Initiative Maîtrise des systèmes technologiques sûrs et durables
ALLIANCE SORBONNE UNIVERSITÉ

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

PROGRAMME INTITUTS ET INITIATIVES 2023

**Initiative Maitrise des Systèmes Technologiques sûrs et Durables - Proposition de thèse**

Directrice de thèse :
NOM : LAMY Prénom : Edvina
E-mail : edvina.lamy@utc.fr
Adresse professionnelle : UTC
(site, adresse, bât., bureau)
Unité de Recherche : EA 4297 TIMR

Co-directrice de thèse :
NOM : JOLIVALT Prénom : Claude
E-mail : claude.jolivalt@upmc.fr
Adresse professionnelle : SU
(site, adresse, bât., bureau)
Unité de Recherche : LRS-Laboratoire de Réactivité de surface UMR 7197

**École Doctorale de rattachement** : ED71 - Sciences pour l'ingénieur UTC

**Sujet -** Procédés de traitement de l'eau : couplage des procédés physiques à la biocatalyse (**ProBioCat**)

**Description du sujet de thèse :**

La protection et la préservation de la qualité des ressources en eaux ainsi que leur restauration est aujourd'hui un enjeu pour les collectivités locales, et sont inscrites dans les engagements politiques de la France, notamment via la nouvelle Stratégie Nationale pour un Accès Durable à l'Eau pour 2030. Ce projet de thèse s'inscrit dans l'axe 1 de cette stratégie « connaître, suivre et protéger les ressources en eau » et dans ce sens il est en accord avec le positionnement de l'initiative MSTD, mettant l'accent sur la préoccupation de la préservation des ressources naturelles.

La qualité de l'eau, y compris les ressources superficielles et souterraines, est grandement affectée par les rejets de polluants provenant de différentes sources et notamment des activités industrielles. Le traitement des effluents d'origine industrielle présente un intérêt non seulement du point de vue environnemental (prévention de la pollution des eaux et des écosystèmes), mais également économique du point de vue de gestion des ressources en eau dans un contexte de sècheresse du fait des changements climatiques. Les travaux récents en lien avec ce projet (thèse de S. Bakri Alaoui, soutenance prévue entre 21 et 27 Juin 23), ont permis de caractériser du point de vue physique et chimique les eaux industrielles issues du processus de fabrication d'huile d'olive. Des essais hydrodynamiques d'écoulement et de transfert d'effluents en colonnes remplies de milieu filtrant précédemment réalisés, ont permis d'identifier des performances intéressantes de traitement par filtration (Bakri Alaoui et al., 2022, 2023a, 2023b). Cependant des verrous scientifiques doivent être levés concernant l'identification des meilleures configurations des filtres en termes de performance de rétention de polluants. Les travaux récents ont permis d'identifier des configurations intéressantes du système multicouche de filtration. Ce système repose notamment sur l'utilisation d'un massif filtrant composé de sable avec différentes granulométries et de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels moins coûteux comme la peau de banane, la paille, la sciure de bois, les coquilles d'huitres et le son du blé. Ces derniers peuvent accroître le taux d'adsorption des composés organiques. Cependant, de nombreuses questions se posent sur ces adsorbants du fait de leur complexité, mais également du manque de connaissances et de recul sur leur comportement biologique, hydraulique et mécanique.

L'adsorption sur solide poreux est certes un moyen efficace d'abattement de la pollution organique dans les effluents à traiter mais il est également d'intérêt de les dégrader, idéalement jusqu'à leur minéralisation afin de les éliminer de l'environnement, ce qui sera étudié dans ce projet via la mise en œuvre de procédés biocatalytiques. Outre leur efficacité, ces derniers ont l'avantage d'être en phase avec les principes de la chimie verte puisque les enzymes sont actives en conditions douces, c'est-à-dire en milieu aqueux et à température ambiante. La laccase, une enzyme extracellulaire produite par certains champignons ligninolytiques de la pourriture blanche, est d'un intérêt particulier car, outre le fait d'être très stable, elle est capable de transformer un large spectre de composés aromatiques riches en électrons de type phénol et amine en les oxydant. Les électrons ainsi transférés à l'enzyme via ses sites $Cu^{2+}$ sont concomitamment utilisés pour réduire l'oxygène moléculaire en eau. Ce processus est très efficace, le potentiel redox de certaines laccases pouvant atteindre 0.8 V/ENH, tout en utilisant de l'oxygène dissous comme agent actif de l'oxydation, ce qui ajoute à la simplicité du procédé. Il est à noter que plusieurs études ont montré la faisabilité de produire à coûts financiers et environnementaux réduits la laccase à partir de résidus ou de déchets (L. Lonapan et al 2017).

Les objectifs scientifiques et technologiques de cette thèse sont :

- Développer de nouveaux systèmes filtrants performants pour le traitement de l'eau : il s'agit ici d'étudier le couplage hydrodynamique et transfert de polluants dans ces filtres multicouches dans le but d'identifier les mécanismes responsables de transport (convection, diffusion) et de la rétention des polluants (filtration physique et/ou physico-chimiques).
- Développer un procédé biocatalytique de dégradation de composées phénoliques contenus dans les eaux industrielles afin d'augmenter les performances de traitement.

**Couplage hydrodynamique- transfert de matière, filtration (encadré par Edvina LAMY, TIMR)**

L'étude des équilibres d'adsorption/désorption dans des systèmes parfaitement agités, appelés tests en milieu dispersé ou tests en batch, sur divers matériaux poreux a pour but d'évaluer les interactions qui s'établissent entre les molécules organiques (polluant) et le milieu poreux (sable, adsorbant naturel). Ces données sont nécessaires à la fois pour connaître les états d'équilibre des molécules entre le sol (phase solide) et la solution (phase liquide), et pour déterminer les cinétiques d'atteinte ou de déplacement de ces équilibres. Des représentations mathématiques de type Langmuir ou Freundlich seront utilisées dans le cadre de ce travail afin de décrire l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés du système multicouche.
La caractérisation de l'écoulement et du transfert des effluents chargés sera réalisée à l'aide des études dynamiques à l'échelle de colonne de laboratoires. Ces essais dynamiques en colonnes de sol permettront de caractériser le transport et l'interaction de des effluents pollués avec le milieu poreux. La caractérisation de l'écoulement dans chaque milieu poreux sera obtenue à l'aide de techniques de traçages en colonnes remplies de milieux adsorbants saturées en eau. Cette approche « dynamique des systèmes » permet de déduire des informations sur les mécanismes au sein des systèmes, à partir de l'analyse des signaux de réponse (Gaudet et al., 1977). La modélisation du traceur permettra d'estimer les paramètres hydrodynamiques du milieu. Afin de caractériser le transport des polluant dans chaque milieu poreux, les effluents chargés, seront injectées dans chaque colonne après le traçage et leur suivi sera assuré par des techniques spectrophotométriques de détection (suivi des composés phénoliques) selon la méthodologie proposée par Bakri Alaoui (2023). On s'intéressera également à l'identification des mécanismes prédominants, responsables des interactions entre les polluants et les grains des milieux poreux. Ainsi des profils de distribution spatiale des polluants dans les colonnes seront établis en déterminant la quantité de matière retenues dans les colonnes en fin d'expérience. Ces profils de rétention permettront d'apporter une information complémentaire quant à la rétention des polluants au sein des colonnes. Des modèles de transport basés sur l'équation de convection-dispersion à deux régions (modèle MIM) seront utilisés afin d'identifier les mécanismes de transport. Ce modèle, mis en œuvre dans le code HYDRUS, est couplé à un terme tenant compte de

deux sites de dépôt, permettant de prendre en compte les interactions des polluants avec les grains du milieu poreux. Le premier site de dépôt cinétique représente l'attachement / détachement du polluant alors que le second site tient compte du piégeage physique irréversible du polluant (straining).

**Caractérisation des milieux filtrant et procédés biocatalytiques (encadré par Claude Jolivalt, LRS, SU)**

Dans le cadre de ce projet, il est proposé d'immobiliser la laccase sur le milieu de filtration des effluents à traiter, afin de mettre en œuvre un procédé de catalyse hétérogène, compatible avec les objectifs de soutenabilité visés. Les laccases ont été immobilisées avec succès sur différents matériaux, tant inorganiques qu'organiques, notamment sur des biochars (R. Pang et al 2015), ce qui permet en outre d'augmenter leur stabilité. Le suivi de l'efficacité de la dégradation des composés phénoliques sera effectué par HPLC et des études de spectrométrie de masse permettront d'identifier les composés de dégradation. On pourra également envisager de mettre en œuvre des techniques de spectroscopie (RMN du solide, Infrarouge par réflexion diffuse, XPS, accessibles au LRS) afin d'identifier la nature des groupements chimiques des composés adsorbés et/ou dégradé sur le milieu solide. Selon les valeurs de pH de l'effluent, il a été montré que certains composés phénoliques sont dégradés par la laccase en composés insolubles susceptible de se lier de façon irréversible aux sols notamment, réduisant leur biodisponibilité, et donc le niveau de pollution. Ce phénomène est donc susceptible d'avoir une influence sur le transport des effluents à travers le milieu poreux filtrant en introduisant des limitations diffusionnelles. Cet aspect, peu étudié jusqu'à présent sera l'objet d'une attention particulière, notamment par une caractérisation du milieu filtrant par des techniques de physisorption d'azote et de thermogravimétrie permettant de suivre l'évolution de sa porosité et de sa surface spécifique. Des mesures de potentiel zeta des particules complèteront la caractérisation du matériau.

**Collaboration envisagée dans le cadre de la thèse**
Ce projet reposera sur la synergie scientifique des laboratoires partenaires (TIMR et LRS). L'approche pluridisciplinaire engagée inclura des compétences en hydrodynamique et transfert en milieu poreux, filtration, caractérisation physico-chimie des effluents, biocatalyse.

- Université de Technologie de Compiègne, laboratoire TIMR
L'Équipe d'Accueil TIMR (EA 4297) se positionne dans le domaine de Génie des Procédés et de la Chimie, ayant pour objectif la valorisation des agro-ressources dans une stratégie de développement durable. Le domaine d'expertise, lié à ce projet, est axé sur les compétences acquises dans des thématiques environnementales telles que : transfert de contaminants dans les sols et gestion des risques de contamination des ressources eau/sol ; procédés de dépollution eau/sol. Le laboratoire apportera sa contribution au niveau de la caractérisation et de la compréhension des mécanismes impliquant l'hydrodynamique et le transfert de polluants au sein du milieu poreux, ainsi que sur les mécanismes de dépollution.

- Sorbonne Université, laboratoire LRS
Le laboratoire de Réactivité de Surface a une expertise reconnue dans l'étude de la catalyse en phase hétérogène, et notamment dans la caractérisation des sites réactionnels à l'échelle moléculaire via de nombreuses techniques notamment spectroscopiques (IR, RMN du solide, XPS). Concernant les procédés biocatalytiques, plus récents a laboratoire, plusieurs projets ont été menés, notamment en couplant des réactions de catalyse inorganique et des enzymes. La laccase de Trametes versicolor, dont la production et la purification sont maitrisées au laboratoire, y est actuellement étudiée dans le cadre du développement de biopiles. Les techniques d'étude ainsi que la mise en œuvre et la disponibilité de l'enzyme en sont donc maitrisées.

*References*
*Alaoui, S.B., Lamy, E., Achak, M. (**2023**) Assessment of the impact of diluted and pretreated olive mill wastewater on the treatment efficiency by infiltration-percolation using natural bio-adsorbents. Environmental Science and Pollution Research 30(6), pp. 16305-16320.*
*Bakri Alaoui, S., Achak, M., Chhiti, Y., Ezhara, F., Alaoui, M., Lamy, E. (**2022**) Coupling the Infiltration-Percolation and Solar Distillation Technologies for the Treatment of Olive Mill Wastewater. Chemical Engineering Transactions 96, pp. 103-108.*
*Alaoui, S.B., Achak, M,. Lamy, E. (**2023**) Hydrodynamic behavior of natural adsorbents filters for water treatment technology. Chemical Engineering & Technology. DOI: 10.1002/ceat.202200542.*
*Gaudet, J.P., Jegat H., Vachaud G., Wieranga P.J. (**1977**). Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. Soil Sci. Soc. Am.J. 41(4), 665-671.*
*L. Lonappan, T. Rouissi, M. A. Laadila, S. K. Brar, L. Hernandez Galan, M. Verma, and R.Y. Surampalli. (**2017**) Agro-industrial-Produced Laccase for Degradation of Diclofenac and Identification of Transformation Products, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 5 (7), 5772-5781, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00390*
*J.A. Majeau, S.K. Brar and R.D. Tyagi, (**2010**). Laccases for removal of recalcitrant and emerging pollutants. Bioresources Technology, 101 2331-2350.*
*Ran Pang, Mingzhu Li, Chengdong Zhang, (**2015**) Degradation of phenolic compounds by laccase immobilized on carbon nanomaterials: Diffusional limitation investigation, Talanta, Volume 131,38-45, doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.045*

Profil du candidat / de la candidate attendu :
Formation ingénieur/master en génie des procédés, génie chimique.