TITRE : *Relargage de résidues des nanotechnologies dans l'environnement: vers un nouveau risque environnemental ?*

Acronyme

Axe ECCOREV concerné: ***AXE 3 : écodynamique et toxicologie environnementale***
Nom des coordinateurs : ***J. ROSE ; P. MOULIN***
Courriel des coordinateurs: ***rose@cerege.fr; philippe.moulin@univ-cezanne.fr***
Téléphone des coordinateurs ***04 42 97 15 29/04 42 90 85 01***

Liste des Participants

Institution	Nom des laboratoires membres d'Eccorev
CNRS-Univ. Paul Cézanne	Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement
CNRS-Univ. Paul Cézanne	Laboratoire de Mécanique, Modélisation & Procédés Propres

1) Le contexte

L'utilisation de nanomatériaux est appelée à s'étendre de façon importante dans les prochaines années du fait des nouvelles propriétés physiques, chimiques ou biologiques qui apparaissent à cette échelle *[1;2]*. Il existe à l'heure actuelle de nombreux produits commercialisés qui entrent dans la catégorie des nanomatériaux. Par exemple le site http://www.nanotechproject.org/ recense plus de 800 produits de consommation courante contenant des nanoparticules. Parmi eux l'on peut citer les crèmes solaires, les verres autonettoyants, les lasures... De plus, de nombreux procédés industriels utilisent des nanoparticules, même si ces dernières ne composent pas obligatoirement le produit final. Ces nanomatériaux constituant une nouvelle source d'exposition, il est légitime de poser la question du risque qu'ils représentent pour l'homme et les écosystèmes. D'autant plus qu'il a été montré que des nanoparticules pouvaient avoir des effets toxiques vis à vis de certains organismes ou modèles cellulaires (ex. *[3-5]*).

Même si le relargage de nanoparticules issues des nanomatériaux et des nanotechnologies ne fait aucun doute à l'échelle des années à venir, peu d'études ont toutefois réussi à quantifier leur concentration dans le milieu naturel. Les premiers travaux de l'équipe de Bernd Nowack *[6]* grâce à une approche de type « cycle de vie », ont permis de modéliser le relargage potentiel de nanoparticules manufacturées dans l'environnement. Parmi les trois nanoparticules considérées (Nano-Argent, Nano-TiO2, nanotube de carbone) seules les nano-TiO2 possédaient une PEC (*predicted environmental concentrations*) supérieure au $\mu g.L^{-1}$ (0.7-16) et qui, comparée au PNEC (*predicted no effect concentrations*) <1 $\mu g.L^{-1}$ laissait supposer que les nanoparticules de titane pouvaient poser un risque environnemental. Les premières mesures de concentration de nanoparticules de titane dans les eaux urbaines d'assainissement *[7]* ont confirmé l'ordre de grandeur de la concentration dans les eaux (16 $\mu g.L^{-1}$). Les derniers travaux du groupe de Bernd Nowack permettent d'affiner ces premières mesures et estimations *[8]*. Alors que dans les eaux de surface la concentration calculée ne dépasserait pas 0,021 $\mu g.L^{-1}$, celle-ci pourrait atteindre

1 à 4,2 $\mu g.L^{-1}$ dans les eaux des effluents des stations d'épuration. Ainsi même si ces premiers résultats indiquent des teneurs actuelles faibles, il semble qu'il puisse exister des disparités fortes à proximité de zones urbaines et/ou industrielles et proche des STEP.

Certaines industries utilisent des nanoparticules depuis plusieurs années. Le secteur de l'électronique est au cœur de la dynamique 'nano'. En effet la loi de Moore qui prédit un doublement du nombre de transistors des microprocesseurs tous les 18 mois, sous-entend une miniaturisation extrême des composants. Ainsi la microélectronique évolue vers la nanoélectronique. Cette miniaturisation des transistors a nécessité des changements technologiques. La fabrication des « puces » impose de nombreuses étapes qui vont structurer le matériau par couches successives. Il existe des étapes d'implantation de métaux (formation de siliciure de métaux (CoSi2, NiSi...), dépôt de couches métalliques) pour créer des zones conductrices ou semi-conductrices. Ces zones mesurent parfois moins de 60 nm. Le polissage mécano-chimique est utilisé pour polir ces couches afin de les préparer aux étapes lithographiques suivantes. Il s'agit de la seule méthode possible pour la fabrication de circuits électroniques à très haute densité d'intégration. Ce polissage utilise des nanoparticules de SiO_2, Al_2O_3 et CeO_2 de taille inférieure à 30-50 nm c'est à dire la taille des motifs de circuit imprimé. La présence de particules de quelques centaines de nanomètres seulement a des effets désastreux sur le produit.

La présence de ces nanocomposés dans les eaux pose le problème de leur rétention lors d'étape de potabilisation d'eau. En effet si un effet stérique peut être envisagé pour les arrêter, les procédés existent, le choix du procédé à mettre en place n'est pas forcément évident. De plus la présence de granulométrie non monodisperse laisse présager un blocage en profondeur des pores diminuant la production mais surtout une régénération des membranes moins performantes.

2) Objectif

Ainsi face à ce manque flagrant de données concernant la teneur des nanoparticules dans les milieux naturels, nous souhaitons lancer une campagne de mesures à proximité d'une zone industrielle ayant une probabilité forte d'utiliser des nanoparticules. Nous avons sélectionné le site de la ZI de Rousset-Peynier. Cette ZI surnommée la 'Silicon Valley Provençale' se situe sur le site de l'OHM et agrège un grand nombre de société du domaine de la microélectronique et du traitement de surface des composants (polissage de wafer). Même si les industriels restent peu enclins à déclarer l'utilisation de nanoparticules (aucune obligation légale) il est certain que les entreprises de la ZI spécialisées dans le polissage utilisent des nanoparticules.

Les effluents industriels sont soumis à des règlementations, et dans le cas de la zone de Rousset, outre des systèmes de traitement ou de recyclage sur chacun des sites, les effluents sont traités grâce à la STEP (OTV-SEM). Néanmoins à notre connaissance, il n'existe pas d'étude ayant testé l'efficacité des STEP pour le traitement de nanoparticules. L'objectif principal sera de quantifier (si possible) la teneur en nanoparticules d'origine industrielle dans les eaux de surface de l'ARC en amont et en aval de la ZI et de la STEP.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les premières estimations et mesures indiquent que les teneurs en nanoparticules dans les eaux de surface se situent au maximum aux alentours de quelques $\mu g.L^{-1}$. Même si des entreprises de la ZI utilisent des nanoparticules, il n'est pas évident que le relargage atteigne un niveau détectable. Ainsi notre projet revêt un caractère exploratoire important. Néanmoins il nous semble que quelle que soit notre conclusion elle aura un intérêt environnemental important.

3) Méthodologie

3-1) Site d'étude

La ZI de Rousset – Peynier possède des entreprises de fabrication de composants de microprocesseurs ainsi que des PME spécialisées dans le traitement de surface (localisation sur la figure 1). La zone est traversée par l'ARC d'est en ouest dans lequel trois affluents intermittents se jettent ainsi que les effluents traités de la STEP de Rousset et de la STEP de la ZI. Cette

structure nous impose au minium ***5 points*** de prélèvements afin de caractériser l'influence de chacun des affluents de l'ARC comme indiqué sur la carte.

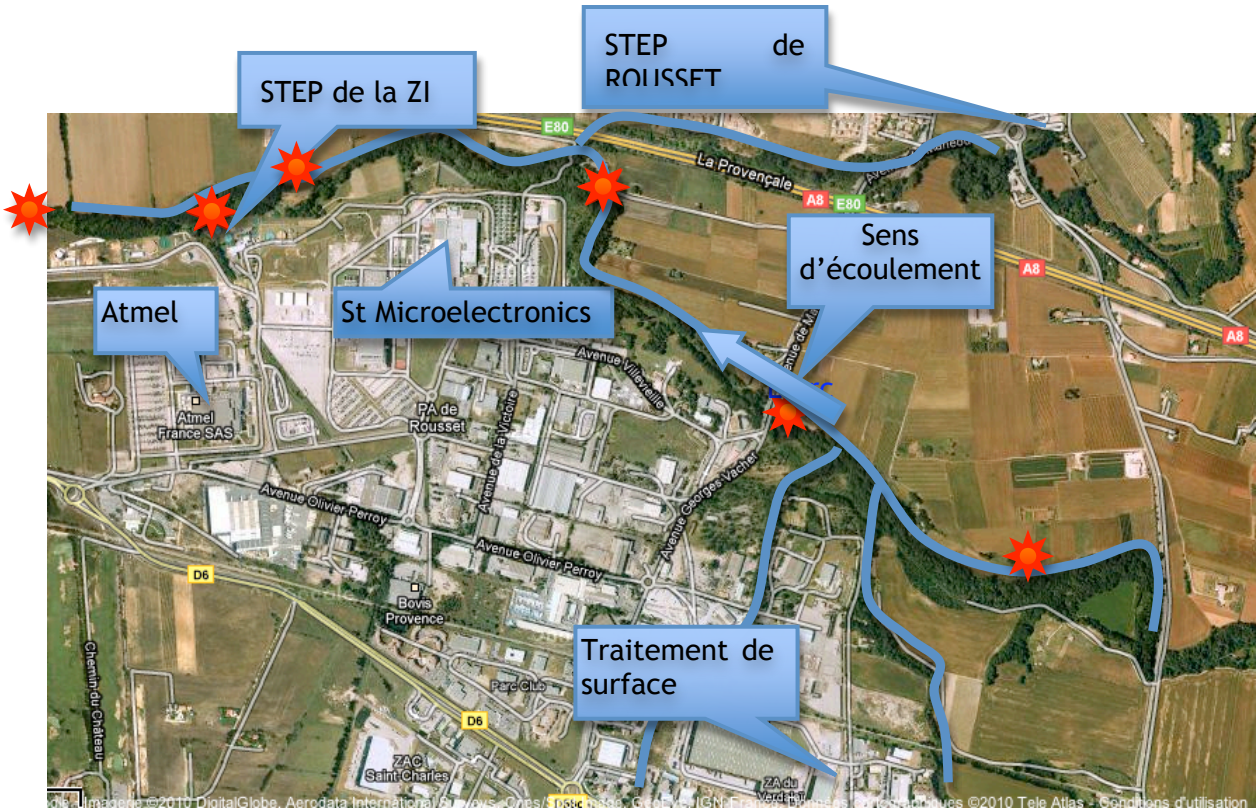

Figure 1: Photo satellite de la zone d'étude avec la localisation des points de prélèvement.

Un 6ème point à environ 500 m en aval de l'exutoire de la STEP est aussi envisagé afin d'évaluer l'efficacité de la STEP pour le traitement de nanoparticules.

3-2) Concentration des nanoparticules

Etant donné la faible concentration attendue, et la taille des nanoparticules, nous utiliserons un dispositif de filtrations membranaires à haut débit avec différents seuils de coupure. L'Equipe Procédés Membranaires du Laboratoire de Mécanique, Modélisation & Procédés Propres possède non seulement les pilotes mais également les compétences pour ce genre de séparation. En effet, cette équipe travaille avec les industriels du Rousset pour concentrer ces nanoparticules à la source afin de les ré-utiliser en interne. Les pilotes utilisés correspondront à l'utilisation de membranes de nanofiltration et d'osmose inverse permettant de concentrer fortement les nanoparticules visées. La variation des conditions opératoires doit permettre de concentrer mais également de maintenir en suspension en solution ces composés ce qui devrait permettre de les analyser sans avoir à les remettre en suspension. En effet un mode de filtration tangentielle doit permettre de travailler à de fort facteur de concentration tout en assurant un débit de perméat suffisant. Toutefois si le facteur de concentration n'était pas suffisant une filtration frontale serait alors développée. Plus contraignante, elle permettrait de déposer sur une membrane de petite taille les nanoparticules. Les volumes à filtrer seront compris entre quelques dizaines de litres et plusieurs m^3 afin de pouvoir obtenir suffisant de concentrât. Les pilotes utilisés peuvent filtrer de 25L à 10 $m^3.h^{-1}$. Les gâteaux de colmatage des filtres seront ensuite récupérés (remis en suspension) et analysés. Nous réaliserons une première campagne de prélèvement en Mai 2010 (6 points de prélèvements = 6*3 = 18 échantillons à analyser.)

3-3) Méthodes d'analyses

Les particules piégées par les filtres subiront différentes étapes d'analyse qui pourront (ou pas) être mises en œuvre en totalité en fonction des concentrations mesurées et des masses de particules filtrées.

Etape 1 : La première étape consistera à déterminer la masse de matière sèche concentrée obtenue soit en suspension soit déposée sur chaque filtre. En fonction de la masse, l'échantillon sera homogénéisé, et divisé en deux parties égales. Trois fractions par point de prélèvement seront ainsi étudiées.

Etape 2 : Minéralisation totale et analyse par ICP-MS de la première moitié d'échantillon.

Etape 3 : Analyse par diffraction des RX de la deuxième moitié d'échantillon (minimum de 30 mg). Grâce au faisceau de 100 µm disponible sur l'appareil du CEREGE, il sera possible d'analyser des quantités de matière très réduites, tout en gardant un flux de RX important (utilisation de capillaires RX).

Etape 4 : En fonction de la masse, la poudre analysée par DRX (technique non destructive) sera ensuite remise en suspension, puis centrifugée afin d'isoler les particules de taille différentes. Même si nous utiliserons des filtres de taille différente lors du prélèvement sur site, il sera possible de retenir des nanoparticules dont la taille est largement inférieure à la taille des filtres. En effet à cause de phénomènes d'agrégation, il est possible que des nanoparticules d'une dizaine de nanomètres soient retenues par des préfiltres de 5 ou 1 µm. Ainsi la filtration seule ne permet pas de quantifier la présence de nanoparticules. Il s'agira donc d'affiner la caractérisation de la taille des unités de base de ces agrégats. Nous adopterons le protocole mis en place par *[7]* lors de leur étude des nanoparticules dans les eaux d'assainissement qui se résume comme suit (Figure 2) :

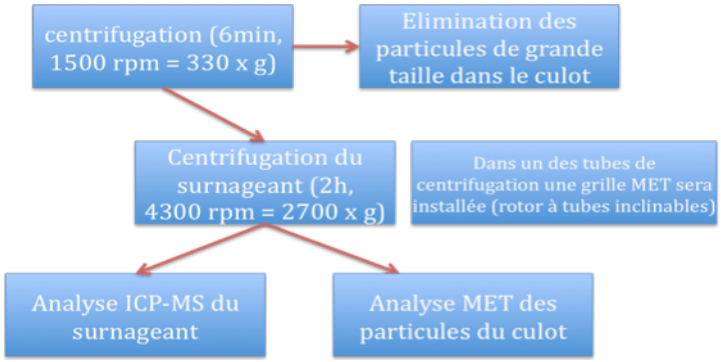

Figure 2 : Comment distinguer des nanoparticules naturelles et industrielles ??

Il s'agit bien évidemment du point crucial et délicat à résoudre. Cette identification nécessitera différentes analyses. Tout d'abord au niveau de l'analyse chimique, nous quantifierons Si, Al, Ce pour les soupçons de nanoparticules mais aussi certains métaux et métalloïdes comme Ni, In, As, Ga, Pb utilisés en microélectroniques et qui se retrouvent au sein de nanostructures sur les supports de Si. Dans le cas d'Al et Si, l'analyse chimique seule lors de l'étape 1 ne permettra pas de savoir s'il s'agit de nanoparticules ou d'éléments naturellement présents. Dans le cas de Ce, la teneur de cet élément est généralement très faible en milieu naturel et sa détection sera un premier indice de la présence de nanoparticules. Les résultats de la DRX seront cruciaux pour Al et Si. En effet les nanoparticules manufacturées sont généralement bien cristallisées. Dans le cas de Si il s'agit de silice cristalline (quartz, cristobalite...). Dans les eaux de surface, on trouve plus facilement de la silice biogène généralement amorphe. Pour l'aluminium utilisé dans les techniques de polissage, il s'agit d'alumine cristalline. En milieu naturel l'Al se trouve plus généralement sous forme d'hydroxyde (gibbsite...) ou dans les argiles avec du Si. Enfin, toute ambiguïté sera levée grâce aux analyses de microscope électronique à transmission (TEM).

Des analyses avec un MEB Haute résolution sur les membranes doivent permettre de confronter ces résultats avec une détermination de la taille des nanoparticules piégées. En effet, les techniques optimisées de métallisation et de visualisation de grandeurs nanométriques développées dans le cadre d'observation de nanostructures en surface et en profondeur de membranes par l'EPM du M2P2, seront parfaitement adaptées à cela.

Enfin, une comparaison avec les retours d'expériences obtenus sur la filtration de suspension de nanoparticules industrielles doit permettre d'annoncer si les particules peuvent être d'origine industrielle.

4) Conclusion

Ce projet s'inscrit clairement dans le cadre de l'axe 3 de la fédération ECCOREV ECODYNAMIQUE ET TOXICOLOGIE ENVIRONNEMENTALE. De plus le site d'étude se situe sur la zone de l'OHM du bassin minier de Provence et aborde la question du maintien et de l'impact d'activités industrielles à haute valeur ajoutée. De ce fait ce projet sera soumis conjointement aux appels à projet d'ECCOREV et de l'OHM. Ce projet est pluridisciplinaire associant des équipes de génies des procédés et de géosciences. Il est a souligner qu'il s'agit d'un projet porté par deux équipes jeunes (moyenne d'age 34 ans) et très impliquées en R&D dans la région (cf. pub en annexe). Cette demande d'aide va permettre de débuter ce projet exploratoire en vue d'une étude plus systématique et à plus long terme si les résultats obtenus sont pertinents.

5) personnes impliquées

Nom des laboratoires membres d'Eccorev	Personnes impliquées
Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement	J.ROSE (DR CNRS), J.LABILLE (CR CNRS), M.AUFFAN (CR CNRS), A.MASION (CR CNRS), P.CHAURAND (IR UPCAM).
Laboratoire de Mécanique, Modélisation & Procédés Propres	P. MOULIN (Pr, UPCAM), Y. WYART (MCF, UPCAM) J.P. BONNET (MCF, UPCAM)

6) Demande financière

Comme indiqué précédemment, une campagne de mesures aboutira à 18 échantillons. D'après le protocole décrit, chaque échantillon subira deux analyses élémentaires par ICP-MS (total, et centrifugé) une analyse DRX et une analyse par MET.
COUT ICP-MS : 100 €HT/heure. 5 à 8 échantillons peuvent être analysés par heure. Il faut compter 4 à 5 heures de test pour la mise en place du protocole et test de la matrice.
Cout DRX : 22 € HT par échantillon (cout interne validé par le CNRS)
COUT MET : 450 €HT/jour au CP2M de St Jerome (Univ. Paul Cézanne)

Les pilotes de filtrations sont disponibles et seules les membranes et les produits de nettoyages sont à acheter.

Type de mesure / produit	cout unitaire	nombre d'échantillons	Total
ICP-MS	100 €HT/heure (5 échantillons / heure; +5 heures (tests))	36	1220,0
DRX	22 €HT	18	396,0
Scéances MET	450 €HT/J	4 jours	1800,0
Tubes de centrifugation	150 € HT (boite)	6	900,0
Cartouche Eau UP	450	1	450,0
Flaconnage (Nalgene 30 ml)	10,10€ (les 12)	10	101,0
Membrane OI	350	6	2100,0
Membrane planes	250	4 Boites	1000,0
Déplacements	35km *10		150,0
Produits de nettoyage	350	1	350,0
Séances MEBHR	CRMCN	8h	1500,0
TOTAL			9967,00

DEMANDE :
ECCOREV : 8 000 €HT
OHM : 1 967 €HT

A titre d'information, le coût des pilotes de filtration est de 55k€ et celui des techniques analytiques est de 160 et 130 k€ pour la DRX-micro-DRX et l'ICP-MS.

7) References

1. Auffan, M., Rose, J., Bottero, J. Y., Lowry, G. V., Jolivet, J. P., and Wiesner, M. R. (2009) Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective, *Nature Nanotechnology 4*, 634-641.
2. Cinquini F., Di Valentin C., Finazzi E., Giordano L., and Pacchioni G. (2007) Theory of oxides surfaces, interfaces and supported nano-clusters, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta 117*, 827-845.
3. Auffan, M., Rose, J., Orsiere, T., De Meo, M., Thill, A., Zeyons, O., Proux, O., Masion, A., Chaurand, P., Spalla, O., Botta, A., Wiesner, M. R., and Bottero, J.-Y. (2009) CeO2 nanoparticles induce DNA damage towards human dermal fibroblasts in vitro, *Nanotoxicology 3*, 161-171.
4. Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M. A., Chaneac, C., Waite, D. T., Masion, A., Woicik, J. C., Wiesner, M. R., and Bottero, J. Y. (2008) Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward Escherichia coli, *Environmental Science & Technology 42*, 6730-6735.
5. Thill, A., Zeyons, O., Spalla, O., Chauvat, F., Rose, J., Auffan, M., and Flank, A. M. (2006) Cytotoxicity of CeO2 nanoparticles for Escherichia coli. Physico-chemical insight of the cytotoxicity mechanism, *Environmental Science & Technology 40*, 6151-6156.
6. Mueller, N. C., and Nowack, B. (2008) Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environmental Science & Technology 42*, 4447-4453.
7. Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M., and Boller, M. (2008) Synthetic TiO2 nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment, *Environmental Pollution 156*, 233-239.
8. Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., and Nowack, B. (2009) Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO2, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions, *Environmental Science & Technology 43*, 9216-9222.

ANNEXE : Liste des références bibliographiques des demandeurs correspondant au sujet (5 dernières années)

1. Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M. A., Chaneac, C., Waite, D. T., Masion, A., Woicik, J. C., Wiesner, M. R., and Bottero, J. Y. (**2008**) Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward Escherichia coli, ***Environmental Science & Technology*** *42*, 6730-6735.
2. Auffan, M., Decome, L., Rose, J., Orsiere, T., De Meo, M., Briois, V., Chaneac, C., Olivi, L., Berge-Lefranc, J. L., Botta, A., Wiesner, M. R., and Bottero, J. Y. (**2006**) In vitro interactions between DMSA-coated maghemite nanoparticles and human fibroblasts: A physicochemical and cyto-genotoxical study, ***Environmental Science & Technology*** *40*, 4367-4373.
3. Auffan, M., Rose, J., Bottero, J. Y., Lowry, G. V., Jolivet, J. P., and Wiesner, M. R. (**2009**) Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective, ***Nature Nanotechnology*** *4*, 634-641.
4. Auffan, M., Rose, J., Orsiere, T., De Meo, M., Thill, A., Zeyons, O., Proux, O., Masion, A., Chaurand, P., Spalla, O., Botta, A., Wiesner, M. R., and Bottero, J.-Y. (**2009**) CeO2 nanoparticles induce DNA damage towards human dermal fibroblasts in vitro, ***Nanotoxicology*** *3*, 161-171.
5. Auffan, M., Rose, J., Proux, O., Borschneck, D., Masion, A., Chaurand, P., Hazemann, J. L., Chaneac, C., Jolivet, J. P., Wiesner, M. R., Van Geen, A., and Bottero, J. Y. (**2008**) Enhanced adsorption of arsenic onto maghemites nanoparticles: As(III) as a probe of the surface structure and heterogeneity, ***Langmuir*** *24*, 3215-3222.
6. Auffan, M., Rose, J., Wiesner, M. R., and Bottero, J. Y. (**2009**) Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro, ***Environmental Pollution*** *157*, 1127-1133.
7. Labille, J., Brant, J., Villieras, F., Pelletier, M., Thill, A., Masion, A., Wiesner, M., Rose, J., and Bottero, J. Y. (**2006**) Affinity of C-60 fullerenes with water, ***Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*** *14*, 307-314.
8. Labille, J., Masion, A., Ziarelli, F., Rose, J., Brant, J., Villieras, F., Pelletier, M., Borschneck, D., Wiesner, M. R., and Bottero, J. Y. (**2009**) Hydration and Dispersion of C-60 in Aqueous Systems: The Nature of Water-Fullerene Interactions, ***Langmuir*** *25*, 11232-11235.
9. Levard, C., Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Basile-Doelsch, I., Proux, O., Hazemann, J. L., Borschneck, D., and Bottero, J. Y. (**2009**) Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of la Reunion, ***Geochimica et Cosmochimica Acta*** *73*, 4750-4760.
10. Levard, C., Masion, A., Rose, J., Doelsch, E., Borschneck, D., Dominici, C., Ziarelli, F., and Bottero, J. Y. (**2009**) Synthesis of Imogolite Fibers from Decimolar Concentration at Low Temperature and Ambient Pressure: A Promising Route for Inexpensive Nanotubes, ***Journal of the American Chemical Society*** *131*, 17080-
11. Levard, C., Rose, J., Masion, A., Doelsch, E., Borschneck, D., Olivi, L., Dominici, C., Grauby, O., Woicik, J. C., and Bottero, J. Y. (**2008**) Synthesis of large quantities of single-walled aluminogermanate nanotube, ***Journal of the American Chemical Society*** *130*, 5862
12. Thill, A., Zeyons, O., Spalla, O., Chauvat, F., Rose, J., Auffan, M., and Flank, A. M. (**2006**) Cytotoxicity of CeO2 nanoparticles for Escherichia coli. Physico-chemical insight of the cytotoxicity mechanism, ***Environmental Science & Technology*** *40*, 6151-6156.
13. Guo, H., Y. Wyart, J. Perot, F. Nauleau and P. Moulin, Application of magnetic nanoparticles for UF membrane integrity monitoring at low-pressure operation, Journal of Membrane Science (review)
14. Guo, H., Y. Wyart, J. Perot, F. Nauleau and P. Moulin, Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: a review, Water research 44 (2010) 41-57
15. Springer F., R. Ghidossi, E. Carretier, D. Veyret, D. Dhaler and P. Moulin, Determination of the wall shear stress by numerical simulation: membrane process applications, Chemical Product and Process modelling vol 4 n°4 (2009), DOI 10.2202/1934-2659.1328
16. Barbot, E., P. Dussouillez, J.Y. Bottero and P. Moulin, Effect of shear stress on coagulation of bentonite suspension, Chemical Engineering Journal 156 (2010) 83-91.
17. Greenlee, L., D. Lawler, B. Freeman, B. Marrot and P. Moulin, Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges, Water Research 43 (2009) 2317-2348.
18. Renou, S., S. Poulain, J.G. Givaudan and P. Moulin, Lime treatment of stabilized leachates, Water Science and technology (sous presse)
19. Renou, S., S. Poulain, J.G. Givaudan and P. Moulin, Amelioration of ultrafiltration process by lime treatment: case of landfill leachate, Desalination 249 (2009) 72-82.
20. Barbot, E., S. Moustier, J.Y. Bottero and P. Moulin, Coagulation and ultrafiltration: understanding of the key parameters of the hybrid process, J. Membrane Sci. 25 (2008) 520-527.
21. R. Ghidossi, J.P. Bonnet, G. Rebollar-Perez, J.H. Ferrasse, E. Carretier, J. Vincente, F. Topin and P. Moulin, Particle separation from hot gases using metallic foams Journal of Materials Processing Technology

(J. Mater. Process. Tech. 209 (2009), 3859-3868.
22. Wyart, Y., G. Georges, L. Arnaud, C. Deumie, C. Amra and P. Moulin, Membrane characterisation by optical methods: Ellipsometry of the scattered field, J. Membrane Sci. 318 (2008) 145-153.
23. Wyart, Y., G. Georges, C. Deumie, C. Amra and P. Moulin, Membrane characterization by microscopic methods: multiscale structure, J. Membrane Sci. 315 (2008) 82-92.
24 Ghidossi, R., J.V. Daurelle, D. Veyret and P. Moulin, Simplified CFD approach of a hollow fiber ultrafiltration system. Chem. Eng. J. 123 (2006) 117-125.
25. Ghidossi, R., D. Veyret and P. Moulin, Computational fluid dynamics applied to membranes: state of art and opportunities. Chem. Eng. and Proc. 45 (2006) 437-454.
26. Ndiaye, P.I., P. Moulin, L. Dominguez, J.C. Millet and F. Charbit, Fluor removal by reverse osmosis: electronic effluents. Desalination, 173 (2005) 25-32.
27. Ndiaye, P.I., P. Moulin, L. Dominguez, J.C. Millet and F. Charbit, Treatment of electronic effluents containing silica: ultrafiltration or coagulation deccantation. J. of Hazardous Material B116 (2004) 75-81.