, 2021.
- [82] N. Ait-Mouheb, S. Bouarfa, A.-L. Collard, C. Guigui, J. Labille, R. Lombard-Latune, J.-D. Mathias, B. Molle, P. Molle, J. Nivala, D. Patureau, A. Rapaport, N. Roche, M. Sperandio, S. Tomas, and J. Harmand, “Les enjeux du Génie des Procédés pour la réutilisation des eaux usées traitées au sein du réseau REUSE d’INRAE – de la nécessité d’une approche pluridisciplinaire et multi-échelles,” *MATEC Web of Conferences*, vol. 379, 2023.

Liste classée des publications

Liste classée des publications scientifiques

Articles dans revues internationales à comité de lecture

- ACL1-** W. Guiga, P. Boivin, N. Ouarnier, F. Fournier, M. Fick. (2008) Quantification of the inhibitory effect of steep effluents on barley germination. *Process Biochemistry*, vol 43 (3), p311-319.
- ACL2-** W. Guiga, E. Chollet, E. Peyrol, A. Carnet-Pantiez, I. Sebti. (2009) Antimicrobial plastic films : physico-chemical characterisation and nisin desorption modelling. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol 10 (2), p203-207.
- ACL3-** W. Guiga, Y. Swesi, S. Galland, E. Peyrol, P. Degraeve, I. Sebti. (2010) Innovative multilayer antimicrobial films made with Nisaplin or nisin and cellulosic ethers : Physico-chemical characterization, bioactivity and nisin desorption kinetics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, Vol 11 (2), p 352–360.
- ACL4-** I. Ioannou, W. Guiga, C. Charbonnel, M. Ghouil. (2011) Mirabelles drying : Kinetics, modeling and impact on biochemical properties. *Food and Bioproducts Processing*, vol 89 (4), p 438–448.
- ACL5-** N. Nguyen, C. Fargues, W. Guiga, M-L. Lameloise. (2015) Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates. *Journal of Membrane Science*, vol 487, p 40-50
- ACL6-** P.-M. Nguyen, W. Guiga, O. Vitrac (2016). Molecular thermodynamics for food science and engineering. *Food Research International*, 88, Part A, 91-104.
- ACL7-** N. Nguyen, M. L. Lameloise, W. Guiga, R. Lewandowski, M. Bouix, C. Fargues (2016). Optimization and modeling of nanofiltration process for the detoxification of ligno-cellulosic hydrolysates - Study at pre-industrial scale. *Journal of Membrane Science*, 512, 111-121.
- ACL8-** P.-M. Nguyen, W. Guiga, A. Dkhissi, O. Vitrac (2017). Off-Lattice Flory–Huggins Approximations for the Tailored Calculation of Activity Coefficients of Organic Solutes in Random and Block Copolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(3), 774-787. ANR-10-ALIA-009
- ACL9-** C. Garnier, W. Guiga, M-L. Lameloise, L. Degrand, C. Fargues (2020) Toward the reduction of water consumption in the vegetable-processing industry through membrane technology : case study of a carrot-processing plant. *Environ Sci Pollut Res.* 27, 42685–42703. ANR-17-CE10-0015
- ACL10-** X. Song, W. Guiga, B. Rousseau, A. Jonquière, R. Weil, M. Grzelka, J. Waeytens, A. Dazzi, D. Dragoe, C. Fargues (2021) Experimental characterization of commercial and synthesized aromatic polyamide films for reverse osmosis membranes. *Industrial & Engineering Chemical Research.* 60, 7, pp 2898–2910.
- ACL11-** C. Garnier, W. Guiga, M-L. Lameloise, L. Degrand, C. Fargues, (2022) Treatment of cau-

liflower processing wastewater by nanofiltration and reverse osmosis in view of recycling. *Journal of Food Engineering*, 317, p110863. ANR-17-CE10-0015

ACL12- K. Crouvisier Urion, R. Garcia, A. Boussard, L. Degrand, **W. Guiga** (2022) Optimization of pure linoleic acid 13-HPX production by enzymatic reaction pathway : unravelling oxygen transfer role. *Chemical Engineering Journal*, 430 (4), p132978.

ACL13- X. Song, J-M. Teuler, **W. Guiga**, C. Fargues, B. Rousseau (2022) Molecular simulation of a reverse osmosis polyamide membrane layer. In silico synthesis using different reactant concentration ratios. *Journal of Membrane Science*, 643, p120010.

ACL14- C. Garnier, **W. Guiga**, M-L. Lameloise, C. Fargues. (2023) Water reuse in the food processing industries : A review on pressure-driven membrane processes as reconditioning treatments. *Journal of Food Engineering*, 111397. ANR-17-CE10-0015

ACL15- L. Degrand, R. Garcia, K. Crouvisier-Urion, **W. Guiga**. (2023) Dynamic Light Scattering for the determination of critical micellar concentration of linoleic acid in buffered media. En finalisation. *Journal of Molecular Liquids*. **En révision**.

ACL16- X. Song, **W. Guiga**, A. Jonquière, C. Fargues, B. Rousseau. Water vapor sorption in cross-linked aromatic polyamide. Experimental and molecular simulation investigations. En Rédaction. **Soumis** au *Journal of Membrane Science* en juin 2023.

ACL17- L. Degrand, K. Crouvisier Urion, **W. Guiga**, R. Garcia. Understanding the mechanism of two commonly used proteases during pea protein hydrolysates production for food products formulation. **En rédaction**.

ACL18- S. Colak, L. Degrand, **W. Guiga**. Investigation of transport mechanisms of organic micro-pollutants and their interactions in nanofiltration membrane process. **En rédaction**.

Chapitres d'ouvrages

Chap1- **W. Guiga**, M-L. Lameloise (2019) Chapter 9 : Membrane separation in food processing. In *Green Food Processing Techniques – Preservation, Transformation and Extraction*. F. CHEMAT and E. VOROBIEV Editors. Academic Press. p.245-287. 1st Edition.

Brevet Européen

EP1- **W. Guiga**, M. Fick, N. Ouarnier, P. Boivin. (2007) Malt House process and equipment with steep-water recycling. WO2008135222A1. European Patent Office.

Livrables de projets

ANR MINIMEAU (2017-2021)

- C. Garnier, C. Fargues, M-L. Lameloise, **W. Guiga**, B. Bourbon (2019) Livrable D2.6. Etat de l'art sur les technologies de traitement de l'eau pour le recyclage et la réutilisation.

- C. Fargues, **W. Guiga**, C. Garnier, M-L. Lameloise (2021) Livrable D3.3.1. Rapport interne : Analyses d'effluents et performances de traitements pour le cas d'étude : « Industrie des fruits et légumes

surgelés ».

- **W. Guiga**, C. Fargues, C. Garnier, M-L. Lameloise (2021) Livrable D3.4. Modélisation des opérations de traitement membranaire : Etude critique des paramètres du modèle et exemples de simulations.

Sur ma thèse (2004-2006)

o **W. Guiga**. SWAN Project ; Stage 1 report : Characterisation of steep-effluents and Investigations on the barley germination inhibitors. October 2004.

o **W. Guiga**. SWAN Project ; Stage 2 report : Development of a steep-out water treatment process – Laboratory and pilot scale investigations. October 2005.

o **W. Guiga**. SWAN Project ; Stage 3 report : Steep-out water treatment process – Industrial validation. November 2006.

Faits marquants INRAE

- M-L. Lameloise, C. Fargues, **W. Guiga**. Détoxification des hydrolysats lignocellulosiques par diananofiltration pour une augmentation de leur fermentescibilité (2015).

- M. Nguyen, **W. Guiga**, O. Vitrac. Quand le calcul thermodynamique dans les aliments est plus rapide que l'expérience : un tournant pour le 21ème siècle. (2017).

- M-L. Lameloise, H. Romdhana, C. Fargues et **W. Guiga** (2020) Une approche intégrée pour minimiser les consommations d'eau dans les industries agro-alimentaires

- **W. Guiga**, R. Garcia, L. Bertrand, K. crouvisier-Urien. (2021) Des hydroperoxydes purs, stables et peu coûteux pour des études et applications les plus diverses.

Communications orales dans des conférences internationales, nationales, congrès et colloques

- **W. Guiga**. Elimination of germination inhibitors for the reuse of steep-out waters. 31st International Congress of the European Brewery Convention, Venice, May 8th, 2007.

- **W. Guiga**, Patrick Boivin, Nathalie Ouarnier, Michel Fick. Elimination of germination inhibitors for the reuse of steep-out waters. Proceedings of the 31th EBC Congress (Venice, 2007), ed. Fachverlag Hans Carl, Nürnberg.

- **W. Guiga**, Emilie Chollet, Sophie Galland, Eric Peyrol, Anne Carnet-Pantiez, Issam Sebti. Caractérisation d'un film plastique antimicrobien avec modélisation de la libération de la nisine. Congrès National de la Recherche dans les IUT, Lyon, 29 et 30 Mai, 2008. Avec publication dans les proceedings.

- N. Nguyen, C. Fargues, R. Lewandowska, **W. Guiga**, M.L. Lameloise (2012). Assessing Nanofiltration and Reverse Osmosis for the Detoxification of Fermentable Solutions. Euromembrane Conference 2012 (London). Avec publication dans Procedia Engineering, 44, 1476-1478.

- N. Nguyen, C. Fargues, **W. Guiga**, M. Bouix, M.-L. Lameloise. Détoxification d'hydrolysats lignocellulosiques par nanofiltration couplée à la diafiltration. MEMPRO V. Toulouse 9-11 avril 2014.

- M. Nguyen, **W. Guiga**, O. Vitrac. Molecular modelling a versatile tool to predict excess chemical

potentials and mass transfer properties in food and food packaging. 6th International Symposium on Delivery of Functionality in Complex Food Systems. Paris, July 14-17th, 2015.

- M. Nguyen, **W. Guiga**, O. Vitrac. Modeling of transport properties from dry to wet/swollen polymers. Journées Techniques du Club Français des Membranes - Modélisation moléculaire et filtration membranaire. Paris, 16 Mars 2015.

- O. Vitrac, Y. Zhu, M. Nguyen, J-M. Julien, **W. Guiga**. The future of migration modeling : from molecular modeling to safe-by-design approaches. 4th international meeting on Material/Bioproduction interaction (MATBIM). Porto, Portugal. 26th -28th april 2017.

- **W. Guiga**, M. Guillard, A. Boussard (2018). k_{La} measurement for accurate characterization of oxidases. 6th International Congress on Green Process Engineering. Toulouse, France. 3-6 juin 2018. Avec publication dans les Actes.

- K. Nemati-Amirkolai, C. Fargues, M-L. Lameloise, C. Garnier, **W. Guiga**, H. Romdhana (2018). Minimisation des consommations d'eau dans les IAA par traitement et recyclage de leurs effluents : développement d'une approche combinée intégrant méthodes Pinch et Empreinte Eau. Journées SFGP – CFM. Reuse : Mythe ou réalité. 18 – 19 octobre 2018. Paris. Communication orale. ANR-17-CE10-0015

- C. Garnier, **W. Guiga**, M-L. Lameloise, L. Degrand, C. Fargues. (2019) Tools development for the water recycling in the food industry. 9th International Water Association (IWA) Membrane Technology Conference & Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse (IWA-MTC 2019). 23-27 June, Toulouse. Avec publication dans les Actes. ANR-17-CE10-0015

- C. Garnier, **W. Guiga**, M-L. Lameloise, L. Degrand et C. Fargues. (2019). Recycler des eaux issues du pelage des carottes par procédés membranaires. 17e congrès de la Société Française de Génie des Procédés. 15-17 octobre, Nantes.

- **W. Guiga**. Démarche et outils d'aide au choix des technologies de traitement. Conférence finale du projet ANR Minimeau. 7 décembre 2021, Paris.

- C. Fargues, C. Garnier, S. Razazegaram, **W. Guiga**. (2022) Traitement d'effluents issus de l'industrie des fruits et légumes par osmose inverse à l'échelle semi-industrielle – Dimensionnement. Congrès de la SFGP, novembre 2022.

- **W. Guiga**, C. Fargues, H. Romdhana. (2023) Minimisation des consommations d'eau dans les IAA par des boucles courtes de réutilisation/recyclage d'effluents. Conférence orale (invitée) à l'édition 2023 du Carrefour des Gestions Locales de l'Eau. Session : gestion des effluents à la source. 26 Janvier 2023, Rennes.

Communications par affiches dans des conférences internationales, nationales, congrès et colloques

- **W. Guiga**, S. Ognier, J-M. Engasser, M. Ghouil. Kinetic investigation and reactor conception for enzymatic sugar-esters synthesis. 1st Symposium International de la Chimie Verte, Poitiers, May 2003.

- M. Nguyen, **W. Guiga**, O. Vitrac. Prediction of partition coefficients between polymers and/or food simulants : from atomistic simulations to practical estimates. 6th international symposium on food

packaging. Barcelona, 11-14 novembre 2016. Poster

- M. Nguyen, **W. Guiga**, O. Vitrac. Prediction of partition coefficients between polymers and food simulants : from atomistic simulations to practical estimates. 4th International meeting on Material/Bioproduit interaction. Porto, Portugal. 26th -28th april 2017. Poster

- A. Boussard, M. Guillard, C. Leveque, **W. Guiga** (2018) Control oxygen transfer to control fully linoleic acid oxidation into hydroperoxide with soybean lipoxygenase. Poster présenté au 2nd International Symposium on Lipid Oxidation and Antioxidants, 4-6 June 2018, Graz, Austria

- L. Degrand, **W. Guiga**, A. Boussard (2018). Etude du transfert d'oxygène gaz-liquide pour l'optimisation de la production enzymatique d'hydroperoxydes d'acide linoléique. Journée Catalyse Hétérogène. Département CEPIA. 28 Septembre 2018 Paris. Poster.

- X. Song, **W. Guiga**, C. Fargues, A. Jonquière, D. Dragoë, B. Rousseau. (2019) Molecular modeling and experimental characterization of key polymeric material in reverse-osmosis membranes and of their interactions with water : A contribution to transfer control in dense polymers. European Polymer Congress. 9-14 June, Heraklion, Crete. Poster

- L. Degrand, K. Crouvisier-Urien, **W. Guiga**, Rebeca Garcia. (2023) Understanding proteases' mechanisms for production of pea protein hydrolysates. Poster présenté à la 7th International ISEKI-Food conference. Saclay, 5 Juillet 2023.

- C. Fargues, C. Garnier, H. Romdhana, **W. Guiga**. (2023) Revisiting the design of a multi-stage reverse osmosis process for the treatment and recycling of an agri-food industry wastewater. Poster présenté à la 7th International ISEKI-Food conference. Saclay, 5 Juillet 2023.

Quelques webinaires

- **W. Guiga**. Méthodologie générale d'un projet de minimisation des consommations d'eau en IAA. 1er décembre 2021. Atelier en ligne « La réutilisation des eaux industrielles en agroalimentaire. Réglementation, méthode, témoignage » organisé par AGRIA Grand Est.

- **W. Guiga**, C. Fargues, H. Romdhana (2023) Minimisation des consommations d'eau dans les industries agro-alimentaires par le développement d'une approche intégrée. Webinaire du réseau REUSE d'Inrae, 25 janvier 2023.

- C. Fargues, **W. Guiga**, H. Romdhana (2023) Minimisation des consommations d'eau dans les industries agro-alimentaires. Développement d'une approche intégrée associant empreinte eau et pinch massique. Webinaire d'information organisé pour La Coopérative Agricole. 30 mai 2023.

Communications et articles sur la pédagogie

- M. Debacq, **W. Guiga**, S. Stainmesse. (2011) Un ingénieur Cnam en génie des procédés, c'est possible ? même à distance ? Congrès de la SFGP. Conference paper

- **W. Guiga**. (2019) Retour d'expérience sur l'enseignement des bioprocédés à distance au Cnam. Les possibilités et les limites des outils numériques et des pédagogies actives. 17e congrès de la Société Française de Génie des Procédés. 15-17 octobre, Nantes. Communication orale avec publication dans les actes.

- C. Cousquer, T. Koscielniak, M. Sylla, P. Pommet, G. Miquelard-Garnier, N. Lagarde, L-A. Le Stang, S. Khaoulani, T. Horellou, F. Hauquier, J-L. Havet, C. Haustant, C. Gomez, M. Gervais, R. Garcia, S. Dewez, N. Corsyn, C. Chapet, V. Caqueret, **W. Guiga**, Z. Amara (2022) Feedback from Teaching and Learning with an Immersive Digital Twin of a Chemistry Lab. Poster présenté à Educause Annual Conference, 25-28 octobre 2022, Denver, USA.
- S. Dewez, **W. Guiga** (2023). Intégration d'un module Topaze dans Moodle pour un suivi pédagogique à distance : un exemple en Génie des Procédés. Conférence donnée aux Rencontres Scenari, Paris, 15-16 juin 2023. # BlueHats
- R. Garcia, M. Sylla, M. Pommet, **W. Guiga**, N. Lagarde, G. Miquelard Garnier, S. Khaoulani, F. Hauquier, J-L. Havet, C. Gomez, S. Dewez, L. Degrand, C. Cousquer (2023) Immersive technology for food science education : digital twin laboratory, safety and experimental modules for practical works. Conférence à la 7th International ISEKI-Food conference. Saclay, 5 Juillet 2023.
- M. Sylla, M. Pommet, G. Miquelard-Garnier, N. Lagarde, S. Khaoulani, F. Hauquier, J.-L. Havet, C. Gomez, **W. Guiga**, M. Gervais, R. Garcia, S. Dewez, and C. Cousquer. (2023) CAP'VR, un projet collaboratif pour développer des travaux pratiques immersifs. *L'Actualité Chimique*, no. 486, pp 37-45.

Communications en épistémologie

- **W. Guiga**. Intégrité scientifique – une entrée en matière. Présentation orale à l'ensemble des membres de l'UMR SayFood. 19 Mai 2022.
- **W. Guiga**. Intégrité scientifique – quelques rappels. Présentation orale pendant les Journées Scientifiques de l'UMR SayFood. 27 juin 2023.

Encadrement doctoral et scientifique

Thèses co-encadrées

Nhu Nguyen (2010 – 2014)

Participation au co-encadrement à 33%

Directrice de thèse : Marie-Laure Lameloise (UMR SayFood); co-encadrante : Claire Fargues (UMR SayFood).

2 publications dans revues internationales à comité de lecture :

- N. Nguyen, M-L. Lameloise, W. Guiga, R. Lewandowski, M. Bouix, C. Fargues (2016). Optimization and modeling of diano-filtration process for the detoxification of ligno-cellulosic hydrolysates - Study at pre-industrial scale. *Journal of Membrane Science*, 512, 111-121.
- N. Nguyen, C. Fargues, W. Guiga, M-L. Lameloise (2015). Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates. *Journal of Membrane Science*, 487, 40-50.

Nhu Nguyen est actuellement directrice des études dans un établissement d'enseignement supérieur scientifique au Vietnam.

Xuefan Song (Octobre 2017 – Décembre 2020)

Participation au co-encadrement à 34%

Directrice de thèse : Claire Fargues (UMR SayFood); co-directeur : Bernard Rousseau (ICP – Orsay).

- X. Song, W. Guiga, B. Rousseau, A. Jonquière, R. Weil, M. Grzelk, J. Waeytens, A. Dazzi, D. Dragoë, C. Fargues (2021) Experimental characterization of commercial and synthesized aromatic polyamide films for reverse osmosis membranes. *Industrial and Engineering Chemical Research*. 60, 7, pp 2898–2910
- X. Song, B. Rousseau, J-M. Teuler, W. Guiga, C. Fargues (2022) Molecular simulation of a reverse osmosis polyamide membrane layer. In silico synthesis using different reactant concentration ratios. *Journal of Membrane Science*, 643, p120010.
- X. Song, W. Guiga, A. Jonquière, C. Fargues, B. Rousseau. (2023) Water vapor sorption in cross-linked aromatic polyamide. Experimental and molecular simulation investigations. En Rédaction. **Soumis** au *Journal of Membrane Science* en juin 2023.

Xuefan Song est actuellement chercheuse à BASF Asie à Shanghai - Chine - et travaille sur la simulation moléculaire des matériaux.

Céline Garnier (Septembre 2018 – 26 novembre 2021)

Participation au co-encadrement à 30%

Directrice de thèse : Claire Fargues (UMR SayFood) ; co-directrice : Marie-Laure Lameloise (UMR SayFood). ANR-17-CE10-0015

- Garnier, C., Guiga, W., Lameloise, M. Degrand, L., Fargues, C. (2020) Toward the reduction of water consumption in the vegetable-processing industry through membrane technology : case study of a carrot-processing plant. *Environ Sci Pollut Res.* 27, 42685–42703.
- Garnier, C., Guiga, W., Lameloise, M. Degrand, L., Fargues, C. (2022) Treatment of cauliflower processing wastewater by nanofiltration and reverse osmosis in view of recycling. *Journal of Food Engineering*, 317, p110863.
- Garnier C., Guiga W., Lameloise M-L., Fargues C. (2023) Water reuse in the food processing industries : A review on pressure-driven membrane processes as reconditioning treatments, *Journal of Food Engineering*, 111397. ANR-17-CE10-0015

Céline Garnier est retournée travailler dans le secteur privé dans une entreprise de conseil.

Stages encadrés et co-encadrés

Stages de M1 et M2 :

- Céline Garnier, Master1 (Master de Génie des procédés, Ecole Centrale – AgroParisTech). Etude expérimentale et modélisation de la sorption de petits solutés sur les polyamides aromatiques. Avril-Juin 2016.

- Maïgwen Guillard, Master1 (Master de Génie des procédés, Ecole Centrale – AgroParisTech). Optimisation d'un procédé de production enzymatique d'hydroperoxydes d'acides gras en milieu aqueux : impact du coefficient de transfert d'oxygène gaz-liquide. Avril-Mai 2017

- Julien Le Marec. CS Bioprocédés (Le Cnam). Optimisation d'un procédé de production enzymatique d'hydroperoxydes d'acides gras en milieu aqueux : impact du coefficient de transfert d'oxygène gaz-liquide. Juin – juillet 2017

- Yacine Belkhodja, Master2 (Master de Chimie Paris Centre). Contact alimentaire et équations de diffusion. Avril – Septembre 2016.

- Sofiane Sifaoui, Master2 (Master Ingénierie Chimique, UPMC). Contact alimentaire et équations de diffusion. Mars – Septembre 2016.

- Maurice Oltheten, Master2 (Université de Vageningen). Modeling of PVA-solute systems in pervaporation.

- Sibel Colak, Master 2 en Génie des Procédés (Université Paris Saclay). Détection innovante de micropolluants et leur élimination par nanofiltration (février-août 2021)

- Martyna Zowczak. Master 2 en Génie des Procédés (Université Paris Saclay). Hydrolyse de protéines de pois et fractionnement de mélanges de peptides par procédé membranaire (février-août 2021).

Résumé

Les travaux scientifiques présentés portent sur l'étude multi-échelle des propriétés des matériaux membranaires utilisés en osmose inverse, ainsi que l'étude expérimentale et la simulation numérique des performances technologiques des procédés de traitement d'effluents aqueux de l'industrie agro-alimentaire, mettant en œuvre ces matériaux. Mes travaux sur ces thèmes ont démarré par de ma thèse de doctorat au LSGC (LRGP) à Nancy, et je les poursuis dans mon laboratoire actuel (UMR Genial devenue UMR SayFood Paris Saclay). Les travaux aux petites échelles ont bénéficié de collaborations académiques fortes avec des spécialistes en simulation moléculaire, synthèse de polymères et caractérisation des matériaux. Ils mettent en lumière les multiples verrous persistants concernant l'étude de ce nanomatériau. Les projets de réutilisation des eaux usées traitées (REUT) concernent l'échelle du procédé et ont été menés dans le cadre de collaborations avec des industriels du secteur agro-alimentaire. Ils ont permis d'élaborer une démarche globale, qui doit néanmoins se décliner spécifiquement à chaque effluent et contexte. Les travaux à venir se focaliseront sur le renforcement des recherches actuelles pour établir des liens entre les différentes échelles d'investigation. Les projets applicatifs intégreront les questions sanitaires et les analyses environnementales comparatives entre différentes solutions de REUT, dans un cadre collaboratif international. Enfin mon établissement d'enseignement, Le Cnam, pourra être un acteur efficace de la formation continue sur cette question sociétale majeure.

Abstract

The scientific work presented here concerns the multi-scale study of the properties of membrane materials used in reverse osmosis, as well as the experimental study and numerical simulation of the technological performance of aqueous effluent treatment processes in the agri-food industry, using these materials. My work on these topics began with my doctoral thesis at the LSGC (LRGP) in Nancy, and I am continuing it in my current laboratory (UMR Genial, now UMR SayFood Paris Saclay). The small-scale work has benefited from strong academic collaborations with specialists in molecular simulation, polymer synthesis and materials characterization. They highlight the many remaining obstacles to the study of this nanomaterial. Projects involving the reuse of treated wastewaters concern the process scale, and have been carried out in collaboration with manufacturers in the agri-food sector. They allowed developing a global approach, which nevertheless needs to be adapted specifically to each effluent and context. Future work will focus on reinforcing current research to establish links between the different scales of investigation. Application projects will integrate health issues and comparative environmental analyses between different reuse solutions, within an international collaborative network. At last, my educational institution, Le Cnam, will be able to play an effective role in continuing education on this major societal issue.