



**HAL**  
open science

# Procédés d'élimination de micropolluants organiques en eau de mer : applications aux écloséries conchylicoles

Julie Couleaud

► **To cite this version:**

Julie Couleaud. Procédés d'élimination de micropolluants organiques en eau de mer : applications aux écloséries conchylicoles. Autre. Université de Rennes, 2023. Français. NNT : 2023URENC007 . tel-04426659

**HAL Id: tel-04426659**

**<https://theses.hal.science/tel-04426659>**

Submitted on 30 Jan 2024

**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.

COLLEGE SCIENCES DE LA MATIERE

DOCTORAL DES MOLECULES

BRETAGNE ET MATERIAUX



# THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE  
DE CHIMIE RENNES

ÉCOLE DOCTORALE N° 638

*Sciences de la Matière, des Molécules et Matériaux*

*Spécialité : Chimie : Procédés et Environnement*

Par

**Julie COULEAUD**

**Procédés d'élimination de micropolluants organiques en eau de  
mer : applications aux écloséries conchylicoles**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 10 novembre 2023

Unité de recherche : ISCR-UMR6226

Thèse N° : ENSCR\_0092

## Rapporteurs avant soutenance :

Catherine FAUR      Professeur, Université de Montpellier  
Johnny GASPERI      Professeur, Université Gustave Eiffel

## Composition du Jury :

Examineurs :      Nicolas CIMETIÈRE      MCF-HDR, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes  
                                 Valérie HÉQUET      Professeur, IMT Atlantique – Nantes  
                                 Leslie MONDAMERT      MCF, Université de Poitiers  
                                 Philippe MOULIN      Professeur, Aix-Marseille Université

Dir. de thèse :      Pierre LE CLOIREC      Professeur, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes  
Co-Dir. de thèse :      Dominique WOLBERT      Professeur, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

## Invités

Christophe STAVRAKAKIS      Ingénieur, Responsable de l'unité expérimentale mollusques marins atlantique  
Sylvain GIRAUDET      MCF, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes



## Remerciements

Je tiens à adresser mes plus chaleureux remerciements aux membres de mon jury qui ont accepté de prendre sur leur temps pour lire et évaluer ce manuscrit. Merci pour les échanges scientifiques que je sais par avance très pertinents lors de la soutenance.

Je tiens à remercier l'ENSCR, sa direction et son personnel pour m'avoir accueillie ces nombreuses années. Mener ce projet et être encadrée dans mon école, c'était la recette nécessaire et idéale pour réussir une thèse.

Merci Pierre Le-Cloirec pour votre bienveillance et votre accueil. Vous avez toujours répondu présent lors de mes sollicitations. Votre bonne humeur et vos blagues n'entachent en rien votre rôle de direction et vous avez su m'orienter et imposer des directives participant au bon déroulement de ce projet. Merci Dominique Wolbert pour votre enthousiasme, votre passion et vos idées toujours très éclairées. Vous m'avez continuellement aidée à voir plus claire dans mon travail, à ouvrir le champ des possibles et vous m'avez accompagnée avec beaucoup de patience et de pédagogie. Pour tous ces moments d'échanges, merci.

Un grand merci à mes deux encadrants, enseignants-chercheurs, amis, bidouilleurs, mes deux autres cerveaux, Sylvain Giraudet et Nicolas Cimetière. Vous n'avez pas réussi à me dégoûter du bricolage, et au contraire, je sors grandie de ces trois années passées à vos côtés. Sylvain, merci pour tes pauses intempestives, ton réel souci du bien-être de tous et merci d'avoir été mon psy de temps en temps. Nicolas, merci pour ta vivacité, tes idées toujours constructives, ton aide sans failles et ta bonne humeur. Vous êtes des enseignants-chercheurs admirables.

Je tiens à remercier les partenaires du projet SOAP. Merci à l'Ifremer et notamment aux agents de la PMMLT de m'avoir accueillie et de nous avoir aidé avec le pilote. J'ai particulièrement apprécié collaborer avec Frédéric Girardin et Christophe Stavrakakis.

Merci à l'équipe du CIP et notamment « aux filles du PAT », Valérie Courousse, Isabelle Soutrel et Christelle Gardin, qui sont les piliers de nos recherches. Vous apportez un soutien bien plus que technique à tous les jeunes chercheurs. Merci infiniment pour vos disponibilités et vos anecdotes. Merci aux personnels de l'ENSCR que j'ai pu côtoyer et au personnel de l'équipe CIP. Merci également à l'équipe technique de l'ENSCR qui m'a toujours aidée. Mention spéciale à Anne-Cécile Sohier, merci pour ton aide à de nombreuses reprises. J'ai eu également la chance d'encadrer trois formidables stagiaires de master 2 QuaTRo, sans qui

l'amoncellement de résultats n'aurait pas été le même. Manon Dalla Costa, Amanda Perrin et Joris Le Mouée, je vous remercie pour votre implication, nos partages et l'enseignement que vous m'avez apporté.

Au sein des non-permanents de l'équipe CIP, je tiens à remercier le soutien et la bonne humeur de tous mes collègues et notamment Camille, Yara, Louise, Penglin, Pacôme, Simon, Laura, Elena, Samy, T. Chen, Tra My Bui, Nacer, Youcef, Helios, T.Luo, Katarzina, Agathe, Sophie... et les membres de l'ACID que j'ai pu côtoyer. Merci également à Thibaud et Hugo qui sont presque du labo puisqu'ils en connaissent quelques secrets ! Merci pour votre soutien et votre bonne humeur. Un merci tout spécial à Laura qui m'a fait vivre 3 mois de fêtes et de légèreté. Un grand merci à Yara qui a su m'épauler (littéralement grâce à nos bureaux voisins) pendant 1 an et demi. Merci pour tes blagues, ta bonne humeur et ton énergie ! Un grand merci à Louise, mon petit pouc, mon poulain, qui m'apporte beaucoup de joie et de rires. C'est plus qu'agréable de t'avoir dans l'équipe et de t'entendre te plaindre de ta vida loca, n'arrêtes surtout pas. Et enfin, un grand merci tout spécial à Camille, mon mentor, mon encadrante (ter ?), qui est une personne admirable. J'ai beaucoup aimé t'avoir connue collègue puis amie car tu es une source inépuisable d'anecdotes et de conseils, tu es une personne en or et je suis très reconnaissante d'avoir partagé avec toi ces années de galères recherches.

Au tour des belles personnes rencontrées à l'école d'ingénieur, avec qui on se sent bien, on rit, on vit, merci pour ces années d'ingé de folies ! Merci à la team Rallye, mes acolytes de déguisements, soirées et week-end de qualité supérieure, j'ai nommé Laura, la coupine la plus brillante et solaire, Dr Fanny alias Madeleine qui m'a toujours soutenue à base de restaurants intempestifs, Valentin le Prez qui déborde de gentillesse et d'attention pour tout le monde, Debdeb la plus belle schmok qui nous fait rire et Pablos tout sourire et toujours partante pour tout. Merci d'être là, vous êtes des amis fidèles et d'une grande gentillesse. Merci d'être aussi soudés et d'avoir été là ces dernières années.

Ensuite la team Martinique, j'écris ces remerciements après un week-end partagé ensemble à Lyon qui m'a rempli d'amour. Cette team super bienveillante et consciente en même temps de la pression sociale qu'elle exerce sur chacun de ses membres. Une team réunie sous ce nom par la belle Cécilia, merci pour ton écoute, ta curiosité, la découverte de la Martinique, on se sent bien à tes côtés alors j'espère te voir le plus possible et on saura sauter sur les occasions à travers mondes et océans. Merci aux trois belges, Magda, Lacaze et Darcel, j'ai

beaucoup de chance de vous connaître, vous êtes des amies en or, toujours là pour faire le show. Vous m'avez beaucoup fait rire et vous ensoleillez nos retrouvailles. Merci Rozie pour ton enthousiasme, pour ton grand cœur, tu m'as beaucoup accompagnée ces dernières années, tu es un pilier de cette team, et merci de noter et de mettre en lumière ces beaux moments partagés. Enfin merci les garçons, Pauluch et Tomi de me faire vivre votre fast life, pas si fast que ça. J'ai hâte de vous confier mes lardons pour que vous leur enseigniez l'art de la persuasion et la méditation.

Un grand merci à ma famille que j'aime fort. Merci à mon frère, Paul, grâce (ou à cause ?) de qui j'ai en partie choisi de me lancer dans cette thèse. Merci à ma sœur Alice, pour ta lumière, tes anecdotes en tous genres et ton soutien. Merci à ma Laure qui me donne si souvent le sourire. Merci à ma mère qui m'a toujours poussée, m'a toujours accordé beaucoup de confiance et qui m'inspire ce sentiment de liberté que je ne cesse de rechercher. Merci à mon père qui est mon modèle de légèreté, d'oisiveté et de gentillesse. Merci à vous de m'avoir encouragée dans mon parcours éducatif et de toujours m'avoir soutenue. Enfin, merci Victor, mon philosophe sur pattes, mon compagnon de route qui m'a portée et supportée. Avec ou sans thèse, c'est grâce à ton amour que je traverse les épreuves.

## Communications scientifiques

### Communications orales

COULEAUD, J., HEQUET, V., 2021. Sécurisation des écloséries conchylicoles par couplage de procédés. Séminaire IMT Atlantique, Flash communication, 10 novembre, Nantes, France.

Points d'avancement du projet Européen SOAP : 17/01/2021 ; 13/07/2021 ; 17/01/2022 ; 06/09/2022 ; 17/05/2023.

Vulgarisation scientifique : Participation aux qualifications régionales de MT180, 1<sup>er</sup> mars 2022, Rennes, France.

### Congrès

COULEAUD, J., GIRAUDET S., CIMETIERE N., WOLBERT, D., LE CLOIREC P., 2022. Impact of salinity and natural organic matters on the adsorption of organic micropollutants: a dynamic adsorption study with industrial application in mollusk hatcheries. GRUTTEE, 2 au 5 mars, Toulouse, France.

COULEAUD, J., GIRAUDET S., CIMETIERE N., WOLBERT, D., LE CLOIREC P., 2022. Impact of salinity and natural organic matters on the adsorption of organic micropollutants: a dynamic adsorption study with RSSCT for industrial applications in mollusc hatcheries. CARBON, 3 au 8 juillet, Londres, Angleterre.

COULEAUD, J., GIRAUDET S., CIMETIERE N., WOLBERT, D., LE CLOIREC P., 2022. Impact de la salinité et des matières organiques naturelles sur l'adsorption des micropolluants organiques : une étude d'adsorption dynamique avec application en éclosérie conchylicole. JIE, 11 au 13 octobre, Poitiers, France.

### Communications posters

COULEAUD, J., GIRAUDET S., CIMETIERE N., WOLBERT, D., LE CLOIREC P., LEROY H., BEBING, V., STAVRAKAKIS, C., HEQUET, V., LE RAZAVET, V., MOULIN, P., CORDIER, C., MONNOT, M., CHENIER, F., GIRARDIN, F., 2021. Validation and applications of a LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 22 organic micropollutants in seawater. GLOBAL CONFERENCE ON AQUACULTURE, 22 au 25 septembre, Shanghai, Chine. (Visioconférence)

COULEAUD, J., GIRAUDET S., CIMETIERE N., WOLBERT, D., LE CLOIREC P., LEROY H., BEBING, V., STAVRAKAKIS, C., HEQUET, V., LE RAZAVET, V., MOULIN, P., CORDIER, C., MONNOT, M., CHENIER, F., GIRARDIN, F., 2021. Safety of shellfish hatcheries by water treatment processes. European Congress of Chemical Engineering, 20 au 23 septembre, Frankfort, Allemagne. (Visioconférence)

COULEAUD, J., GIRAUDET S., CIMETIERE N., WOLBERT, D., LE CLOIREC P., 2021. Validation and applications of a LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 22 organic micropollutants in seawater. Journée de l'école doctorale JeD3M, 4 novembre 2021, Nantes, France.



## Sommaire

Remerciements .....	1
Communications scientifiques .....	6
Table des Tableaux.....	12
Table des Figures.....	14
Notations.....	19
INTRODUCTION .....	24
<b>1 ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>30</b>
1.1 MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN.....	30
1.1.1 Caractéristiques de l'eau de mer.....	30
1.1.2 Natures et origines des micropolluants organiques.....	31
1.1.3 Présence des micropolluants organiques dans les eaux marines françaises .....	33
1.1.4 Impacts des micropolluants sur le développement des mollusques marins .....	37
1.2 ANALYSES DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX MARINES ET SAUMÂTRES	40
1.2.1 Préparation des échantillons.....	40
1.2.2 Séparation chromatographique .....	41
1.2.3 Spectrométrie de masse.....	44
1.3 PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU .....	46
1.3.1 Procédés de traitement d'eau pour la potabilisation ou les eaux usées .....	46
1.3.2 Procédés d'adsorption de micropolluants organiques en eau de mer .....	50
1.4 PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF .....	51
1.4.1 Origines et propriétés des charbons actifs.....	51
1.4.2 Adsorption en réacteur fermé.....	53
1.4.3 Adsorption dynamique .....	58
1.4.4 Impact des caractéristiques de l'eau de mer sur le phénomène d'adsorption .....	64
1.5 PHOTOLYSE DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES PAR UV-C .....	69
1.5.1 Photolyse directe et indirecte de micropolluants organiques .....	69
1.5.2 Caractérisation d'un réacteur UV.....	72
1.5.3 Effet de la matrice EDM sur la photolyse .....	73
CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	75

<b>2</b>	<b>DÉVELOPPEMENT DE MÉTHODES ANALYTIQUES ET APPLICATION AU SUIVI DE LA QUALITÉ DE L'EAU ALIMENTANT LES ÉCLOSERIES CONCHYLICOLES</b>	<b>80</b>
2.1	MICROPOLLUANTS ORGANIQUES ÉTUDIÉS	81
2.1.1	Liste des molécules ciblées	81
2.1.2	Législation en vigueur	86
2.2	DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE POUR LE SUIVI DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES	89
2.2.1	Réactifs chimiques utilisés	89
2.2.2	Préparation des échantillons et standards	90
2.2.3	Analyse instrumentale SPE en ligne-UPLC-MS/MS	91
2.2.4	Limites de détection et de quantification et incertitudes liées à la mesure	98
2.3	ANALYSE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE MARINE ET DES PARAMÈTRES GLOBAUX DE L'EAU DE MER	101
2.3.1	Mesure du COT	101
2.3.2	Absorbance UV, indice SUVA et fluorescence 3D	102
2.3.3	Mesure du pH, de la turbidité et de la conductivité	105
2.3.4	Paramètres globaux de l'eau de mer	105
2.4	CAMPAGNES D'ANALYSES DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU DE MER ENTRANTE EN ÉCLOSERIE	108
2.4.1	Localisation des écloseries	108
2.4.2	Suivi des micropolluants dans les eaux brutes	111
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	115
<b>3</b>	<b>ÉQUILIBRES ET CINÉTIQUES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF</b>	<b>120</b>
3.1	CARACTÉRISTIQUES DES CHARBONS ACTIFS EN GRAIN ET EN POUDRE	121
3.1.1	Présentation générale des charbons actifs	121
3.1.2	Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs mis en oeuvre	121
3.2	CARACTÉRISTIQUES DES EAUX UTILISÉES	127
3.3	CINÉTIQUES ET ISOTHERMES D'ADSORPTION EN RÉACTEURS FERMÉS	129
3.3.1	Mise en place des réacteurs fermés	129
3.3.2	Réacteurs témoins	130
3.3.3	Méthodologie générale	131
3.3.4	Cinétiques d'adsorption en réacteur fermé	132
3.3.5	Modélisation des cinétiques d'adsorption	136
3.3.6	Courbes isothermes d'adsorption	139

3.3.7	Modélisation des courbes isothermes d'adsorption sur les CAG.....	141
3.4	IMPACTS DES VARIABLES SUR L'ÉQUILIBRE D'ADSORPTION ET ANALYSE STATISTIQUE DES COEFFICIENTS CINÉTIQUES .....	144
3.4.1	Analyse de corrélation des variables et ACP .....	144
3.4.2	Modèle linéaire de la capacité d'adsorption à l'équilibre.....	148
3.4.3	Modélisations des coefficients cinétiques .....	151
3.5	OBTENTION DES COURBES DE PERCÉE PAR RSSCT .....	160
3.5.1	Similitude hydraulique entre la colonne RSSCT et une colonne CAG .....	160
3.5.2	Courbes de percées obtenues en RSSCT .....	161
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	167
<b>4</b>	<b>PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES ET LEUR ADÉQUATION EN ÉCLOSERIE .....</b>	<b>174</b>
4.1	FILIÈRES DE TRAITEMENT DE L'EAU DE MER ALIMENTANT LES ÉCLOSERIES.....	175
4.1.1	Description des filières de traitement de l'eau de mer entrante en écloséries.....	175
4.1.2	Élimination de la matière organique dans la filière de Novostrea Bretagne .....	178
4.1.3	Élimination des micropolluants organiques dans la filière de Novostrea Bretagne ...	180
4.2	PILOTE MULTI-PROCÉDÉS D'ÉCHELLE SEMI-INDUSTRIELLE.....	182
4.2.1	Fonctionnement général .....	182
4.2.2	Description des procédés .....	186
4.2.3	Distribution des temps de séjour .....	193
4.3	PERFORMANCES D'ÉLIMINATION DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES EN EDCH ET EN EDM	198
4.3.1	Traitements par photolyse avec des rayonnements UV-C.....	198
4.3.2	Élimination par adsorption sur colonne de CAG .....	206
4.3.3	Élimination avec le réacteur CAP-UF.....	210
4.4	SIMILITUDE ENTRE ÉCHELLE LABORATOIRE ET ÉCHELLE SEMI-INDUSTRIELLE ET SIMULATION D'UN FILTRE CAG INDUSTRIEL.....	215
4.4.1	Validation de la méthode RSSCT par comparaison qualitative des courbes de percée	215
4.4.2	Modélisation des courbes de percées de l'échelle semi-industrielle .....	216
4.4.3	Simulation d'un filtre CAG industriel présent en éclosérie .....	218
4.5	UTILISATION DES PROCÉDES DANS LE CADRE D'UN ÉLEVAGE LARVAIRE .....	221
4.5.1	Tests de fécondation .....	222
4.5.2	Suivi larvaire .....	229

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	235
CONCLUSION GÉNÉRALE .....	240
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	248
ANNEXES.....	266

## Table des Tableaux

<i>Tableau 1 : Composition ionique de référence d'une eau de mer (S = 35 psu) d'après Millero et al., 2008</i>	30
Tableau 2 : Présence de micropolluants organiques en zones estuariennes, dans des rivières et fleuves ainsi que sur certaines côtes littorales	34
Tableau 3 : Quantification et fréquence de détection de pesticides sur le polder de Bouin (Vendée) (Hatt et al., 2015)	35
<i>Tableau 4 : Différentes méthodes d'extraction des micropolluants dans une matrice aqueuse</i>	41
Tableau 5 : Bibliographie sur les paramètres d'analyses LC-MS/MS	43
<i>Tableau 6 : Procédés de traitement des micropolluants organiques à travers l'exemple de l'atrazine</i>	49
<i>Tableau 7 : Quelques modèles d'isotherme d'adsorption en corps pur</i>	54
Tableau 8 : Exemples de paramètres obtenus par applications des équations de Langmuir et de Freundlich	54
<i>Tableau 9 : Exemples de coefficients cinétiques d'adsorption sur charbon actif</i>	56
<i>Tableau 10 : Description du modèle HSDM (Weber et Chakravorti, 1974)</i>	57
<i>Tableau 11 : Exemples détaillés de paramètres opératoires en RSSCT</i>	63
Tableau 12 : Impact de la salinité sur l'adsorption	68
Tableau 13 : Exemples de rendements quantiques	71
Tableau 14 : Micropolluants organiques étudiés par types d'utilisations	83
Tableau 15 : Caractéristiques physico-chimique des molécules cibles	85
Tableau 16 : Dates de mise sur le marché et interdiction des pesticides en Union Européenne et en France	86
Tableau 17 : Noms commerciaux des médicaments contenant des molécules ciblées	87
Tableau 18 : Valeurs de norme de qualité environnementale (NQE)	88
<i>Tableau 19 : Solvants utilisés pour l'analyse UPLC-MS/MS</i>	89
Tableau 20 : Éluants utilisés pour l'analyse UPLC-MS/MS	90
Tableau 21 : Concentrations des molécules dans les solutions mères	91
<i>Tableau 22 : Étapes majeures dans le programme d'automatisation de la SPE</i>	93
Tableau 23 : Méthode et paramètres de détection MS/MS	97
<i>Tableau 24 : Analyse de corrélation entre les molécules les plus quantifiées dans les deux écloséries</i>	113
<i>Tableau 25 : Liste des charbons actifs utilisés dans cette étude</i>	121
Tableau 26 : Caractéristiques physico-chimique des charbons actifs	124

Tableau 27 : Différences de surfaces spécifiques entre CAG brut et CAG broyé de diamètre 180-200 $\mu\text{m}$ .....	127
Tableau 28 : Caractéristiques des eaux utilisées (EUP : Eau Ultra Pure – EDM-R : Eau De Mer Reconstituée – EDM : Eau de Mer).....	128
Tableau 29 : Ratios de dégradation des micropolluants organiques en EUP, EDM-R et EDM lors des essais d'adsorption en réacteur fermé .....	131
Tableau 30 : Comparaison des effets de matrice sur les capacités d'adsorption à l'équilibre .....	141
Tableau 31 : Coefficients d'adsorption à l'équilibre modélisés pour le naproxène .....	143
Tableau 32 : Analyse de corrélation des caractéristiques physiques des CAG .....	145
Tableau 33 : Analyse de corrélation des caractéristiques physico-chimiques des molécules .....	146
Tableau 34 : Répartition de la variance des données en fonction des dimensions ACP correspondant aux caractéristiques physico-chimiques des molécules .....	147
Tableau 35 : Poids des variables dans chaque dimension .....	147
Tableau 36 : Critères statistiques du modèle linéaire d'estimation des $q_e$ .....	150
Tableau 37 : Critères statistiques du modèle du $\log(D_s)$ .....	154
Tableau 38 : Coefficients de la régression multiparamétrique sur le $\log(D_s)$ .....	155
Tableau 39 : Données statistiques du modèle de $\log k_L$ .....	158
Tableau 40 : Coefficients de la régression multiparamétrique sur le $\log(K_L)$ .....	158
Tableau 41 : Similitude d'écoulement à travers le Reynolds particulière entre RSSCT et pilote d'échelle semi-industrielle .....	161
Tableau 42 : Termes PID définis pour les régulations des pompes.....	185
Tableau 43 : Coefficients d'extinction molaire à 254 nm .....	199
Tableau 44 : Rendements quantiques.....	200
Tableau 45 : Constantes cinétiques d'ordre 1 de la vitesse initiale de photolyse en EUP, EDM-R et EDM. Valeurs en EDM classées par ordre croissant. ....	202
Tableau 46 : Bilan de la photolyse en EDM des micropolluants organiques (liste restreinte) .....	206
Tableau 47 : Comparaison des coefficients cinétiques d'adsorption en réacteur fermé et d'adsorption dynamique sur colonne CAG .....	217
Tableau 48 : Filières de traitement d'EDM.....	221
Tableau 49 : Exemple du test statistique lié au comptage du NLD des gouttes .....	224
Tableau 50 : Exemple du test statistique lié au comptage du NL au sein d'une même condition .....	225
Tableau 51 : Exemple de valeur Delta pour la condition EDM FAS UV $\mu\text{P}$ , considérant les valeurs de NL .....	226
Tableau 52 : Tailles des larves post fécondation (His, 1991) .....	230

## Table des Figures

Figure 1 : Voies et mécanismes de dispersion des micropolluants dans l'environnement. Schéma adapté de INRA & CEMAGREF, 2005.....	33
Figure 2 : Concentration du diclofénac dans l'eau littoral, les sédiments et les organismes marins (Bonnefille et al., 2018) .....	36
Figure 3 : Principe d'une source ESI en mode positif (Boulicault, 2015).....	44
Figure 4 : Échelle de rétention des différentes techniques membranaires (Bacchin, 2008).....	47
Figure 5 : Activation du charbon. <sup>a</sup> Bouchelta et al., 2008 , <sup>b</sup> Heidarinejad et al., 2020. ....	52
Figure 6 : Mécanisme d'adsorption d'un micropolluant dans un adsorbant poreux (adapté de Weber, 1984).....	55
Figure 7 : Principe de fonctionnement du procédé Crystal® (d'après CIRSEE-2000).....	58
Figure 8 : Evolution de la zone de transfert de masse et courbe de percée (schéma adapté de Weber et Smith, 1987). ....	60
Figure 9 : Répartition du COD dans l'estuaire de la Loire en 1982 (Saliot et al., 1984). ....	65
Figure 10 : Diagramme de Jablonski d'énergie des états électroniques d'une molécule. S <sub>0</sub> est l'état non excité, S <sub>i</sub> et T <sub>i</sub> sont respectivement des états singulets et triplets.....	70
Figure 11 : Dégradation de micropolluants organiques en sortie de STEU sous UV-C à 254 nm (De la Cruz et al., 2013).....	71
Figure 12 : Etapes décisionnelles pour définir la liste de micropolluants organiques étudiés .....	81
Figure 13 : Etendues des masses moléculaires et des logD des molécules ciblées .....	84
Figure 14 : Principe de concentration et d'élution dans une cartouche SPE .....	92
Figure 15 : Impact de la matrice EDM-R sur la sensibilité de l'analyse LC-MS/MS et effet créneau de l'alternance des cartouches SPE pour la mesure de l'atrazine-déséthyle.....	93
Figure 16 : Suivi de la conductivité en sortie de cartouche SPE.....	94
Figure 17 : Méthode d'élution chromatographique.....	95
Figure 18 : Séparation chromatographique des molécules .....	96
Figure 19 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) pour chaque molécule pour le prélèvement d'EDM du 11/05/2021 à Novostrea Bretagne .....	99
Figure 20 : Gamme d'étalonnage du métolachlore-ESA en EUP et en EDM-R avec étalonnage externe et enveloppes d'incertitudes associées.....	100
Figure 21 : Spectres d'absorbance UV-visible de l'EDM-R et de l'EDM.....	102
Figure 22 : Variation de l'indice SUVA dans les deux écloséries .....	103
Figure 23 : Diagramme EEM de l'EDM Novostrea Bretagne .....	104
Figure 24 : Valeurs de pH dans les deux écloséries.....	106

Figure 25 : Valeurs de conductivités dans les deux écloséries.....	106
Figure 26 : Valeurs de turbidité dans les deux écloséries .....	107
Figure 27 : Valeurs de COT dans les écloséries .....	107
Figure 28 : Valeurs d'absorbances à 254 nm dans les DEUX écloséries.....	108
Figure 29 : Positions des écloséries Novostrea Bretagne et France Naissain sur la côte Atlantique..	109
Figure 30 : Vue aérienne des parcelles agricoles autour de Novostrea Bretagne (carte géoportail, 2019) .....	110
Figure 31 : Vue aérienne des parcelles agricoles autour de France Naissain (carte géoportail, 2019) .....	110
Figure 32 : Micropolluants quantifiés dans l'eau de mer alimentant Novostrea Bretagne .....	111
Figure 33 : Micropolluants quantifiés dans l'eau de mer alimentant France Naissain .....	112
Figure 34 : Corrélation entre la micropollution organique en fonction de la concentration en kétoprofène ou en caféine (Thèse de Bazus, 2016) .....	114
Figure 35 : Images au microscope électronique à balayage des CAG (zoom x100). De gauche à droite : DC-BO, DC-NC, CB-HB.....	123
Figure 36 : Macroporosité des CAG obtenue par porosimétrie mercure .....	126
Figure 37 : Mésoporosité des CAG obtenue par porosimétrie mercure.....	126
Figure 38 : Mise en œuvre des réacteurs fermés.....	129
Figure 39 : Exemple de calcul du ratio de dégradation de la carbamazépine dans l'EDM .....	130
Figure 40 : Méthodologie générale pour l'étude de l'adsorption en réacteur fermé.....	132
Figure 41 : Suivi cinétique de l'adsorption sur CAP en EUP .....	133
Figure 42 : Suivi cinétique de l'adsorption sur CAP en EDM-R.....	133
Figure 43 : Suivi cinétique de l'adsorption sur CAP en EDM .....	134
Figure 44 : Comparaison des constantes cinétiques sur les 50 premières minutes en EUP, EDM-R et EDM sur CAP.....	135
Figure 45 : Suivi cinétique en réacteur fermé de l'adsorption sur DC-BO en matrice EUP.....	136
Figure 46 : Suivi cinétique en réacteur fermé de l'adsorption sur DC-BO en matrice EDM .....	136
Figure 47 : Courbes isothermes d'adsorption de l'atrazine-déséthyle sur le CAP en EUP, EDM-R et EDM .....	139
Figure 48 : Courbes isothermes d'adsorption du métolachlore sur le DC-NC dans l'EUP, l'EDM-R et l'EDM .....	140
Figure 49 : Isothermes et modélisations des isothermes pour le naproxène.....	143
Figure 50 : Correspondance entre $q_e$ calculée et $q_e$ prédite par modèle linéaire : effet des variables caractéristiques des matrices, des molécules et des CAG .....	149
Figure 51 : Impact des molécules sur le nombre de Biot .....	152



Figure 52 : Influence du CAG sur le nombre de Biot .....	152
Figure 53 : Influence de la matrice sur le nombre de Biot .....	153
Figure 54 : Modélisation linéaire du $\log(D_s)$ en fonction des dimensions de l'ACP et des variables catégorielles "Matrice" et "Charbon" .....	154
Figure 55 : Interactions multiples entre la dimension 1 et la nature du CAG pour chaque nature d'eau .....	156
Figure 56 : Modélisation du $\log k_L$ en fonction des variables catégorielles "Matrice" et "Charbon" et des dimensions définies par l'ACP .....	157
Figure 57 : Unité expérimentale pour l'obtention des courbes de percée par la méthode .....	160
Figure 58 : Répétabilité de la méthode RSSCT en prenant l'exemple de la carbamazépine en EUP adsorbée sur le CB-HB .....	162
Figure 59 : Courbes de percée du diuron en matrice EUP et en matrice EDM pour les trois charbons actifs ( $C_0 = 1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) .....	162
Figure 60 : Impact du $\log D$ et de la masse moléculaire sur la percée des micropolluants. Etude de la percée sur RSSCT avec le CB-HB et en matrice EUP .....	163
Figure 61 : Courbes de percées de l'atrazine-2-hydroxy dans l'EUP et dans l'EDM-R .....	165
Figure 62 : Courbes de percée du benzotriazole en EDM-R et en EDM .....	166
Figure 63 : Phase d'élevage de l'huître en écloserie et nurserie .....	175
Figure 64 : Synoptique hydraulique simplifié de la filière de traitement de l'EDM alimentant l'écloserie de Novostrea Bretagne .....	176
Figure 65 : Schéma hydraulique simplifié de la filière de traitement de l'EDM alimentant l'écloserie de France Naissain .....	177
Figure 66 : Abattement du COT sur la filière globale et pour chaque procédé de traitement .....	178
Figure 67 : Abattement de l'absorbance à 254 nm sur la filière globale et pour chaque procédé de traitement .....	179
Figure 68 : Abattement de la turbidité sur la filière globale et pour chaque procédé de traitement .....	179
Figure 69 : Elimination de micropolluants organiques sur la filière de Novostrea Bretagne le 11/01/2021 .....	181
Figure 70 : Schéma hydraulique avec positionnement des vannes pour les procédés CAP-UF et colonne CAG fonctionnant indépendamment .....	183
Figure 71 : Affichage Labview pour le contrôle de la pompe KNF 1.3 de la ligne CAP-UF .....	184
Figure 72 : Photo du réacteur UV-C .....	187
Figure 73 : Cinétique de photodégradation du $\text{H}_2\text{O}_2$ avec la méthode d'actinométrie .....	187
Figure 74 : Colonne CAG utilisée pour l'obtention des courbes de percée .....	188
Figure 75 : Relevé du débit pour le suivi de la percée en EDM .....	189

Figure 76 : Photo du réacteur de mélange CAP et du carter d'UF .....	190
Figure 77 : Droite d'étalonnage en EDM reliant la concentration en CAP avec la mesure de la turbidité .....	190
Figure 78 : Flux d'alimentation en fonction de la pression transmembranaire .....	191
Figure 79 : Fibres creuses utilisées pour l'ultrafiltration .....	191
Figure 80 : Schéma hydraulique du réacteur CAP-UF .....	192
Figure 81 : Courbes DTS sur la ligne CAP avec échelon de NaCl introduit via la cuve de micropolluant .....	194
Figure 82 : Proposition d'enchaînement de réacteurs idéaux représentant l'écoulement des micropolluants organiques dans le réacteur CAP .....	194
Figure 83 : DTS en entrée et sortie de colonne CAG .....	195
Figure 84 : Proposition d'enchaînement de réacteurs idéaux représentant l'écoulement des micropolluants organiques dans la colonne CAG .....	195
Figure 85 : DTS sur la ligne CAP avec échelon de NaCl introduit via la barbotine de CAP .....	196
Figure 86 : Proposition d'enchaînement de réacteurs idéaux représentant l'écoulement du CAP dans le réacteur CAP .....	197
Figure 87 : Cinétiques de photodégradation du nicosulfuron en matrice EUP, EDM-R et EDM .....	201
Figure 88 : Elimination des micropolluants en fonction de la dose UV-C en EDCH .....	204
Figure 89 : Elimination des micropolluants en fonction de la dose UV-C en EDM .....	204
Figure 90 : Comparaison des taux d'élimination en micropolluants organiques entre EDCH et EDM .....	205
Figure 91 : Courbes de percée en EDCH avec un lit de CAG de 7 cm .....	207
Figure 92 : Courbes de percée avec hauteur de lit de 7 et 17 cm en EDCH, exemple du benzotriazole et de l'isoproturon .....	208
Figure 93 : Courbes de percée en EDM avec un lit de CAG de 10 cm .....	209
Figure 94 : Ordre de percée des micropolluants en EDCH et en EDM en fonction de leur logD .....	209
Figure 95 : Pourcentage de composés adsorbés par le CAP en matrice EDCH pour différentes doses de CAP .....	211
Figure 96 : Pourcentage de composés adsorbés par le CAP en matrice EDM pour différentes doses de CAP .....	211
Figure 97 : Gain d'abattement des micropolluants organiques grâce à l'UF en matrice EDM .....	213
Figure 98 : Gain d'abattement des micropolluants organiques en EDM par l'UF après 95 minutes d'accumulation de CAP ([CAP]réacteur = 14,6 mg/L) .....	213
Figure 99 : Comparaisons des courbes de percée obtenues par RSSCT et avec le pilote, exemple de la carbamazépine et du métolachlore .....	215

Figure 100 : Modélisations des courbes de percée de l'isoproturon et du nicosulfuron sur le lit fixe de CAG du pilote en EDM .....	216
Figure 101 : Simulation de la percée du kétoprofène, de l'atrazine-déséthyle et du nicosulfuron sur le filtre CAG industriel de Novostrea Bretagne.....	219
Figure 102 : Photos de larves à 24 h. De gauche à droite : ovocyte non fécondé, larve D, larve malformée .....	223
Figure 103 : Taux de fécondation, d'éclosion, de larves malformées et d'ovocytes non fécondés....	227
Figure 104 : Mise en place des tests de culture larvaire .....	229
Figure 105 : Evolution de la taille moyenne des larves, tous réplicats confondus .....	231
Figure 106 : Distribution de taille des larves après 19 jours de culture, tous réplicats confondus ....	231
Figure 107 : Taux de survie pendant la culture larvaire, tous réplicats confondus .....	232
Figure 108 : Taux de survie en fin de culture larvaire, avec la dispersion inter-réplicats considérée	233

## Notations

### Acronymes

ACN	Acétonitrile
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
AF	Acide Formique
AIC	Critère d'information d'Akaike ( <i>Akaike information criterion</i> )
AMU	Aix-Marseille Université
ANSM	Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BRM	BioRéacteur à Membranes
BSM	Gestionnaire de solvants binaires ( <i>Binary Solvent Manager</i> )
CAG	Charbon Actif en Grain
CAP	Charbon Actif en Poudre
CD	Diffusion constante ( <i>Constant Diffusion</i> )
CE	Commission Européenne
CE50	Concentration efficace médiane
CHNS	Carbon, Hydrogène, Azote, Soufre
COT	Carbone Organique Total
CRISTAL®	Combinaison des Réacteurs Incluant Séparation par membranes Traitement par Adsorption en voie Liquide – Procédé Suez
DCBR	Colonne différentielle d'adsorption ( <i>Differential Column Batch Reactor</i> )
DCE, TCE	Cis-DiChloroEthylène, TriChloroEthylène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DL	Degrés de Liberté
DTS	Distribution des Temps de Séjour
EBC	Composé fictif équivalent ( <i>Equivalent Background Compound</i> )
EBCT	Temps de contact en lit vide ( <i>Empty Bed Contact Time</i> )
EDCH	Eau Destinée à la Consommation Humaine
EDM	Eau De Mer
EDM-R	Eau De Mer Reconstituée
EEM	Matrice excitation émission ( <i>Excitation Emission Matrix</i> )
ESA	Acide éthane sulfonique

ESI	Ionisation par électrospray ( <i>Electrospray Ionization</i> )
EUP	Eau Ultra-Pure
FAST	Outil de simulation de l'adsorption en lit fixe ( <i>Fixed-bed Adsorption Simulation Tool</i> )
FEAMPA	Fonds européen pour les affaires maritimes, la pêche et l'aquaculture
FRI	Intégration régionale de la fluorescence ( <i>Fluorescence Regional Integration</i> )
GC	Chromatographie en phase Gaz
GRG	Méthode du gradient réduit ( <i>Generalized Reduced Gradient</i> )
HILIC	Chromatographie liquide à interaction hydrophile ( <i>Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography</i> )
HLB	Equilibre hydrophile/lipophile ( <i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i> )
HMX	Cyclotétraméthylène-tétranitramine ou octogène ( <i>High Melting point explosive</i> )
HSDM	Modèle de diffusion de surface homogène ( <i>Homogeneous Surface Diffusion Model</i> )
IAST	Théorie de la solution idéale adsorbée ( <i>Ideal Adsorbed Solution Theory</i> )
IFREMER	Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
LC	Chromatographie en phase Liquide
LD	Limite de Détection
LQ	Limite de Quantification
MeOH	Méthanol
MES	Matière En Suspension
MM	Masse Moléculaire
MO	Matière Organique
MOD	Matière Organique Dissoute
MOM	Matière Organique Marine
MRM	Surveillance des réactions multiples ( <i>Multiple Reaction Monitoring</i> )
MS	Spectrométrie de masse ( <i>Mass Spectrometry</i> )
MS/MS	Spectrométrie de masse en tandem
MTBE	Méthyl Tert-Butyl Éther
MW	Marlow Watson
NL	Nombre de Larve
NLD	Nombre de Larve « D »

NOI	Nombre d'Ovocytes Initial
NPOC	Carbone organique non purgeable ( <i>Non Purgeable Organic Carbon</i> )
NQE	Norme de Qualité Environnementale
NTC	NanoTube de Carbone
OA	Acide Oxanilique
OI	Osmose Inverse
PD	Diffusion proportionnelle ( <i>Proportional Diffusion</i> )
PDM	Modèle de la diffusion poreuse ( <i>Porous Diffusion Model</i> )
PID	Proportionnel, Intégral, Dérivé
PMMLT	Plateforme Mollusques Marins de La Tremblade
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
POCIS	Echantillonneur passifs pour composés polaires ( <i>Polar Organic Chemical Integrative Sampler</i> )
PSDM	Modèle de diffusion pores-surfaces ( <i>Pore-Surface Diffusion Model</i> )
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
PTM	<i>Pression Trans-Membranaire</i>
PZC	pH au point de charge nulle (Point of Zero Charge)
QSM	Gestionnaire de solvants quaternaires (Quaternay Solvent Manager)
RDX	Composé explosif (Royal Demolition eXplosive)
RPAC	Réacteur Parfaitement Agité et Continu
RSSCT	Test à petite échelle sur une unité pilote (Rapid Small Scale Column Test)
SBSE	Extraction par sorption sur barreau aimanté ( <i>Stir Bar Sorptive Extraction</i> )
SOAP	Sécurisation des écloséries conchyliques par couplage de procédés
SPE	Extraction sur phase solide (Solid Phase extraction)
SPME	Micro-extraction en phase solide sur fibre (Solid Phase Micro Extraction)
STEU	Station de Traitement des Eaux Usées
SUVA	Absorbance spécifique des ultra-violets (Specific UV Absorbance)
TE	Taux d'Eclosion
TF	Taux de Fécondation
TS	Taux de Survie
UF	UltraFiltration
UPLC	Chromatographie en phase liquide à haute pression ( <i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i> )

UV	Ultra-Violet
UV-C	Ultra-Violet de type C
VLT	Volume de Lit Traité

## Nomenclatures

$B_o$	Nombre de Bodenstein [-]
$C$	Concentration en phase liquide [ $M \cdot L^{-3}$ ]
$C_0$	Concentration initiale [ $mol \cdot L^{-3}$ ]
$\bar{C}$	Concentration adimensionnée en phase liquide [-]
$d_p$	Diamètre du grain [L]
$D_p$	Coefficient de diffusion poreuse [ $L^2 \cdot T^{-1}$ ]
$D_s$	Coefficient de diffusion [ $L^2 \cdot T^{-1}$ ]
$D_z$	Coefficient de dispersion axiale [ $L^2 \cdot T^{-1}$ ]
$\epsilon_{254nm}$	Coefficient d'absorption molaire [ $L^3 \cdot mol^{-1} \cdot L^{-1}$ ]
$\epsilon_p$	Indice de vide du lit [-]
$h$	Constante de Planck [ $L^2 \cdot M \cdot T^{-1}$ ]
$H$	Hauteur du lit [L]
$K$	Pente linéaire de la courbe d'inactivation [ $T^{-1}$ ]
$k_F$	Constante de Freundlich [ $M \cdot M^{-1}$ ][ $M \cdot L^{-3}$ ] <sup>(-1/n)</sup>
$k_L$	Coefficient de transfert de mass externe [ $L \cdot T^{-1}$ ]
$L_p$	Perméabilité [ $M \cdot T^{-1} \cdot L^{-2}$ ]
$\log k_{ow}$	Coefficient de partage octanol-eau [-]
$\log D$	Coefficient de partage octanol-eau à pH donné [-]
$1/n$	Exposant de Freundlich [-]
$N_a$	Nombre d'Avogadro [ $mol^{-1}$ ]
$N_0$	Concentration initiale en spores [ $mol \cdot L^{-3}$ ]
$N$	Concentration en spores après le traitement UV [ $mol \cdot L^{-3}$ ]
$MM$	Masse moléculaire [ $M \cdot mol^{-1}$ ]
$m_{CAG}$	Quantité d'adsorbant [M]
$\Delta P$	Pression différentielle [Pa]
$Pe$	Nombre de Péclet [-]
$Q$	Débit [ $L \cdot T^{-1}$ ]

$r$	Position radiale [L]
$\bar{r}$	Position radiale adimensionnée au centre du grain [-]
$R_p$	Rayon du grain [L]
$q_0$	Quantité adsorbée à l'équilibre avec la concentration $C_0$ [ $M \cdot M^{-1}$ ]
$q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre [ $M \cdot M^{-1}$ ]
$\bar{q}$	Quantité adsorbée adimensionnée dans le grain [-]
$T$	Température [ $^{\circ}C$ ]
$\bar{T}$	Temps adimensionné [-]
$t$	Temps [T]
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie [T]
$T_r$	Temps de rétention [T]
$U$	Champ électrique [ $M \cdot L^2 \cdot T^{-3} \cdot [C \cdot T^{-1}]^{-1}$ ]
$U_0$	Vitesse en fût vide ou vitesse superficielle [ $L \cdot T^{-1}$ ]
$V$	Volume du lit [ $L^3$ ]
$z$	Cote verticale du lit [L]
$Z$	Cote verticale adimensionnée du lit [-]

### Lettres grecques

$\rho_l$	Masse volumique apparente du liquide [ $M \cdot L^{-3}$ ]
$\rho_p$	Masse volumique apparente du grain [ $M \cdot L^{-3}$ ]
$\mu_l$	Viscosité du liquide [ $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$ ]
$\mu_P$	Micropolluants organiques [-]
$\tau$	Temps de séjour [T]



## PREAMBULE

Cette thèse a été financée par le Fond Européen pour les Affaires Maritimes, la Pêche et l'Aquaculture (FEAMPA) à travers le projet SOAP (2020 – 2023) de sécurisation des écloséries conchylicoles par couplage de procédés. Le projet est coordonné par l'université Aix-Marseille (AMU), et porté par l'IFREMER, l'IMT Atlantique, l'ENSCR et deux écloséries conchylicoles France Naissain et Novostrea Bretagne. L'objectif du projet SOAP consiste à étudier et développer un procédé hybride innovant de désinfection et de décontamination chimique de l'eau de mer en amont des élevages conchylicoles.

## INTRODUCTION

L'ostréiculture est une activité majeure sur les côtes françaises, contribuant à l'industrie aquacole avec une production d'environ 86 000 tonnes d'huîtres en 2020 (sur 97 887 tonnes d'huîtres en Union européenne). Cependant, depuis 2008, cette activité est confrontée à des épisodes de mortalité massive, notamment en période estivale, de l'huître juvénile *Crassostrea Gigas* causés par des agents infectieux viraux tels que le virus de l'herpès OsHV-1, en combinaison avec des facteurs environnementaux tels que l'augmentation rapide de la température (Miossec *et al.*, 2009, Pernet *et al.*, 2011). En 2010, et en 2009, tous les bassins de production, de la Méditerranée à la Manche, ont été touchés et ont subi une mortalité entre 40 et 90 % (Bédier *et al.*, 2011). Ces phénomènes de mortalité touchent également les populations sauvages d'huîtres le long de la côte française, bien que leur compréhension soit limitée.

Or, la filière ostréicole dépend en partie de la collecte de larves d'huîtres dans le milieu naturel, pratiquée dans plusieurs bassins ostréicoles. Cependant, la reproduction et le captage des naissains d'huîtres varient considérablement d'une année à l'autre dans ces zones. C'est pourquoi la production de larves d'huîtres en éclosérie, dans des conditions contrôlées, joue également un rôle essentiel. En 2020, un tiers de l'approvisionnement en naissain en France

provient de naissains produits en éclosion (EUMOFA, 2022). Ainsi la production de naissain en éclosion représente un maillon essentiel de la chaîne de production de mollusques marins.

Bien que les mortalités observées en culture conchylicole n'incriminent pas directement les micropolluants organiques, plusieurs études d'écotoxicité (Di Poi *et al.*, 2017 ; Akcha *et al.*, 2012 ; Mottier *et al.*, 2013 ; Bringer *et al.*, 2021) montrent leurs impacts délétères, notamment avec des malformations ou des modifications génétiques des mollusques marins. Par prévention, la question de l'élimination de ces micropolluants organiques dans l'eau de mer utilisée en éclosion conchylicole doit être explorée. Or les filières actuelles de traitement de l'eau en éclosion, lorsqu'elles existent, ne sont pas optimisées pour le traitement des micropolluants. Généralement, le procédé utilisé est une désinfection avec des réacteurs d'oxydation par UV-C.

Il y a donc un besoin de connaître la filière de traitement d'eau de mer la plus adéquate pour le traitement des micropolluants organiques en entrée d'éclosion. On entend ici par « adéquate » l'adaptation de ces procédés aux éclosions actuelles en termes de performances d'abattement des micropolluants organiques dans des conditions opératoires optimisées, de désinfection de l'eau de mer et enfin en termes de croissances des larves et des naissains. Or cette question passe par un besoin de connaissances plus précises sur la micropollution organique entrante en éclosion, sur l'impact de ces micropolluants sur le développement des mollusques marins, et enfin sur l'impact des MOM et de sa salinité sur l'efficacité des procédés de traitement.

Afin de répondre à ces problématiques, notre étude portera sur la compréhension des phénomènes d'adsorption en eau de mer, sur les procédés d'adsorption par charbon actif sous forme de grains et de poudre, ainsi que sur la photodégradation par UV-C. Les procédés sont étudiés un à un afin de prévoir *in fine* une proposition de filière de traitement des micropolluants organiques adaptée. Cela passe notamment par le développement d'outils numériques pour mieux prédire le fonctionnement d'un filtre à charbon actif en eau de mer et anticiper sa saturation et donc son renouvellement.

Les principaux objectifs sont i)- décrire la nature de l'eau de mer et la pollution organique qui entre en éclosion, ii)- étudier l'adsorption de micropolluants organiques sur différents charbons actifs à l'échelle du laboratoire pour comprendre l'impact de la salinité, des matières

organiques et de la nature du charbon actif sur l'adsorption, et enfin, iii)-étudier à l'échelle pilote plusieurs procédés d'adsorption et des procédés inclus dans la filière de traitement actuelle afin de statuer sur leurs paramètres de fonctionnement optimaux.

Le manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres : un état de l'art (chapitre 1) puis trois chapitres comportant chacun une description des matériels et méthodes utilisés ainsi que les résultats et discussions des essais. Le chapitre 2 expose les méthodes d'analyses utilisées pour caractériser l'eau de mer et notamment le développement d'une méthode d'analyse multi-résidus dans le but d'obtenir un panorama de la micropollution organique dans l'eau alimentant les écloseries. Ces méthodes sont par ailleurs nécessaires dans l'étude des performances de fonctionnement des procédés d'élimination des micropolluants organiques. Le chapitre 3 décrit les phénomènes d'adsorption de micropolluants organiques à des concentrations traces en eau de mer et met en avant l'influence de diverses variables (de la nature du charbon actif, de la molécule cible, de la présence de salinité et de matière organique marine) sur la cinétique et la capacité d'adsorption des charbons actifs. Cette partie décrit également la méthode *Rapid Small Scale Column Test* (RSSCT) permettant, en laboratoire, l'obtention de courbe de percée des micropolluants organiques sur un lit fixe. Ces résultats générés à l'échelle laboratoire sont une première étape dans la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'étude en écloserie, c'est-à-dire, à l'échelle industrielle. Le chapitre 4, a pour objectifs de comprendre et d'optimiser le fonctionnement de différents procédés de traitement des micropolluants organiques au sein d'une écloserie et d'en vérifier l'adéquation avec la fécondation et le développement larvaire. La conception et la mise en place d'un pilote multi-procédés d'échelle semi-industrielle y sont décrites et les performances des procédés vis-à-vis de l'abattement des micropolluants organiques y sont discutées. Aussi, la vérification de la similitude d'écoulement entre l'échelle laboratoire et l'échelle pilote est détaillée ainsi que l'utilisation d'un outil de modélisation numérique permettant de simuler la percée sur un filtre de charbon actif en grain industriel. Enfin, une étude portant sur la validation et les limites de l'utilisation de ces procédés pour la culture de naissain en écloserie conchylicole sera décrite.

Une conclusion résumera les principales avancées issues de ce travail de recherche. Des perspectives de continuité de cette étude clôtureront ce document.



# CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART



## 1 ÉTAT DE L'ART

### 1.1 MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

#### 1.1.1 Caractéristiques de l'eau de mer

L'eau de mer (EDM) constitue un milieu physico-chimique principalement décrit par 3 variables d'état : sa salinité (notée  $S$ ), sa température et sa pression. Une quinzaine d'espèces ioniques sont majoritairement présentes dans l'EDM. Leurs quantités totales changent d'une EDM à l'autre mais les proportions relatives des principaux sels restent globalement constantes et la composition de référence est décrite en Tableau 1.

Tableau 1 : Composition ionique de référence d'une eau de mer ( $S = 35$  psu) d'après Millero *et al.*, 2008

Soluté	Fraction massique g.kg <sup>-1</sup> de solution
Na <sup>+</sup>	10,781
Mg <sup>2+</sup>	1,284
Ca <sup>2+</sup>	0,412
K <sup>+</sup>	0,399
Sr <sup>2+</sup>	0,008
Cl <sup>-</sup>	19,353
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,712
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,105
Br <sup>-</sup>	0,067
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,014
B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,027
F <sup>-</sup>	0,001
OH <sup>-</sup>	0,0001
CO <sub>2</sub>	0,0004
H <sub>2</sub> O	964,8

La salinité moyenne de l'océan mondial est voisine de 35 psu (*practical salinity unit*, où 1 psu est égal à 1 g de sel (Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) par kg d'eau de mer) et la température moyenne est de 4°C ; on notera alors que la masse volumique à considérer à 4°C et de salinité 35 psu, est de 1027,7 kg.m<sup>3</sup> (Copin-Montégut, 2002). Les salinités les plus élevées, supérieures à 34,5 psu, se concentrent au large et caractérisent les eaux d'origine atlantique. Dans la partie orientale, la côte est marquée par des eaux de salinité plus faible en raison de l'apport d'eaux douces continentales (Dupont *et al.*, 1991). Le pH de l'eau de mer se situe autour de 8,2, et les équilibres calco-carboniques sont déplacés avec une prédominance des ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Millero *et al.*, 2009).

La température est un critère important pour la culture conchylicole. La température de l'eau journalière moyenne idéale est établie entre 20 - 22°C en période de reproduction. Un fort ensoleillement des parcs ostréicoles à marée basse favorise la ponte des huîtres, soit plusieurs centaines de milliers de larves par m<sup>3</sup>. Dans ces conditions idéales, la mortalité est peu importante. Une diminution de la température a pour conséquence le ralentissement de la croissance larvaire. Samain & McCombie (2007) ont montré que l'augmentation de la température à hauteur de 26°C, induit, une variabilité génétique précoce sur la croissance. Cette température est favorable à un développement larvaire optimal de l'espèce. En effet, les taux de survie et de fixation sont nettement plus faibles à 20 °C qu'à 26 °C.

L'EDM en zone côtière contient des matières organiques (MO) provenant des rivières ou des rejets directs d'eau usées, d'origine allochtone, mais également des matières organiques marines (MOM) constituée majoritairement de MO autochtones issues de la dégradation du plancton. Les matières en suspension (MES) sont, quant à elles, concentrées majoritairement au large des côtes, zone turbide marquée par de forts courants de marées. Dans les eaux côtières, les MES, essentiellement minérales, ont des tailles inférieures à 10 µm. À l'inverse, au large, les particules en suspension sont représentées par une fraction supérieure à 10 µm, constituée essentiellement de chaînes de cellules phytoplanctoniques (Dupont *et al.*, 1991). À cela s'ajoute une multitude d'autres composés inorganiques dissous tels que des éléments nutritifs (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ou d'ions métalliques.

### 1.1.2 Natures et origines des micropolluants organiques

Les micropolluants organiques représentent une grande diversité de molécules avec des propriétés physico-chimiques très variées. Leur présence dans l'environnement est en partie liée à des facteurs anthropiques. Il s'agit, par exemple, de molécules pharmaceutiques, de pesticides, de substances issues des traitements de surface ou diverses substances domestiques ou utilisées en agro-alimentaire ou en industrie. Ils sont présents dans l'environnement aquatique à des concentrations appelées traces, c'est-à-dire, de quelques ng.L<sup>-1</sup> à quelques µg.L<sup>-1</sup>. Leur détection est directement liée à l'amélioration des techniques analytiques, dont la sensibilité progresse d'année en année.



Concernant les molécules pharmaceutiques, la France est en 5<sup>ème</sup> position au niveau mondial en termes de consommation de médicaments ; à noter que le chiffre d'affaires concernant les ventes nationales (exportations exclues) est de 30 milliards d'euros en 2019. D'après l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM, 2013), le marché pharmaceutique en France en 2013 proposait 2800 substances actives différentes avec une forte consommation d'analgésiques, de psychotroques et d'antibiotiques (en médecine de ville) et d'antinéoplasiques, d'immunomodulateurs, d'antihémorragiques et d'antiviraux (en hôpitaux). Concernant l'utilisation agricole de produits phytosanitaires et d'après l'Observatoire National de la Biodiversité, la vente de ces produits a augmenté de 15 % entre 2009 et 2011 et entre 2017 et 2019. Selon le plan Écophyto, rédigé par le Ministère de la transition écologique et solidaire, la France est au 2<sup>ème</sup> rang européen (après l'Espagne) avec 72 035 tonnes de produits vendus en 2018. En ce qui concerne l'utilisation, le nombre de kilogrammes de substances actives vendues par hectare est de 3,7 kg.ha<sup>-1</sup>.

Miramand *et al.*, 2003 présentent l'étude d'un cas pratique : les sources des micropolluants sur le littoral Picto-Charentais. La zone est très touristique et l'économie liée à l'aquaculture et la pêche est également très importante. Ces activités engendrent des pollutions *via* plusieurs voies de contamination : pollution atmosphérique, pollution directe par rejet industriel et rejets des stations de traitements des eaux usées (STEU), pollution fluviale (Charente, Seudre, Sèvre niortaise et Gironde). Concernant la contamination par des produits phytosanitaires, le ruissellement et le drainage des terres agricoles sont mises en cause.

Dans le milieu aquatique, le devenir des micropolluants organiques dépend de la capacité de dégradation du milieu ainsi que des propriétés physico-chimiques des molécules, et principalement de leur hydrosolubilité et photosensibilité. Cette dégradabilité peut s'exprimer au travers de l'indice de demi-vie, c'est-à-dire, le temps nécessaire pour observer la dégradation de 50% de la quantité initiale de cette molécule. On définit une substance comme persistante si sa demi-vie excède 40 jours en eau douce et « très persistante » si elle excède 60 jours. Pour exemple, Andreozzi *et al.*, 2003 ont montré que la demi-vie de la carbamazépine et de l'acide clofibrique est de l'ordre de 100 jours, et seulement de quelques jours pour le sulfaméthoxazole, le diclofénac, l'ofloxacine et le propranolol. Ces micropolluants arrivent dans le milieu aquatique par différentes voies de dispersion et dépendent de la géologie du littoral. Les voies et mécanismes sont représentés sur la Figure 1 : phénomènes naturels

(évaporation, vent, pluie, infiltration des sols, etc.) et rejets directs dans le milieu naturel (via les rejets de STEU, industries).

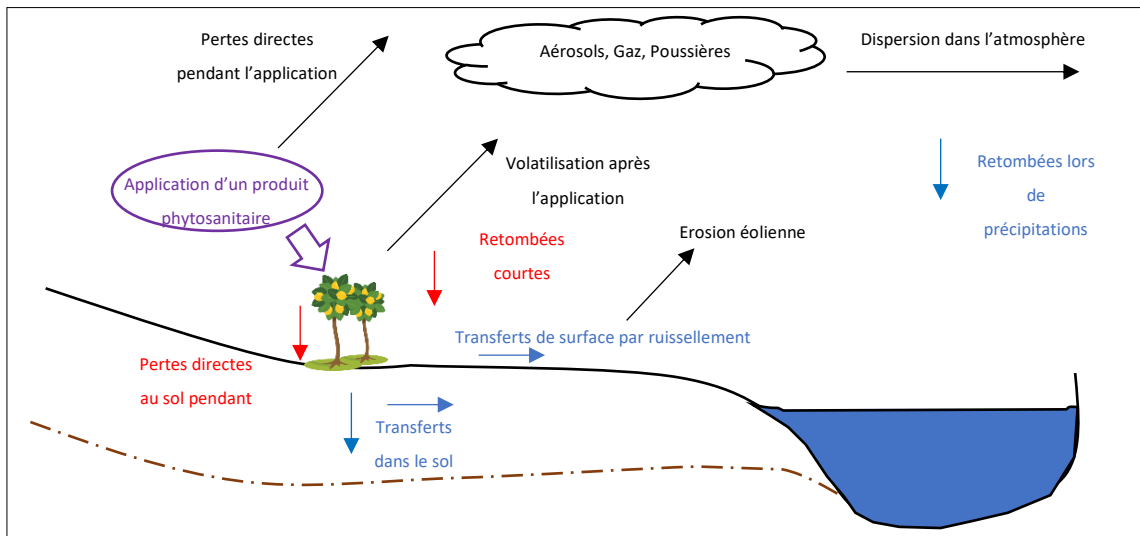


Figure 1 : Voies et mécanismes de dispersion des micropolluants dans l'environnement. Schéma adapté de INRA & CEMAGREF, 2005.

Certains de ces micropolluants organiques sont relativement persistants dans l'eau et réfractaires aux traitements actuels des eaux usées. Ainsi, on retrouve ces molécules dans les rejets de STEU et elles sont en partie dispersées dans le milieu aquatique. De plus, les étapes d'oxydation et de chloration en STEU peuvent former des sous-produits de dégradation dont la toxicité sur l'environnement marin, beaucoup moins étudiée, est parfois plus importante que la toxicité de la molécule mère. Par exemple, Gunten *et al.*, 2010 ont montré que lors de l'étape d'ozonation, un métabolite du tolyfuanide (fongicide), le N,N-diméthylamine, est oxydé en N-nitrosodiméthylamine qui est une molécule cancérigène.

### 1.1.3 Présence des micropolluants organiques dans les eaux marines françaises

Cette synthèse bibliographique est focalisée sur des études menées sur des eaux de rivières, du littoral, et des eaux de mer françaises ou européennes. Sur le Tableau 2, figurent des exemples de quantification de micropolluants organiques. Le nombre d'études de quantification de micropolluants organiques en EDM côtière et pélagique est relativement restreint. Pour les relevés en eaux de mer côtières et estuariennes, la présence des contaminants est très variable en fonction du bassin versant, des activités anthropiques, de l'emplacement des STEU ainsi que de la saisonnalité (Chaumet *et al.*, 2022).

Tableau 2 : Présence de micropolluants organiques en zones estuariennes, dans des rivières et fleuves ainsi que sur certaines côtes littorales

Molécules	Cours d'eau (fleuve, rivière) ng.L <sup>-1</sup>	Eaux estuariennes ng.L <sup>-1</sup>	Eau littoral ng.L <sup>-1</sup>	Référence	Lieu
atrazine ; atrazine-déséthyle ; benzotriazole ; caféine ; carbamazépine ; diclofénac ; diuron ; isoproturon ; naproxène	5 ; 38 ; 532 ; 310 ; 83 ; 9 ; 11 ; 2 ; 18			Strub, 2009	Bourbre Cheruy
atrazine ; atrazine-déséthyle ; benzotriazole ; caféine ; carbamazépine ; diclofénac ; diuron ; isoproturon ; naproxène	0 ; 8 ; 57 ; 70 ; 35 ; 2 ; 37 ; 1 ; 3			Strub, 2009	Ardières (à St Jean)
atrazine ; atrazine-déséthyle ; benzotriazole ; caféine ; carbamazépine ; diclofénac ; diuron ; isoproturon ; kétoprofène ; mécoprop ; naproxène	2 ; 13 ; 266 ; 262 ; 49 ; 2 ; 14 ; 7 ; 67 ; 14 ; 7			Strub, 2009	Conflans St Honorine
atrazine ; atrazine-déséthyle ; benzotriazole ; caféine ; carbamazépine ; diclofénac ; diuron ; isoproturon ; kétoprofène ; naproxène	3 ; 44 ; 966 ; 172 ; 204 ; 17 ; 39 ; 4 ; 14 ; 47			Strub, 2009	Rhône Solaize (aval de Lyon)
benzotriazole ; caféine ; carbamazépine ; diuron ; isoproturon ; naproxène	23 ; 129 ; 7 ; 52 ; 269 ; 2			Strub, 2009	Drac Pont du Vercors à Grenoble
atrazine ; atrazine-déséthyle ; benzotriazole ; caféine ; carbamazépine ; diclofénac ; diuron ; isoproturon ; naproxène	2 ; 14 ; 140 ; 78 ; 49 ; 1 ; 40 ; 24 ; 4			Strub, 2009	Saône Ile Barbe (amont de Lyon)
caféine ; carbamazépine ; diclofénac ; kétoprofène ; naproxène		31 ; 13 ; 4 ; 24 ; 7		Budzinski & Forget Leray, 2008	Gironde
caféine ; carbamazépine ; diclofénac ; kétoprofène ; naproxène		73 ; 228 ; 6 ; 9 ; 8		Budzinski & Forget Leray, 2008	Loire
caféine ; carbamazépine ; diclofénac ; kétoprofène ; naproxène		16 ; 8 ; 18 ; 3 ; 6		Budzinski & Forget Leray, 2008	Adour
caféine ; carbamazépine ; diclofénac ; kétoprofène ; naproxène		40-860 ; 3-164 ; 8-380 ; 3-78 ; 3-185		Budzinski & Forget Leray, 2008	Seine
diuron, atrazine, simazine, alachlor		132 ; 13126 ; 4040 ; 330		Buisson <i>et al.</i> , 2008	Baie de Veys (Normandie)
atrazine ; métolachlore ; simazine ; diuron ; isoproturon ; acétochlore ; alachlor		35 ; 34 ; 296 ; 88 ; 85 ; 55 ; 41		Caquet <i>et al.</i> , 2013	Baie de Vilaine (Bretagne)
2,4-D ; 2,4-MCPA ; 2,6-dichlorobenzamide ; AMPA ; atrazine ; atrazine-2-hydroxy ; atrazine-déséthyle ; boscalid ; diflufénicanil ; diuron ; glyphosate ; imidaclopride ; isoproturon ; mécoprop ; métolachlore ; métolachlore-ESA ; propyzamide ; métazachlore	208 ; 854 ; 35 ; 5070 ; 18 ; 70 ; 48 ; 560 ; 29 ; 1290 ; 680 ; 79 ; 733 ; 234 ; 1700 ; 3674 ; 650 ; 230			CORPEP, 2016	Goessant (Bretagne)
atrazine ; isoproturon	50-120 ; 60-180			Devault <i>et al.</i> , 2007	Garonne
métolachlore	27 à 139			Fauvelle <i>et al.</i> , 2018	Rivière Leyre, Bassin d'Arcachon
caféine	253			Mompelat, 2011	Bretagne
carbamazépine ; kétoprofène	56 ; 14			Rabiet, 2006	Bassin versant Hérault
atrazine	810 ; 60			Schiavon <i>et al.</i> , 1995	Seine ; Marne
mécoprop				Schiavon <i>et al.</i> , 1995	Seine ; Seine ; Marne
diclofénac ; tramadol ; carbamazépine ; ofloxacine ; alachlore ; atrazine ; isoproturon ; simazine		346 ; 56,5 ; 257 ; 10 ; 9 ; 17 ; 23 ; 34	0 ; 1357 ; 475 ; 99 ; 6 ; 35 ; 49 ; 38	Sousa <i>et al.</i> , 2020	Côtes portugaises
atrazine ; atrazine-déséthyle ; métolachlore	74 ; 31 ; 10			Steen <i>et al.</i> , 1999	Rhône (Arles)

Budzinski & Forget Leray, 2008, font état de la contamination de la Seine, de la Gironde, de la Loire et de l'Adour par des substances pharmaceutiques. Leur présence est majoritairement due aux rejets des STEU. L'estuaire de la Seine est le plus impacté, avec des concentrations atteignant plusieurs centaines de  $\text{ng.L}^{-1}$ . La carbamazépine, bien que peu consommée, est présente dans la Seine en raison de sa stabilité et de sa faible rétention par les procédés utilisés en STEU, avec des concentrations de l'ordre de  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ . Les anti-inflammatoires (naproxène, ibuprofène, kétoprofène, diclofénac, etc.) sont retrouvés dans l'estuaire de la Seine à des concentrations de l'ordre de la dizaine de  $\text{ng.L}^{-1}$ . Consommés en quantités importantes, ils se dégradent plus ou moins bien en fonction de leur indice de demi-vie.

Il est nécessaire de considérer davantage des études menées en EDM et proche de bassin de culture conchylicole. Ainsi, l'étude LEAUPOLD, menée par Hatt *et al.*, 2015, met en évidence les connaissances sur la qualité de l'EDM présente dans le polder de Bouin (Vendée). Le Tableau 3 regroupe les molécules avec leur fréquence de détection, toutes supérieures ou égales à 19% avec une concentration maximale observée en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  sur la période de 2008 à 2013 :

*Tableau 3 : Quantification et fréquence de détection de pesticides sur le polder de Bouin (Vendée) (Hatt et al., 2015)*

Nom	Type	Concentration maximale ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Fréquence de détection
<b>Aminotriazole</b>	Herbicide	0,19	31%
<b>AMPA</b>	Sous-produit du glyphosate	1,10	94%
<b>Atrazine-2-hydroxy</b>	Sous-produit de l'atrazine	0,13	75%
<b>Boscalid</b>	Fongicide	0,15	75%
<b>Diuron</b>	Herbicide	0,09	81%
<b>Glyphosate</b>	Herbicide	9,59	25%
<b>Hydroxyterbuthyl-azine</b>	Sous-produit du terbuthylazine	0,04	75%
<b>Métaldéhyde</b>	Molluscicide	0,03	44%
<b>Métolachlore</b>	Herbicide	0,06	19%
<b>Nicosulfuron</b>	Herbicide	0,08	38%
<b>Propazine</b>	Herbicide	0,58	19%
<b>Propyzamide</b>	Herbicide	0,18	44%
<b>Pyriméthanol</b>	Fongicide	0,07	50%
<b>Simazine</b>	Herbicide	0,08	75%

La majorité des molécules quantifiées sont des pesticides et la concentration maximale observée est celle du glyphosate avec une concentration de  $9,59 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les autres molécules sont présentes à des concentrations de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

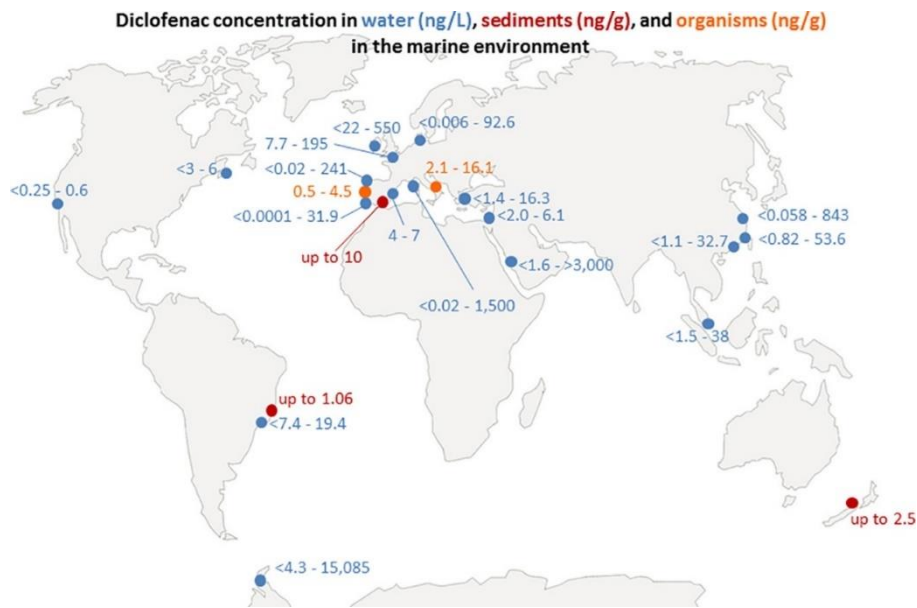


Figure 2 : Concentration du diclofénac dans l'eau littorale, les sédiments et les organismes marins (Bonnefille et al., 2018)

La Figure 2 montre l'étendue de la contamination au diclofénac dans les océans à l'échelle mondiale. Les concentrations sont de l'ordre de quelques centaines de  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  sur les côtes occidentales de l'Europe.

Une large étude de détection et de quantification a été menée en 2017 dans l'est de la mer méditerranée par Brumovský *et al.*, mettant en évidence la présence systématique de l'herbicide terbuthylazine, de la caféine, de la carbamazépine, du naproxène, du paracétamol, de l'antibiotique sulfaméthoxazole, de l'antibactérien triclocarban et de deux édulcorants artificiels l'acésulfame et la saccharine à des concentrations de quelques  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On peut conclure qu'il y a un manque d'études et de suivi des micropolluants organiques dans les eaux du littoral français. En revanche, nous avons un aperçu de la diversité de ces molécules en termes de fonctionnalités, d'applications et de présence dans tous les milieux (eaux, sols et organismes). Grâce aux nombreuses études réalisées sur les eaux de surface et estuariennes, on peut juger de la qualité de ces micropolluants et estimer que leurs concentrations dans les eaux littorales seront de l'ordre de quelques  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  à quelques  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 1.1.4 Impacts des micropolluants sur le développement des mollusques marins

L'accroissement des activités industrielles, agricoles, domestiques, ou encore touristiques sont autant de pressions anthropiques qui contribuent à la pollution aquatique. Or, les mollusques marins sont des organismes filtreurs connus pour bioaccumuler les micropolluants présents dans l'EDM (Cajaraville *et al.*, 2000). Les effets, relatés dans ce paragraphe, sont causés par des micropolluants organiques présents à des concentrations traces dans l'environnement et par des ions de métaux lourds.

D'après Samain & McCombie, 2007, les causes de mortalités de l'huître creuse *Crassostrea Gigas* (*C. gigas*) sont multifactorielles et surviennent le plus souvent en été lorsque la température de l'eau dépasse 19°C et les risques majeurs sont : le risque thermique, le risque pluviométrique, le risque trophique, le risque sédimentaire et le risque de contamination biologique. La mortalité des mollusques est considérée comme étant anormale si plus de 15% d'un stock est affecté dans un intervalle de temps de 15 jours. Dans 40 à 60 % des cas de mortalités déclarées, la cause était une infection par un virus ou une bactérie. Mais les risques liés aux micropolluants ne sont pas à écarter.

Une expérience de terrain menée par Gagnaire *et al.*, 2006, fût d'exposer des huîtres à un mélange de micropolluants avec un fort potentiel immunotoxique (carbaryl, métolachlore, fosetyl aluminium, glyphosate, alachlore, diuron, atrazine, terbutylazine) avec une concentration cumulée de 4,5 µg.L<sup>-1</sup>. Cette exposition apporte un stress oxydant sans apporter de surmortalité : les réponses enzymatiques sont atténuées, parfois retardées et la capacité de réponse naturelle au stress hypoxique dans les trois premiers jours d'exposition est retardée. Les pesticides étudiés ont perturbé le système immunitaire des *C. gigas*.

Certains pesticides, comme le métolachlore, largement utilisé pour le contrôle sélectif des herbes indésirables, induisent également des effets embryotoxiques à des concentrations traces (Mai, 2013). Il en est de même pour le diuron, à partir d'une concentration dans l'eau de 50 ng.L<sup>-1</sup> (Akcha *et al.*, 2016). Aussi, l'exposition des géniteurs d'huîtres au diuron pendant la gamétogenèse aurait des effets embryotoxiques et génotoxiques sur les embryons d'huîtres *C. gigas* (Barranger *et al.*, 2014, 2015).

L'atrazine, herbicide principalement utilisé en maïsiculture et interdite dans l'Union Européenne depuis 2003, impacte négativement la croissance larvaire à des concentrations

de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  (His & Robert, 1987). Cependant, cette valeur n'est pas représentative des concentrations actuellement observées dans l'environnement aquatique. En revanche, il convient de noter que l'isoproturon et l'atrazine entraînent 60 à 70 % de mortalités au bout de deux mois d'exposition à des concentrations de  $100 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ . Munaron, 2004 a mis en évidence un lien entre des malformations larvaires et la présence d'atrazine à des concentrations inférieures à  $0,25 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ . Malgré son interdiction, l'atrazine est toujours présente dans les milieux naturels en France et a été remplacée par le métolachlore pour le traitement du maïs.

Un stress génotoxique a également été démontré par Bouilly *et al.*, 2004, 2007, avec l'augmentation d'une anomalie : l'aneuploïdie (cellule ne possédant pas le nombre normal de chromosomes). Des huîtres adultes ont été exposées à l'atrazine ( $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ) et au diuron ( $3 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ) pendant leur période de maturation et une corrélation a été mise en évidence entre le taux d'aneuploïdie et l'exposition à ces deux micropolluants. De plus, leur descendance a été étudiée et les taux d'aneuploïdie ont persisté sur cette génération. Ces pesticides ont donc un impact sur l'ADN, créant des dommages importants sur le génome des huîtres à court et moyen termes.

La présence de pesticides peut indirectement affecter les mollusques marins par diminution ou altération de la ressource en phytoplancton, principale source nutritive. Munaron, 2004, a montré que le phytoplancton pouvait être impacté au contact d'atrazine. Durand *et al.*, 1999, ont montré une inhibition de 37 à 88 % de la photosynthèse de la microalgue *Chaetoceros gracilis* soumise à une concentration de  $0,025 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  de diuron. Le diuron paraît davantage nocif que l'atrazine concernant plusieurs espèces de phytoplancton. Arzul *et al.*, 2006, ont également montré que les herbicides isoproturon et carbofuran, sont très toxiques pour le phytoplancton marin et Stachowski-Haberkorn *et al.*, 2008, ont montré qu'une perturbation était causée au sein de la communauté microbienne marine exposée à une concentration de  $1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  de glyphosate.

Les produits de dégradation des pesticides sont également un sujet de préoccupation en raison de leur toxicité et de leur persistance. Le métolachlore, très fréquemment retrouvé dans les eaux souterraines, se dégrade dans l'eau par décomposition microbienne pour former l'acide oxanilique (OA) et l'acide éthane sulfonique (ESA) du métolachlore (Gomis-Berenguer *et al.*, 2021). Dans le bassin d'Arcachon, les métabolites du métolachlore, ESA et OA s'avèrent

être davantage présents que la molécule mère. Cependant, les effets toxiques de ces métabolites ne sont pas connus et notamment concernant les larves de bivalves (Mai, 2013).

Il est également important de souligner l'impact des ions de métalliques sur le développement des mollusques marins. Leurs présences et leurs concentrations sont étudiées depuis plusieurs dizaines d'années. Zaroogian & Morrison, 1981, ont étudié l'effet de l'ion cadmium sur la fécondité et la viabilité des larves d'huîtres *Crassostrea virginica*. Ils ont montré que l'exposition des huîtres adultes avec de l'EDM contenant  $15 \mu\text{g}$  de  $\text{Cd.kg}^{-1}$  d'EDM crée un stress sur les gamètes suffisamment important pour réduire notablement le développement embryonnaire et le renouvellement de la population.

L'utilisation de peintures anti-salissures à base de sels organo-métalliques d'étain a un impact néfaste sur le phytoplancton, indispensable à la survie des huîtres. Cette pollution impacte l'environnement des larves et de leurs géniteurs (His & Robert, 1987). Malgré l'interdiction de produits à base d'organoétain près du littoral français, leur remplacement par d'autres composés (cuivriques notamment) provoque une augmentation des concentrations en cuivre dissous dans le port d'Arcachon. Sousa *et al.*, 2005, évaluent la toxicité aiguë du cuivre et du tributylétain (TBT-Sn) pour les larves du mollusque gastéropode *Nassarius reticulatus* en les exposant à des concentrations de TBT-Sn de 0,9 à  $5,6 \mu\text{g.L}^{-1}$  et des concentrations de cuivre de 9,4 à  $164,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  pendant 96 h. Les deux composés ont des impacts significatifs sur la mortalité des larves et les plus basses concentrations conduisant à une mortalité sont de  $1,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le TBT-Sn et  $46,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le cuivre.

Par conséquent, les métaux tels que le cuivre, le cadmium, le plomb et le mercure sont régulièrement surveillés. La concentration efficace médiane (CE50) est la mesure de la concentration d'un polluant qui induit une réponse médiane entre la ligne de base et l'effet maximum observé après un certain temps d'exposition. Les CE50 pour les gamètes d'huître, sont respectivement  $20 \text{mg.L}^{-1}$  et  $830 \text{mg.L}^{-1}$  pour le cuivre et le cadmium (Mai, 2013).

En résumé, les vagues de mortalités des mollusques marins sont d'avantages observées en été et résultent d'une combinaison de facteurs externes et internes à leur culture. Parmi les micropolluants organiques, l'impact des pesticides est de plus en plus étudié. Des corrélations entre l'exposition des pesticides et le stress oxydatif, l'altération du génome et la dégradation des ressources nutritives ont été démontrés.



## 1.2 ANALYSES DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX MARINES ET SAUMÂTRES

L'analyse de micropolluants organiques en matrice saline nécessite une préparation spécifique des échantillons afin d'éliminer les effets de matrice. De plus, les concentrations en polluants sont faibles et le mélange est complexe, ce qui rend la préconcentration et la séparation indispensables. Enfin, si on souhaite obtenir une méthode analytique multi-résidus, la détection par spectrométrie de masse est une technique particulièrement adaptée.

### 1.2.1 Préparation des échantillons

La matrice conditionne la technique d'extraction à sélectionner. Les eaux estuariennes, côtières et pélagiques sont des échantillons présentant une matrice particulièrement complexe (forte salinité, présence de MOM, MES) et une nature variable. Les sels minéraux et/ou la MOM peut diminuer la sensibilité de la mesure ou créer des interactions non voulues entre molécules cibles et les autres molécules interférentes. Il est donc nécessaire de porter une attention particulière à la préparation des échantillons avant l'étape d'analyse.

Pour la réalisation d'une analyse quantitative, la préparation de l'échantillon doit être reproductible et sélective. Une étape de préconcentration est requise pour une mesure des concentrations traces. Différentes méthodes d'extraction de micropolluants organiques pour matrices liquides existent et leurs avantages et inconvénients sont détaillés dans le Tableau 4. Une technique d'extraction couramment utilisée est l'extraction sur phase solide (SPE) parce qu'elle permet une extraction rapide et sélective d'un échantillon. Elle existe sous deux formes : en « off-line » lorsque l'extraction est manuelle et est en dehors de la chaîne analytique et « on-line » lorsque l'extraction est en première étape de la chaîne analytique. Son fonctionnement peut être automatisée ou non. Cette technique convient à la préparation des échantillons d'EDM.

Tableau 4 : Différentes méthodes d'extraction des micropolluants dans une matrice aqueuse

Nom	Matériau	Avantages	Limites	Références
<b>L'extraction sur phase solide (SPE)</b>	Phase stationnaire solide + éluant	Automatisation Rapide Large choix de phase stationnaire	Reproductibilité en mode manuel	Ciofi <i>et al.</i> , 2016
<b>Micro-extraction en phase solide sur fibre (SPME)</b>	Polymère absorbant recouvrant une fibre de verre	Pas de solvant Matrice gaz et liquide	Impact des MES et nature de la matrice	Burgot, 2023
<b>L'extraction en phase solide déposée sur barreau d'agitation magnétique (SBSE)</b>	Polymère absorbant enrobant un barreau d'agitation (magnétique)	Facile à appliquer Robuste et très sensible	Impact des MES et nature de la matrice	Gru <i>et al.</i> , 2015
<b>L'extraction par solvant</b>	Solvants organiques immiscibles	Séparation par simple décantation	Utilisation de solvants organiques Facteur de concentration limité Difficultés d'extraire les molécules très polaires	Abe <i>et al.</i> , 2010

### 1.2.2 Séparation chromatographique

La séparation des composés préconcentrés se fait par chromatographie. Pour l'analyse des pesticides et résidus de médicaments la chromatographie en phase gazeuse (Štajnbaher & Zupančič-Kralj, 2003) ou liquide (Kuster *et al.*, 2006) peuvent convenir et sont largement utilisées. La méthode la plus adéquate pour quantifier ces molécules à l'état de traces dans l'environnement aquatique est la chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) car elle offre une plus grande polyvalence et une préparation simplifiée des échantillons par rapport à la GC-MS. Ainsi, l'étape de dérivation peut être évitée, et de faibles limites de détection (LD) peuvent être atteintes (Farré *et al.*, 2007). Pour notre étude, nous utiliserons exclusivement la chromatographie liquide, dont le principe de fonctionnement est détaillé ci-après.

La séparation met en jeu un éluant (phase mobile) et une phase stationnaire et le choix de ce couple est crucial. La chromatographie en phase inverse sera utilisée : la phase stationnaire est apolaire et le solvant utilisé est polaire afin d'entraîner les différents analytes. Dans le

Tableau 5, quelques paramètres choisis pour l'analyse de micropolluants organiques en chromatographie liquide sont présentés. Cette étude bibliographique démontre qu'une colonne en phase inverse de type C18 avec des éluants polaires tels que des mélanges eau ultra-pure / méthanol sont adéquats pour la séparation.

Tableau 5 : Bibliographie sur les paramètres d'analyses LC-MS/MS

Molécules	Extraction	Séparation et détection	Phase stationnaire	Phase mobile	Matrice	LD/LQ (ng.L <sup>-1</sup> )	Référence
aténolol ; acétaminophène ; norfloxaciné; ciprofloxacine; carbamazépine; kétoprofène; diclofénac	SPE en ligne (Oasis HLB)	LC-MS/MS	C18 : 2,0 mm × 50 mm, 2,4 µm	EUP + 0,2 % AF + 5 mM formiate d'ammonium et MeOH	EDM	0,1-2,8 / 0,3-9,3	Afonso-Olivares <i>et al.</i> , 2013
diuron ; alachlore; métazachlore; métazachlore-OA; métazachlore-ESA; métolachlore; métolachlore-OA; métolachlore-ESA; et plus.	SPE en ligne (Oasis HLB)	LC-MS/MS	C18 : 2,1 mm × 100 mm, 1,7 µm	EUP + 0,1 % AF et ACN + 0,1%AF	eau de surface	10,0 / 30,0	Sang <i>et al.</i> , 2022
bénazoline ; bentazone; bromoxynil; chlorsulfuron; 2;4-D; dicamba; 2;4-dichlorophénol; dichlorprop; dinoseb; DNOc et plus.	SPE manuelle (Sep-Pak Porapak RDX, hydrophobe)	LC-MS/MS	C18 : 2,0 mm × 250 mm, 5 µm	EUP + MeOH + acide acétique et MeOH + acide acétique	eau souterraine	3,0 - 32 / NA	Køppen & Spliid, 1998
dicamba; Cyclophosphamide; carbamazépine; DBP; Diclofénac; fipronil; lincomycine et plus.	SPE en ligne (Kinetex C18)	LC-MS/MS	HILIC : 2,1mm x 100mm , 2,6 µm	EUP + 20 mM d'acétate d'ammonium et ACN	EUP	0,1 - 1,0 / NA	Leonco, 2017
ametryne; atrazine; cyanazine; prometryne; propazine; simazine; simetryne; terbuthylazine andterbutryn et leurs principaux produits de dégradation	SPE en ligne (Oasis HLB)	LC-MS/MS	BEH C18 : 2,1 mm × 100 mm, 1,7 µm	EUP + 5 mM d'acétate d'ammonium et MeOH + 5 mM d'acétate d'ammonium	EDM	8 - 217 / 23 - 657	Rodríguez-González <i>et al.</i> , 2016
TBT et DBT	Extraction liquide-liquide	LC-APCI-MS	C18 : 2,1 mm x 50 mm, 5µm	MeOH et EUP	EDM	35 / 80-100	Békri, 2009
acide salicylique; acide méfénamique; kétoprofène; diclofénac; acide clofibrac; ofloxaciné et plus.	SPE manuelle (Chromabond HR-X)	LC-MS/MS	C18 : 4,0 mm x 250 mm, 5µm	EUP + 20 mM AF et EUP + ACN	EDM et estuarienne	NA / 1 - 50	Wille <i>et al.</i> , 2010

ACN : acétonitile

AF : acide formique

BEH : un type de particule « Ethylene Bridged Hybrid »

C18 : greffage d'une chaîne de 18 carbones sur un gel de silice

EUP : eau ultra-pure

HILIC : chromatographie liquide à interaction hydrophile

HLB : un type de particule « Hydrophilic-Lipophilic Balance »

MeOH : méthanol

### 1.2.3 Spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse est constitué de plusieurs parties : une source d'ionisation, un ou plusieurs séparateurs de masse et un détecteur. Les composés présents dans l'éluant sont ionisés puis la spectrométrie de masse permet une identification précise de ces ions en les séparant selon leurs masses.

Pour cette étude, la source d'ionisation utilisée est l'ionisation par électrospray (ESI). C'est une ionisation dite « douce » générant des ions en phase gazeuse. La source ESI est composée d'une sonde ESI à pression atmosphérique et d'une interface API (Atmospheric Pressure Ionization) sous vide. Les ions se forment par désolvatation sous l'action d'un champ électrique intense puis ils sont dirigés vers l'entrée de l'analyseur grâce à un potentiel électrique et un gradient de vide croissant. La Figure 3 permet d'illustrer cette étape d'ionisation où plus précisément, on observe la formation d'un cône de Taylor à l'extrémité du capillaire qui éclate en gouttelettes chargées en surface. Le solvant contenu dans les gouttelettes s'évapore au fur et à mesure jusqu'à l'obtention d'ions désolvatés. Les spectres ESI obtenus en mode positif présentent généralement un ensemble de pics correspondants aux ions multichargés de type  $[M+nH]^{n+}$  avec M la masse molaire de la molécule analysée et n le nombre de charge de cette molécule ionisée.

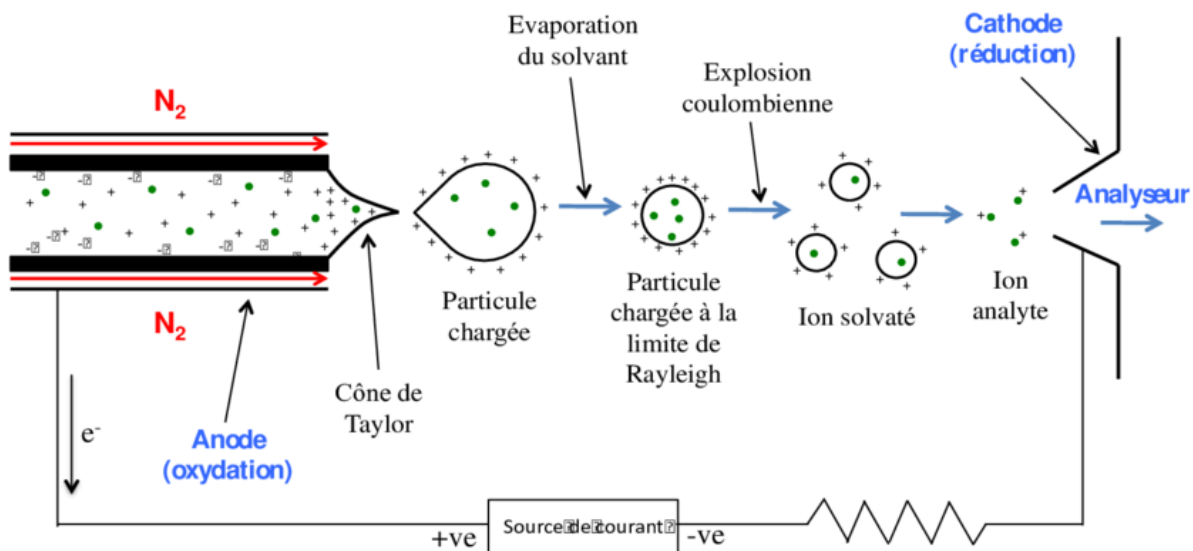


Figure 3 : Principe d'une source ESI en mode positif (Boulicault, 2015)

Lors de l'étape d'ionisation, il peut y avoir formation d'adduits, c'est-à-dire une réaction ion-molécule pour former l'ion  $[M+\text{cation}]^{n+}$  (cas d'une ESI<sup>+</sup>). Les adduits formés peuvent être détectés plus intensément que l'ion parent lui-même donc le rapport  $m/z$  est à redéfinir au niveau du détecteur (Schug & McNair, 2002). Les analyses d'échantillons en matrice EDM seront très propices à la formation d'adduits en ESI<sup>+</sup> tels que  $[M+\text{Na}]^+$  d'où la nécessité d'une bonne préparation des échantillons notamment avec la SPE afin de minimiser les réactions ion-molécule.

L'analyseur utilisé pour cette étude est de type quadripôle. Un quadripôle est constitué de quatre électrodes parallèles soumises aux mêmes potentiels sinusoïdaux permettant de focaliser les ions (U, un champ électrique constant et  $V \cdot \cos(\omega t)$ , un champ alternatif). Une grande étendue de masse  $m/z$  peut être balayée en faisant varier le rapport U/V.

Ainsi, un triple quadripôle est constitué d'une architecture hybride associant deux quadripôles, séparés au centre par une cellule de collision et pour finir, il y a un détecteur. Le détecteur a pour rôle d'amplifier le courant émit par les ions (environ  $10^{-13}$  à  $10^{-17}$  A). Le mode le plus classiquement mis en œuvre avec des quadripôles, est le photomultiplicateur d'électrons.

Aussi, chaque quadripôle peut être utilisé en mode filtre sélectif, transition totale ou scan. Le mode le plus couramment utilisé pour l'analyse ciblée à l'état de trace est le mode « Multiple Reaction Monitoring » (MRM) car il permet d'améliorer la sensibilité de détection (Székely *et al.*, 2012).

### 1.3 PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU

Cette partie se focalise sur les procédés de traitements spécifiques à l'élimination de micropolluants organiques. De nombreux procédés ont été développés pour le traitement de l'eau de surface tandis que la plupart des procédés appliqués en eaux de mer ou autres eaux saumâtres visent à réaliser le dessalement ou à éliminer les matières organiques en vue d'améliorer le procédé de dessalement.

#### 1.3.1 Procédés de traitement d'eau pour la potabilisation ou les eaux usées

Pour une application donnée, un grand nombre de paramètres influencent le choix du procédé à utiliser. Un compromis entre efficacité et faisabilité économique est souvent de mise. À travers l'exemple de l'élimination de l'atrazine, plusieurs études décrivant des procédés de traitements sont listées dans le Tableau 6 donnant ainsi un panorama des possibilités de traitement des micropolluants organiques. On peut noter que les procédés d'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse (OI), les bioréacteurs à membranes, l'ozonation, l'électro-oxydation, l'électro-Fenton, la photocatalyse, la photocatalyse solaire et l'électro-photocatalyse permettent d'obtenir des taux d'élimination supérieur à 90%. Or tous ces procédés ne sont pas intégrables dans une filière de traitement de l'EDM en entrée d'écloserie. Les filières de traitement mises en place en écloserie sont présentées en chapitre 4 en point 4.1.

Les performances énergétiques des procédés d'oxydation avancée (POA) sur l'élimination des micropolluants organiques s'améliorent d'année en année. Mais lorsque le taux de minéralisation n'est pas total, il y a transformation de la molécule mère en sous-produits de dégradation qui peuvent être potentiellement plus délétères que la molécule initiale. Pour que le taux de minéralisation soit de 100% comme dans le procédé électro-fenton décrit par Oturan *et al.*, 2012, il faut ajouter du fer, du sulfate de sodium, de l'oxygène dissous et appliquer un courant continu dans la cellule électrolytique. L'ajout de différents réactifs est problématique pour la culture et le développement larvaire car ils peuvent oxyder les sources nutritionnelles des larves ou réagir avec les larves elles-mêmes. C'est également le cas pour la photocatalyse, la photocatalyse solaire ou l'électro-photocatalyse : un catalyseur, généralement du  $\text{TiO}_2$ , est ajouté. Concernant l'ozonation, les ions bromures présents

naturellement dans l'EDM réagissent avec l'ozone pouvant former des ions bromates  $\text{BrO}_3^-$  qui réagissent avec la MO et conduisent à la formation de sous-produits de désinfection potentiellement toxiques. Ainsi, les POA n'apparaissent pas comme procédés adaptés au traitement de l'EDM utilisée pour la culture conchylicole.

Le traitement des micropolluants organiques par osmose inverse (OI) nécessite des pré-traitements et est très consommateur d'énergie (environ  $3,8 \text{ kWh.m}^{-3}$  selon l'étude de Lapuente, 2012). Effectivement, l'OI demande un fort apport énergétique car la pression nécessaire est élevée (60-80 bar pour le dessalement). De plus, suivant la Figure 4 ci-dessous, la nanofiltration et l'OI retiennent plus que les composés organiques. Or la rétention du phytoplancton et des sels pourrait être problématique pour la culture et le développement larvaire en éclosion.

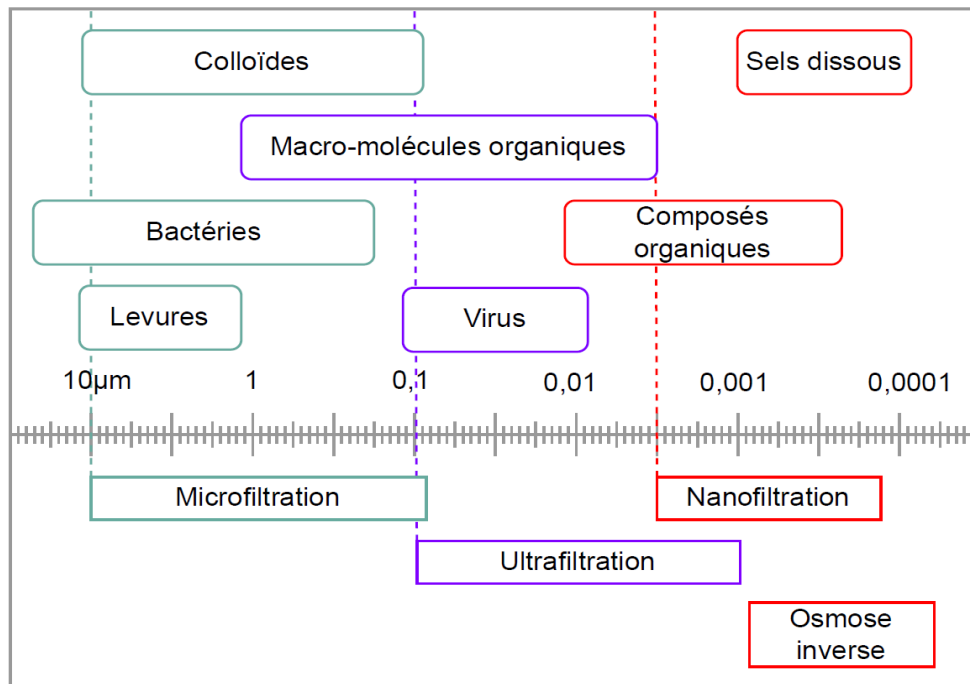


Figure 4 : Échelle de rétention des différentes techniques membranaires (Bacchin, 2008).

Les bioréacteurs à membranes (BRM) pourraient être envisagés comme traitement de l'EDM en éclosion pour le traitement des micropolluants biodégradables (Visvanathan *et al.*, 2003). Des essais seraient à réaliser pour rendre compte de l'adéquation des cultures microbiennes en EDM et une désinfection serait à envisager après les membranes pour éviter toute contamination biologique.



Enfin les procédés d'adsorption sur charbon actif permettent une élimination des composés organiques. Mais il peut y avoir des problèmes de relargage de composés indésirables et dans le cas d'un réacteur ouvert avec ajout de CAP, des maintenances sont à prévoir pour éviter le colmatage des filtres post réacteur. En revanche, une colonne de CAG est aisée à mettre en œuvre et peut permettre une adsorption des micropolluants organiques pendant plusieurs mois.

Tableau 6 : Procédés de traitement des micropolluants organiques à travers l'exemple de l'atrazine

	Procédé	Matrice	Conditions opératoires	Performances	Références
Procédés d'adsorption	Adsorption CAP <sup>a</sup>	Eau souterraine	[ATZ] <sub>0</sub> = 2 µg.L <sup>-1</sup> , configuration CAP-UF <sup>d</sup> , ajout pulsé de CAP, [CAP] = 20 mg.L <sup>-1</sup>	Taux d'adsorption = 90%	Snoeyink <i>et al.</i> , 2000
	Adsorption CAG <sup>b</sup>	Eau de surface (potabilisation)	Colonne, CAG Filtrasorb 400 (PICA), EBCT <sup>e</sup> = 2,33 mins, m <sub>CAG</sub> = 3 g, [ATZ] <sub>0</sub> = 11,5 mg.L <sup>-1</sup>	Paramètre d'affinité adsorbant-adsorbat = 12,1 × 10 <sup>3</sup> g.h.mg <sup>-1</sup>	Fulazzaky, 2012
	Adsorption CAG	Eau usée d'industrie agroalimentaire	[ATZ] <sub>0</sub> = 2,2 µg.L <sup>-1</sup> , Deux colonnes en série, 30kg de CAG chacune	Taux de rétention > 99,9%	Lopes <i>et al.</i> , 2020
Procédés biologiques et physiques	Nanofiltration	Eau souterraine	[ATZ] <sub>0</sub> = 2,5 mg.L <sup>-1</sup> , NF 70 (PWPa = 11 L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> ), 15 Bar	Taux de rétention = 92%	Van der Bruggen <i>et al.</i> , 1998
	Osiose inverse	Eau usée d'industrie agroalimentaire	post-traitement d'un BRM <sup>f</sup> , deux modules OI : Toray, TML10D avec chacun 7m <sup>2</sup> de surface.	Taux de rétention ≥ 99,9%	Lopes <i>et al.</i> , 2020
	Bioréacteur à membranes	Eau usée	[ATZ] <sub>0</sub> = 14,5 mg.L <sup>-1</sup> , [GEM <sup>g</sup> ] = 300 mg.L <sup>-1</sup> , [boues activées] = 3-4 g.L <sup>-1</sup> , Tc <sup>h</sup> = 6 jours	Taux de dégradation = 94,7%	Liu & Huang, 2008
	Bioréacteur à membranes	Eau usée d'industrie agroalimentaire	[ATZ] <sub>0</sub> = 2,7 µg.L <sup>-1</sup> , Débit de perméat = 300 L.h <sup>-1</sup> , Tc = 20 jours	Taux de dégradation = 19%	Lopes <i>et al.</i> , 2020
Procédés d'oxydation avancés	Chloration	Eau de surface (potabilisation)	[ATZ] <sub>0</sub> = 0,55 µg.L <sup>-1</sup> , [NaClO] = 18 mg.L <sup>-1</sup> Cl <sub>2</sub>	Taux de dégradation = 60%	Ormad <i>et al.</i> , 2008
	Ozonation	Eau usée industrielle pharmaceutique	[ATZ] <sub>0</sub> = 16,6 mg.L <sup>-1</sup> , Ozonateur 55W, Débit O <sub>3</sub> = 12,8 g.O <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup>	Dégradation totale à partir de 150mins	Maldonado <i>et al.</i> , 2006
	Ozonation	Eau usée d'industrie agroalimentaire	post-traitement d'un BRM, [O <sub>3</sub> ] = 0,43 g.m <sup>3</sup>	Taux de dégradation = 83,3%	Lopes <i>et al.</i> , 2020
	Electro-oxidation	Eau ultra-pure	I = 2 A, [ATZ] <sub>0</sub> = 100 µg.L <sup>-1</sup> , Tc = 40mins, anode (Ti/IrO <sub>2</sub> ) = 45 cm <sup>2</sup> , cathode (Ti) = 45 cm <sup>2</sup> , [NaCl] = 1 g.L <sup>-1</sup>	Taux de dégradation = 95%	Zaviska <i>et al.</i> , 2011
	Fenton	Eau ultra-pure	[ATZ] <sub>0</sub> = 37 µmol.L <sup>-1</sup> , [Fe <sup>2+</sup> ] = 200 mg.L <sup>-1</sup> et [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 mmol.L <sup>-1</sup> , Tc = 8 jours	Taux de dégradation = 21%	Barreiro <i>et al.</i> , 2007
	Electro-Fenton	Eau ultra-pure	[ATZ] <sub>0</sub> = 0,2 mmol.L <sup>-1</sup> , [Fe <sup>2+</sup> ] = 0,1 mmol.L <sup>-1</sup> , [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 100 mmol.L <sup>-1</sup> , [O <sub>2</sub> ] = 1 L.min <sup>-1</sup> pour 10min, I = 1 A, anode (BDD <sup>i</sup> = 25 cm <sup>2</sup> ), cathode : feutre de carbone	Totale minéralisation	Oturan <i>et al.</i> , 2012
	Photo-Fenton	Eau usées municipales	[ATZ] <sub>0</sub> = 100 µg.L <sup>-1</sup> , [FeSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O] = 1mg.L <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5mg.L <sup>-1</sup> , UV-C	Taux de dégradation = 70%	De Luca <i>et al.</i> , 2013
	Photolyse	Eau ultra-pure	[ATZ] <sub>0</sub> = 5 mg.L <sup>-1</sup> , lampe à vapeur de mercure (36 W, λ = 254 nm, 3,6.10 <sup>18</sup> photons L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Taux de dégradation = 80% après 30 minutes	Silva <i>et al.</i> , 2014
	Photocatalyse	Eau ultra-pure	[ATZ] <sub>0</sub> = 10 mg.L <sup>-1</sup> , [NaOH] = 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , [TiO <sub>2</sub> -BEW <sup>j</sup> ] = 1,5 g.L <sup>-1</sup> , lampe UV (400 W, λ = 250-570 nm)	Taux de dégradation = 94% après 70 min	Yola <i>et al.</i> , 2014
	Photocatalyse solaire	Eau ultra-pure	[ATZ] <sub>0</sub> = 0,65 mmol.L <sup>-1</sup> , énergie incidence (6,0.10 <sup>5</sup> J.m <sup>-2</sup> ), [TiO <sub>2</sub> ] = 200 mg.L <sup>-1</sup>	Taux de dégradation = 100% et taux de minéralisation = 34%	Texier <i>et al.</i> , 1999
Electro-photocatalyse	Eau ultra-pure	[ATZ] <sub>0</sub> = 0,1 mmol.L <sup>-1</sup> , densité de courant = 40 mA.cm <sup>-2</sup> , [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 33 mmol.L <sup>-1</sup> , catalyseur : Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> , lampe à vapeur de mercure (250 W, λ = 254 nm, 0,417 W.cm <sup>-2</sup> )	Taux de dégradation = 100%	Malpass <i>et al.</i> , 2007	

<sup>a</sup> : Charbon actif en poudre, <sup>b</sup> : Charbon actif en grain, <sup>c</sup> : Atrazine, <sup>d</sup> : Ultrafiltration, <sup>e</sup> : Temps de contact en fût vide, <sup>f</sup> : Bioréacteur à membranes, <sup>g</sup> : microorganismes génétiquement modifiés,

<sup>h</sup> : Temps de contact, <sup>i</sup> : Diamant dopé au bore, <sup>j</sup> : Matériau recyclé enrichi en bore

### 1.3.2 Procédés d'adsorption de micropolluants organiques en eau de mer

Les études concernant l'adsorption décrites dans le Tableau 6 montrent des taux d'élimination très élevés mais la matrice correspond à de l'eau dont la salinité est nulle ou peu élevée. La plupart des études menées en EDM concernent les procédés de dessalement utilisant un pré-traitement pour limiter le colmatage des membranes. Les micropolluants organiques sont ainsi traités indirectement.

L'étude de Heo *et al.*, 2011, a mis en place un pré-traitement composé d'une membrane d'ultrafiltration (UF) complétée de nanotubes de carbones (NTC). Ils montrent que l'élimination du Bisphénol A et du 17alpha-éthinyloestradiol est principalement dû à l'adsorption sur les NTC. De plus, quelques études démontrent l'efficacité des colonnes de CAG pour l'élimination des micropolluants organiques dans l'EDM : Jian *et al.*, 1999, indiquent qu'un CAG adsorbe des hydrocarbures présents dans de l'EDM. Monnot *et al.*, 2016, ont également prouvé cette compatibilité d'un CAG pour l'élimination de la matière organique en EDM en mesurant la demande chimique en oxygène (DCO). Et enfin, Nguyen *et al.*, 2014, montrent que la filtration sur CAG permet d'éliminer la majorité des substances organiques hydrophobes et celles de faible poids moléculaire présentes dans de l'EDM.

Une autre configuration pour éliminer les micropolluants est l'injection de charbon actif en poudre (CAP) couplé avec une membrane UF. Ce procédé est détaillé en partie 1.4.3.1. Cette configuration nécessite un approvisionnement continu en CAP, un stockage sûr et une élimination des boues de CAP. Tansakul *et al.*, 2011, montrent que l'utilisation de CAP avant une membrane UF permet d'adsorber les molécules de masse molaire d'environ 10000 Da protégeant ainsi, en partie, la membrane du colmatage.

Ainsi, ces pré-traitements mettent en évidence l'intérêt de l'adsorption pour l'élimination des micropolluants organiques dans le cadre de la culture conchylicole.

## 1.4 PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

L'adsorption est un processus de transfert entre phases utilisé pour éliminer des molécules présentes dans les liquides ou les gaz. Il s'agit d'un enrichissement en espèces chimiques à partir d'une phase fluide sur la surface d'un solide (Worch, 2012). L'efficacité de l'adsorption dépend en grande partie des caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Les adsorbants les plus intéressants sont généralement des matériaux très poreux avec des surfaces internes comprises entre 600 et 2000  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , à l'image des charbons actifs. Par contraste, la surface externe est généralement de quelques  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et joue un rôle important dans la cinétique du transfert externe du soluté vers le solide.

### 1.4.1 Origines et propriétés des charbons actifs

Le charbon actif prend son origine dans différents matériaux à haute teneur en carbone. Ces matériaux sont principalement les charbons (anthracite, lignite, bitumineux) et les végétaux ligneux riches en fibres cellulosiques comme le bois et les coques de noix de coco. L'origine du matériau carboné a un impact dans l'adsorption : Schier de Lima *et al.*, 2011, ont montré qu'un matériau issu de houille bitumineuse et qu'un autre issu de la noix de coco avec une activation commune à la vapeur d'eau et des traitements similaires, ont des fonctionnalités de surface différentes et des capacités d'adsorption différentes (avec respectivement, des surfaces BET de 768,2 et 623,6  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et des volumes de micropores de 645,6 et 471,8  $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). De plus, au sein d'un même type de matériau, l'origine géographique et environnementale du matériau peut impacter les propriétés de l'adsorbant. Par exemple, Afrane & Achaw, 2008, ont montré qu'il y a une variation des éléments chimiques, impactant la capacité d'adsorption, à partir de noix de coco d'une même variété mais cultivées dans cinq régions différentes du Ghana.

#### 1.4.1.1 Préparation et activation

Le charbon actif peut être préparé par activation directe d'un précurseur brut (bois, houille bitumineuse, etc.) ou par un processus en deux étapes comprenant la pyrolyse du précurseur brut, puis une activation à haute température en présence d'un oxydant doux. Le contenu volatil oxydé en CO et CO<sub>2</sub>, conduisant à un carbone avec une structure poreuse et une grande

surface spécifique. Les deux principales techniques d'activation utilisées sont l'activation chimique et l'activation physique (Figure 5).

L'utilisation de charbons activés à la vapeur d'eau sont privilégiés pour le traitement de l'eau en potabilisation. Ces matériaux sont donc conseillés pour le traitement de l'eau en écloserie, car il est préférable de limiter les potentiels rejets de composés oxydants, issus de l'activation, dans l'EDM.

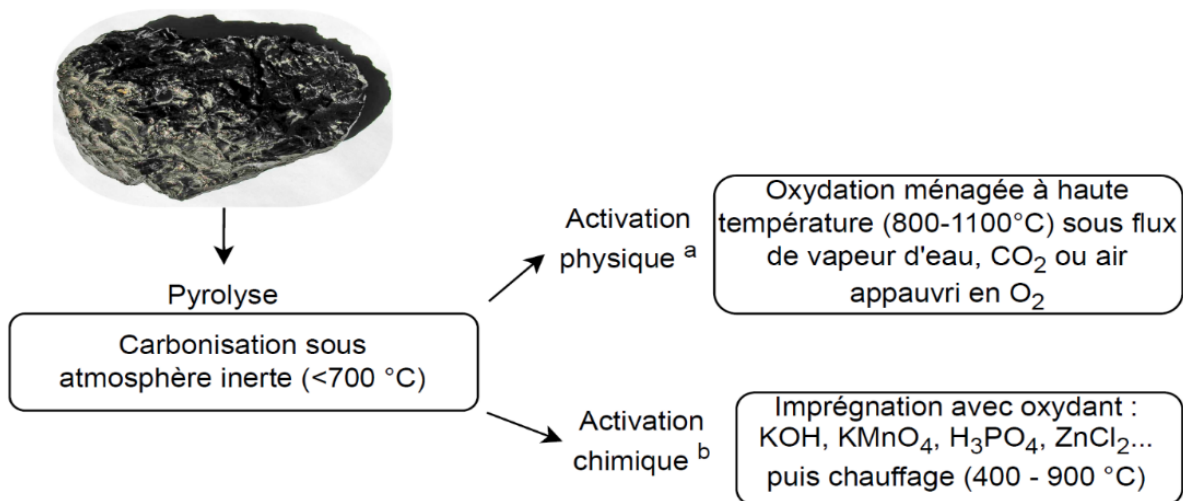


Figure 5 : Activation du charbon. <sup>a</sup>Bouchelta et al., 2008, <sup>b</sup>Heidarinejad et al., 2020.

#### 1.4.1.2 Propriétés physico-chimiques

La surface spécifique et la distribution de la taille des pores sont des paramètres majeurs pour caractériser un adsorbant et pour décrire la cinétique et la capacité d'adsorption du charbon. La distribution de taille des pores est scindée en trois catégories selon la convention IUPAC : les micropores (< 2 nm), les mésopores (de 2 nm à 50 nm) et les macropores (> 50 nm). Pour un même charbon actif, si on le broie, la poudre obtenue possède une surface externe plus importante que le CAG mais ils sont similaires en termes de surface spécifique et de distribution de tailles de pores (Patni et al., 2008).

Les fonctions chimiques de surface ont des interactions électrostatiques avec le soluté et peuvent mener à une certaine sélectivité du matériau vis-à-vis des adsorbats. Boehm, 1966, a proposé une méthode de titration acido-basique et une classification de ces groupes fonctionnels. Parmi les groupes fonctionnels de surface on peut trouver des acides carboxyliques, lactones, phénol, carbonyle, anhydride, éther et quinone.

## 1.4.2 Adsorption en réacteur fermé

### 1.4.2.1 Isothermes d'adsorption et modélisation

La capacité d'adsorption à l'équilibre d'un matériau, notée  $q_e$ , est obtenue par mesure de la quantité de micropolluant organique adsorbée rapportée à la masse de matériau adsorbant mis en jeu. Il s'agit donc d'une valeur définie pour une concentration à l'équilibre (notée  $C_e$ ) en micropolluant donnée et pour une masse d'adsorbant donnée. Afin d'avoir une vue plus globale sur la capacité d'adsorption à l'équilibre d'un matériau, une isotherme d'équilibre d'adsorption est tracée suivant la fonction  $q_e=f(C_e)$ . C'est une courbe décrivant, à température donnée, l'affinité d'un composé au sein d'un milieu fluide vis-à-vis d'un adsorbant une fois l'équilibre thermodynamique atteint.

L'adsorption étant généralement réaction exothermique, une augmentation de la température est défavorable à l'adsorption. De nombreux modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption en fonction du mécanisme envisagé. Chacun de ces modèles ont des hypothèses différentes. Et ils contiennent tous des paramètres dont la signification physique est plus ou moins argumentée mais qui ne peuvent être déterminés qu'après expérimentation.

Les modèles décrits dans le Tableau 7 ne sont valables que pour des systèmes en corps pur. D'autres modèles pour un mélange de composés, se basant sur les équations des modèles corps pur, peuvent être proposés. Ces derniers ne seront pas décrits dans cette étude car on peut faire l'hypothèse que des composés à des concentrations traces ne sont pas en compétition entre eux pour les sites d'adsorption. Par contre, en matrice EDM, une compétition entre les MOM et les composés peut être observée. Najm *et al.*, 1991, utilisent le concept de « Equivalent Background Compound » (EBC) pour représenter la matière organique comme un composé en compétition avec le polluant étudié. Pour prédire les effets de cette compétition sur un même site d'adsorption, le modèle de l'*Ideal Adsorbed Solution Theory* (IAST) est utilisé.

Tableau 7 : Quelques modèles d'isotherme d'adsorption en corps pur

Modèle	Hypothèses	Equation	Référence
Langmuir	Surface homogène	$q_e = q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	Langmuir, 1915
	Absence d'interactions entre molécules Adsorption monocouche		
Freundlich	Surface hétérogène Absence d'interactions entre molécules	$q_e = K \cdot C_e^n$	Freundlich, 1907
Langmuir- Freundlich	A faibles concentrations : Freundlich A fortes concentrations : Langmuir	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b \cdot C_e^n}{1 + (b \cdot C_e)^n}$	Sips, 1948
Polanyi- Dubinin	Combinaison de la théorie du potentiel d'adsorption et la théorie du remplissage des pores	$W = W_0 \cdot e^{-\left(\frac{\varepsilon}{\beta \cdot E_0}\right)^x}$	Polanyi, 1920 et Dubinin, 1985

Avec,

$b$  : constante de Langmuir

$C_e$  : concentration à l'équilibre

$E_0$  : énergie d'adsorption de l'adsorbat de référence

$\varepsilon$  :  $RT \cdot \ln(C_e/C_0)$

$K$  : constante de Freundlich

$n$  : constante de Freundlich

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre

$q_m$  : quantité maximale adsorbée

$W$  : volume adsorbé d'un soluté

$W_0$  : volume limitant d'adsorption

$x$  : coefficient de Polanyi-Dubinin

$\beta$  : coefficient de Polanyi-Dubinin

De nombreuses études utilisent ces équations. Pour illustrer le propos, le Tableau 8 regroupe quelques valeurs des paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich afin d'apprécier leur ordre de grandeur.

Tableau 8 : Exemples de paramètres obtenus par applications des équations de Langmuir et de Freundlich

Molécule	Matrice	Adsorbants	Plage de validité	Capacité maximale monocouche ( $q_m$ ) et paramètres de Freundlich	Références
Tétracycline	Eau ultrapure	Charbon activé avec NaOH, issu de coques de noix macadamia (SBET=1524 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	0-300 mg.L <sup>-1</sup> ; 25°C	$q_m = 455,33 \text{ mg.g}^{-1}$ ; $k_F = 345,3 \text{ (mg.g}^{-1})/(\text{mg.L}^{-1})^n$ ; $1/n = 14,63$	Martins <i>et al.</i> , 2015
Naproxène	Eau ultrapure	Charbon activé avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , issu de déchets d'olives (SBET=793 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	1-8 mg.L <sup>-1</sup> ; 25°C	$q_m = 46,9 \text{ mg.g}^{-1}$ ; $1/n = 2,62$	Baccar <i>et al.</i> , 2012
Atrazine	Eau souterraine	CAG Filtrasorb 400 Calgon	0,6-317 mg.L <sup>-1</sup> ; 25°C	$k_F = 294 \text{ (mg.g}^{-1})/(\text{mg.L}^{-1})^n$ ; $n = 0,36$	Miltner <i>et al.</i> , 1989
Métolachlore	Eau ultrapure	CAG	1-10 mg.L <sup>-1</sup> ; 25°C	$q_m = 3333 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ ; $k_F = 3946,4 \text{ (}\mu\text{g.g}^{-1})/(\mu\text{g.L}^{-1})^n$ ; $n = 0,36$	Kumar <i>et al.</i> , 2013

### 1.4.2.2 Cinétique d'adsorption et modélisation

Le transfert dans le liquide puis l'adsorption d'un micropolluant se fait en plusieurs étapes successives. Weber, 1984, a proposé de découper le mécanisme global en quatre étapes (Figure 6) :

1. La diffusion du micropolluant dans la phase liquide vers la couche limite qui entoure le grain de charbon actif.
2. La diffusion à travers la couche limite vers la surface externe du charbon actif. L'épaisseur de la couche limite dépend majoritairement de l'hydrodynamique du liquide. Cette deuxième étape est décrite par le coefficient de transfert externe de masse, noté  $k_f$ .
3. La diffusion dans le charbon actif. Cette étape peut être « poreuse » si le micropolluant diffuse entre les pores (coefficient de diffusion poreuse noté  $D_p$ ) ou bien peut être qualifiée de « diffusion de surface » si le micropolluant s'adsorbe vers différents sites adjacents (coefficient de surface noté  $D_s$ ).
4. La fixation du micropolluant sur un site d'adsorption.

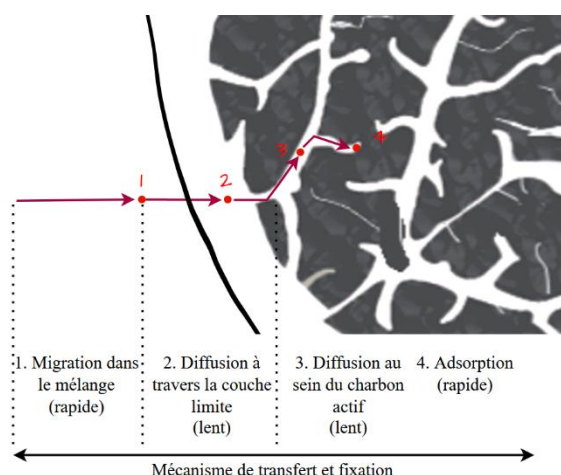


Figure 6 : Mécanisme d'adsorption d'un micropolluant dans un adsorbant poreux (adapté de Weber, 1984).

Ces quatre étapes se suivent donc la cinétique globale sera régie par l'étape cinétiquement limitante. Ainsi, certains auteurs, comme Cook *et al.*, 2001, considèrent que la cinétique d'adsorption d'un micropolluant sur un grain de charbon actif dépend fortement du transfert de masse externe et de la diffusion interne, qu'elle soit poreuse ou de surface.



Le Tableau 9 regroupe quelques exemples de coefficients décrivant des cinétiques d'adsorption sur charbon actif :

Tableau 9 : Exemples de coefficients cinétiques d'adsorption sur charbon actif

Molécule	Conditions	$k_L$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$D_s$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Référence
Carbamazépine		$3,0.10^{-4}$	$5,0.10^{-14}$	
Ofloxacin	CAG, eau de surface	$6,0.10^{-4}$	$8,0.10^{-13}$	YE, 2018
Diclofénac		$3,0.10^{-4}$	$3,0.10^{-13}$	
Carbamazépine		$2,3.10^{-4}$	$8,0.10^{-13}$	
Ofloxacin	Tissu de carbone activé	$4,90.10^{-3}$	$3,6.10^{-8}$	FALLOU, 2015
Diclofénac		$2,30.10^{-3}$	$2,7.10^{-12}$	

Il existe de nombreux modèles mathématiques permettant de décrire la cinétique d'adsorption. On peut classer ces modèles sous deux catégories (Qiu *et al.*, 2009) : les modèles d'adsorption considérant la diffusion dans les pores, décrivant les trois dernières étapes présentées sur le Figure 6, et les modèles réactionnels, qui considèrent le mécanisme global sans en détailler les étapes.

On peut citer notamment le modèle de Bohart & Adams (1920), de Thomas (1944), de Yoon & Nelson (1984) et de Clark (1987) qui ont une expression algébrique de l'évolution de la concentration en sortie du filtre mais qui ne seront pas explicités ici. D'autres modèles, basés sur une approche plus mécanistique ont été élaborés : le modèle de diffusion pore-surface (PSDM) et ses deux dérivés, le modèle de diffusion poreuse (PDM) et le modèle de diffusion de surface homogène (HSDM). Le modèle HSDM, qui est le plus documenté et utilisé, considère que la diffusion poreuse est négligeable.

Son équation principale est l'équation de l'évolution de la concentration à l'échelle du grain et est décrite dans le Tableau 10. Effectivement, plusieurs auteurs (Lyn, 1996 ; Noll *et al.*, 1991 ; Komiyama & Smith, 1974 ; Zhang *et al.*, 2009) soutiennent que la diffusion de surface est le mécanisme principal.

La modélisation permet de générer les coefficients cinétique  $k_L$  et  $D_s$ , cruciaux pour la modélisation de courbes de percées en adsorption dynamique (cf 1.4.3.2.). Des logiciels

peuvent être utilisés afin de simplifier la résolution de ces équations, comme par exemple le logiciel FAST (*Fixed-bed Adsorption Simulation Tool*) développé par Sperllich *et al.*, 2008.

Tableau 10 : Description du modèle HSDM (Weber et Chakravorti, 1974)

Equation de l'évolution de C à l'échelle du lit	$\frac{\partial \bar{C}}{\partial T} = -2 \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial Z} + \frac{4}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial T^2} - 3 \cdot St \cdot (\bar{C} - \bar{C}_s)$
Equation de l'évolution de C à l'échelle du grain	$\frac{\partial \bar{q}(Z, \bar{r}, T)}{\partial T} = \frac{E_d}{\bar{r}^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left( \bar{r}^2 \cdot \frac{\partial \bar{q}(Z, \bar{r}, T)}{\partial \bar{r}} \right)$
Continuité du flux au cœur du grain	$Biot \cdot (\bar{C} - \bar{C}_s) = \frac{\partial}{\partial \bar{r}} (\bar{q}(Z, \bar{r} = 1, T))$
Equilibre à la surface du grain	$q_s = f(C_s)$

Avec,

$$\bar{C} = \frac{C}{C_0} ; \bar{q} = \frac{q}{q_0} ; \bar{T} = \frac{t \cdot U_0}{H} = \frac{t}{\tau} ; \bar{r} = \frac{r}{Rp} ; Z = \frac{2z}{H} - 1$$

Et

$$Pe = \frac{H^2}{D_z \cdot \tau} ; St = \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\tau \cdot D_s}{Rp} ; Ed = \frac{\tau \cdot D_s}{Rp^2} ; Biot = \frac{k_L \cdot Rp \cdot C_0}{D_s \cdot \rho_p \cdot q_0}$$

### 1.4.3 Adsorption dynamique

Dans les écloseries, le système de traitement des micropolluant organiques par adsorption sera un système ouvert. Au moins deux options de traitement sont envisageables : un réacteur parfaitement agité avec ajout de CAP suivi d'une membrane d'UF afin de retenir le CAP vers les bassins d'écloserie ou bien un lit noyé de CAG.

#### 1.4.3.1 Adsorption sur CAP-UF

L'utilisation d'un réacteur ouvert avec ajout de CAP en continu et une membrane d'UF en sortie de réacteur pour retenir les particules de charbon est inspiré d'un procédé développé par la Lyonnaise des Eaux (actuel Suez Eau France) dans les années 90, le procédé Crystal<sup>®</sup>. Ce système comporte également une boucle de recirculation du charbon et un rejet continu sur cette boucle comme illustré en Figure 7.

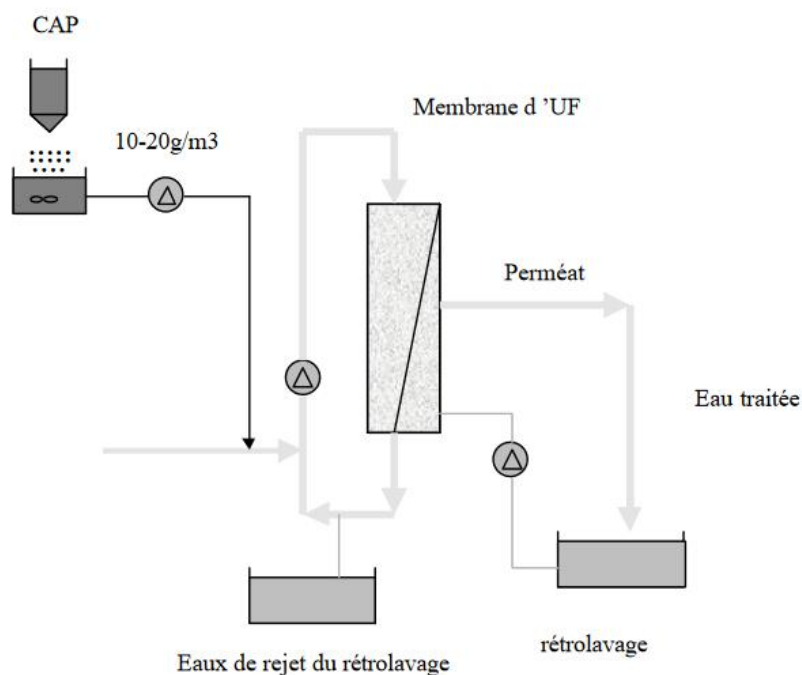


Figure 7 : Principe de fonctionnement du procédé Crystal<sup>®</sup> (d'après CIRSEE-2000).

Ce procédé nécessite un réacteur ouvert parfaitement agité où le CAP, d'une taille de particule inférieure à 40  $\mu\text{m}$  (Worch, 2012). L'adsorbant est ajouté en continu à une concentration autour de 10 - 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Il y a également des membranes d'UF en fibres creuses avec un seuil

de coupure de 0,01  $\mu\text{m}$  servant de barrière physique aux particules de CAP. Le débit de travail et le volume du réacteur permettent de maîtriser un certain temps de séjour ( $\tau$ ).

Aucune étude n'a été menée sur l'élimination des micropolluants en EDM mais Tansakul *et al.*, 2011, ont utilisé le couplage CAP-UF pour l'élimination des matières organiques naturelles dans l'EDM et conclut que ce procédé hybride est très efficace pour l'élimination des MOM puisque le taux d'élimination passe de 7 % (UF seule) à 70 % lorsque du CAP est ajouté. Or Guillosoou *et al.*, 2020, ont montré que l'adsorption sur CAP en matrice eaux usées de STEU est cinétiquement limitée par la présence de matières organiques notamment à cause d'un mécanisme de blocage des pores.

En revanche, plusieurs études montrent les performances d'élimination des micropolluants organiques en eau douce grâce à ce procédé : Campos & Baudin, 2002, ont observé l'élimination de l'atrazine à 98 % avec un temps de séjour  $> 4$  jours et une concentration initiale d'atrazine de 2  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Berland & Juery, 2002, observent des performances d'abattement des micropolluants organiques meilleures qu'en filtration sur colonne de CAG seule ou en ozonation seule ou encore en décantation seule. Enfin, Sheng *et al.*, 2016, ont étudié l'élimination d'une quinzaine de résidus pharmaceutiques, avec une dose de CAP à 100  $\text{mg.L}^{-1}$  et ont obtenu une élimination globale de 90,3 %. A noter que la thèse de Chokki, 2019, fait état de la vulnérabilité des membranes pour ce type de procédé, en pointant notamment les problématiques de colmatage irréversible.

#### 1.4.3.2 Adsorption en lit fixe

La concentration des micropolluants organiques diminue tout le long de la colonne. Au fur et à mesure de l'adsorption des micropolluants, la colonne se sature progressivement et le front de percée progresse (représenté par les pointillés horizontaux sur la Figure 8). Arrivée à saturation complète de la colonne, la concentration de sortie est égale alors à la concentration en entrée. Ainsi le CAG doit être remplacé périodiquement. La saturation des filtres CAG est très étudiée avec des eaux de surface ou souterraine dans les filières de potabilisation mais les données de fonctionnement en EDM sont inexistantes.

Par le suivi de la concentration en sortie du filtre, on obtient la courbe de percée (représentée sur la Figure 8). En général, la courbe de percée est estimée soit par mesures directes sur le filtre soit par des outils de prédiction. Or des mesures directes sur un filtre industriel peuvent être coûteuses et complexes à mettre en œuvre. Alors qu'une obtention de courbes de percée par prédiction peut être faite par modèle numérique ou par extrapolation de mesures obtenues en *Rapid Small Scale Column Test (RSSCT)*.

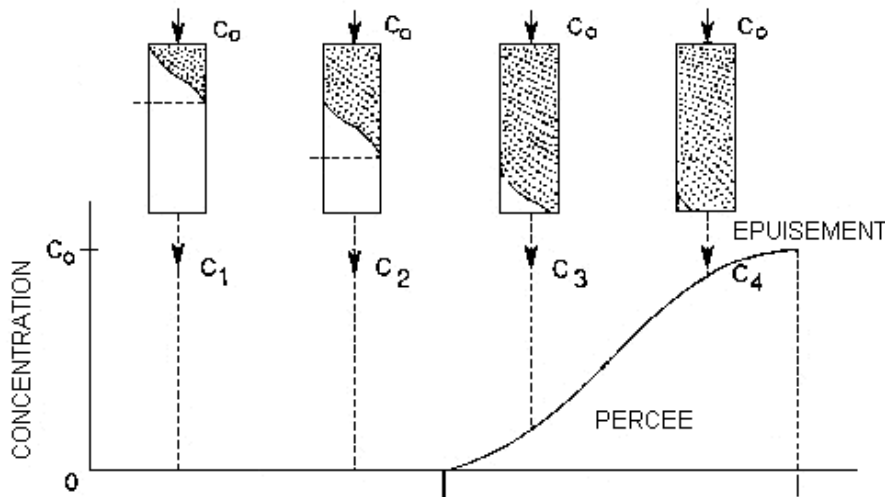


Figure 8 : Evolution de la zone de transfert de masse et courbe de percée (schéma adapté de Weber et Smith, 1987).

La durée d'usage d'un filtre peut s'apparenter au nombre de volume de lit traité (VLT) (nombre adimensionnel) qui correspond au rapport entre le volume d'eau ayant traversé le filtre et le volume de ce filtre. L'équation est la suivante :

$$VLT = \frac{Q \cdot t}{V}$$

Avec Q, le débit d'eau traitée ; t, le temps et V, le volume de lit de CAG.

#### 1.4.3.3 Courbe de percée accélérée à l'échelle laboratoire

Le RSSCT est une méthode utilisée pour étudier les performances des colonnes d'adsorbant. Cette méthode a été développée par Crittenden *et al.*, 1986, comme une alternative aux études sur unité pilote qui sont chronophages et coûteuses. L'objectif principal est d'étudier le comportement de percée (obtention de la courbe de percée) dans une petite colonne

spécialement dimensionnée en similitude avec les conditions d'une colonne d'adsorption à grande échelle. Les équations de dimensionnement sont issues du modèle de transfert de masse pour garantir une cinétique de transfert de masse identique aux deux échelles.

Les principaux avantages du RSSCT sont que l'étude est réalisée sur un temps très court (de quelques heures à quelques jours) et nécessite un volume faible d'eau à traiter. Aussi, il n'est pas nécessaire de réaliser des études isothermes ou cinétiques en batch pour obtenir une approche des performances du filtre à l'échelle industrielle. En raison de la rapidité de l'expérience RSSCT, il n'est pas possible d'observer le phénomène éventuel de biodégradation dû à un éventuel développement biologique dans le lit d'adsorbant. Dans ce cas, le RSSCT peut potentiellement sous-estimer la durée de vie du CAG en raison de la biodégradation des micropolluants organiques par l'activité biologique. De plus, l'impact de la MO peut être différent entre les deux échelles dû notamment à la consommation de celle-ci par l'activité du biofilm et non pas par adsorption dans les pores du CAG. Pour dimensionner une colonne de RSSCT, deux approches existent : la CD-RSSCT (Crittenden *et al.*, 1986) faisant l'hypothèse que la diffusivité intraparticulaire est indépendante de la taille des grains et la PD-RSSCT (Crittenden *et al.*, 1987) faisant l'hypothèse que la diffusion intraparticulaire est proportionnelle à la taille des grains.

Les principales équations de similitude de l'écoulement sont :

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{dp_{SC}}{dp_{LC}}\right)^{2-x} = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad \text{et} \quad \frac{U_{0,SC}}{U_{0,LC}} = \frac{dp_{LC}}{dp_{SC}} \quad \text{soit} \quad Re_p = \frac{\rho \cdot d_p \cdot U_0}{\mu} = \text{constante}$$

Avec,

SC : « Small Column », désigne l'échelle de dimensionnement du RSSCT

LC : « Large Column », désigne l'échelle de dimensionnement du pilote

EBCT : Temps de contact en lit vide (s) (Empty Bed Contact Time)

$Re_p$  : Nombre de Reynold particulaire

$\rho$  : Masse volumique du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\mu$  : Viscosité (Pa.s)

$d_p$  : Diamètre de particule de l'adsorbant (m)

$U_0$  : Vitesse en fût vide ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

t : Temps écoulé (s)

x : Coefficient caractéristique de l'influence de la taille des particules sur la diffusion intraparticulaire ;

x = 0 avec l'approche CD-RSSCT et x = 1 avec l'approche PD-RSSCT

Ainsi, le rapport des diamètres de particules doit être choisi en sélectionnant un échantillon homogène de l'adsorbant utilisé pour l'échelle pilote puis en le broyant pour obtenir un diamètre de particule plus faible. On peut ainsi jouer sur le diamètre des grains et sur la vitesse en fût vide afin d'obtenir la similitude d'écoulement aux deux échelles, c'est-à-dire obtenir un nombre de Reynold identique. Pour commencer le dimensionnement, un rapport de taille ( $dp_{LC} / dp_{SC}$ ) de 10 peut être choisi (Worch, 2012). Et il est conseillé que le rapport entre la taille des particules et le diamètre interne de la colonne soit supérieur à 50 afin de limiter les effets de bords mais d'après Knappe *et al.*, 1999, un tel rapport supérieur à 8-10 est suffisant. Dans le Tableau 11, les études citées ont travaillé avec un rapport ( $dp_{LC} / dp_{SC}$ ) très variables, allant de 5,6 à 190.

Les données disponibles dans le Tableau 11 indiquent que la diffusivité constante (CD-RSSCT) prévaut dans la plupart des cas pour les contaminants organiques mais que l'approche de diffusivité proportionnelle (PD-RSSCT) est plus adaptée pour le suivi de MO. L'approche CD-RSSCT rendent mieux compte des résistances au transfert de masse externe des contaminants organiques lorsque la MO a un impact minimal sur la capacité d'adsorption du CAG. En raison de l'importance du transfert de masse externe dans l'adsorption de nombreux contaminants organiques synthétiques, les conceptions RSSCT à diffusivité constante donnent souvent de bons résultats.

Ainsi, les RSSCT apportent une première approche de dimensionnement d'un filtre à l'échelle industrielle mais ne suffisent pas à prédire précisément la saturation du filtre. Une approche CD-RSSCT sera privilégiée pour décrire l'adsorption de micropolluants organiques. Pour avoir plus d'informations, il faut mettre en œuvre un pilote d'échelle semi-industrielle puis réadapter les conditions opératoires des RSCCT en conséquence.

Tableau 11 : Exemples détaillés de paramètres opératoires en RSSCT

Références	Dimensionnement	Adsorbant	Polluants et concentrations	MO ; Type d'eau	Débit ; Sens du flux	EBCT	Longueur colonne	Masse CAG	Diamètre interne colonne $d_{int}$	Diamètre particule $d_p$	Rapport $d_{int}/d_p$
Knappe <i>et al.</i> , 1999	-	PICA B (Bois)	Atrazine (49,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	COD = 2,1 $\text{mg.L}^{-1}$ ; eau de surface	-	-	28 mm	0,39 g	0,4 cm	720 $\mu\text{m}$	5,6
Sutherland <i>et al.</i> , 2004	CD-RSSCT	Calgon F-400 et F-600 (houille bitumeuse)	MTBE	DCO = 1-29 $\text{mg.L}^{-1}$ ; eau souterraine	7 $\text{mL.min}^{-1}$	-	30 cm	3-5,8 g	1,1 cm	111-180 $\mu\text{m}$	6,1
Corwin & Summers, 2010	PD-RSSCT	Norit N1240 (houille bitumineuse)	Bisphenol A, Erythromycin (500 et 15 $\text{ng.L}^{-1}$ )	DCO = 2,5 $\text{mg.L}^{-1}$ ; eau de surface	2 $\text{mL.min}^{-1}$ ; descendant	10 min	-	-	7 mm	610 $\mu\text{m}$	11,5
Shih <i>et al.</i> , 2003	CD-RSSCT	Calgon PCB	MTBE (20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	COT = 1 $\text{mg.L}^{-1}$ ; eau souterraine	-	10 min	15 cm	-	0,5 cm	177-250 $\mu\text{m}$	20,0
Ye, 2018	CD-RSSCT	Aquasorb 1200	Carbamazépine, Atrazine, Paracétamol (1 $\text{mg.L}^{-1}$ )	eau ultra-pure	5,8 $\text{mL.min}^{-1}$ ; descendant	2,16 s	30 cm	-	2,1 mm	80 - 100 $\mu\text{m}$	21,0
Corwin & Summers, 2012	PD-RSSCT	Bitumeux et lignite CAG	20 micropolluants organiques (100 et 500 $\text{ng.L}^{-1}$ )	DCO = 2,4 $\text{mg.L}^{-1}$ ; eau de surface	2 $\text{mL.min}^{-1}$ ; descendant	7,1 min	-	-	4,76 mm	110 $\mu\text{m}$	43,3
Morley <i>et al.</i> , 2005	CD-RSSCT	Calgon F400	RDX (2,2 $\text{mg.L}^{-1}$ ) et HMX (350 $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	COT = 0,63 $\text{mg.L}^{-1}$ ; eau souterraine	11,4 $\text{mL.min}^{-1}$ ; descendant	8,2 min	25cm	1,09 g	0,8 cm	150–175 $\mu\text{m}$	45,7
Crittenden <i>et al.</i> , 1986	CD-RSSCT	CAG houille bitumineuse	DCE, TCE, PCE, toluène et xylène (0,413-1,52 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	eau souterraine	0,293 $\text{mL.s}^{-1}$	3,14 s	4,26 cm	-	5,25 cm	177 $\mu\text{m}$	62,1
Chen <i>et al.</i> , 2007	PD-RSSCT	CAG houille bitumineuse	Arsenic (440-60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	eau souterraine	ascendant	10 min	13,5 cm	1,67 g	0,5 cm	38-75 $\mu\text{m}$	66,7
Freihardt <i>et al.</i> , 2017	PD-RSSCT	Epibon A	Benzotriazole, carbamazépine, sulfaméthoxazole (5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	DCO = 4,5 $\text{mg.L}^{-1}$ ; eau potable	0,84 $\text{L.h}^{-1}$ ; descendant	-	35 cm	0,45 g	7mm	63-90 $\mu\text{m}$	77,8
Marhaba, 1999	CD-RSSCT	Calgon F-300	ion $\text{BrO}_3^-$ (50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	DCO = 1,8 $\text{mg.L}^{-1}$ ; eau de surface	30 $\text{mL.min}^{-1}$ ; descendant	19 s	10 cm	-	1,1 cm	100 $\mu\text{m}$	110,0
Speth, 1991	PD-RSSCT	Calgon F400	cis-1,2-dichloroethene (400 $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	eau souterraine	10 $\text{mL.h}^{-1}$ ; descendant	20 min	0,5 m	160 g	3,8 cm	100-200 $\mu\text{m}$	190,0
Stavarakis <i>et al.</i> , 2017	-	CECARBON	Métolachlore (5,24 $\text{mg.L}^{-1}$ )	EDM	17,7 $\text{mL.min}^{-1}$ ; ascendant	10 min	5 mm	1,5 g	26 mm	-	-



#### 1.4.4 Impact des caractéristiques de l'eau de mer sur le phénomène d'adsorption

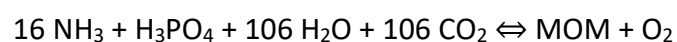
##### 1.4.4.1 Nature de la matière organique marine

Les matières organiques marines (MOM) dissoutes proviennent principalement du processus de sécrétion du phytoplancton, des algues et des micro-organismes. Les MOM sont notamment composées de polysaccharides, protéines, lipides, acides humiques et acides nucléiques (Decho & Gutierrez, 2017). Elles contiennent également des substances aquatiques (telles que des polymères extracellulaires, des gels, des particules de polymères extracellulaires transparentes et leurs précurseurs, etc.) et des substances diagénétiques (Santschi *et al.*, 2020).

Mais la nature et la composition de la MOM sont encore mal définies, en raison de leur complexité et hétérogénéité. La caractérisation de la MOM est encore plus difficile en raison de la faible concentration de composés organiques dans l'EDM (quelques  $\text{mg.L}^{-1}$ ) et de la présence de sels en quantités importantes. La nature de la MOM dépend de la zone du prélèvement, de sa profondeur (Benner *et al.*, 1997) et de la saisonnalité puisqu'il a été observé par Williams, 1995, qu'en milieu et fin d'été, la MOM dissoute était beaucoup plus riche en carbone organique que le reste de l'année. Pour notre étude nous focaliserons la recherche sur l'EDM côtière Atlantique, tout en prenant en compte cette notion de variabilité.

D'après Menesguen *et al.*, 2001, la formation de la MOM dû au développement des algues en milieu marin est un équilibre autotrophique et hétérotrophique :

➡ Autotrophie



← Hétérotrophie

La MOM peut être représentée par la formule brute moyenne  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ .

D'après Saliot *et al.*, 1984, la teneur en carbone organique dissous (COD) décroît progressivement entre le début de l'estuaire de la Loire (en aval de Nantes) et le large de l'estuaire (cap Saint-Gildas) passant de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ . La nature de ce COD au niveau de l'estuaire externe, suit la répartition décrite sur la Figure 9.

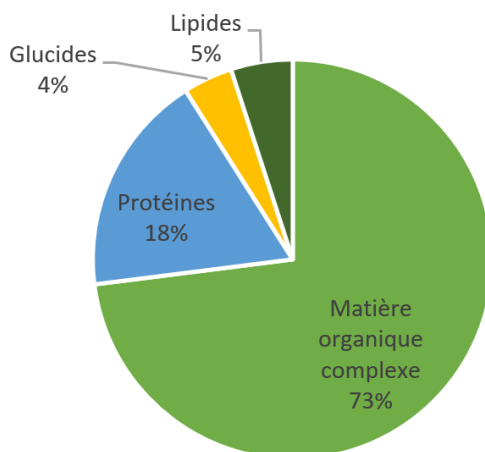


Figure 9 : Répartition du COD dans l'estuaire de la Loire en 1982 (Saliot *et al.*, 1984).

Une étude de Huguet *et al.*, 2010, menée sur l'estuaire de la Gironde, montre en détail les différences de propriétés de fluorescence des fractions granulométriques (3000, 1000 et 500 Da) de la MO dissoute. La distribution du COD pour les différentes classes de taille moléculaire varie entre les parties amont et aval de l'estuaire de Gironde. La MO dissoute se caractérise par une forte proportion de COD de la plus petite fraction de taille (< 500 Da) en partie amont de l'estuaire. Il est suggéré que les fractions de hauts poids moléculaires sont des composés réactifs qui sont consommés pendant le transport du fleuve à la mer et de la colonne d'eau aux eaux profondes.

#### 1.4.4.2 Influence de la matière organique sur le phénomène d'adsorption

Dans la plupart des cas, la présence de MO diminue la capacité d'adsorption du charbon actif (Najm *et al.*, 1991 ; Miltner *et al.*, 1989) ainsi que la vitesse d'adsorption des micropolluants (Smith *et al.*, 1987). Cet impact est la conséquence directe de la compétition entre la MO et les micropolluants organiques pour les sites d'adsorption, et reflète les différences de concentrations entre ces composés : plusieurs mgC.L<sup>-1</sup> pour la MO et quelques ng-µg.L<sup>-1</sup> pour les contaminants traces.

De nombreux paramètres influencent cette compétition : la nature des micropolluants organiques, la nature et la quantité de la MO et les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant (Bunmahotama *et al.*, 2017). L'adsorption des molécules de haut poids

moléculaire, de la MO, sur la surface externe du CAG, peut bloquer l'entrée des pores et, ainsi, diminuer significativement le nombre de sites d'adsorption accessibles. Par exemple, il a été démontré par Gicquel *et al.*, 1997, que la MO bloque les pores dans le cas de l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif induisant une capacité d'adsorption dans les eaux naturelles est significativement plus faible que dans l'eau ultrapure. Aussi, les plus petites molécules de la MO peuvent entrer en compétition avec les composés cibles pour les sites d'adsorption restants.

Cependant, des interactions complexes peuvent également se former entre les composés cibles et les MO, et peuvent augmenter l'adsorption de ces composés (Khan, 1972). A noter également que les processus d'adsorption sont des systèmes en régime non permanent (les lits fixes fonctionnent pendant plusieurs mois) et que les types et le contenu des espèces organiques (micropolluants et MO) varient dans le temps (Kitidis *et al.*, 2006). En outre, un développement bactérien à la surface de la colonne et en surface du charbon actif (Yuan *et al.*, 2022 ; Liang *et al.*, 2007), peut se produire. Ces phénomènes peuvent modifier les propriétés de surface du garnissage, changer la nature et/ou la quantité de MO, et améliorer/défavoriser l'élimination des micropolluants. En conclusion, la performance d'un lit fixe à l'échelle industrielle est difficile à prévoir si l'on tient compte de tous ces phénomènes complexes et de leurs combinaisons. Trop peu d'études ont été menées sur l'impact des MOM en EDM sur l'adsorption et sa compétition avec des micropolluants organiques à des concentrations traces pour tirer des hypothèses.

#### 1.4.4.3 Influence de la salinité de l'eau sur l'adsorption

Wibowo *et al.*, 2017, ont montré que les cations des sels contenus dans de l'EDM étaient favorablement adsorbés sur une zéolithe grâce aux charges négatives présentes à la surface de l'adsorbant. Donc les sels pourraient impacter l'adsorption mais sont-ils pour autant en compétition avec les micropolluants organiques pour les sites d'adsorption au même titre que la MO ?

D'après les travaux antérieurs recensés en Tableau 12, les sels peuvent avoir un impact neutre, négatif ou positif en fonction des propriétés de surface de l'adsorbant et du type de molécules adsorbées. Un phénomène de neutralisation des charges a été observé, bloquant l'adsorption

des molécules, soit lorsque les cations neutralisent les charges négatives à la surface du matériau, soit par interactions des cations avec les molécules à adsorber (Arafat *et al.*, 1999). Cependant, l'augmentation de la salinité peut n'avoir aucun effet sur l'adsorption sur le charbon en poudre (Younker & Walsh, 2015) ou sur les nanotubes de carbone (Joseph *et al.*, 2011). Enfin, une majorité de publications décrivent une amélioration de l'adsorption avec l'augmentation de la force ionique grâce à différents mécanismes :

- Neutralisation des charges négatives à la surface du charbon par les cations, ce qui augmenterait l'adsorption des molécules chargées négativement minimisant les répulsions entre l'adsorbat et la surface du charbon.
- Neutralisation partielle des forces de répulsion entre ions déjà adsorbés adjacents.
- Effet « salting-out » : par introduction d'un électrolyte, la solubilité d'un non-électrolyte diminue. En détail, le NaCl se dissocie en ions monovalents et ces ions se lient étroitement aux molécules d'eau. Par conséquent, l'augmentation de la quantité de sel entraîne une diminution du nombre de molécules d'eau disponibles sous leur forme libre pour solvater le composé organique. Ce phénomène va réduire la solubilité aqueuse de ces composés et intensifier leur processus de diffusion dans la porosité du charbon.
- Dimérisation de certaine molécule entraînant l'augmentation de leur hydrophobicité.

En conclusion, l'augmentation de la force ionique devrait être bénéfique sur l'adsorption de micropolluants organiques jusqu'à une certaine concentration en sels. Les sels pourraient davantage favoriser l'adsorption de la MO chargée négativement et non des micropolluants. Comme ce phénomène est multifactoriel (charge globale en surface du charbon, concentration des sels, présence et nature de la MO, concentration des micropolluants organiques) il est difficile d'anticiper l'impact (neutre, négatif ou positif) de la force ionique de l'EDM sur le phénomène d'adsorption.

Tableau 12 : Impact de la salinité sur l'adsorption

Sels	Adsorbat	Adsorbant	Observations	Hypothèses mises en causes	Références
NaPO <sub>4</sub> < 0,005 mol.L <sup>-1</sup>	chlorophénol	CAG	Pas d'impact significatif	-	Nelson & Yang, 1995
Eau mer reconstituée + ajout de NaCl et CaCl <sub>2</sub> (≤ 0,6 mol.L <sup>-1</sup> ; ≤ 0,02 mol.L <sup>-1</sup> )	bisphenol A, 17α-ethinyle estradiol	Nanotube de carbone (paroi simple)	Pas d'impact significatif	-	Joseph <i>et al.</i> , 2011
32 g.L <sup>-1</sup> EDM reconstituée	phénol et naphthalène (5 and 1 mg.L <sup>-1</sup> )	CAP ; organo-argile commerciale et synthétisée	Pas d'impact pour l'adsorption sur CAP. Réduction de la capacité d'adsorption pour l'organo-argile commerciale	Déstabilisation et agrégation de l'organo-argile	Yunker & Walsh, 2015
KI, NaCl à 0,1, 0,01 et 0,005 mol.L <sup>-1</sup>	phénol	CAG	Pas d'effet KI à faibles concentration. NaCl augmente la capacité d'adsorption	Neutralisation partielle des forces de répulsion entre ions phénolates adjacents.	Halhouli <i>et al.</i> , 1995
NaCl : 0,05-0,5 mol.L <sup>-1</sup>	Réactifs colorants	CAG	Augmentation de la capacité d'adsorption par un faible ajout de NaCl (0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) puis stabilisation (plateau)	Dimérisation des réactifs colorants	Al-Degs <i>et al.</i> , 2008
KCl et NaOH à 0,02-0,8 mol.L <sup>-1</sup>	phénol	Charbon actif en perles	Augmentation de la capacité d'adsorption de 0,05 mol.L <sup>-1</sup> KCl puis diminution à partir de 0,7 mol.L <sup>-1</sup>	Neutralisation des charges de surface puis adsorption de H <sub>2</sub> O à cause des groupements oxygénés en surface du charbon (liaisons H)	Arafat <i>et al.</i> , 1999
NaCl à 0,01 et 0,3 mol.L <sup>-1</sup>	Matière organique	CAG	A basse concentration de MO, une faible concentration de sel donne une meilleure adsorption puis passer ~10mg.L <sup>-1</sup> de MO, c'est l'inverse	Phénomène dépendant de la charge de surface du CAG	Bjelopavlic <i>et al.</i> , 1999
NaCl à 0-40 g.L <sup>-1</sup>	phénol et PHBA	CAG	Augmentation de l'adsorption	Effet "salting-out"	Mohamed <i>et al.</i> , 2019
NaCl à 0, 0,01 et 1 mol.L <sup>-1</sup>	nitrophénol	CAG (coque de noix de coco)	Augmentation de la capacité d'adsorption	Augmente le degré d'appariement des cations avec l'ions nitrophénolate + Neutralisation partielle des forces de répulsion entre ions phénolates adjacents.	Snoeyink <i>et al.</i> , 1969
NaCl ≤ 6 mol.L <sup>-1</sup>	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> ; Ni <sup>2+</sup> ; Cr <sup>3+</sup> ; [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	Noyaux d'olives	Une augmentation progressive de la force ionique, entraîne également une augmentation progressive de l'adsorption des ions métalliques	L'augmentation de la force ionique réduit les interactions électrostatiques en raison d'un effet d'écran de l'électrolyte.	López-Ramón <i>et al.</i> , 2003
NaCl	phénol et notrophénols (20-200 mg.L <sup>-1</sup> )	Nanosphères de carbone	La quantité adsorbée de composés phénoliques augmente avec les concentrations de NaCl, quelle que soit la nature du phénol.	Effet "salting-out"	Lazo-Cannata <i>et al.</i> , 2011
KCl et NaOH à 0,02-0,8 mol.L <sup>-2</sup>	benzène	CAG	Augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la salinité	Effet "salting-out"	Arafat <i>et al.</i> , 1999
Eau estuarienne (0-27 en salinité)	2,2',5,5'-tétrachlorobiphényle	Particule estuarienne	La sorption du polluant augmente avec la salinité	Effet "salting-out" + Hydrophobicité de la MO renforcée par les ions : réduction de leur charge de surface	Turner & Rawling, 2001
NaCl	phénol	CAG	Augmentation de l'adsorption	Neutralisation partielle des forces de répulsion entre ions phénolates adjacents	Cooney & Wijaya, 1987

Amélioration de la capacité d'adsorption

## 1.5 PHOTOLYSE DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES PAR UV-C

Que ce soit dans le milieu naturel ou lors d'opérations de traitement, certains micropolluants organiques peuvent se décomposer sous l'effet du rayonnement UV. En outre, le rayonnement UV engendre des ruptures de liaisons de nombreuses substances organiques (dont la molécule d'ADN) et possède un fort pouvoir de désinfection notamment vis-à-vis des virus (surtout dans les gammes des basses longueurs d'ondes 185 – 280 nm). De ce fait, les traitements par irradiation aux UV-C sont très largement employés dans les écloséries conchylicoles afin d'assurer une bonne qualité microbiologique de l'EDM. En plus de son action désinfectante, les UV peuvent conduire à la dégradation des substances organiques participant ainsi à l'élimination de certaines substances polluantes. Cependant, et compte tenu des doses communément employées, la dégradation des micropolluants organiques conduit à la formation de sous-produits d'oxydation dont la nature et la toxicité sont très peu documentées.

### 1.5.1 Photolyse directe et indirecte de micropolluants organiques

Plus un micropolluant organique est photosensible, plus sa conversion est importante (Bell & MacGillivray, 1974). Suite à l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, la molécule peut se dissocier en plusieurs fragments et générer des radicaux libres ou des réactifs intermédiaires suivants deux mécanismes (Burrows *et al.*, 2002) :

- La photolyse directe : action des rayonnements UV directement sur la molécule cible. La molécule se dissocie après un passage à l'état excité puis subit une cascade de réactions pouvant impliquer des radicaux.
- La photolyse indirecte : des molécules oxydantes sont créées sous l'action des rayonnements UV et vont oxyder les molécules cibles. Des radicaux ou des molécules à l'état excité peuvent être formés par l'action des UV sur des substances photosensibles qui à leur tour réagissent avec une substance peu ou non-photosensible. Ce processus permet d'expliquer la dégradation de molécules dont la structure chimique ne permettrait pas de rupture de liaison par voie directe. Ces voies réactionnelles sont courantes dans l'environnement et mettent en jeu les matières organiques dissoutes (MOD) dont l'excitation peut conduire à la formation de MOD à

l'état triplet (3MOD\*) ou singlet (1MOD\*) (Canonica & Laubscher, 2008). Ces espèces peuvent en outre réagir avec les micropolluants organiques ou être impliquées dans la formation d'autres espèces réactives telles que l'oxygène singlet ( $1O_2^*$ ), le radical carbonate ( $CO_3^{\bullet-}$ ) et le radical hydroxyle ( $OH^{\bullet}$ ) (Wu & Linden, 2010).

À la suite de l'absorption d'un photon, la molécule électroniquement excitée peut dissiper son surplus d'énergie par des processus radiatifs (fluorescence, phosphorescence) vibrationnels ou conduire à une rupture de liaisons chimiques pouvant générer des radicaux. La photolyse peut entraîner la dissociation de différentes liaisons chimiques telles que la liaison phényle-Cl, phényle-OH,  $CH_3-NH_2$  ou même  $CH_3-SH$  (Blanksby & Ellison, 2003). Ces transitions sont résumées dans le diagramme de Jablonski présenté en Figure 10 (Lakowicz, 1983).

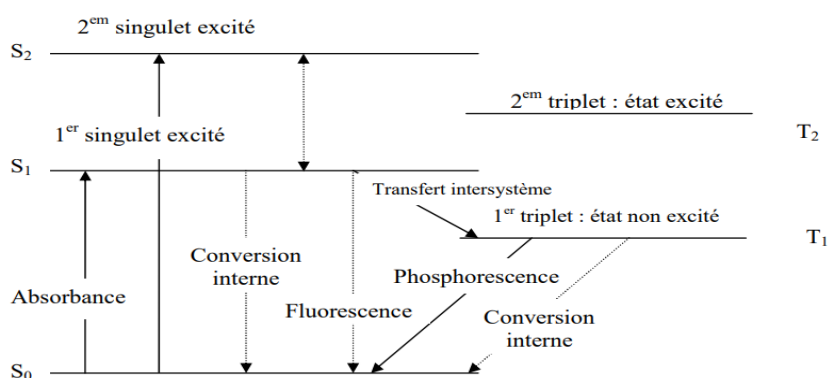


Figure 10 : Diagramme de Jablonski d'énergie des états électroniques d'une molécule.  $S_0$  est l'état non excité,  $S_i$  et  $T_i$  sont respectivement des états singulets et triplets

La photosensibilité est notamment caractérisée par le coefficient d'extinction molaire à 254 nm ( $\epsilon_{254 \text{ nm}}$ ) exprimé en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  et par son rendement quantique ( $\phi$ ) exprimé en  $mol \cdot einstein^{-1}$ . Le rendement quantique d'une molécule  $i$  est défini par l'équation suivante :

$$\phi_i(\lambda) = \frac{\text{nombre de molécules } i \text{ photodégradées}}{\text{nombre total de photons absorbés par le composé } i}$$

Quelques exemples de rendements quantiques sont cités dans le Tableau 13. Et on remarque que le diclofénac et le kétoprofène ont des rendements quantiques importants. En effet, de nombreuses études ont montré que ces composés sont facilement dégradables par photolyse direct en utilisant des UV à 254 nm (De la Cruz *et al.*, 2012, Kim & Tanaka, 2009).

Tableau 13 : Exemples de rendements quantiques

Substance	Rendement quantique (mol.einstein <sup>-1</sup> )	Référence	λ <sub>source lumineuse</sub> (nm)
Atrazine	1,0·10 <sup>-2</sup>	McMurray <i>et al.</i> , 2006	280-400
Carbamazépine	3,1·10 <sup>-4</sup>	Carlos <i>et al.</i> , 2012	280-550
Diclofénac	6,6·10 <sup>-2</sup>	Salgado <i>et al.</i> , 2013	200-450
Kétoprofène	75,9·10 <sup>-2</sup>	Salgado <i>et al.</i> , 2013	200-450

Les réacteurs UV utilisés pour la désinfection en éclosérie contiennent principalement des lampes à vapeur de mercure haute pression (rayonnement polychromatique entre 185 et 280 nm) ou à basse pression (rayonnement monochromatique à 254 nm) à des doses proches de 30 mJ.cm<sup>-2</sup>. Dans ces conditions, de nombreux micropolluants peuvent se décomposer. Sur la Figure 11, on remarque que le kétoprofène, le diclofénac, le naproxène et la carbamazépine sont particulièrement photosensibles dans les conditions de l'étude de De la Cruz *et al.*, 2013, soit avec une dose UV-C de 231 mJ.cm<sup>-2</sup>. Donc ces micropolluants sont en partie dégradés par l'action des UV-C et ces fragments peuvent constituer une nouvelle forme de pollution, appelée sous-produit de dégradation.

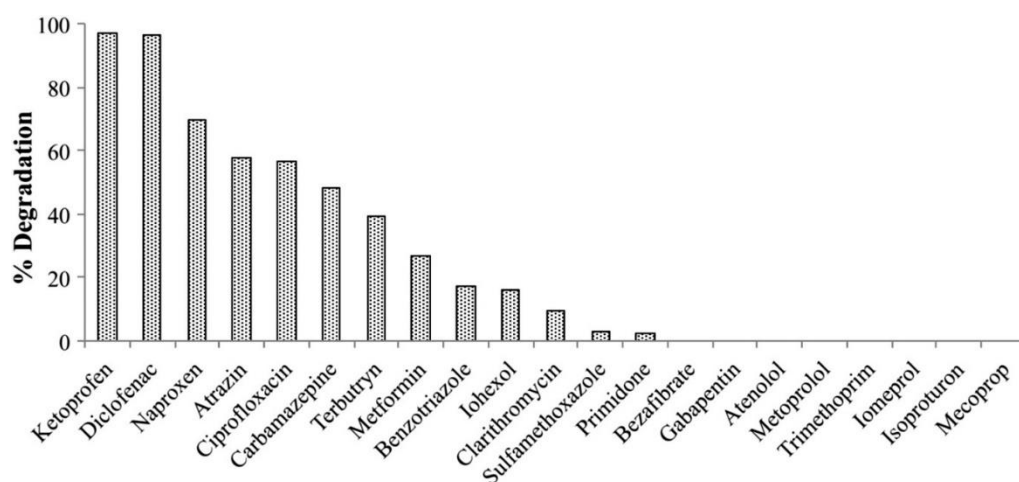


Figure 11 : Dégradation de micropolluants organiques en sortie de STEU sous UV-C à 254 nm (De la Cruz *et al.*, 2013)

Kruithof *et al.*, 2007, affirment qu'une dose de désinfection (~40 mJ.cm<sup>-2</sup>) n'est pas suffisante pour photolyser des micropolluants organiques et que pour obtenir des rendements de



dégradation supérieur à 80 %, il est nécessaire d'appliquer au moins 200 mJ.cm<sup>-2</sup>. Donc, la photodégradation des micropolluants organiques dans la filière de traitement d'EDM des écloséries conchylicoles reste à prouver.

### 1.5.2 Caractérisation d'un réacteur UV

Les études de photolyse doivent être accompagnées de précisions sur les caractéristiques du réacteur UV utilisé. La nature, la puissance de la lampe et le flux photonique sont notamment des paramètres indispensables. Pour les déterminer, plusieurs méthodes existent et on peut en citer trois majeures : la radiométrie, la biodosimétrie et enfin l'actinométrie.

La radiométrie mesure l'irradiance moyenne sur un plan en utilisant un radiomètre. Les radiomètres ne sont conçus que pour mesurer l'irradiance à une longueur d'onde donnée mais il existe aussi des spectroradiomètre permettant la mesure sur une gamme étendue de longueurs d'onde (Diffey, 2002).

La biodosimétrie permet de calculer la dose UV reçue par le fluide, exprimée en mJ.cm<sup>-2</sup> via l'utilisation d'un biodosimètre, c'est-à-dire des microorganismes qui servent de référence. Ces microorganismes doivent présenter une sensibilité linéaire aux UV (courbe d'inactivation) dans une gamme précise d'UV servant ainsi d'étalonnage pour la mesure (Sperle *et al.*, 2023). La dose UV déterminée par biodosimètre est définie par l'équation suivante :

$$Dose_{UV} = -\frac{1}{k} \cdot \log\left[1 - \left(1 - 10^{\log\frac{N}{N_0}}\right)^{10^{-d}}\right]$$

Avec,

$N_0$ , est la concentration initiale en microorganismes,  $N$ , la concentration en spores après le traitement UV,  $k$ , la pente de la partie linéaire de la courbe d'inactivation,  $d$ , est l'ordonnée à l'origine de la courbe d'inactivation.

Cette méthode est contraignante à mettre en œuvre puisqu'elle nécessite la manipulation et la culture de microorganismes (tels que des spores de *Bacillus subtilis*, par exemple) et la courbe d'inactivation doit être redéfinie pour chaque changement paramétrique (débits, pH, etc).

Enfin, l'actinométrie est la principale méthode de caractérisation des réacteurs UV utilisée à ce jour. Elle permet d'obtenir des informations sur le flux photonique ainsi que sur la puissance de la lampe utilisée. Cette méthode photochimique permet de relier la dégradation chimique d'une molécule avec la quantité de photons absorbée, donc à la puissance de la lampe. Par exemple, en utilisant du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) comme molécule sonde, la cinétique de dégradation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est suivie et le flux photonique est calculé avec l'équation suivante (Nicole *et al.*, 1990) :

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = \frac{Po * \varphi}{V} * (1 - e^{-2,3*A})$$

Avec,

$\varphi$ , le rendement quantique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 253,7 nm (égal à 1 mol.einstein<sup>-1</sup>) ; Po, le flux photonique de la lampe à 253,7 nm (en einstein.s<sup>-1</sup>) ; V, le volume de solution dans le pilote (en L) ; A, l'absorbance de la solution avec  $A = \epsilon \cdot l \cdot [H_2O_2]$  où  $\epsilon$  (égal à 18,6 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) est le coefficient d'absorption molaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 253,7 nm.

Et la puissance de la lampe peut être calculée avec l'équation suivante :

$$P = P_0 \cdot E \cdot Na$$

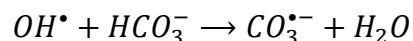
Avec,

P, la puissance électrique (W), Na, le nombre d'Avogadro, E, l'énergie de la lampe (J) selon  $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$  avec h, la constante de Planck (J.s<sup>-1</sup>), c, la célérité de la lumière (m.s<sup>-1</sup>) et  $\lambda$ , la longueur d'onde de travail (m).

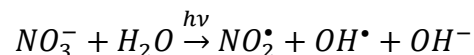
### 1.5.3 Effet de la matrice EDM sur la photolyse

Le processus de photolyse est sensible aux conditions opératoires donc la matrice EDM pourrait inhiber ou augmenter ce processus. Vis-à-vis de la salinité de l'EDM, des études, comme celle de Moreno-Andrés *et al.*, 2017, indiquent que la photolyse ne subit pas de fortes interférences dues à la salinité. Or une étude de Bai *et al.*, 2021, a montré que la salinité et les carbonates influencent la photolyse indirecte du sulfadiazine : la photolyse a été plus importante avec une faible salinité puis est restée stable à forte salinité. En revanche, les

carbonates ont inhibé la photolyse par consommation des radicaux hydroxyle selon l'équation réactionnelle suivante :



Les ions  $NO_3^-$  augmenteraient la photodégradation par UV-C du bisphénol A (Kang *et al.*, 2018), et celle du chlorotoluron (Oliver *et al.*, 2013) car les nitrates favoriseraient la photolyse indirecte suivant l'équation réactionnelle suivante :



Or à 254 nm les  $NO_3^-$  ne sont pas censés absorber à 254 nm (Mack & Bolton, 1999), donc ces hypothèses sont à mettre de côté.

Concernant la matière organique présente en EDM, les espèces photosensibles présentes dans l'EDM pourraient absorber en partie les photons, créer des réactifs intermédiaires très réactifs (type  $^3MOD^*$ ,  $^1O_2^*$ ) qui réagissent avec les micropolluants organiques et participer à leur fragmentation (Zafiriou *et al.*, 1984). Les acides humiques peuvent soit améliorer la photolyse du bisphénol A lorsqu'elles sont à faibles concentrations ( $< 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ), soit inhiber sa photolyse lorsque leur concentration est plus importante (Kang *et al.*, 2018).

Par ailleurs, les micropolluants dont la photodégradabilité sera étudiée, devront être dissous dans de l'eau et les solvants type méthanol, éthanol et tert-butanol devront être évités car ils se comportent comme des pièges à radicaux hydroxyle  $OH^{\bullet}$ , donc ils limitent le processus de photolyse indirecte (Lei *et al.*, 2023).

## CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

D'après cet état de l'art, une grande diversité de micropolluants organiques peut se retrouver dans l'EDM *via* des voies continues de transports et de transferts terrestres, ou encore par des pollutions ponctuelles. Ces micropolluants organiques sont issus de plusieurs types d'utilisations anthropiques comme les pesticides, les résidus pharmaceutiques ou d'autres molécules utilisées dans les activités humaines. Ces composés ont été détectés en EDM côtières et estuariennes à des concentrations traces, c'est-à-dire de quelques  $\text{ng.L}^{-1}$  à quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

La méthode d'analyse indiquée dans le cas d'une quantification de micropolluants organiques en matrice EDM est la chromatographie liquide avec une préparation de l'échantillon sur SPE et une détection MS/MS. Plusieurs études ont éprouvé cette méthode mais les exemples d'analyses dans l'EDM en France sont peu nombreux et le développement d'une analyse multi-résidus en matrice EDM reste un challenge.

La présence de micropolluants organiques dans l'EDM et l'utilisation généralisée de réacteur UV-C en écloserie, entraîne la formation de sous-produits de dégradation. Ces sous-produits peuvent potentiellement être plus délétères pour la culture conchylicole que leurs molécules mères. Il y a un manque de données important sur la génération de ces sous-produits en matrice EDM.

Aussi, il existe de nombreux procédés efficaces pour le traitement des micropolluants organiques dans les STEU mais peu d'études sont menées précisément sur le traitement des micropolluants organiques dans l'EDM. Parmi ces procédés, tous ne sont pas envisageables en entrée d'écloserie car ils rejettent des composés indésirables ou abaissent la salinité, nécessaire pour la croissance des mollusques marins. Les procédés les plus prometteurs en termes d'abattement des micropolluants organiques, sont les procédés d'adsorption sur charbon actif. Or, il y a un manque de connaissances sur le fonctionnement et les paramètres d'optimisation des procédés d'adsorption en EDM et notamment, sur le plan théorique, un manque de connaissances sur l'impact des caractéristiques de l'EDM sur le phénomène d'adsorption.

Deux paramètres à étudier, représentant la particularité de la matrice EDM, sont la présence de MOM et la salinité. Il est connu que la MO limite l'adsorption de micropolluants organiques sur le charbon actif, néanmoins le cas spécifique des MOM dans une matrice d'EDM n'a pas été étudié. Il y a un manque de connaissances sur la compétition des MOM avec des micropolluants organiques à des concentrations traces dans l'EDM. Concernant la salinité, il est difficile d'anticiper son impact puisqu'il est multifactoriel. La présence de sels devrait être bénéfique sur l'adsorption de micropolluants organiques jusqu'à une certaine concentration en sels.

L'étude des phénomènes d'adsorption peut se réaliser, à l'échelle du laboratoire, par l'obtention d'isothermes d'adsorption et de suivis de la cinétique en réacteurs fermés. L'étude de la cinétique et de l'équilibre du phénomène d'adsorption permet d'obtenir des modèles et de décrire au mieux les impacts de la MOM et de la salinité. Alors que les performances d'un filtre de CAG, à l'échelle industrielle, *in situ*, peuvent être étudiées par un suivi direct des micropolluants. Or, cette étude dynamique est coûteuse et chronophage. Ainsi, une autre voie de prédiction des courbes de percée peut être utilisée ; il s'agit d'une colonne à l'échelle laboratoire, dite RSSCT, qui conserve une similitude d'écoulement entre les deux échelles. L'étude globale de l'adsorption en EDM peut mener à la simulation de la percée de micropolluants organiques sur un filtre de CAG industriel.

Ainsi, les principaux objectifs de ce travail sont :

- Développer une méthode analytique multi-résidus afin de quantifier un ensemble de micropolluants organiques dans l'EDM à faible concentration ( $\text{ng.L}^{-1}$ ).
- Etudier l'impact des procédés actuellement présents en éclosérie conchyloles sur l'abattement des micropolluants organiques.
- Etudier le phénomène d'adsorption sur charbon actif (cinétique et capacité d'adsorption) à l'échelle du laboratoire afin de comprendre l'impact de la matrice EDM sur ce phénomène, puis à l'échelle industrielle, afin d'obtenir des résultats en conditions réelles.
- Prédire la percée de micropolluants organiques sur un filtre de CAG industriel en EDM.
- Vérifier l'adéquation de ces procédés avec la qualité de la culture de naissain en éclosérie.



**CHAPITRE 2 :**  
**DÉVELOPPEMENT D'UNE**  
**MÉTHODE D'ANALYSE DE**  
**MICROPOLLUANTS**  
**ORGANIQUES ET APPLICATION**  
**AU SUIVI DES CONCENTRATIONS**  
**DANS LES ÉCLOSERIES**  
**CONCHYLICOLES**





## 2 DÉVELOPPEMENT DE MÉTHODES ANALYTIQUES ET APPLICATION AU SUIVI DE LA QUALITÉ DE L'EAU ALIMENTANT LES ÉCLOSERIES CONCHYLICOLES

Une grande diversité de micropolluants organiques est présente dans les eaux de surface et en EDM. Afin d'étudier l'impact des procédés de traitements des eaux sur l'élimination de ces micropolluants, une vingtaine de micropolluants organiques est étudiée. Le choix de ces micropolluants est argumenté dans ce chapitre.

Une méthode d'analyse multi-résidus a été développée tout en limitant la durée d'analyse et en augmentant la sensibilité de mesure. Ce développement analytique fût nécessaire afin de mettre en évidence la présence de micropolluants organiques dans l'EDM alimentant les écloséries conchylicoles, mais également pour suivre la qualité de l'EDM sur toute une filière de traitement de l'EDM (chapitre 4), définissant ainsi, une par une, les performances des différents procédés étudiés. D'autres analyses de caractérisation de la matière organique et des paramètres globaux de l'EDM ont été réalisées et sont expliquées dans ce chapitre. Elles permettront ainsi de mieux appréhender les phénomènes d'adsorption.

Enfin, les résultats des campagnes de prélèvements et d'analyses seront présentés. Deux campagnes en parallèles ont été réalisées dans les écloséries partenaires sur une période d'un an entre 2021 et début 2022. Ces résultats analytiques conduisent à une estimation de la micropollution organique des eaux de mer entrantes en éclosérie.

## 2.1 MICROPOLLUANTS ORGANIQUES ÉTUDIÉS

### 2.1.1 Liste des molécules ciblées

Une grande diversité de micropolluants organiques se trouvent dans les eaux de surface, il y a donc une grande probabilité pour que cette pollution se retrouve dans les eaux du littoral français. Il est nécessaire de déterminer une liste de molécules restreinte afin de n'avoir qu'une seule analyse multi-composés et ainsi réduire le coût des expériences pour l'étude des procédés. De plus, dans le but d'obtenir une méthode d'analyse multi-résidus avec un seul « run » analytique, un temps d'analyse soutenable et une bonne sensibilité, le nombre de molécules doit se limiter à une vingtaine de substances. L'objectif est donc de sélectionner quelques dizaines de molécules représentatives de la pollution organique en EDM, plus spécifiquement en France. Ces molécules seront ensuite utilisées pour l'étude des procédés d'adsorption, d'oxydation UV et de filtrations membranaires, c'est pourquoi ils doivent représenter une large diversité d'usages et de nature chimique.

Plusieurs étapes de sélection (Figure 12) ont permis d'arrêter une liste de 22 molécules pertinentes.

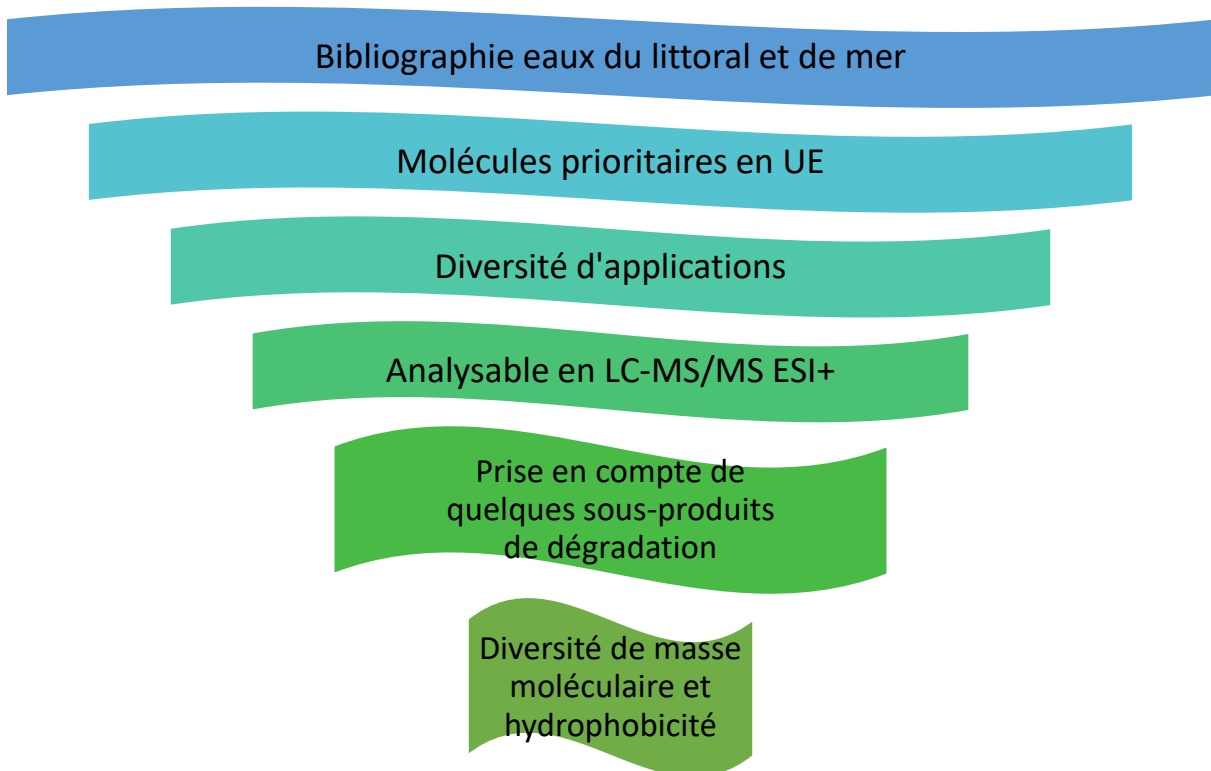


Figure 12 : Etapes décisionnelles pour définir la liste de micropolluants organiques étudiés

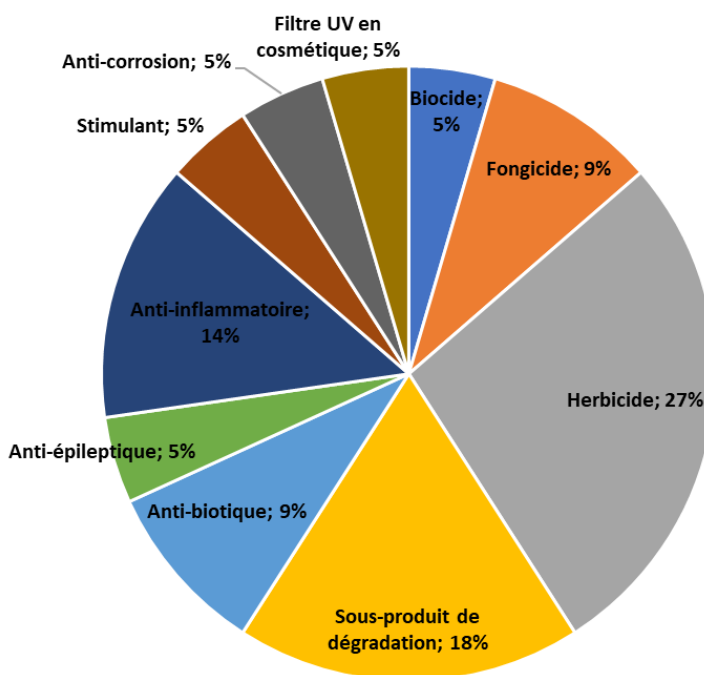
Les molécules pouvant être étudiées dans les eaux du littoral et dans la mer représentent plusieurs centaines d'analytes (380 micropolluants ciblés et 113 non ciblés détectés par Huysman *et al.*, 2017). Parmi l'ensemble des molécules rencontrées dans l'étude bibliographique, certaines sont répertoriées par l'UE comme étant des substances dangereuses prioritaires pour l'environnement (selon la Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13), comme c'est le cas pour la quinoxylène et le tributylétain (TBT). Afin de choisir les molécules parmi des contaminants retrouvés en EDM et en eaux côtières françaises, les molécules apparaissant dans l'étude de Hatt *et al.*, 2015 (Ifremer) détectées entre 2008 et 2013, ont été retenues.

Ensuite, trois catégories génériques d'applications ont été conservées : les pesticides, les médicaments et les molécules utilisées dans des industries diverses. Des sous-produits de dégradation de molécules sélectionnées ont été ajoutés à la liste afin d'apprécier les possibles évolutions des polluants cibles. Puis, les molécules étant majoritairement analysables en LC-MS/MS et ionisables par électrospray en mode positif (ESI<sup>+</sup>) ont été conservées et d'autres supprimées, à l'instar du glyphosate (analysable en LC-MS/MS mais avec une dérivation spécifique (Ibáñez *et al.*, 2005) ou du triclosan (analysable ESI<sup>-</sup>).

Une attention particulière a été portée sur l'étendue des masses moléculaire (MM) et des polarisabilités afin que les performances des procédés soient décrites pour un panel de molécules le plus varié possible. Un dernier tri a également été réalisé sur la redondance d'un type de molécule. Par exemple, l'atrazine et la simazine ont des structures très similaires et présentent des polarisabilités et MM comparables. Ici, seule la molécule d'atrazine est étudiée car elle est mieux détectée, et l'étude de ses sous-produits de dégradation est intéressante également. Le tri a permis de choisir 22 molécules, représentées dans le Tableau 14 et ces molécules sont comprises dans l'étude bibliographiques présentées en chapitre 1, point 1.1.3.

Tableau 14 : Micropolluants organiques étudiés par types d'utilisations

Pesticides		Médicaments		Industries diverses	
Tributylétain	Biocide	Ofloxacine	Anti-biotique	Benzotriazole	Anti-corrosion
Difénoconazole	Fongicide	Lincomycine		Oxybenzone	Filtre UV en cosmétique
Quinoxyfène			Carbamazépine		
Nicosulfuron	Herbicide	Kétoprofène	Anti-inflammatoire		
Diuron		Naproxène			
Isoproturon		Diclofénac			
Atrazine		Caféine	Stimulant		
Métolachlore					
Propyzamide					
Atrazine-2-hydroxy		Sous-produit de dégradation			
Atrazine-déséthyle					
Métolachlore-ESA					
Métolachlore-OA					



La part de pesticides ciblés est plus importante que d'autres types de molécules (médicaments, industries diverses) car les écloséries partenaires de l'étude (Novostrea Bretagne, France Naissain) sont principalement géolocalisées en zones agricoles. Néanmoins, il faut également étudier les médicaments et certains composés organiques issus de diverses industries qui sont des marqueurs anthropiques à considérer. Comme par exemple, la caféine utilisée comme traceur de rejets de STEU, l'oxybenzone (filtre UV présent dans les crèmes solaires) ainsi que le benzotriazole qui est un anti-corrosif industriel présentant des propriétés de perturbateur endocrinien (Farré *et al.*, 2008).

Cette liste de 22 molécules, dont les caractéristiques physico-chimiques sont décrites dans le Tableau 15, permet d'avoir une bonne représentativité de la qualité de l'eau et est intéressante pour qualifier les procédés de traitement, de par le panel de masses moléculaires

et d'hydrophobicité généralement corrélées avec l'adsorbabilité des solutés. La Figure 13 permet de visualiser l'étendue des Log D (pH = 7,4) allant de -3,34 à 5,62 et l'étendue des MM allant de 119 à 410 g.mol<sup>-1</sup>.

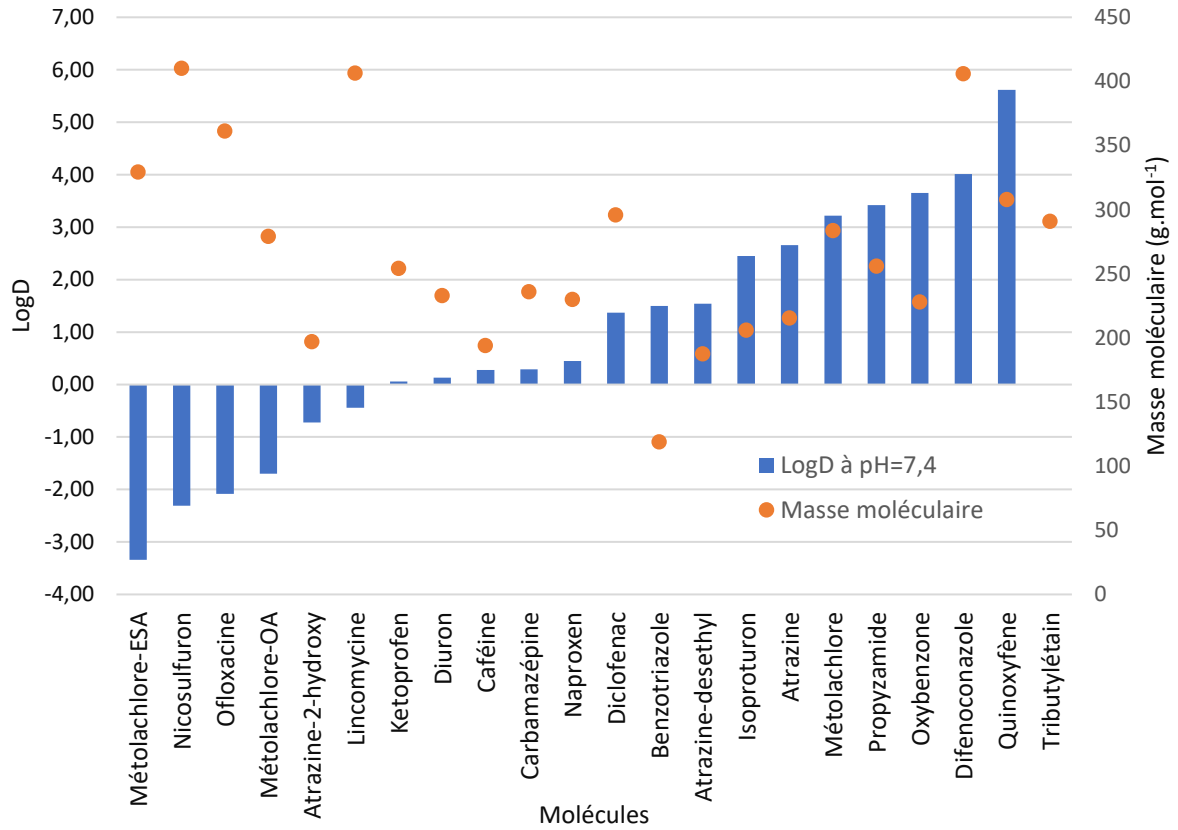


Figure 13 : Etendues des masses moléculaires et des logD des molécules ciblées

Tableau 15 : Caractéristiques physico-chimique des molécules cibles

Molécule	n°CAS	Application	Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg.L <sup>-1</sup> )	Log D (pH = 8,2)	pKa1/pKa2	Charge électrique à pH = 8,2	Polarisabilité .10 <sup>-24</sup> (cm <sup>3</sup> )	Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Volume molaire liquide au point normal d'ébullition (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Atrazine	1912-24-9	Herbicide	215,7	33	-3,99	1,6	0	23,2	169,9	0,0541
Atrazine-2-hydroxy	2163-68-0	Sous-produit Atrazine	197,2	6	-1,50	3,0/14,5	0	20,8	151,1	0,0461
Atrazine-déséthyle	6190-65-4	Sous-produit Atrazine	187,6	320	1,51	3,79/14,58	0	19,2	136,2	0,0384
Benzotriazole	95-14-7	Anti-corrosion	119,1	19800	1,22	8,37	-1	13,8	88,3	0,0148
Caféine	58-08-2	Stimulant	194,2	20000	-0,07	-0,13 / 14	0	20,0	133,4	0,0279
Carbamazépine	298-46-4	Anti-épileptique	236,3	150	2,45	-3,8/15,96	0	28,0	193,4	0,0591
Diclofénac	15307-86-5	Anti-inflammatoire	296,2	237	0,51	4,2	-1	30,3	206,8	0,0898
Difénoconazole	119446-68-3	Fongicide	406,3	15	4,01	1,1	0	41,1	287,1	0,1739
Diuron	330-54-1	Herbicide	233,1	42	2,68	13,55	0	23,1	178,6	0,0547
Isoproturon	34123-59-6	Herbicide	206,3	65	2,87	Pas de dissociation	0	25,0	196,3	0,0535
Kétoprofène	22071-15-4	Anti-inflammatoire	254,3	51	-1,02	4,4	-1	28,5	212,2	0,0731
Lincomycine	154-21-2	Anti-biotique	406,5	927	-0,50	7,8	0	41,5	313,3	0,1879
Métolachlore	51218-45-2	Herbicide	283,8	1	3,13	Pas de dissociation	0	31,7	257,8	0,0959
Métolachlore-ESA	171118-09-5	Sous-produit Métolachlore	329,4	0	-7,19	-	-1	33,5	364,9	0,1221
Métolachlore-OA	152019-73-3	Sous-produit Métolachlore	279,3	-	-1,12	-	0	30,4	241,0	0,0913
Naproxène	22204-53-1	Anti-inflammatoire	230,3	16	-0,87	4,2	-1	26,4	192,3	0,0605
Nicosulfuron	111991-09-4	Herbicide	410,4	7500	-1,80	4,3	-1	38,2	530,7	0,1719
Ofloxacin	82419-36-1	Anti-biotique	361,4	4	-0,42	6,1/8,2	0	36,1	244,0	0,1315
Oxybenzone	131-57-7	Filtre UV	228,2	4	3,61	7,1	0	25,6	190,0	0,0562
Propyzamide	23950-58-5	Herbicide	256,1	15	3,43	10,38	0	26,2	203,5	0,0696
Quinoxyfène	124495-18-7	Fongicide	308,1	47	4,8	3,56	0	31,1	215,5	0,0899
Tributylétain	688-73-3	Biocide	291,0	18	3,84	NA	1	NA	NA	0,0931

### 2.1.2 Législation en vigueur

Les dates de mise sur le marché et de retrait des molécules cibles représentent une source d'informations supplémentaires pour expliquer les concentrations retrouvées en milieu naturel. Ces dates, concernant les pesticides, sont regroupées dans le Tableau 16.

A partir de 2000, dans la Directive de la commission européenne (CE) n° 2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, les molécules atrazine, diuron, isoproturon et tributylétain (TBT) sont citées afin d'accroître leurs surveillances et réduire leurs rejets. Puis, plus récemment, dans l'Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement - *Légifrance*, s. d.), la liste s'est accrue et on retrouve l'atrazine, la carbamazépine, le diclofénac, le diuron, l'isoproturon, le kétoprofène, le métolachlore, le nicosulfuron, l'ofloxacine, la propyzamide, la quinoxifène et le TBT. Le nombre de molécules à surveiller ne fait qu'augmenter au fur et à mesure que les techniques d'analyses s'améliorent et que la prise de conscience sur la nécessité de protection de la santé humaine et des milieux naturels avance.

Tableau 16 : Dates de mise sur le marché et interdiction des pesticides en Union Européenne et en France

Molécule	Application	Autorisé par la CE	Date d'interdiction par la CE	Interdit au commerce en France	Interdit d'utilisation en France	Substances dangereuses prioritaires selon la Directive 2013/39/UE	Substances prioritaires selon la Directive 2013/39/UE
Atrazine	Herbicide	1960	2003		2008		x
Difénoconazole	Fongicide	2009	Utilisé	Utilisé	Utilisé		
Diuron	Herbicide	1990	2018	2003	2003		x
Isoproturon	Herbicide	1991	2015	Utilisé	Utilisé		x
Métolachlore	Herbicide	1990 (métolachlore) 2011 (s-métolachlore)	2003	s-métolachlore utilisé	s-métolachlore utilisé		
Nicosulfuron	Herbicide	2009	Utilisé	Utilisé	Utilisé		
Propyzamide	Herbicide	2007	Utilisé	Utilisé	Utilisé		
Quinoxifène	Fongicide	2004	2014	2019	Utilisation des stocks	x	x
Tributylétain	Biocide	1960-1970			1999	x	x

Dans le Tableau 16, on peut noter que le difénoconazole, l'isoproturon, le s-métolachlore, le nicosulfuron, la propyzamide et la quinoxyfène sont encore utilisés en France alors que, les pesticides interdits depuis plusieurs années, comme par exemple l'atrazine, peuvent être toujours détectés dans les milieux naturels (Jablonowski *et al.*, 2011). Le s-métolachlore sera lui-même possiblement interdit d'usage en France en octobre 2023.

A noter que la quinoxyfène et le TBT sont également classées comme « Substances dangereuses prioritaires pour l'environnement » par la *Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau - Légifrance*, s. d. Ce qui signifie que les rejets ou pertes dans l'environnement doivent être arrêtés ou supprimés progressivement, au plus tard vingt ans après leur date d'inscription dans ce classement.

Concernant les molécules issues de produits médicaux, le Tableau 17 indique les noms des produits utilisés et leur date de commercialisation :

*Tableau 17 : Noms commerciaux des médicaments contenant des molécules ciblées*

Molécules	Applications	Date / Nom commercial en France	Exemples de quantification en milieu aquatique
Caféine	Stimulant	-	253 ng.L <sup>-1</sup> , rivière (Mompelat, 2011)
Carbamazépine	Anti-épileptique	1962/Tégréto <sup>®</sup>	475 ng.L <sup>-1</sup> , littoral (Sousa <i>et al.</i> , 2020)
Diclofénac	Anti-inflammatoire	1993/Voltarene <sup>®</sup>	346 ng.L <sup>-1</sup> , estuaire (Sousa <i>et al.</i> , 2020)
Kétoprofène	Anti-inflammatoire	1993/ Profenid <sup>®</sup>	14 ng.L <sup>-1</sup> , rivière (Strub, 2009)
Lincomycine	Anti-biotique	1982/ Lincocine <sup>®</sup>	155 ng.L <sup>-1</sup> , lagon (Zhou <i>et al.</i> , 2012)
Naproxène	Anti-inflammatoire	1983/ Apranax <sup>®</sup>	185 ng.L <sup>-1</sup> , estuaire (Budzinski & Forget Leray, 2008)
Ofloxacine	Anti-biotique	1995/ Oflocet <sup>®</sup>	99 ng.L <sup>-1</sup> , littoral (Sousa <i>et al.</i> , 2020)

Comme indiqué, ces produits médicaux ne sont pas de fabrication récente et leur utilisation est toujours d'actualité. Ces molécules sont probablement présentes dans les eaux de mer utilisées par les écloséries et leurs concentrations devraient être de l'ordre du ng.L<sup>-1</sup>.

Puisque les molécules sélectionnées sont toujours consommées et/ou retrouvées dans les milieux naturels, il est intéressant de connaître les normes de rejets associées à ces



micropolluants. L' *Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement - Légifrance*, s. d., notamment à travers la notation de norme de qualité environnementale (NQE) avec des moyennes annuelles à ne pas dépasser (NQE-MA) et des concentrations maximales admissibles (NQE-CMA), exprimées en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Quelques valeurs sont regroupées dans le Tableau 18 :

Tableau 18 : Valeurs de norme de qualité environnementale (NQE)

Nom de la substance	NQE-MA	NQE-MA	NQE-CMA	NQE-CMA
	Eaux de surface	Eaux côtières et	Eaux de surface	Eaux côtières et
	intérieures	de transition	intérieures	de transition
	( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Atrazine	0,3	0,3	0,7	0,7
Diuron	0,2	0,2	1,8	1,8
Isoproturon	0,3	0,3	1,0	1,0
Composés du tributylétain (tributylétain-cation)	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015
Quinoxifène	0,15	0,015	2,7	0,54

## 2.2 DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE POUR LE SUIVI DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

La chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem a été sélectionnée pour sa grande précision, sa sensibilité suffisante pour atteindre une quantification des molécules cibles de l'ordre du ng.L<sup>-1</sup> ainsi que sa capacité à analyser l'ensemble des molécules cibles en une seule injection. L'appareillage d'UPLC-MS/MS présent au laboratoire est toute indiqué pour cette étude. Les méthodes et performances analytiques en termes de linéarité, de limite de détection (LD) et de quantification (LQ) seront présentées dans cette partie. De plus le système analytique utilisé offre la possibilité d'implémenter l'étape de préparation d'échantillon (SPE en ligne) à l'analyse en tant que telle.

### 2.2.1 Réactifs chimiques utilisés

Les solvants utilisés pour la préparation des éluants sont l'acétonitrile (ACN), l'eau ultra-pure (EUP), l'acide formique (AF) et le méthanol (MeOH) et ont une qualité UPLC-MS. Le Tableau 19 regroupe leurs références.

Tableau 19 : Solvants utilisés pour l'analyse UPLC-MS/MS

	N°CAS	Pureté	Fournisseur
Méthanol	67-56-1	99,98%	Biosolve
Acétonitrile	75-05-8	99,9%	J.T.Baker
Acétonitrile 0,1% acide formique		98,0%	Biosolve
Acide formique	64-18-6	99,0%	Fisher chemical

L'EUP est issue d'un appareil Elga Purelab Chorus avec un COT < 2 ppb, une résistivité de 18,2 MΩ, une désinfection UV et une filtration de seuil de coupure 0,05 µm. Les éluants sont fréquemment renouvelés et leurs compositions est détaillées dans le Tableau 20. Les éluants A2 et B2 sont utilisés pour la séparation des analytes (incluant l'étape d'élution SPE) ; les éluants C et D sont respectivement employés pour le conditionnement et le nettoyage de la cartouche SPE.

Tableau 20 : Éluants utilisés pour l'analyse UPLC-MS/MS

<b>A2</b>	Acétonitrile 0,1% AF
<b>B2</b>	ACN : EUP / 90 : 10 + 0,1% AF
<b>C</b>	EUP + 0,1% AF
<b>D</b>	MeOH

### 2.2.2 Préparation des échantillons et standards

Les échantillons sont systématiquement filtrés sur des filtres en PTFE à un seuil de coupure de 0,2  $\mu\text{m}$ . Lorsqu'il s'agit de réaliser un prélèvement dans un réacteur contenant du CAP ou du CAG, l'échantillon est immédiatement filtré pour éviter tous phénomènes d'adsorption.

Les étalons sont renouvelés toutes les semaines et sont préparés à partir d'une solution en mélange des micropolluants à une concentration de 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dans de l'EUP, notée  $S_0$ . Cette solution, stockée à 4°C à l'obscurité, est elle-même renouvelée tous les 4 à 5 mois et est préparée à partir de solutions mères de micropolluants individuellement dissous dans de l'EUP ou du méthanol en fonction des solubilités respectives de chaque molécule. Le Tableau 21 référence les concentrations en  $\text{mg.L}^{-1}$  des solutions mères de micropolluants organiques. Ces étapes de préparation permettent de limiter l'ajout de méthanol dans la solution  $S_0$  afin de ne pas impacter l'analyse et permet de préparer rapidement de nouvelles solutions. Les micropolluants organiques sont tous fournis par Sigma-Aldrich dans des qualités analytiques TracCERT®, Pestanal® ou Vetranal®.

Une méthode d'ajouts dosés est utilisée pour mesurer les micropolluants organiques lors des prélèvements d'EDM en éclosérie. Cette méthode est composée de 9 points allant de 0 à 500  $\text{ng.L}^{-1}$ . Le détail de la préparation de ces étalons est donné en Annexe 1. En revanche, un étalonnage externe est utilisé (9 points entre 0 et 1,5 fois la concentration maximale attendue) pour le suivi des micropolluants lors des études laboratoires (chapitre 3) et les études de performances des procédés en éclosérie (chapitre 4).

Tableau 21 : Concentrations des molécules dans les solutions mères

Molécule	Concentration		Molécule	Concentration	
	solutions mères mg.L <sup>-1</sup>	Solvant		solutions mères mg.L <sup>-1</sup>	Solvant
Atrazine	552	MeOH	Lincomycine	712	EUP
Atrazine-2-hydroxy	628	MeOH	Métolachlore	1008	MeOH
Atrazine-déséthyle	824	MeOH	Métolachlore-ESA	62	EUP
Benzotriazole	494	EUP	Métolachlore-OA	400	MeOH
Caféine	992	EUP	Naproxen	812	MeOH
Carbamazépine	896	MeOH	Nicosulfuron	840	EUP
Diclofénac	848	MeOH	Ofloxacine	512	EUP
Difénoconazole	240	MeOH	Oxybenzone	732	MeOH
Diuron	804	MeOH	Propyzamide	504	MeOH
Isoproturon	532	MeOH	Quinoxifène	296	MeOH
Kétoprofène	274	MeOH	TBT	3406	MeOH

### 2.2.3 Analyse instrumentale SPE en ligne-UPLC-MS/MS

L'appareil utilisé est un Waters® ACQUITY™ TQD Tandem Quadrupole UPLC-MS/MS. Le système d'analyse est composé de trois blocs : une extraction sur phase solide en ligne (*SPE-online*) assurant la concentration des analytes et permettant l'élimination des espèces interférentes (2.2.3.1), une colonne chromatographique assurant la séparation des molécules (2.2.3.2) et une détection par spectrométrie de masse en mode MRM (2.2.3.3).

La SPE en ligne est réalisée à l'aide d'un passeur-préparateur d'échantillon (Waters 2777) équipé de deux cartouches (OASIS® HLB Direct Connect HP 20µm ; 2.1x30mm) pouvant fonctionner en alternance et permettant de limiter les effets de matrice et de concentrer les molécules cibles afin de les détecter à des concentrations traces. Le choix de la phase a été motivé d'une part par le caractère très polyvalent de la phase HLB permettant une rétention de composés à la fois polaires et apolaires et d'autre part par le retour d'expérience du laboratoire.

La séparation des analytes s'effectue au sein de la colonne chromatographique en silice ACQUITY UPLC® HSS T3 (100 Å, 1,8µm, 2,1mm x 100mm). Un pré-colonne (ACQUITY UPLC®

HSS T3 VanGuard™, 1,8µm, 2,1mm x 5mm) est également mise en place pour protéger la colonne chromatographique et en avoir un usage plus durable.

Le détecteur est un spectromètre de masse en tandem (MS/MS) composé de deux quadripôles et d'une chambre de collision entre ces deux derniers. L'ionisation est effectuée par électrospray en mode positif (ESI<sup>+</sup>).

### 2.2.3.1 Extraction sur phase solide (SPE) en ligne

Cette étape est primordiale pour reconcentrer les analytes et limiter les effets de la matrice initiale. Le principe des cartouches est d'adsorber les micropolluants organiques. L'élution en sens inverse permet une désorption de ses derniers. La Figure 14 permet de résumer l'adsorption et la désorption sur la cartouche SPE. De façon générale, le système est constitué de deux circuits fluidiques distincts : un à basse pression, assuré par une pompe à gradient quaternaire (Acquity QSM – Waters) permettant de réaliser les étapes de conditionnement (chargement et rinçage de la cartouche), et un circuit fluidique haute pression *via* une pompe binaire (Acquity BSM – Waters) pour l'élution de la cartouche SPE et la séparation des analytiques dans la colonne (Tableau 22). Les cartouches sont alternativement basculées entre circuit haute et basse pression par l'intermédiaires d'un jeu de vannes multipositions. Le développement du programme, qui permet le contrôle de cette étape d'extraction, est très largement basé sur l'expérience acquise au laboratoire (Thèses de Fallou, 2015, de Bazus, 2016, de Ye, 2018, et de Sang, 2019). Néanmoins si les méthodes préalablement développées constituent un point de départ, une adaptation de ces méthodes a dû être réalisée afin de tenir compte du caractère fortement salin des échantillons.

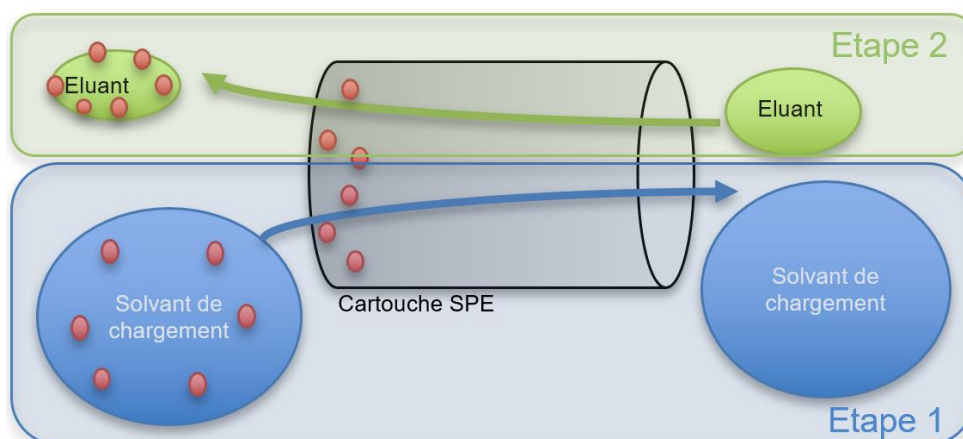


Figure 14 : Principe de concentration et d'élution dans une cartouche SPE

Tableau 22 : Étapes majeures dans le programme d'automatisation de la SPE

Injection + chargement	<p>Injection de 5 mL dans la boucle</p> <p>La pompe Quaternary solvent manager (QSM) charge l'échantillon de la boucle jusque dans la première cartouche n°1 avec le solvant C et un débit élevé de 2 mL.min<sup>-1</sup> : les analytes sont piégés sur cette cartouche.</p> <p>La pompe QSM charge la cartouche n°1 avec le solvant D pendant 1 min afin d'éliminer des composés interférents sans éluer les analytes.</p>
Elution + préparation	<p>La pompe Binary solvent manager (BSM) envoie les éluants A2 et B2 du côté opposé de la cartouche, en sens inverse de la charge de la QSM. : les analytes sont élués hors de la cartouche et sont envoyés vers la colonne chromatographique.</p> <p>Au même instant, la QSM charge la cartouche n°2 afin de la nettoyer et de la rééquilibrer en préparation de la future injection d'échantillon.</p>

Si on compare la stabilité de la réponse en EUP et en eau de mer reconstituée (EDM-R), c'est-à-dire avec des sels mais sans MO, sur la Figure 15, on observe une baisse de sensibilité en EDM-R et la réponse pour une même solution injectée dépend de la cartouche puisqu'on observe une inconstance de la réponse ce qui correspondrait à l'utilisation alternée des cartouches SPE.

Il est probable que les cartouches SPE soient légèrement différentes et, lorsqu'en matrice EDM-R elles absorbent moins bien les composés, que cette différence entre les deux cartouches soit exacerbée.

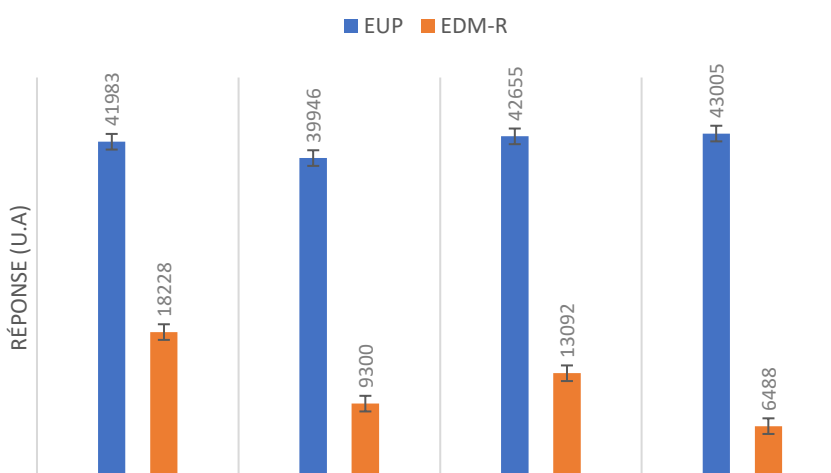


Figure 15 : Impact de la matrice EDM-R sur la sensibilité de l'analyse LC-MS/MS et effet créneau de l'alternance des cartouches SPE pour la mesure de l'atrazine-déséthyle

Ainsi, plusieurs tests ont été menés afin d'améliorer la répétabilité d'une mesure en EDM. Dont notamment l'ajout ou non de méthanol par la QSM, ce qui n'a apporté aucun changement. Aussi, un suivi de la conductivité a été réalisé, en installant un conductimètre en sortie de cartouche SPE, montrant que le temps de rééquilibrage minimum à attendre est de 400 secondes d'après la Figure 16. Nous avons programmé un temps de rééquilibrage de 500 secondes (au lieu de 300 secondes précédemment) pour s'assurer que tous les sels ont bien été rincés.

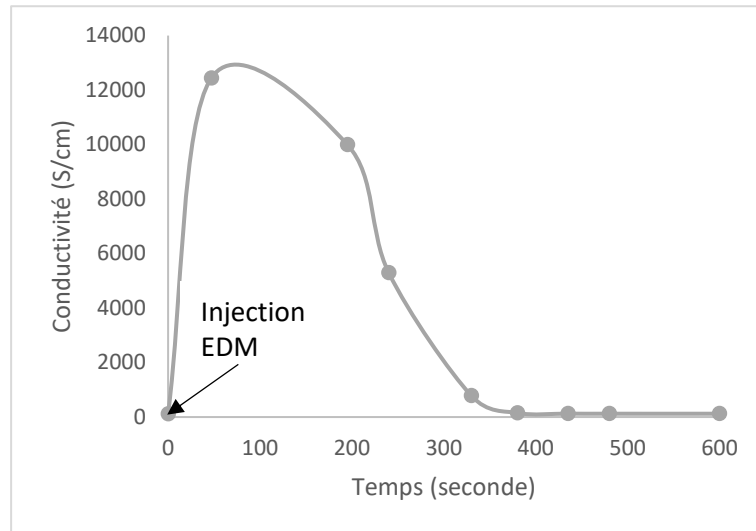


Figure 16 : Suivi de la conductivité en sortie de cartouche SPE

Néanmoins, ce temps de rééquilibrage plus conséquent n'a pas suffi à améliorer la répétabilité des échantillons. Il a donc été décidé de modifier le programme afin de n'utiliser qu'une seule cartouche SPE. Cette modification demande un temps d'analyse deux fois plus long puisque la cartouche a un temps de chargement et un temps de rinçage à respecter mais cela permet d'obtenir une bonne répétabilité des mesures.

### 2.2.3.2 Séparation sur colonne chromatographique à haute pression (UPLC)

L'objectif du développement de la méthode chromatographique est de séparer les 22 micropolluants afin de présenter les analytes séquentiellement au spectromètre de masse, de maximiser le temps passé sur une transition MRM donnée et par conséquent d'améliorer la sensibilité de la méthode. Le gradient d'élution choisi est représenté sur la Figure 17. Le débit total des éluants est de  $4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  et la colonne chromatographique est maintenue à une température de  $45^\circ\text{C}$ .

Les micropolluants organiques à analyser ont des caractéristiques physico-chimiques variées qui se traduisent par un temps de rétention ( $T_r$ ) différents lors de la séparation chromatographique. La polarité des molécules, exprimée notamment à travers le paramètre  $\log D$ , permet d'anticiper la rétention des micropolluants dans la colonne chromatographique : les composés hydrophiles (avec un  $\log D < 0$ ) sont élués rapidement et ont des temps de rétention faibles alors que des composés hydrophobes avec  $\log D > 4$  ont plus d'interactions avec la phase stationnaire de la colonne et éluent moins rapidement.

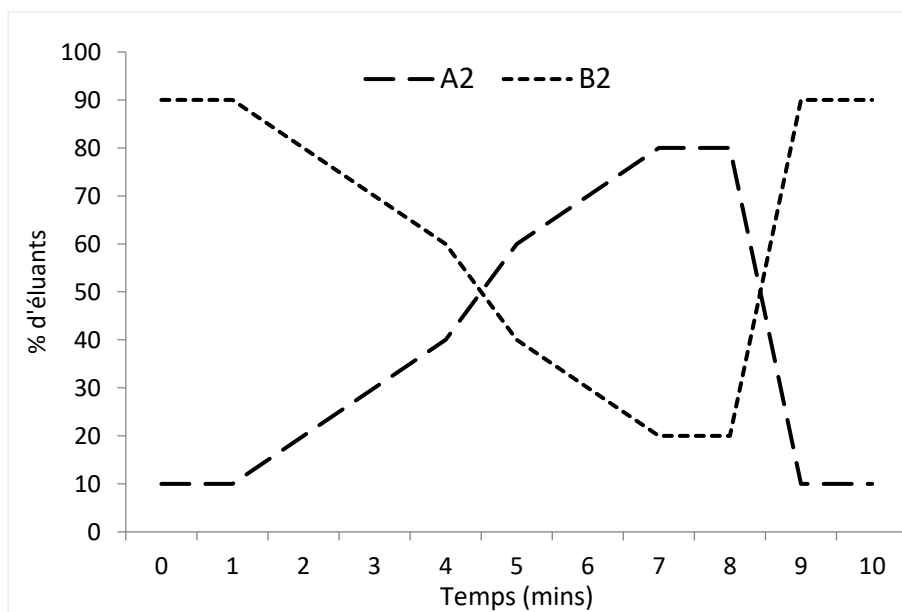


Figure 17 : Méthode d'éluion chromatographique

Grâce au gradient d'éluion choisi, on obtient, sur la Figure 18, une séparation satisfaisante des 22 micropolluants. Le  $\log D$  (à  $\text{pH} = 7,4$ ) n'est pas le principal paramètre en jeu mais on observe tout de même une tendance confirmant l'effet de l'hydrophobicité. On note une accumulation de 7 molécules entre 5,5 et 6 minutes (min). Il conviendra donc d'être particulièrement attentif à optimiser les paramètres de détection dans cette fenêtre de temps afin de limiter le nombre de transitions MRM enregistrées simultanément (cet aspect sera développé en 2.2.3.3). Une meilleure séparation de ces molécules aurait pu être envisagée en modifiant le gradient d'éluion et le temps d'analyse mais ce compromis a été choisi pour conserver un temps d'analyse de 10 minutes seulement.



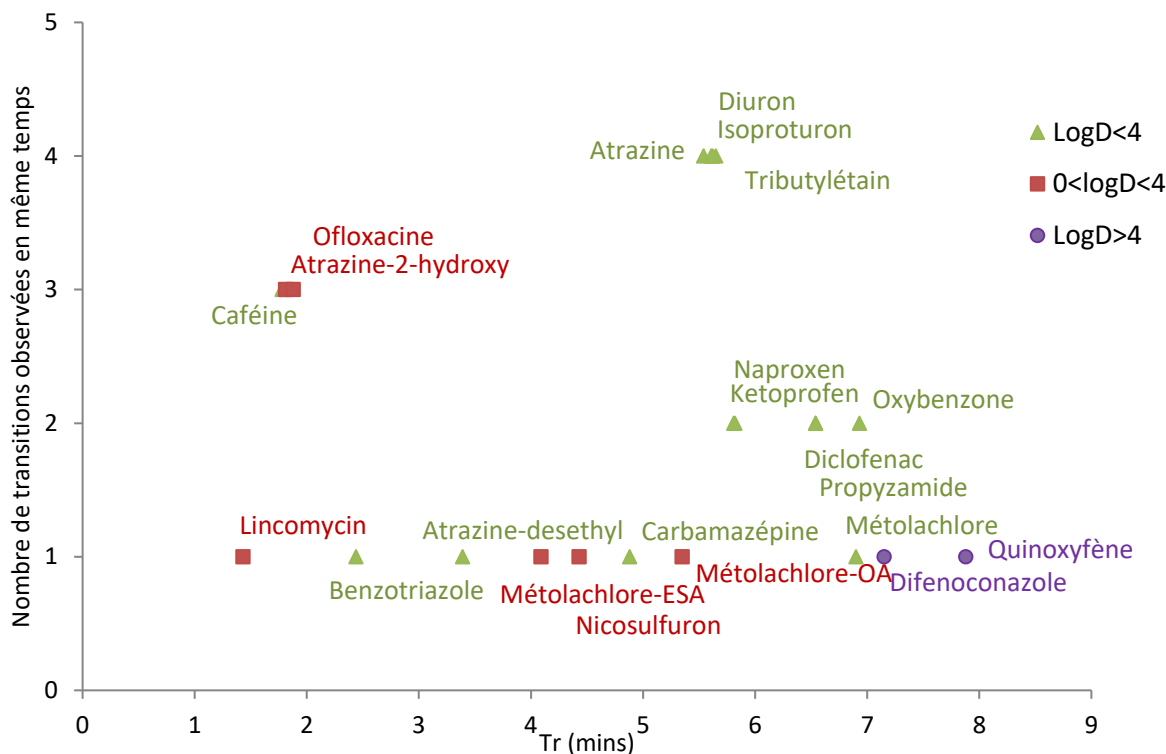


Figure 18 : Séparation chromatographique des molécules

### 2.2.3.3 Détection en spectrométrie de masse en tandem (MS/MS)

La spectrométrie de masse (MS) en tandem en mode MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) consiste à sélectionner un ion formé dans la source par un premier quadripôle. L'ionisation étant réalisée ici uniquement en mode ESI<sup>+</sup>, les ions précurseurs sélectionnés correspondent à l'ion [M+H]<sup>+</sup>. Pour chaque composé, l'intensité de l'ion [M+H]<sup>+</sup> a été maximisée en optimisant la tension de cône lors d'une étape d'infusion. Après sélection sur le premier quadripôle, l'ion parent est fragmenté dans une cellule de collision. Deux ions fils – généralement les plus intenses – sont ensuite séparés sur le second quadripôle, le premier est utilisé pour la quantification, le second pour la confirmation.

L'ensemble des paramètres (tension du cône, rapport m/z des fils et l'énergie de collision appliquée pour les générer) est présenté dans le Tableau 23. La tension du capillaire (+3 kV), les débits de gaz de nébulisation (75 L.h<sup>-1</sup>), de désolvatation (750 L.h<sup>-1</sup>), et de collision (0,12 mL.min<sup>-1</sup>), ainsi que la température de la source (120 °C) sont maintenus constants pour l'ensemble des composés et n'ont pas faits l'objet d'une étape d'optimisation.

Il est primordial que toutes les molécules soient analysables sous un même mode d'ionisation, ici ESI<sup>+</sup>, pour toutes les analyser au cours d'un même « run » analytique. Pour exemple, le

triclosan, le mécoprop et l'endosulfan étaient considérés comme molécules potentielles à étudier, mais l'ionisation négative était préférable afin d'obtenir un ion parent stable et de forte intensité. On a donc évincé ces quelques molécules de la liste des composés ciblés. En effet, l'analyse en mode ESI<sup>+</sup> et ESI<sup>-</sup>, même si elle est techniquement réalisable sur le spectromètre de masse utilisé ici, conduit généralement à des pertes drastiques de sensibilité.

Tableau 23 : Méthode et paramètres de détection MS/MS

Molécule	Masse moléculaire moyenne g.mol <sup>-1</sup>	m/z Ion Parent	Tension de cône (V)	m/z Ion fils de quantification	Energie de collision (eV)	m/z Ion fils de confirmation	Energie de collision (eV)	Fenêtre de temps de rétention (mins)
Atrazine	215,7	216,1	29,5	173,9	16,5	95,7	22,5	5,2 - 5,8
Atrazine-2-hydroxy	197,2	198,1	29,5	155,8	16,5	113,7	22,0	3,0 - 4,2
Atrazine-déséthyle	187,6	188,0	29,0	145,8	16,0	103,7	23,0	1,2 - 2,8
Benzotriazole	119,1	119,7	26,5	64,7	18,0	91,7	15,5	2,0 - 3,5
Caféine	194,0	195,0	30,0	137,8	17,5	109,7	21,0	1,3 - 2,5
Carbamazépine	236,3	237,1	29,0	193,9	16,5	178,8	30,0	4,8 - 5,3
Diclofénac	296,2*	296,2	25,5	250,1	13,0	214,1	28,5	6,1 - 7,2
Difénoconazole	406,3*	406,2	29,5	251,0	24,5	337,0	15,5	7,0 - 10,0
Diuron	233,1*	233,0	29,0	45,8	15,5	71,7	18,5	5,5 - 6,2
Isoproturon	206,3	207,1	30,0	71,7	16,5	164,8	14,0	5,4 - 6,1
Kétoprofène	254,3	255,2	29,0	104,7	20,2	209,0	11,5	5,6 - 6,4
Lincomycine	406,5	407,4	30,0	125,8	24,0	359,2	19,0	1,0 - 2,1
Métolachlore	283,8	284,2	29,0	175,9	25,0	252,1	13,5	6,6 - 7,5
Métolachlore-ESA	329,4	330,3	30,0	298,1	16,0	202,0	26,0	3,7 - 4,3
Métolachlore-OA	279,3	280,2	23,0	145,8	24,5	248,1	13,0	4,6 - 5,9
Naproxène	230,3	231,0	28,0	169,8	28,0	184,9	10,0	5,5 - 6,3
Nicosulfuron	410,4	411,2	29,5	212,9	20,0	181,9	19,5	4,0 - 4,8
Ofloxacin	361,4	362,3	30,0	261,1	26,5	318,2	18,5	1,4 - 3,1
Oxybenzone	228,2	229,1	29,5	150,7	18,5	104,7	21,0	6,5 - 7,4
Propyzamide	256,1*	256,1	27,0	189,8	14,0	172,7	21,0	6,25 - 7,0
Quinoxyfène	308,1*	308,1	30,0	196,8	29,0	272,0	25,0	7,2 - 10
Tributylétain	290,0	291,2	27,0	122,6	23,5	178,8	13,5	5,7 - 6,5

\*Ecart de 1 g.mol<sup>-1</sup> entre la masse moléculaire moyenne et la masse monoisotopique. Molécules particulières possédant deux atomes de chlore.

De façon à limiter le nombre de transitions observées, il a été choisi de ne travailler qu'avec les ions fils de quantification sauf dans les cas particuliers du difénoconazole, du kétoprofène, du métolachlore, du métolachlore-OA, et du naproxène pour lesquels l'ion de confirmation a également été utilisé.

#### 2.2.4 Limites de détection et de quantification et incertitudes liées à la mesure

Comme expliqué précédemment, une méthode d'ajouts dosés est utilisée pour mesurer les micropolluants organiques lors des prélèvements d'EDM en éclosion. Cette méthode est composée de 9 points allant de 0 à 500 ng.L<sup>-1</sup>. Le détail de la préparation de ces étalons est présenté en Annexe 1. En revanche, un étalonnage externe est utilisé pour le suivi des micropolluants lors des études laboratoires (chapitre 3) et les études de performances des procédés en éclosion (chapitre 4).

Les limites de quantification (LQ) et de détection (LD) associées à chaque gamme étalon sont calculées à partir de la norme AFNOR *NF T90-210*, s. d. selon les formules suivantes :

$$LQ = \frac{10 * \sigma_b}{a} \quad LD = \frac{3 * \sigma_b}{a}$$

Avec,

a, la pente, b, l'ordonnée à l'origine et  $\sigma_b$  l'écart-type de l'ordonnée à l'origine pour une droite d'étalonnage d'équation  $y=ax+b$ .

La LD et la LQ sont déterminées et précisées à chaque analyse. Des exemples de LD et LQ obtenues lors d'ajouts dosés sur de l'EDM prélevée en entrée de l'éclosion Novostrea Bretagne sont présentés dans la Figure 19.

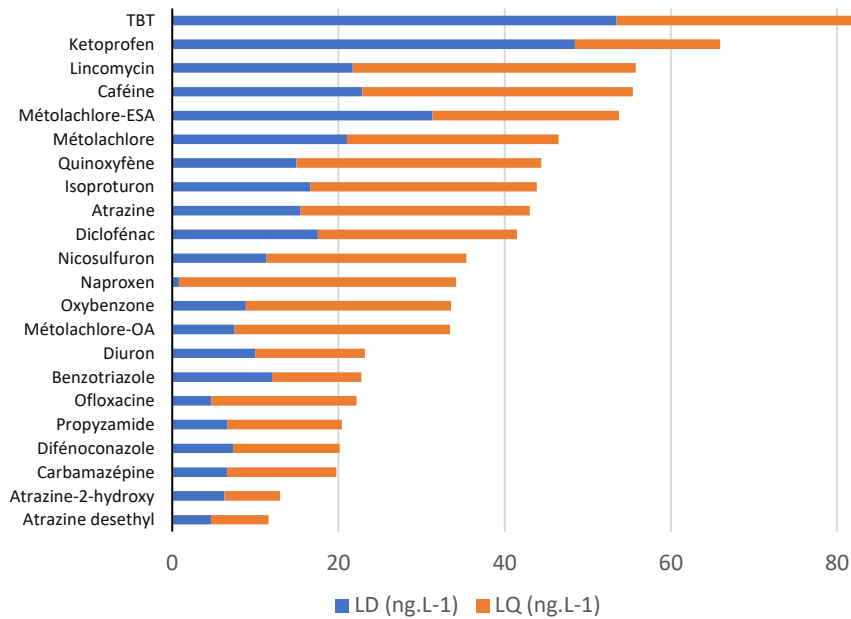


Figure 19 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) pour chaque molécule pour le prélèvement d'EDM du 11/05/2021 à Novostrea Bretagne

On observe une sensibilité moyenne sur les molécules de TBT, kétoprofène, lincomycine, caféine et métolachlore-ESA. Néanmoins la détection est toujours inférieure à  $60 \text{ ng.L}^{-1}$  et la quantification est inférieure à  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ . En revanche, on observe des LD très basses pour l'atrazine-déséthyle, l'atrazine-2-hydroxy, la carbamazépine, le difénoconazole ou encore la propyzamide démontrant que la méthode analytique permet d'atteindre une sensibilité de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{ng.L}^{-1}$  pour ces molécules. Ces limites peuvent être améliorées si seuls les étalons de basses concentrations sont considérés dans le tracé de la droite d'étalonnage ; effectivement, ce procédé permet de réduire l'erreur-type sur l'ordonnée à l'origine et par conséquent de minimiser la LQ et la LD.

Les droites d'étalonnage ont également été utilisées pour estimer les incertitudes liées à la mesure. Les incertitudes sur les résultats ont été calculées par régression linéaire avec une méthode des moindres carrés non pondérée et un coefficient de confiance de 95 %. Le Figure 20, représente l'exemple de droites d'étalonnage avec enveloppes d'incertitudes en EUP et en EDM-R faites avec des étalons externes sur le métolachlore-ESA. On observe un changement de pente dû à la matrice, donc il y a une légère perte de sensibilité en EDM-R.

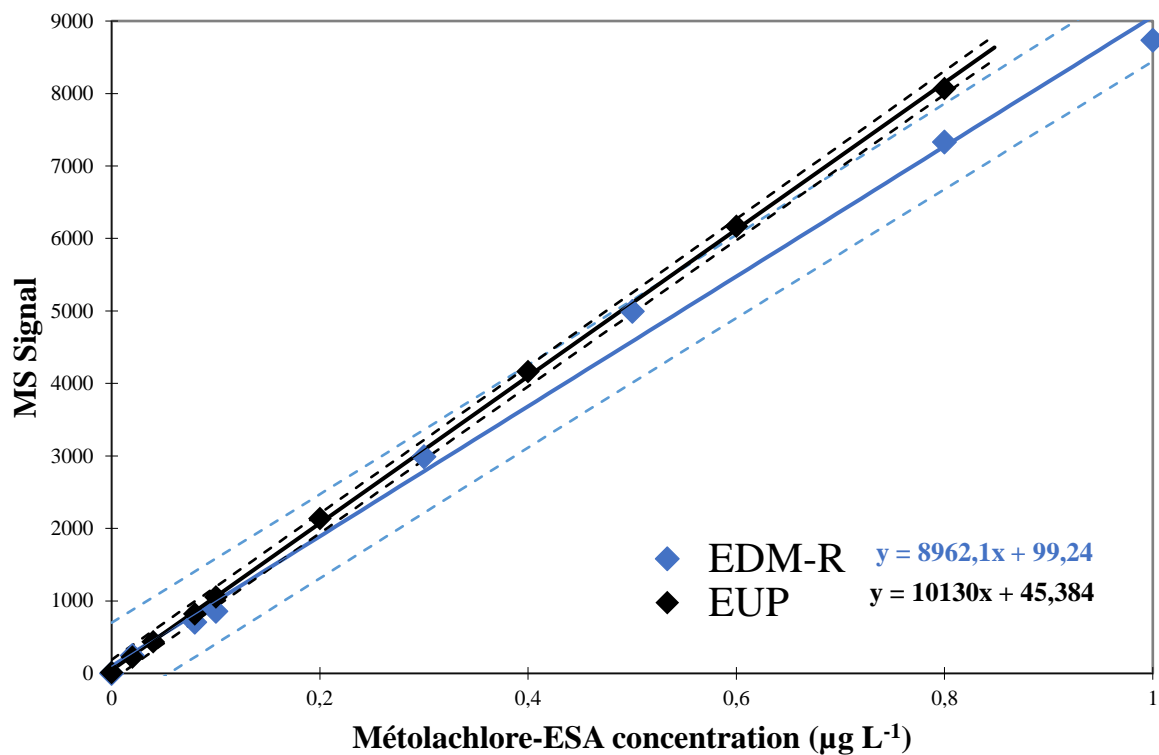


Figure 20 : Gamme d'étalonnage du métolachlore-ESA en EUP et en EDM-R avec étalonnage externe et enveloppes d'incertitudes associées

## 2.3 ANALYSE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE MARINE ET DES PARAMÈTRES GLOBAUX DE L'EAU DE MER

Un certain nombre de paramètres a été mesuré sur les échantillons d'EDM brute prélevés lors de la campagne de prélèvement entre le 11/01/2021 et le 17/01/2022. Ces paramètres sont le COT, l'absorbance UV, le pH, la turbidité et la conductivité. Ces mesures s'appuient sur des méthodes analytiques décrites dans la section suivante.

### 2.3.1 Mesure du COT

La mesure du carbone organique total (COT) caractérise la quantité totale de matière organique marine (MOM) dans l'EDM. En pratique, cette MOM est dissoute puisque l'eau de mer est récupérée en sortie de filtre à sable et de filtre à poches de seuil de coupure 10 µm. Le COT-mètre utilisé est un TOC-V<sub>CPH</sub> de la marque Shimadzu. La détermination du carbone organique est obtenue par combustion catalytique à 680 °C avec un catalyseur à base de platine. Puis le CO<sub>2</sub> obtenu est analysé par absorption moléculaire non dispersive dans le domaine de l'infrarouge. La méthode utilisée mesure le NPOC pour Carbone Organique Non Purgeable (obtenue après la purge du carbone inorganique après acidification). Cette étape d'acidification-désorption visant à éliminer le carbone inorganique (ions carbonates et hydrogénocarbonates) entraîne une possible perte des molécules les plus volatiles. Néanmoins, la fraction volatile est considérée négligeable au regard des incertitudes analytiques (Maestre *et al.*, 2003) et le NPOC sera par la suite assimilé au COT ou au COD pour les échantillons filtrés avant analyse.

Deux droites d'étalonnages ont été réalisées et sont refaites tous les 6 mois notamment après la maintenance biannuelle de l'appareil : une en matrice EUP et l'autre en matrice EDM-R. Les étalons sont préparés en utilisant de l'hydrogénéophthalate de potassium.

L'EDM prélevée de janvier 2021 à décembre 2021 dans l'écloserie de Novostrea Bretagne avait un COT de  $2,18 \pm 0,62$  mg.L<sup>-1</sup> alors que dans l'écloserie France Naissain, le COT était de  $4,18 \pm 1,08$  mg.L<sup>-1</sup>. Cette différence s'explique par des épisodes fréquents de bloom algal dans les lagunes en entrée de l'écloserie France Naissain. Dans le chapitre 4, en point 4.1.3., l'élimination de la MOM dans la filière actuelle sera détaillée grâce à un suivi du COT.

### 2.3.2 Absorbance UV, indice SUVA et fluorescence 3D

L'absorbance UV à une longueur d'onde unique de 254 nm (longueur d'onde caractéristique des doubles liaisons C=C) est mesurée pour chaque prélèvement d'EDM. Un spectrophotomètre UV-1280 de la marque Shimadzu permet la mesure et une cuve en quartz de 5 cm est utilisée pour maximiser la précision sur la mesure. L'EDM prélevée sur la période de 2021 dans les deux écloséries, a une absorbance à 254 nm en moyenne égale à  $0,07 \text{ cm}^{-1}$ .

La Figure 21 compare le spectre UV-visible sur de l'EDM-R, réalisé avec un blanc en EUP, et le spectre UV-visible de l'EDM prélevée à Novostrea Bretagne, réalisé avec un blanc en EDM-R. On observe des éléments chimiques qui absorbent l'intensité lumineuse dans l'UV (100-400 nm). Le spectre de l'EDM-R montre qu'il y a des sels qui absorbent fortement autour de 220 nm mais également entre 220 nm et 500 nm. Effectivement, d'après Ogura & Hanya, 1966, des espèces inorganiques telles que les nitrates et les bromures absorbent entre 200 et 235 nm. Sur le spectre de l'EDM, la part d'absorbance liée aux sels de l'EDM-R a été supprimée donc l'absorbance observée entre 200 et 400 nm correspond essentiellement aux MOM et à des différences quantitatives entre les sels présents en EDM et en EDM-R. La MOM présente en EDM et absorbant dans l'UV pourrait correspondre à des doubles liaisons C=C (180-220 nm) et des dérivés carbonylés tels que des aldéhydes et cétones (270-300 nm) et esters, acides et anhydrides (205-230 nm).

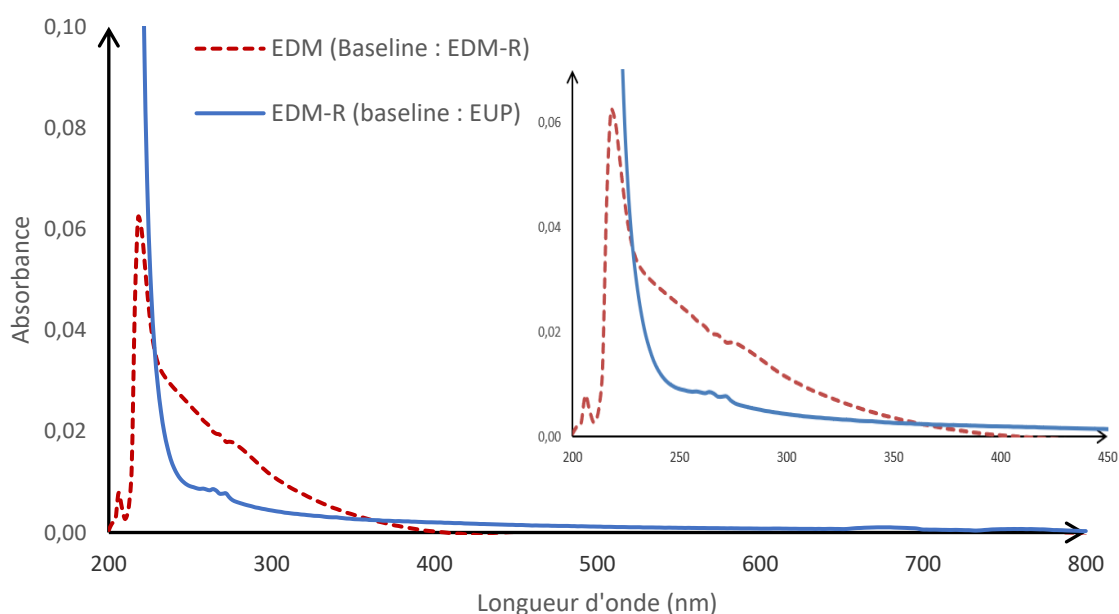


Figure 21 : Spectres d'absorbance UV-visible de l'EDM-R et de l'EDM

L'absorbance UV étant à la fois liée à la nature des MO et à leur concentration, il est généralement d'usage de considérer également le SUVA (absorbance UV spécifique à 254 nm obtenue en divisant l'absorbance à 254 nm par la valeur de COT). La Figure 22 présente la variation de l'indice SUVA dans les deux écloséries : la moyenne est de 3,00 L.m<sup>-1</sup>.mgC<sup>-1</sup> à Novostrea Bretagne et de 2,34 L.m<sup>-1</sup>.mgC<sup>-1</sup> à France Naissain.

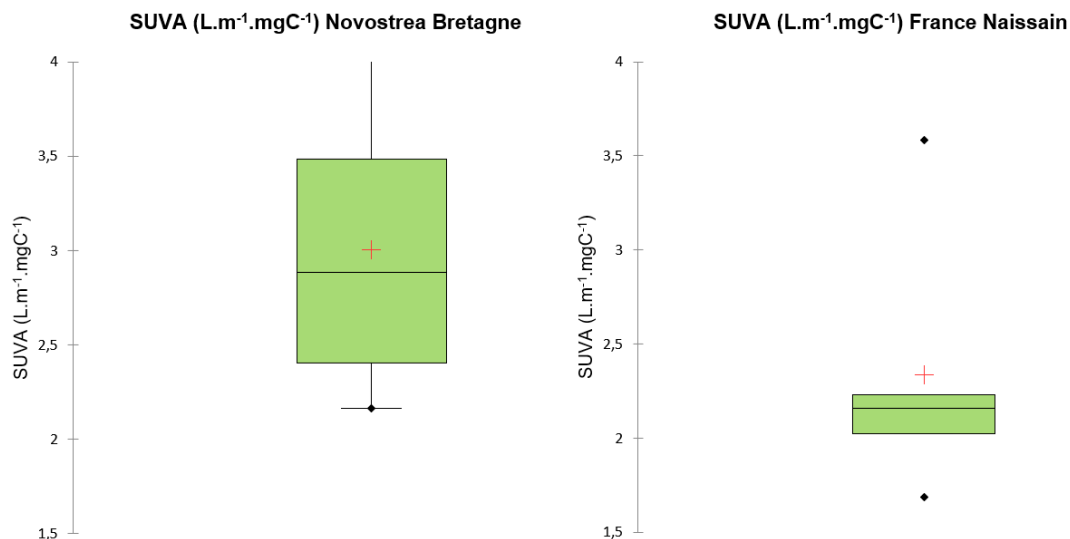


Figure 22 : Variation de l'indice SUVA dans les deux écloséries

Edzwald & Haarhoff, 2011, proposent une catégorisation inspirée des recommandations pour les eaux à destination de la consommation humaine (EDCH) :

- Un SUVA > 4 indique que la MO est principalement composée de matière humique aquatique.
- Un SUVA de 2-4 indique que la MO est un mélange de matière organique algogène et de matière humique aquatique.
- Un SUVA < 2 indique que la MO est principalement composée de matière organique algogène et d'humus.

Ainsi, pour les deux écloséries, les MO sont de nature algogène et humique aquatique.

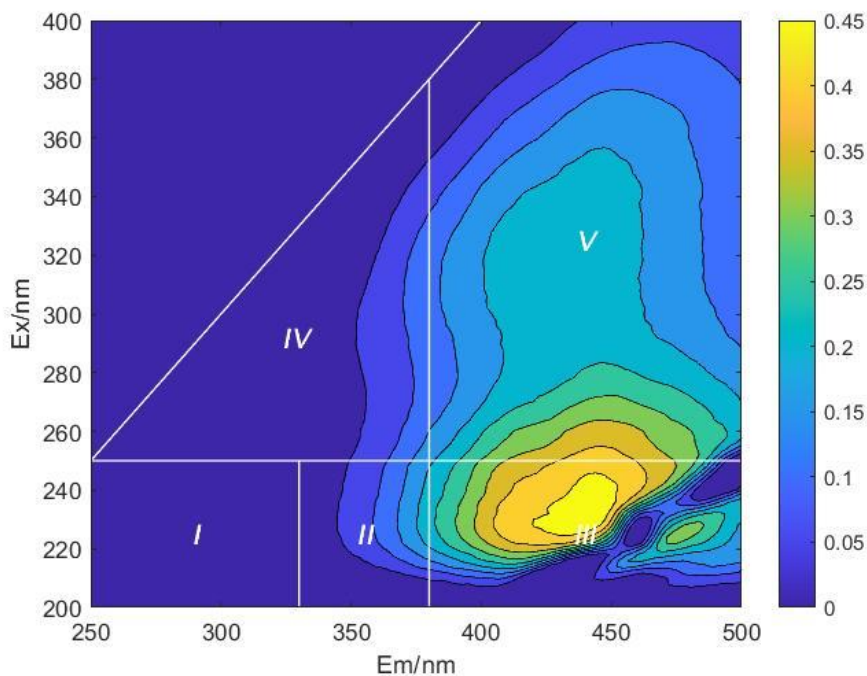
Ces analyses sont complétées par des mesures de fluorescence 3D afin d'obtenir une analyse fine des groupement fluorophores des MO. Ces mesures renseignent sur la structure et pourrait ainsi permettre de mieux appréhender les phénomènes de compétitions. Les matrices d'excitation-émission (EEM ou fluorescence 3D) ont été mesurées par un spectrofluorimètre



(LS45 PerkinElmer). Les mesures ont été effectuées à température ambiante et les valeurs d'émissions vont de 250 nm à 500 nm avec un pas de 0,5 et les valeurs d'excitations vont de 200 à 400 nm avec un pas de 2 nm.

La technique de Fluorescence Regional Integration (FRI) a été choisie pour l'analyse des MOM grâce à l'utilisation quantitative de toutes les données d'intensité de fluorescence dépendant de la longueur d'onde provenant des *Excitation Emission Matrix* (EEM). Les données ont été traitées en utilisant un programme Matlab déjà développé au sein du laboratoire. En utilisant des limites de longueur d'onde d'excitation et d'émission cohérentes pour chaque EEM, des lignes horizontales et verticales ont été tracées pour diviser l'EEM en cinq régions représentées en Figure 22 suivant les travaux de Chen *et al.*, 2003.

Par conséquent, le poids des molécules présentes dans l'EDM est compris entre 1 000 – 10 000 Da. Afin de quantifier la répartition des fluorophores par région, le volume de la région par rapport au volume total est affiché sous la Figure 23. Ainsi, les MOM présentent majoritairement des fluorophores dans la région des acides fulviques, qui absorbent en UV et sont présentes à faibles concentrations (COT de 2,18 et 4,18 mg.L<sup>-1</sup> en moyenne).



Région I	Région II	Région III	Région IV	Région V
1,5 %	12,8%	46,2%	2,8%	36,7%

Figure 23 : Diagramme EEM de l'EDM Novostrea Bretagne

### 2.3.3 Mesure du pH, de la turbidité et de la conductivité

Le pH a été mesuré grâce à un pHmètre Thermo Scientific de la gamme Orion™ avec une électrode 8107UWMMD. L'étalonnage a été réalisé avant chaque utilisation.

La turbidité a été mesurée par un turbidimètre Thermo Scientific de la gamme Orion™ AQ3010 avec des étalons de 800, 100, 20,0 et 0,02 NTU. L'étalonnage a été réalisé avant chaque utilisation.

La conductivité, notée  $\sigma$ , est mesurée grâce à un conductimètre portatif Hanna Instrument HI98192. L'étalonnage a été réalisé avant chaque utilisation. Pour avoir une notion de la salinité, notée  $S$ , la valeur de la conductivité est utilisée. Effectivement, la salinité c'est la quantité de sels secs dissous dans l'eau, exprimée en psu. Or une masse de sel en solution donnera une conductivité donnée à une température ( $T$ ) donnée. C'est pourquoi toutes les mesures sont rapportées à 25°C avec l'équation suivante dont la pente et l'ordonnée à l'origine sont redéfinies à chaque étalonnage :

$$S = (0,73 \cdot \sigma - 3,04) \cdot (1 + 0,02 \cdot (T - 25))$$

Avec  $S$  en psu,  $\sigma$  en  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $T$  en °C.

### 2.3.4 Paramètres globaux de l'eau de mer

Les paramètres globaux ont été mesurés sur les 12 prélèvements d'EDM non traitée alimentant les deux écloseries ; France Naissain et Novostrea Bretagne. Ces paramètres sont le pH, la conductivité à 25°C, la turbidité, le COT et l'absorbance à 254nm. Ces deux derniers paramètres permettent de calculer l'indice SUVA présenté en point 2.3.2. Une étude de l'évolution du COT, de l'absorbance à 254nm et de la turbidité est présentée en chapitre 4 au point 4.1.3.

Le pH est en moyenne de 8,52 à France Naissain et de 8,19 à Novostrea Bretagne. Sur la Figure 24, on observe que l'étendue des mesures est moindre sur les prélèvements de Novostrea Bretagne.

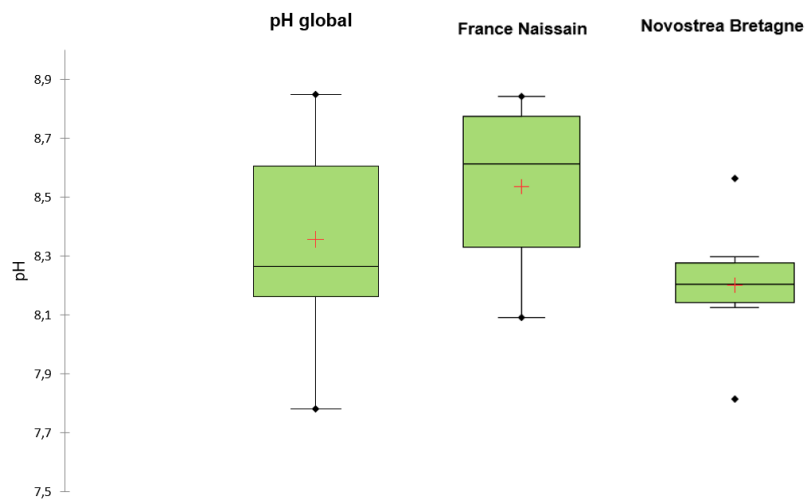


Figure 24 : Valeurs de pH dans les deux écloseries

La conductivité moyenne est de  $50,27 \text{ mS.cm}^{-1}$  à France Naissain et de  $51,40 \text{ mS.cm}^{-1}$  à Novostrea Bretagne (Figure 25). Cela se traduit par des salinités moyennes de 32,59 et 33,80 psu. Les salinités sont très similaires entre écloseries. Les valeurs minimales ont été observées en hiver avec une conductivité de  $43,99 \text{ mS.cm}^{-1}$  à France Naissain le 17/01/2022 et  $47,60 \text{ mS.cm}^{-1}$  à Novostrea Bretagne le 11/01/2021.

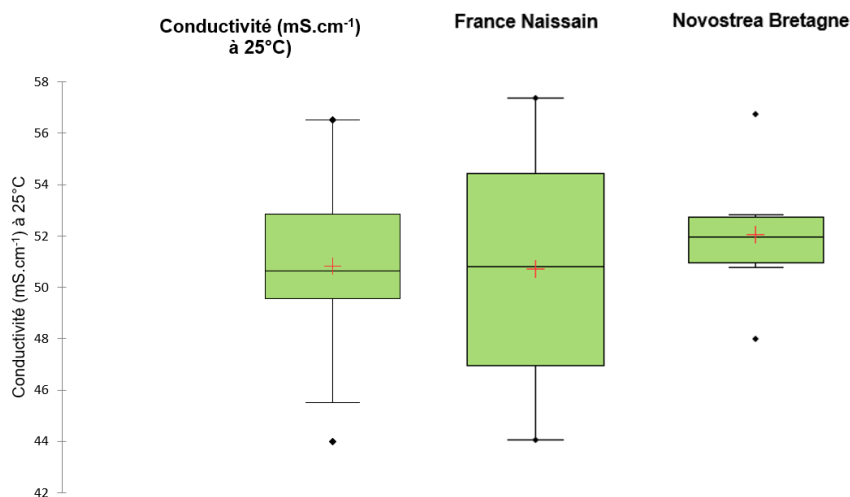


Figure 25 : Valeurs de conductivités dans les deux écloseries

La turbidité moyenne est de 1,64 NTU à France Naissain et de 4,13 NTU à Novostrea Bretagne (Figure 26). Cette dernière valeur est plus élevée à cause d'une mesure élevée à 9,07 NTU le 12/07/2021 qui correspond à un bloom algal dans la lagune de Novostrea Bretagne. La valeur

maximale observée à France Naissain est de 4,78 NTU le 24/11/2021 et correspond également à un bloom algal dans le canal d'entrée de l'EDM.

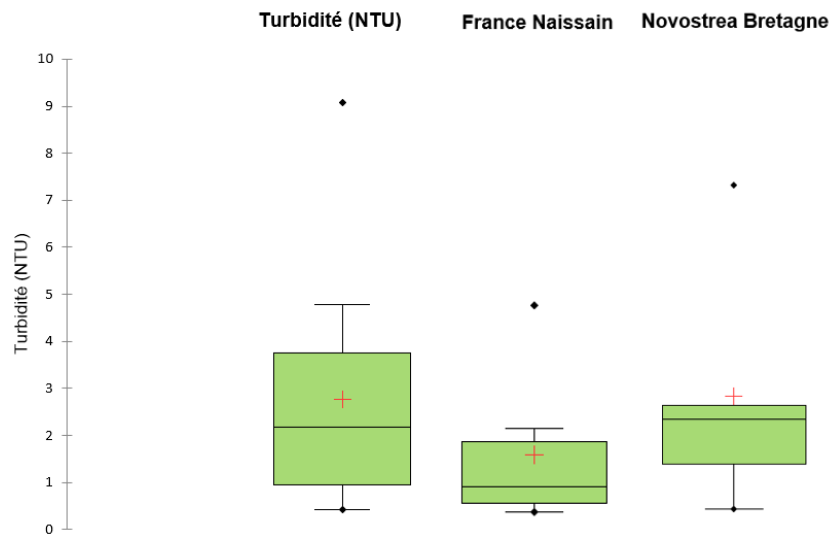


Figure 26 : Valeurs de turbidité dans les deux écloseries

Les valeurs moyennes de COT sont de 3,83 mg.L<sup>-1</sup> à France Naissain et de 2,19 à Novostrea Bretagne (Figure 27). Donc le COT est en moyenne un peu plus faible à Novostrea Bretagne et ce peut être dû au stockage en lagune d'une partie de l'EDM avant d'alimenter l'écloserie ce qui conduit à un effet tampon sur la mesure de certains paramètres physico-chimiques.

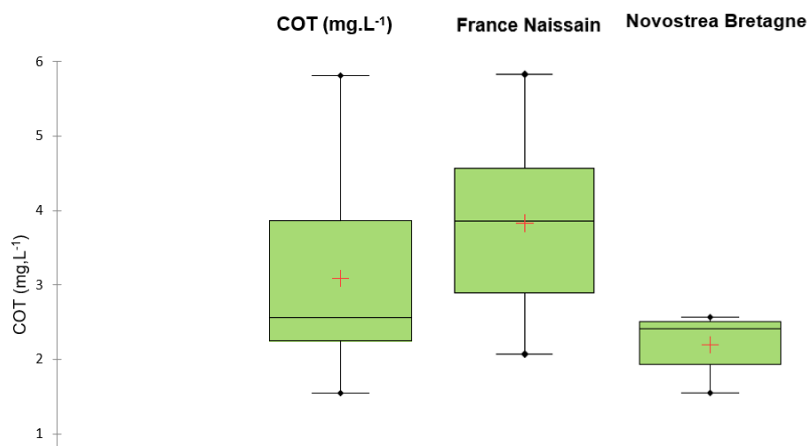


Figure 27 : Valeurs de COT dans les écloseries

Les valeurs d'absorbance UV à 254 nm sont globalement faibles puisqu'inférieures à 0,1, sauf pour une mesure à France Naissain, le 24/11/2011 qui correspond à un pic de COT (à 5,81 mg.L<sup>-1</sup>) et à un pic de turbidité (4,78 NTU) du fait d'un bloom algale dans le canal d'entrée de l'EDM (Figure 28).

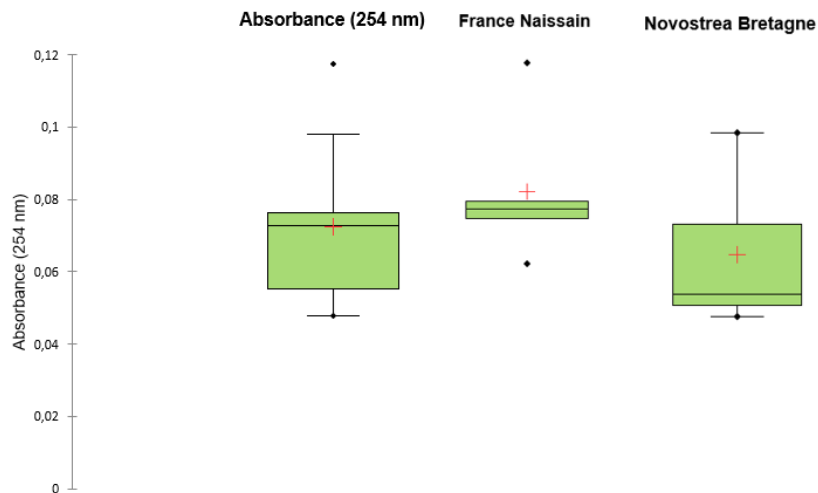


Figure 28 : Valeurs d'absorbances à 254 nm dans les DEUX écloséries

## 2.4 CAMPAGNES D'ANALYSES DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU DE MER ENTRANTE EN ÉCLOSERIE

Actuellement, les écloséries conchylicoles ne réalisent pas de suivis réguliers ni ponctuels visant à détecter et quantifier la micropollution organique en entrée de leurs filières. Face à certains problèmes remarqués sur la production des mollusques, des procédés de remédiations (filtration et/ou irradiation UV et/ou adsorption du charbon actif) ont été mis en place ou adaptés mais sans optimiser les conditions opératoires, sans réel contrôle analytique de leurs performances ni même sans connaître précisément la cause de ces dérèglements.

C'est pourquoi il a été nécessaire de réaliser des campagnes d'analyses de micropolluants organiques sur les eaux de mer alimentant les écloséries pour justifier de l'utilisation d'un procédé de traitement spécifique. Les analyses ont été réalisées en ciblant les 22 micropolluants organiques cibles définis en 2.1.1.

### 2.4.1 Localisation des écloséries

Deux écloséries partenaires du projet SOAP font l'objet d'une campagne de prélèvement et d'un suivi des micropolluants sur une durée d'un an. Les deux écloséries se situent sur la façade Atlantique. L'une est Novostrea Bretagne située à Sarzeau dans le Morbihan. Cette

écloserie utilise l'EDM de l'étier du Kerboulico qui se déverse ensuite directement dans l'océan Atlantique. L'autre écloserie est France Naissain, située à Bouin, en bordure de la Baie de Bourgneuf. L'EDM est puisée dans un canal faisant le tour du polder du Daim, et ce polder est lui-même alimenté en continu à l'embouchure de l'étier des Champs. Leurs localisations sont imagées en Figure 29.

Dans le cas de Novostrea Bretagne, il y a quelques cours d'eau qui peuvent influencer la qualité de l'eau au niveau de la zone de puisage : l'embouchure de la Vilaine qui se situe à une quinzaine de kilomètres à vol d'oiseau ; l'embouchure de la rivière de Penerf, elle-même alimentée par la rivière de Sarzeau et la rivière de l'Epinau. Mis à part la Vilaine, les autres rivières ne traversent pas de ville et ne font pas l'objet de rejet de station d'épuration.

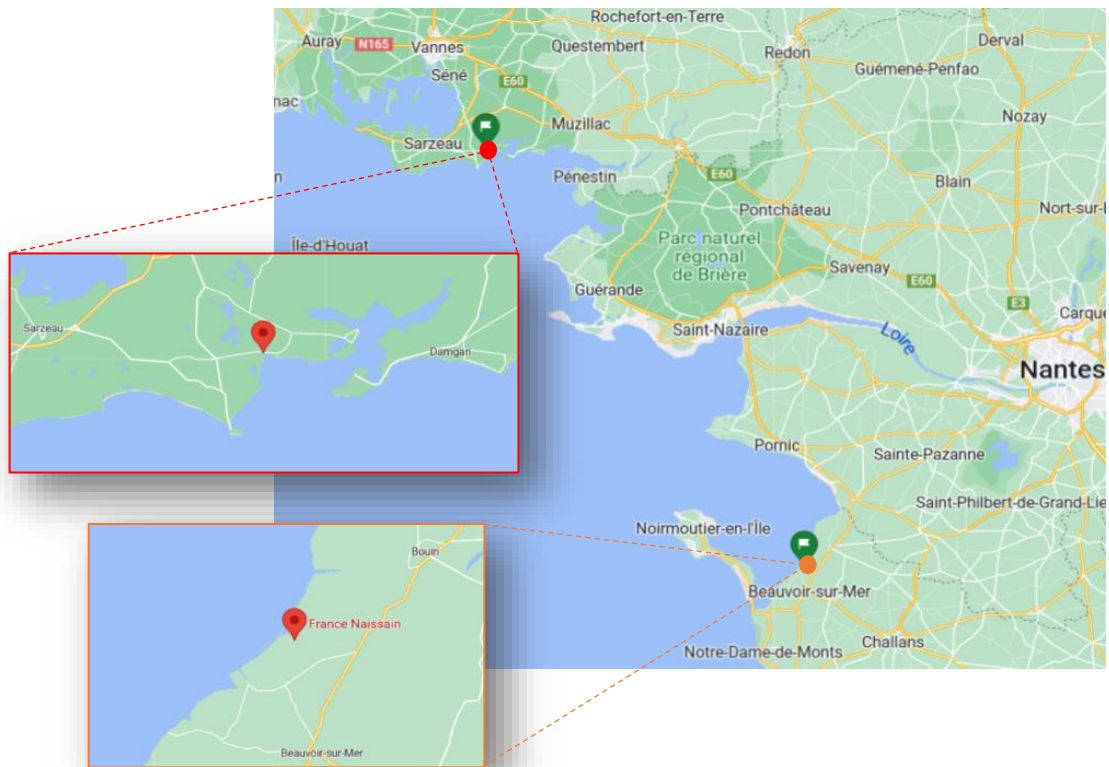


Figure 29 : Positions des écloseries Novostrea Bretagne et France Naissain sur la côte Atlantique

En revanche, les cours d'eau traversent des zones agricoles (Figure 30), principalement de céréales et fourrage. Ainsi, il y a un risque de contamination par des pesticides utilisés en culture céréalières et les résidus médicamenteux les plus réfractaires pourraient venir de rejets dans l'embouchure de la Vilaine.



Figure 30 : Vue aérienne des parcelles agricoles autour de Novostrea Bretagne (carte géoportail, 2019)

Dans le cas de France Naissain, l'écloserie est située sur un polder regroupant de nombreuses autres entreprises de conchyliculture ainsi qu'une plateforme de recherche Ifremer. De nombreux cours d'eau alimentent cette zone et l'embouchure de la Loire est à 35 km à vol d'oiseau au Nord. La Baie de Bourgneuf est un espace maritime abrité de l'océan par l'île de Noirmoutier, peu profond (10 à 20 m) et subit une dynamique d'envasement dans sa partie sud. Cette situation limite l'effet de dilution des pollutions. Les cultures en proximité directe du polder sont principalement céréalières et occupent une très grande partie du territoire (Figure 31).



Figure 31 : Vue aérienne des parcelles agricoles autour de France Naissain (carte géoportail, 2019)

Ainsi, il y a un risque de contamination par des pesticides utilisés en cultures céréalières et les résidus médicamenteux les plus réfractaires pourraient venir de rejets dans l'embouchure de la Loire.

## 2.4.2 Suivi des micropolluants dans les eaux brutes

Les prélèvements ont été réalisés tous les deux mois à Novostrea Bretagne et à France Naissain, avec un démarrage le 11 janvier 2021 et le 19 mars 2021, respectivement. Cela représente 6 prélèvements par éclosérie. Ces prélèvements sont donc ponctuels et ne reflètent malheureusement pas la pollution globale et continue en micropolluants organiques dans les eaux de mer alimentant les écloséries. Cependant, ces campagnes doivent confirmer le choix des micropolluants ciblés et permettent de souligner la présence de ces micropolluants.

Lors des prélèvements, plusieurs points d'échantillonnage sont réalisés : l'EDM entrante puis l'EDM en sortie de chaque procédé existant dans la filière de traitement jusqu'au dernier échantillon qui correspond à l'eau refoulée dans les bassins larvaires. Dans cette partie, seuls les résultats sur l'EDM entrante seront présentés et les résultats sur l'évaluation des procédés vis-à-vis des micropolluants sont présentés dans le chapitre 4, en 4.1.4.

Chaque échantillon d'EDM a été filtré à un seuil de coupure de 0,2  $\mu\text{m}$  et analysé avec une méthode d'ajouts dosés (cf 2.2.2). Les résultats sont présentés dans la Figure 32 et 33 pour illustrer l'évolution des molécules quantifiées. Les données sur l'ensemble des molécules détectées et quantifiées sont regroupées sous forme de tableaux en Annexe 2.

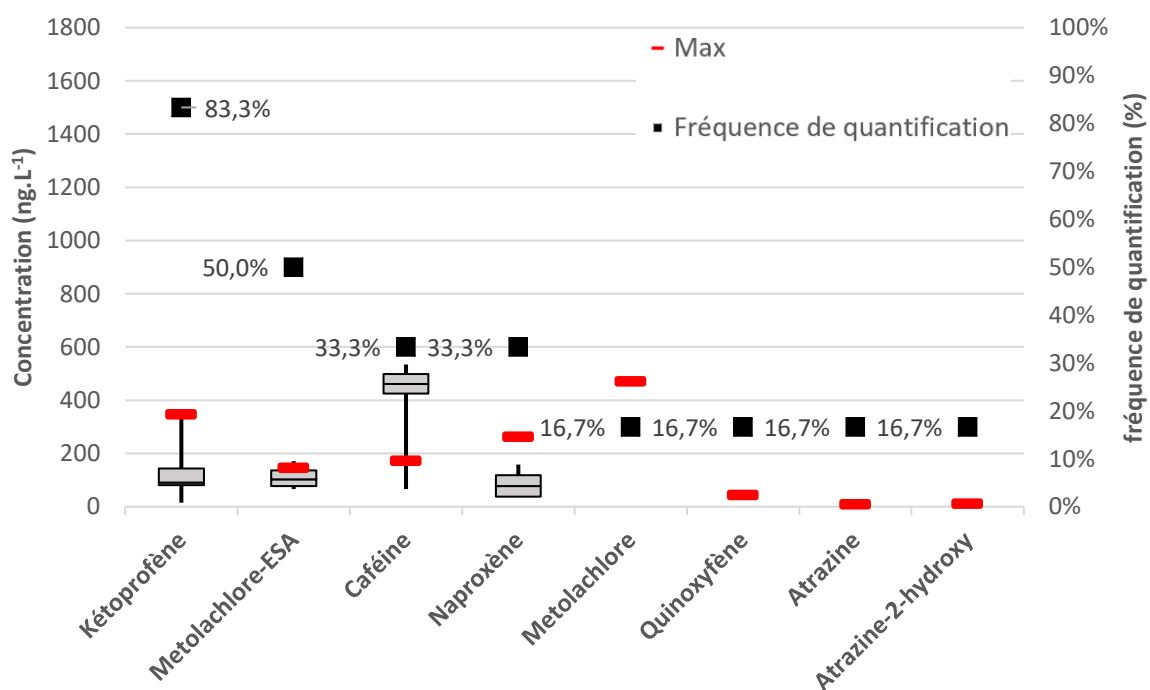


Figure 32 : Micropolluants quantifiés dans l'eau de mer alimentant Novostrea Bretagne



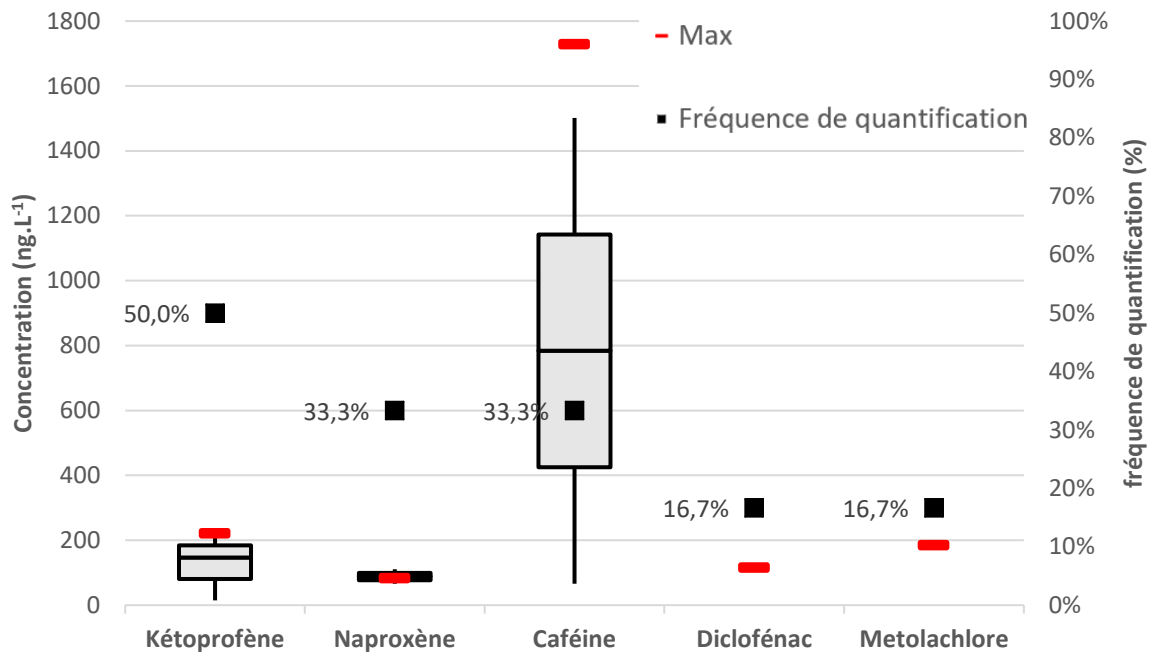


Figure 33 : Micropolluants quantifiés dans l'eau de mer alimentant France Naissain

Sur les six dates de prélèvements, 11 substances ont été détectées dans l'écloserie Novostrea Bretagne contre 7 substances dans l'écloserie France Naissain. Il convient de souligner que les 7 molécules retrouvées dans les eaux alimentant France Naissain sont également retrouvées dans les eaux alimentant Novostrea Bretagne. Sur la liste ciblée de 22 micropolluants, la moitié a été détecté, ainsi le choix des molécules recherchées est en partie confirmé.

Pour les deux éclosiers, la concentration cumulée des molécules quantifiées a un maximum correspondant au prélèvement du mois de juillet : 762 ng.L<sup>-1</sup> pour Novostrea Bretagne et 2252 ng.L<sup>-1</sup> pour France Naissain. Cependant, la valeur haute des concentrations cumulées pour France Naissain est principalement due à la concentration de caféine élevée sur ce prélèvement ([Caféine]= 1729 ±67 ng.L<sup>-1</sup>).

Le métolachlore est quantifié, seulement sur ce mois de juillet, avec des concentrations de 472 et 185 ng.L<sup>-1</sup>. Ainsi, ce pic de métolachlore pourrait être dû aux intrants phytosanitaires épandus sur les cultures céréalières pendant la période estivale. Les résultats d'analyses montrent des quantifications cumulées de quelques µg.L<sup>-1</sup> maximum et les molécules détectées dans l'écloserie Novostrea Bretagne sont similaires à celles détectées dans l'écloserie France Naissain. Par ordre décroissant de fréquence de détection, on a les molécules suivantes :

Kétoprofène > Naproxène > Métolachlore > Métolachlore-ESA > Caféine

Le kétoprofène et le naproxène sont deux anti-inflammatoires non stéroïdiens pouvant venir soit des embouchures des rivières drainant notamment des rejets de station d'épuration soit d'une contamination très locale par utilisation de ces médicaments par le personnel sur les sites d'écloseries. Il en est de même pour la caféine car c'est une substance largement consommée. On observe également que le métolachlore n'est détecté qu'en période estivale alors que la métolachlore-ESA est davantage détecté en période hivernale (suite à une probable métabolisation dans l'environnement).

Si l'on focalise, grâce à une analyse de corrélation (Tableau 24), sur les cinq molécules les plus souvent quantifiées (kétoprofène, naproxène, métolachlore, métolachlore-ESA, et caféine), on note une forte corrélation entre d'une part, le kétoprofène et le métolachlore-ESA et d'autre part, entre le naproxène et le métolachlore-ESA. Aussi, le kétoprofène est relativement corrélé avec le naproxène ( $R^2 = 0,782$ ), donc dans le cas de notre étude, nous pourrions considérer le kétoprofène comme un traceur chimique de la micropollution en naproxène et métolachlore-ESA.

Tableau 24 : Analyse de corrélation entre les molécules les plus quantifiées dans les deux écloseries

	Naproxène	Kétoprofène	Métolachlore-ESA	Métolachlore	Caféine	Somme
Naproxène	1,0000					
Kétoprofène	0,7821	1,0000				
Métolachlore-ESA	0,8891	0,9335	1,0000			
Métolachlore	-0,2097	0,0241	-0,2338	1,0000		
Caféine	-0,0861	-0,3572	-0,3853	0,3757	1,0000	
Somme	0,6231	0,6732	0,5414	0,5876	0,3485	1,0000

Afin d'appuyer notre observation, nous avons extrait des données de mesures de 37 micropolluants de la thèse de Bazus, 2016, et les avons étudiés. Pour les molécules fréquemment analysées à plus de 80%, nous avons tracé la somme des concentrations en caféine (et en kétoprofène) en fonction de la somme des concentrations de ces molécules sur la Figure 34. La caféine et le kétoprofène étant eux-mêmes inclus dans la somme des molécules quantifiées fréquemment.

La caféine est systématiquement détectée donc apporte une réponse qualitative aux mesures mais ne correspond pas à un traceur chimique liée aux autres molécules. Si on avait qu'un seul

micropolluant à suivre pour connaître quantitativement la micropollution d'une matrice, on pourrait se limiter à l'analyse du kétoprofène.

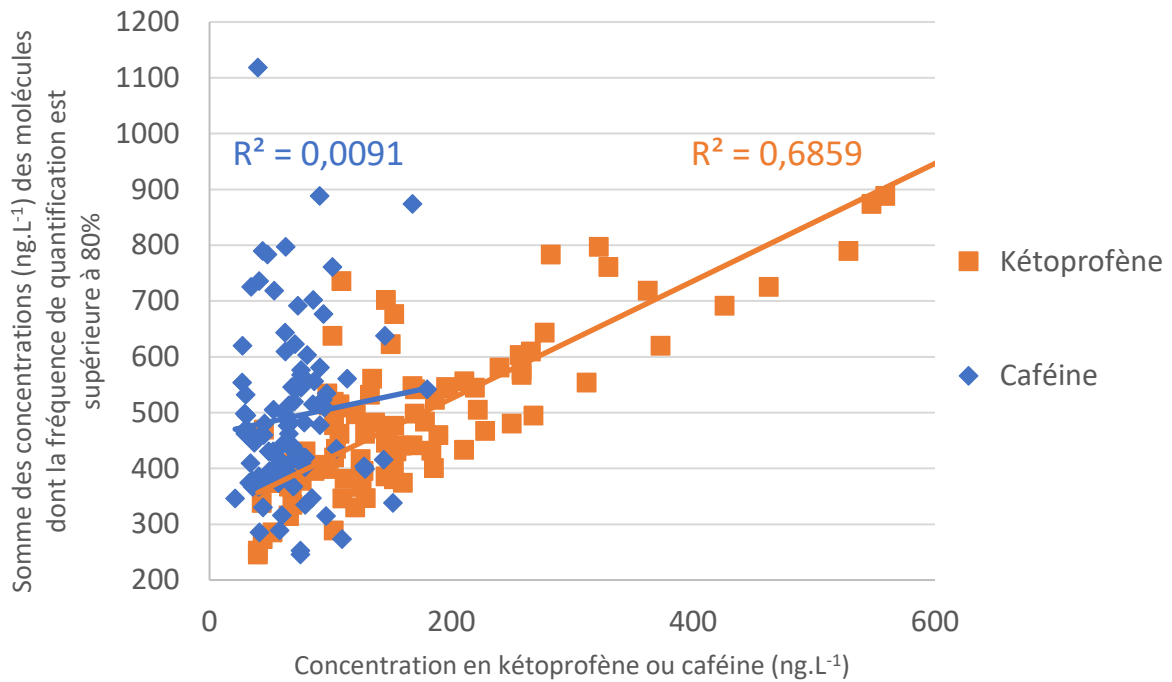


Figure 34 : Corrélation entre la micropollution organique en fonction de la concentration en kétoprofène ou en caféine (Thèse de Bazus, 2016)

En conclusion, il y a présence de micropolluants organiques, à des concentrations variant de quelques ng à quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Certaines molécules comme le kétoprofène, le naproxène et le métolachlore sont présentes sur les côtes du Morbihan et en baie de Bourgneuf. Les écloséries ont besoin d'effectuer plus de recherches sur les liens de causalité entre la présence de micropolluants organiques et les problématiques de développement larvaire rencontrés. Des procédés de traitement des micropolluants organiques sont à mettre en place, si leur élimination est souhaitée.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Un choix de micropolluants organiques a été établi grâce à l'étude de la littérature, à la législation européenne, et aux possibilités analytiques disponibles au laboratoire. Cette liste de molécule sera utilisée dans la suite de l'étude afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption sur charbon actif en EDM (chapitre 3) et d'évaluer les performances des procédés de traitement des micropolluants organiques (chapitre 4).

Avec pour objectif de mieux connaître la micropollution organique présente dans les eaux alimentant les écloséries conchylicoles, une méthode d'analyse multicomposés a été développée. Cette méthode d'analyse utilise un système SPE-UPLC-MS/MS et permet d'atteindre des limites de quantification inférieures à 100 ng.L<sup>-1</sup>. Son développement s'est révélé être un défi important puisque la matrice EDM est complexe et que diverses difficultés ont été rencontrées que ce soit en termes de rétention des molécules sur les filtres, de mauvaise adsorption des molécules sur les cartouches SPE ou encore un choix restreint de molécules détectables en un seul mode d'ionisation. Cette méthode analytique est également utilisée dans la suite de l'étude afin d'évaluer les performances des procédés et étudier l'adsorption sur charbon actif (chapitre 3).

D'autres développements analytiques ont été menés afin de déterminer les paramètres globaux de l'EDM tels que le COD, le pH, l'absorbance UV, la fluorescence 3D, la turbidité et la conductivité. Peu de différences ont été relevées entre les eaux de mer alimentant les deux écloséries et la matière organique marine semble être diffuse et de faible poids moléculaire.

Un panorama de la micropollution a donc été obtenu chez Novostrea Bretagne et France Naissain avec des prélèvements tous les deux mois sur l'année 2021. Les substances les plus quantifiées ont été le kétoprofène, le naproxène, le métolachlore, le métolachlore-ESA et la caféine. Ces résultats nous confortent dans le choix des molécules étudiées et nous encourage à poursuivre l'étude sur des procédés de traitement de la micropollution organique. Le cas particulier du kétoprofène nous révèle que cette molécule pourrait avoir un rôle de traceur chimique de la micropollution organique.

En perspectives, un travail de compréhension de l'impact de la salinité sur la rétention des molécules sur les cartouches SPE HLB pourrait être menée, cela permettrait de développer plus rapidement de futures méthodes analytiques.

Aussi, un travail de caractérisation de la matière organique marine pourrait être mené afin de mieux cibler l'origine de la matière organique, définir sa taille moléculaire, comparer des échantillons d'eaux de mer avec des échantillons des rivières et étiers approvisionnant la ressource en EDM.

De plus, pour mieux rendre compte de la micropollution diffuse, des échantillonneurs passifs types *Polar Organic Chemical Integrative Sampler* (POCIS) pourraient être installés à plusieurs saisonnalités et dans les deux écloséries pour relever une large gamme de pesticides et de résidus de médicaments. Cet échantillonnage est qualitatif mais il permettrait de sélectionner plus spécifiquement des marqueurs de pollution liés à chaque territoire. Un tel échantillonneur a déjà été placé en entrée de filière de traitement en septembre 2022 à l'Ifremer sur la Plateforme de Mollusques Marins de la Tremblade (PMMLT) mais les membranes étaient inexploitable donc les résultats analytiques n'ont pas pu être obtenus.



**CHAPITRE 3 :**  
**ÉQUILIBRES ET CINÉTIQUES**  
**D'ADSORPTION SUR CHARBON**  
**ACTIF**





### 3 ÉQUILIBRES ET CINÉTIQUES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

Le chapitre 3 est centré sur l'étude des phénomènes d'adsorption de micropolluants organiques à l'échelle du laboratoire. Ce travail expérimental se focalise sur l'impact des charbons actifs et des matrices d'eau différentes sur l'adsorption des micropolluants cibles. Les charbons actifs en grain et en poudre sélectionnés sont décrits et leurs caractérisations sont présentées. Les matrices d'eau choisies sont l'eau ultra-pure, une EDM reconstituée (sans matière organique) et une EDM réelle collectée en éclosérie.

L'étude du phénomène d'adsorption a consisté en la variation des paramètres "matrice" et "adsorbant" et se déroule en deux temps :

- Une étude en réacteur fermé ; où un suivi cinétique et des courbes isothermes ont pu être obtenus.
- Une étude de la percée dynamique sur colonne de laboratoire, avec la mise en place de RSSCT ; où l'impact de la salinité et des matières organiques pour chaque charbon a pu être observé qualitativement.

À partir de ces données, l'objectif est de comprendre quel charbon serait le plus adapté et efficace en matrice EDM et de comprendre également l'impact de la salinité et de la matière organique naturelle sur la vitesse de transfert et la mise à l'équilibre du couple soluté/adsorbant.

Afin de répondre au mieux à cet objectif, des outils numériques et statistiques ont été utilisés afin d'obtenir les coefficients cinétiques et les coefficients d'équilibre pour chaque jeu de données (molécule :matrice :adsorbant).

### 3.1 CARACTÉRISTIQUES DES CHARBONS ACTIFS EN GRAIN ET EN POUDRE

#### 3.1.1 Présentation générale des charbons actifs

Trois charbons actifs en grains commerciaux ont été utilisés : un fourni par l'entreprise CarboTech AC GmbH (Allemagne) et deux par l'entreprise Dacarb (Asnières-sur-Seine, France). Les précurseurs sont variés dans le but de couvrir un large panel de caractéristiques physico-chimiques. Ainsi, les CAG sont produits à partir de bois, de noix de coco ou de houille bitumineuse (Tableau 25). Cependant, tous les charbons actifs ont été activés à la vapeur d'eau, dans des conditions assez similaires. En effet, contrairement à l'activation chimique, cette voie d'activation ne nécessite pas d'imprégnation préalable du précurseur par des oxydants (le plus souvent de l'acide phosphorique). Avec une activation chimique, un potentiel relargage des espèces oxydantes résiduelles, même après lavages, est trop risqué pour la production d'eau d'alimentation des écloséries conchylicoles et cette voie d'activation n'est donc pas considérée ici. Il est à noter que le CAG Dacarb Carbotech DGF 8x30 GL, noté CB-HB, est actuellement utilisé par Novostrea Bretagne.

Pour étudier l'adsorption sur un CAP, nous aurions souhaité travailler avec du CB-HB broyé à un diamètre < 100 µm mais ce n'était pas réalisable, ni par le fournisseur ni par nos ressources propres. Le CAP alors choisi et utilisé est référencé PB ACL, produit par Dacarb, qui est de structure macroporeuse et est couramment utilisé en potabilisation. Sa taille granulométrique est < 75 µm pour 90% minimum de la population de grain (donnée fournisseur).

Tableau 25 : Liste des charbons actifs utilisés dans cette étude

Nom commercial	Dacarb BBT 8x16 - 1000	Dacarb CTJ 8x16 - 1000	Carbotech DGF 8x30 GL	PB-ACL
Notation	DC-BO	DC-NC	CB-HB	CAP
Fournisseur	Dacarb	Dacarb	Dacarb	Dacarb
Origine	Bois	Noix de coco	Houille bitumineuse	Bois
Type d'activation	Activation par vapeur d'eau			

#### 3.1.2 Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs mis en oeuvre

Un ensemble d'analyses physico-chimiques a été réalisées sur les charbons actifs afin de les comparer entre eux et d'obtenir des données susceptibles d'expliquer les performances

d'adsorption. L'ensemble des caractéristiques recueillies auprès des fournisseurs et mesurées au laboratoire sont énoncées dans le Tableau 26.

Concernant les surfaces spécifiques Brunauer, Emmett et Teller (BET), elles ont été réalisées par mesures d'adsorption d'azote à 77 K avec un appareil Quantachrome Autosorb-1MP. La mesure de la surface spécifique n'a pas pu être réalisée pour le CAP donc la valeur de BET retenue est celle indiquée par le fournisseur. L'incertitude de mesure est de  $\pm 69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  correspondant à l'erreur sur l'absorbant standard (utilisé pour la calibration de l'appareil). En prenant en compte cette incertitude de mesure, on observe une similitude des valeurs BET entre les CAG. Une étude se focalisant sur la variation de la surface BET après broyage du charbon est détaillé en point 3.1.2.2. L'adsorption du  $\text{N}_2$  à 77 K permet également d'obtenir une appréciation du volume de micropores (pores de tailles  $< 2 \text{ nm}$ ). On remarque que les volumes microporeux sont très proches pour les trois CAG.

Les masses volumiques de lit ont été mesurées à l'éprouvette par mesures de la masse de charbon dans un volume d'eau. Le charbon actif issu de noix de coco, le DC-NC, est le plus dense.

Les valeurs de porosité (degré de vide du lit de charbon) et les volumes totaux de mercure introduit ont été calculés à partir des mesures sur porosimètre à intrusion de mercure (cette technique est présentée au point suivant). La porosité correspond au volume total de mercure introduit sur le volume du mélange mercure + CAG. Les porosités des CAG sont comprises entre 30,7 et 37,2 %, le DC-NC est le plus poreux, du moins concernant la porosité externe. Le volume de mésopores et de macropores est plus important pour le DC-BO, puis pour le CB-HB et enfin pour le DC-NC. Ainsi, par ordre croissant de macroporosité nous avons : DC-BO > CB-HB > DC-NC. Ces différences structurelles sont en partie appréciables sur la Figure 35 où on devine la structure poreuse et friable du DC-BO.

Concernant la chimie de surface, le pH auquel la charge globale de surface est nulle, le PZC, a été mesuré suivant la méthode « pH drift method » (Newcombe *et al.*, 1993) : 8 erlenmeyers contenant de l'EUP et 20 mL de NaCl à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sont ajusté à des pH (pHi) compris entre 2 et 10. Une quantité identique d'environ 0,1 g de charbon est ajoutée à chaque erlenmeyer puis ils sont agités sous bullage d'azote pendant 1 h, et enfin mis à 30 °C pendant 24 h. Les pH finaux (pHf) sont mesurés et la courbe  $\Delta\text{pH} = \text{pHi} - \text{pHf}$  est tracées afin de repérer la valeur du

PZC égale à l'intersection de la courbe avec l'abscisse ( $\Delta\text{pH} = 0$ ). Toutes les valeurs de PZC sont supérieures au pH de l'EDM (pH = 8,2) donc pour les expériences réalisées à pH = 8,2, la surface des CAG et du CAP sera globalement chargée positivement.

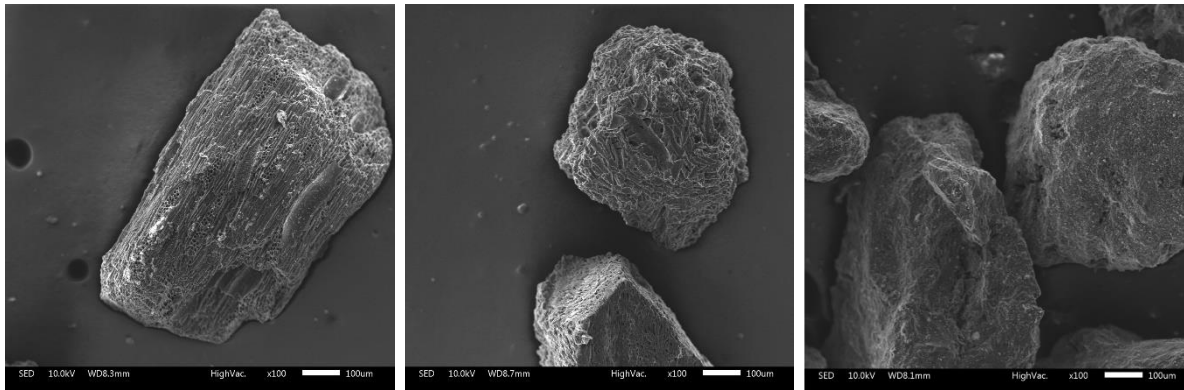


Figure 35 : Images au microscope électronique à balayage des CAG (zoom x100). De gauche à droite : DC-BO, DC-NC, CB-HB

Les fonctions de surfaces ont été dosées par titrage de Boehm (Boehm, 1994). L'acide chlorhydrique a été utilisée pour doser les fonctions basiques, l'hydrogencarbonate de sodium pour doser les fonctions acides carboxyliques, le carbonate de sodium pour les fonctions acides carboxyliques et lactones, l'hydroxyde de sodium pour les fonctions acides carboxyliques, les lactones et les phénols. On observe que la somme des fonctions chimiques de surface sont relativement équivalentes entre CAG et CAP mais le DC-NC a une surface acide légèrement plus importante que les autres CAG.

Le pourcentage de cendres a été mesuré par soustraction de la masse organique et du taux d'humidité des charbons après passage en étuve à 110 °C pendant 24 h puis dans un four à moufle à 550°C pendant 2 h. Les charbons actifs ont été initialement choisis avec un % de cendres faibles (< 10 %) afin de limiter la part de matière inorganique pouvant être relarguée dans l'eau à traiter. On observe que les teneurs en cendres sont faibles sauf pour le CB-HB qui dépasse légèrement la limite des 10 %. Il est donc essentiel que ce charbon soit bien rincé à l'eau avant son utilisation.

Tableau 26 : Caractéristiques physico-chimique des charbons actifs

Structure				
Nom commercial	Dacarb BBT 8x16 - 1000	Dacarb CTJ 8x16 - 1000	Carbotech DGF 8x30 GL	Dacarb PB-ACL
Notation	DC-BO	DC-NC	CB-HB	CAP
Origine	Bois	Noix de coco	Houille bitumineuse	Bois
Type d'activation	Activation par vapeur d'eau			
BET - Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	1196 ±69	1036 ±69	1005 ±69	> 1000
Volume de micropores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) – DFT method : N2 77K Carbon, slit pore, QSDFT	0,45	0,38	0,35	-
Volume de méso et macropores (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	1,20	0,26	0,67	-
Masse volumique (g.ml <sup>-1</sup> )	0,286 ±0,002	0,563 ±0,002	0,378 ±0,002	0,350 ±0,002
Porosité du lit (%)	30,7	37,2	32,8	44,9
Chimie de surface				
PZC	11,2	9,3	9,4	11,3
Carboxylique (µeq.g <sup>-1</sup> )	58	82	65	
Lactone (µeq.g <sup>-1</sup> )	106	98	87	138
Phénolique (µeq.g <sup>-1</sup> )	6	7	15	15
Surface acide (µeq.g <sup>-1</sup> )	170	188	167	180
Surface basique (µeq.g <sup>-1</sup> )	72	76	76	85
Somme des fonctions (µeq.g <sup>-1</sup> )	412	451	410	418
Composition				
Cendres (%)	8,6	3,5	12,4	7,2
C (%w)	84,4	76,6	79,6	-
H (%w)	0,6	0,9	0,5	-
N (%w)	0,0	0,4	0,0	-
S (%w)	0,0	0,0	0,0	-
O (%W)	14,9	22,1	19,9	-
Cu (mg.g <sup>-1</sup> CAG)	0,0	0,3	3,1	0,0003
Fe (mg.g <sup>-1</sup> CAG)	0,3	0,3	11,8	-
Pb (mg.g <sup>-1</sup> CAG)	0,2	0,1	0,2	0,0001
Zn (mg.g <sup>-1</sup> CAG)	0,0	0,2	0,0	0,003

La composition élémentaire des charbons a été mesurée par analyse CHNS (nom correspondant aux quatre éléments quantifiés). L'échantillon de charbon est pesé avec très grande précision dans une nacelle d'étain, puis brûlé et oxydé dans un four à combustion, les vapeurs produites sont ensuite séparées par chromatographie et détectés par un détecteur à

conductivité thermique. Le pourcentage d'oxygène est obtenu par soustraction des quatre éléments CHNS au pourcentage total (100%). On remarque que les compositions sont très similaires entre les différents CAG. Enfin, la composition en métaux a été déterminée par ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*) : l'échantillon de charbon est minéralisé puis acidifié et injecté dans un plasma d'argon, par l'intermédiaire d'un nébuliseur, où il sera atomisé. Les atomes ainsi formés vont être excités et passer à un état énergétique supérieur. Lors de leur retour à l'état fondamental, il y a émission de plusieurs photons possédant des énergies bien définies et caractéristiques de chaque élément. La quantité de photons émise est corrélée à la concentration de chaque élément. On a choisi de mesurer le taux de fer, de cuivre de plomb et de zinc et on observe que les taux sont très faibles sauf pour le CB-HB qui a une quantité de fer de  $11,8 \text{ mg.g}^{-1}$  de CAG et une quantité de cuivre de  $3,1 \text{ mg.g}^{-1}$  de CAG. Ces concentrations plus élevées font écho à la teneur en cendres également plus élevée pour le CB-HB.

#### 3.1.2.1 Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure a été utilisée pour évaluer les volumes de méso- et de macro-pores, en volume ou en distribution de taille. L'appareil utilisé est un modèle Autopore V, produit par Micromeritics. Chaque mesure a été répétée 2 fois puis moyennée et les incertitudes correspondent à l'écart-type moyen sur ces mesures. Les macropores se remplissent à partir d'une pression de 10 000 Pa jusqu'au point de pression mesuré d'environ  $2,5 \cdot 10^7$  Pa (correspondant au remplissage des pores allant jusqu'à 50 nm de diamètre). En effet, pour une pression inférieure à 10 000 Pa, on considère que le volume introduit de mercure s'infiltre entre les grains et agit sur le compactage des grains, donc les 3 premiers points de mesures sont éliminés. Puis les mésopores se remplissent jusqu'au point de pression mesurée d'environ à  $4,1 \cdot 10^8$  Pa (60 000 psia) ce qui correspond au remplissage des pores allant de 50 nm à 3 nm de diamètre (équation de Washburn), soit jusqu'au dernier point mesuré. Donc la porosimétrie mercure n'est pas suffisante pour avoir des informations sur la microporosité ; pour cela on utilisera l'adsorption du diazote.

Sur la Figure 36, on peut observer la structure macroporeuse des CAG. Effectivement, le volume de mercure introduit est tracé en fonction du diamètre des pores. Le DC-BO est le charbon le plus macroporeux car le volume introduit est systématiquement plus élevé dans

son cas (points ronds oranges). Le DC-NC et le CB-HB sont proches en termes de macroporosité mais le DC-NC est légèrement plus macroporeux avec un volume plus grand de pores de diamètre compris entre 550 nm et 2500 nm. Le CB-HB possède peu de méso et macropores.

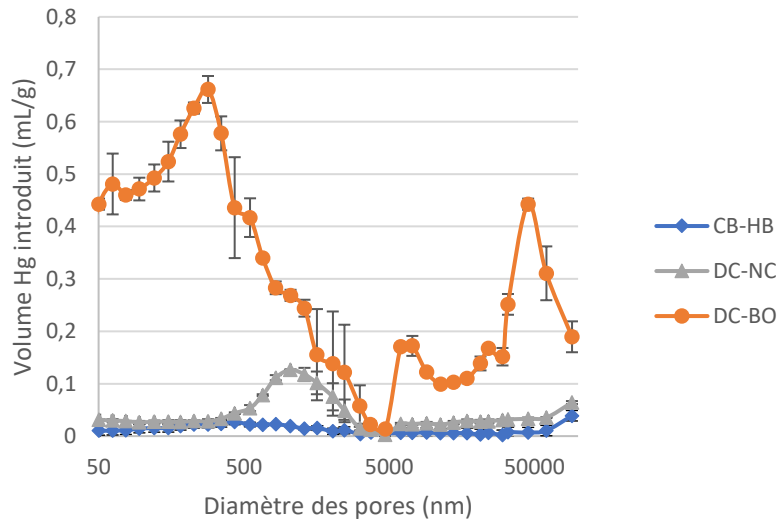


Figure 36 : Macroporosité des CAG obtenue par porosimétrie mercure

Sur la Figure 37, la mésoporosité est tracée et en prenant en compte les incertitudes, il n'est pas possible de différencier les CAG pour les 10 premiers nanomètres. En revanche, le DC-BO est globalement plus mésoporeux que les autres CAG car, à partir des pores d'une taille de 10 nm, son volume de mercure introduit est supérieur aux autres.

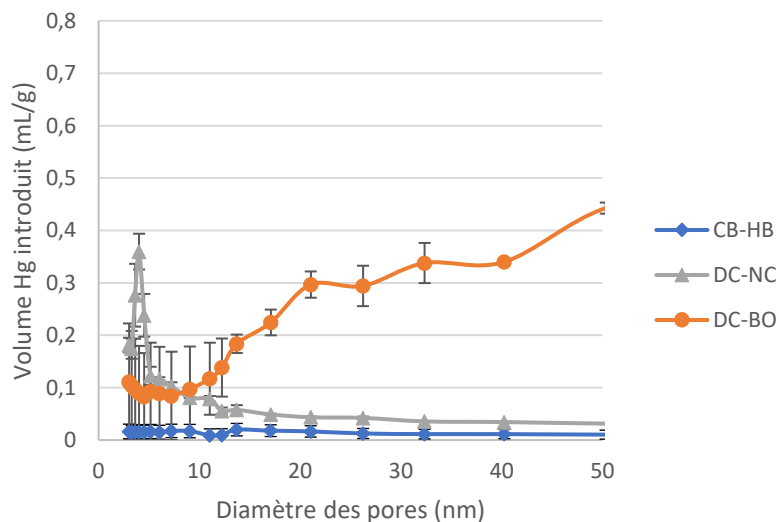


Figure 37 : Mésoporosité des CAG obtenue par porosimétrie mercure

### 3.1.2.2 Impact du broyage sur l'adsorption du diazote à 77 K

Pour l'étude de la cinétique de transfert et de la capacité d'adsorption des charbons qui va suivre, les CAG ont été broyés à l'aide d'un broyeur à café et la fraction granulométrique retenue est 180-200  $\mu\text{m}$ . Afin de vérifier les résultats obtenus par Patni *et al.*, 2008, avançant que la surface spécifique entre du charbon actif brut et broyé est inchangée, des mesures de surfaces spécifiques BET ont été réalisées sur un autre appareil Quantachrome Autosorb-1MP (situé à l'IMT Atlantique de Nantes) pour les deux granulométries de charbon : brut et broyé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Différences de surfaces spécifiques entre CAG brut et CAG broyé de diamètre 180-200  $\mu\text{m}$

	DC-BO		DC-NC		CB-HB	
	Brut	Broyé	Brut	Broyé	Brut	Broyé
BET Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1039	1016	1087	1028	944	989
Surface des micropores ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	818	755	923	863	407	382
Volume micropore ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,3530	0,3271	0,3963	0,371	0,1837	0,1744

En prenant en compte les incertitudes de mesure de  $69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (correspond à l'erreur sur la l'absorbant standard utilisé pour la calibration de l'appareil), on observe une similitude des valeurs BET entre CAG broyés et bruts pour les trois CAG. Les surfaces et les volumes des micropores provenant de la méthode de calcul t-plot montrent également une similarité entre les valeurs de CAG brut et broyé. Donc l'hypothèse de Patni *et al.*, 2008, est confortée.

## 3.2 CARACTÉRISTIQUES DES EAUX UTILISÉES

Afin d'étudier l'impact de la force ionique et des MOM sur l'adsorption des micropolluants organiques, trois matrices d'eau sont considérées. Les différentes propriétés des matrices aqueuses sont détaillées dans le Tableau 28.

- L'eau ultrapure (EUP) est obtenue *via* un système Millipore PureLab OptionQ et présente une résistivité de  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Afin de travailler dans les mêmes conditions d'alcalinité pour toutes nos expériences, le pH de l'EUP est ajusté à 8,2 par ajout de soude.



- L'eau de mer reconstituée (EDM-R) est produite dans un réacteur de 80 L, sous agitation, à partir d'EUP à laquelle est ajouté un mélange de sels dont les sels majeurs sont : NaCl, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, et NaHCO<sub>3</sub>. La composition de l'EDM-R correspond à la norme (ASTM International, 1998).
- L'eau de mer (EDM) a été collectée en sortie des filtres à sable de la filière de traitement de Novostrea Bretagne en mars 2021. L'ensemble des expériences a été réalisé avec ce même volume d'eau.

Tableau 28 : Caractéristiques des eaux utilisées (EUP : Eau Ultra Pure – EDM-R : Eau De Mer Reconstituée – EDM : Eau de Mer)

	<b>EUP</b>	<b>EDM-R</b>	<b>EDM</b>
pH	8,2	8,2	8,2
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	≤ 0,05	0,07 – 0,10	2,40
Conductivité (mS.cm <sup>-1</sup> )	0,053	46,35 – 49,00	48
Turbidité (NTU)	0	0	0,1

### 3.3 CINÉTIQUES ET ISOTHERMES D'ADSORPTION EN RÉACTEURS FERMÉS

#### 3.3.1 Mise en place des réacteurs fermés

Les équilibres d'adsorption ont été réalisés dans des réacteurs de 10 L en verre (Figure 38), fermés, et contenant un volume pesé d'environ 9 L. Chaque expérience a été réalisée à température ambiante ( $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et le pH a été fixé à 8,2. Un mélange des micropolluants a été ajouté dans une gamme de concentrations initiales entre 1 et  $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour chaque composé. La solution est agitée à l'aide d'un barreau aimanté tournant à  $700 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le CAG a été broyé à une taille allant de 180 à  $200 \mu\text{m}$  et ajouté à la solution dans une gamme comprise entre 1 et  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Grâce au suivi cinétique, qui sera présenté dans la partie suivante (au point 3.3.5), le temps d'équilibre a été estimé à 11 jours. Pour l'étude de l'équilibre d'adsorption, un échantillon de la solution avant l'ajout du CAG et un échantillon à  $t = 11$  jours ont été prélevés et filtrés sur une membrane PTFE avec un seuil de coupure de  $0,20 \mu\text{m}$ .

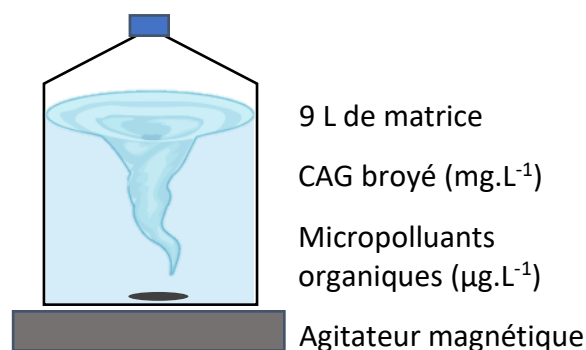


Figure 38 : Mise en œuvre des réacteurs fermés

Les incertitudes des points expérimentaux pour les expériences en réacteurs fermés (mais également pour les courbes de percées présentées au point 3.5 et en chapitre 4) sont calculées à partir de l'erreur sur la droite d'étalonnage externe réalisée pour chaque série d'analyse et suivant la loi de propagation des incertitudes. Le raisonnement mathématique suit les équations suivantes :

$$\Delta \frac{c}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\partial \frac{c}{c_0}}{\partial c}\right)^2 + \left(\frac{\partial \frac{c}{c_0}}{\partial c_0}\right)^2}$$

$$\frac{\partial \frac{c}{c_0}}{\partial c_0} = \frac{c}{c_0} \cdot \Delta C_0 \quad \frac{\partial \frac{c}{c_0}}{\partial c} = \frac{\Delta c}{c_0}$$

$$\Delta C_0 = \sqrt{\frac{\text{err}_y^2 + \text{err}_b^2 + C_0^2 \cdot \text{err}_a^2}{a^2}}$$

$$\Delta C = \sqrt{\frac{\text{err}_y^2 + \text{err}_b^2 + C^2 \cdot \text{err}_a^2}{a^2}}$$

Avec,

err\_y, err\_b et err\_a les erreurs-types issues de la régression linéaire de la droite d'étalonnage d'équation  $y=ax+b$ .

### 3.3.2 Réacteurs témoins

Avant de considérer l'adsorption sur charbon actif comme seul phénomène provoquant les changements de concentration des micropolluants en solution, il faut écarter la présence d'autres processus pouvant avoir lieu et qui pourraient dégrader les micropolluants organiques (biais d'expériences). La biodégradation et la photodégradation des micropolluants ont ainsi été contrôlées. Les concentrations des micropolluants en solution ont été suivies dans les 3 matrices sans ajout de CAG et la biodégradation seule a été testée en mettant les micropolluants dans les 3 matrices sans ajout de CAG avec une protection des réacteurs avec un film d'aluminium (absence de lumière). Les micropolluants ont été ajoutés à une concentration initiale de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  et l'expérience a duré 11 jours avec 7 prélèvements intermédiaires. Sur l'ensemble des micropolluants testés, il apparaît que la quinoxifène est retenue à plus de 70% sur les filtres PTFE  $0,20 \mu\text{m}$  utilisés donc cette molécule ne fera pas partie des études d'adsorption en réacteurs fermés qui suivent.

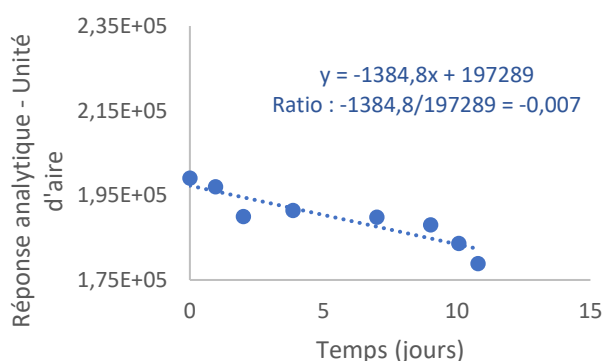


Figure 39 : Exemple de calcul du ratio de dégradation de la carbamazépine dans l'EDM

Les résultats dans le Tableau 29 sont exprimés en ratio de la pente et de l'ordonnée à l'origine entre  $t = 0$  et  $t = 11$  jours suivant la méthodologie représentée en Figure 39.

Tableau 29 : Ratios de dégradation des micropolluants organiques en EUP, EDM-R et EDM lors des essais d'adsorption en réacteur fermé

	Bio + Photo	Biodégradation	Bio + Photo	Biodégradation	Bio + Photo	Biodégradation
	EUP	EUP	EDM-R	EDM-R	EDM	EDM
Oxybenzone	-0,006	-0,080	-0,095	-0,033	-0,030	0,002
Carbamazépine	0,005	-0,027	0,001	-0,002	-0,007	-0,008
Métolachlore	0,020	-0,059	-0,016	0,015	-0,009	0,005
Diclofénac	-0,021	0,035	-0,013	-	0,024	-
Métolachlore-ESA	0,023	0,048	0,010	-0,008	0,001	-0,015
Ofloxacine	-0,093	-0,095	-0,002	0,005	-0,006	-0,006
Difénoconazole	0,001	-0,092	-0,095	0,007	-0,017	0,014
Lincomycine	0,031	0,001	-0,007	-0,009	-0,004	-0,008
Nicosulfuron	-0,009	-0,016	-0,025	-0,013	-0,016	-0,018

Biodégradation : dégradation biologique  
 Bio + Photo : dégradation biologique et/ou photodégradation

Pour quelques molécules les expériences témoins (sans charbon) montrent une diminution significative de la concentration au cours du temps, signe de phénomènes de dégradation. Les ratios négatifs indiquent qu'il y a eu dégradation de la molécule. Ainsi l'oxybenzone est systématiquement dégradée dans les 3 matrices, bien que la littérature n'indique pas sa photosensibilité (Semones *et al.*, 2017), elle semble être biodégradée. L'ofloxacine est dégradée en matrice EUP mais cette dégradation n'est pas vérifiée en EDM-R et en EDM donc ces résultats peuvent être dû à une dérive analytique, c'est-à-dire une diminution linéaire de la réponse analytique par perte de sensibilité. Pour les autres molécules, les dégradations ne sont pas répétées entre les matrices et les ratios négatifs observés peuvent être ponctuellement dus à des dérives analytiques. Ainsi, la biodégradation et la photo-dégradation ne pouvant pas être contrôlées, l'oxybenzone ne sera pas étudiée pour le reste de l'étude d'adsorption en réacteur fermé.

### 3.3.3 Méthodologie générale

Afin de guider la lecture entre les résultats expérimentaux et les modélisations de ces résultats, un schéma de la méthodologie générale est proposé en Figure 40. Ainsi, les études d'adsorption en réacteur ont conduit à la construction d'un jeu de données conséquents regroupant les coefficients cinétiques et d'équilibre pour l'ensemble des molécules étudiées.

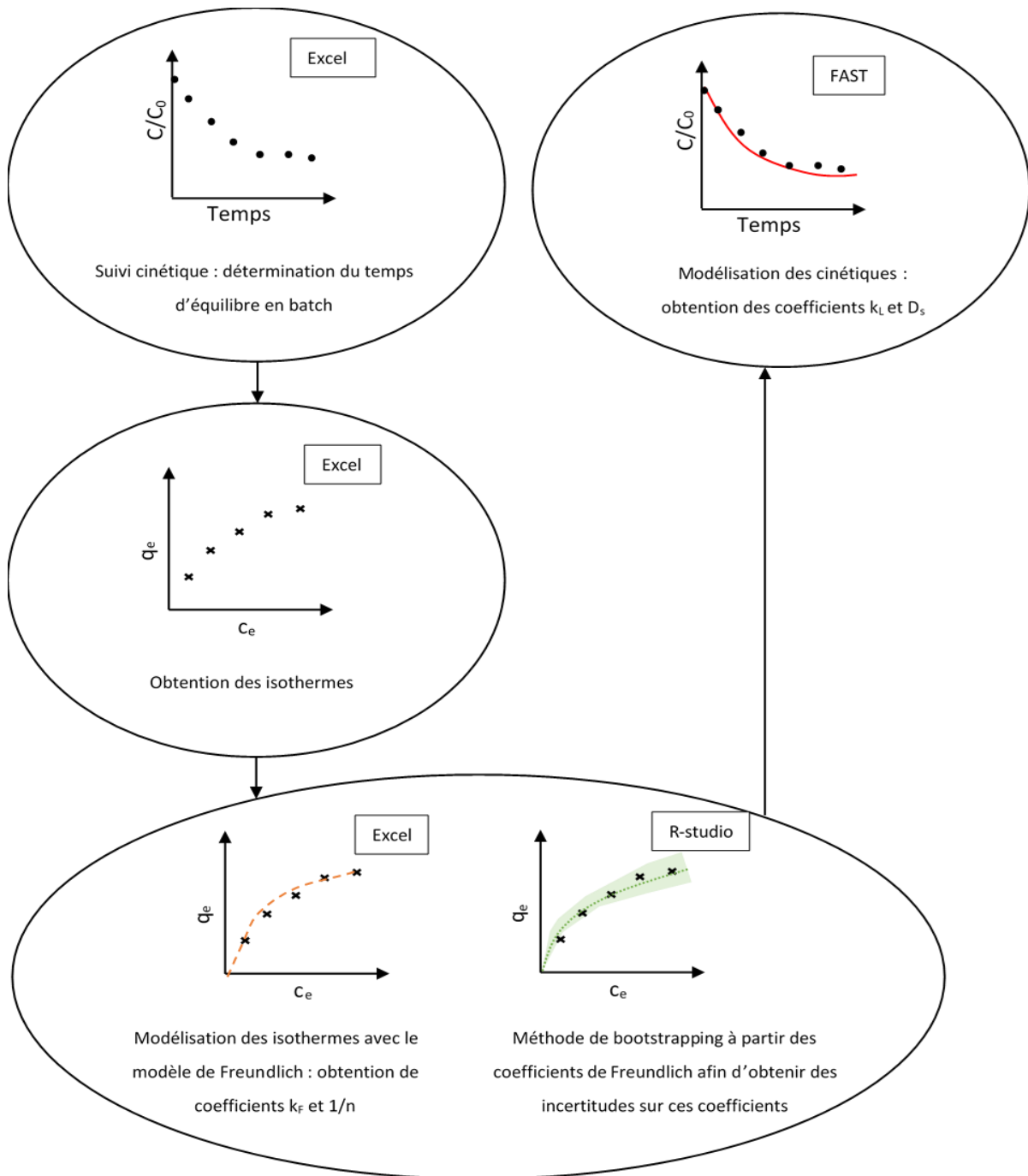


Figure 40 : Méthodologie générale pour l'étude de l'adsorption en réacteur fermé

### 3.3.4 Cinétiques d'adsorption en réacteur fermé

#### 3.3.4.1 Cinétiques d'adsorption du CAP

L'ensemble des courbes cinétiques réalisées pour l'adsorption du CAP en réacteur fermé est présenté en Annexe 3. Les suivis cinétiques ont été réalisés sur des réacteurs fermés contenant les micropolluants organiques à une concentration initiale de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  et une

concentration en CAP de  $1,14 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le TBT n'a pas pu être analysé de façon répétitive et nette à chaque analyse donc il n'y a pas de suivi cinétique disponible pour cette molécule. Ponctuellement, les suivis cinétiques dans certaines matrices n'ont pas pu être obtenus pour les molécules d'ofloxacine, difénoconazole, lincomycine et atrazine-2-hydroxy du fait d'une adsorption trop rapide ou de problèmes analytiques.

Par soucis de clarté, seuls quelques suivis cinétiques de molécules dans chaque matrice sont représentés en Figures 41, 42 et 43. On observe des différences cinétiques entre les molécules : en EUP, le diuron et la propyzamide semblent avoir une vitesse d'adsorption plus rapide que l'isoproturon et le naproxène. En EDM-R, l'ordre cinétique est relativement inchangé et la cinétique initiale semble être similaire à celle observée en EUP. En EDM, le diuron a toujours la cinétique la plus rapide mais globalement toutes les molécules sont adsorbées moins rapidement.

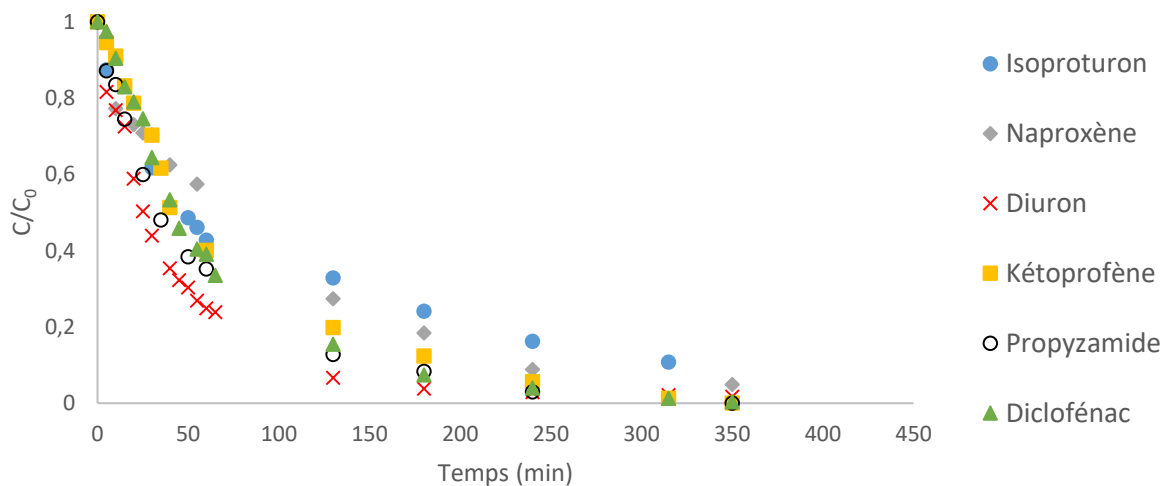


Figure 41 : Suivi cinétique de l'adsorption sur CAP en EUP

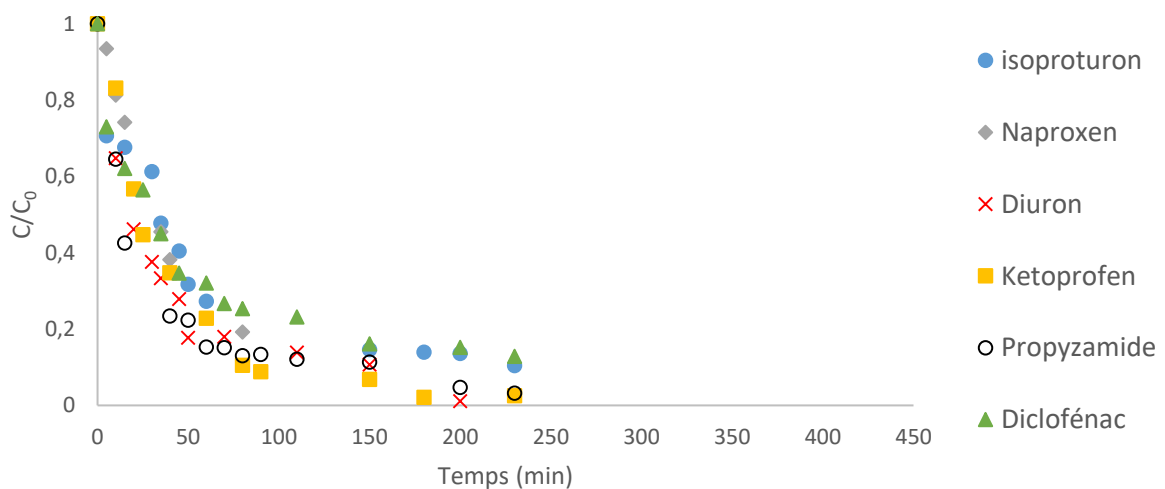


Figure 42 : Suivi cinétique de l'adsorption sur CAP en EDM-R

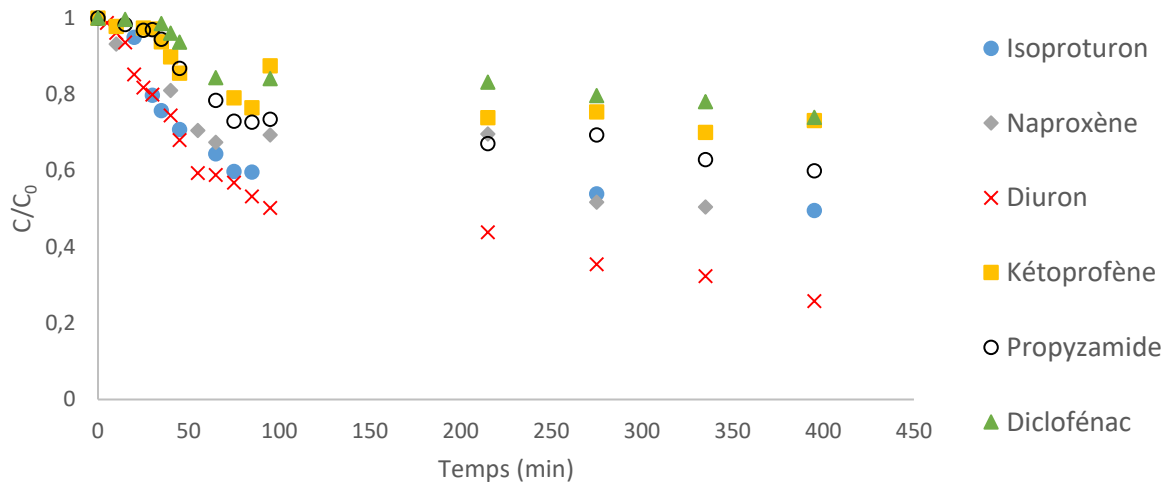


Figure 43 : Suivi cinétique de l'adsorption sur CAP en EDM

Dans le chapitre 4, l'utilisation du CAP dans un réacteur ouvert où le CAP est injecté en entrée du réacteur puis retenu sur une membrane d'UF après un temps de contact  $\tau = 23$  min est présenté. Le phénomène d'adsorption n'est donc pas à l'équilibre puisqu'on estime le temps d'équilibre en EDM à environ 400 min. Ainsi, l'étude des isothermes d'adsorption du CAP est moins pertinente pour notre application. De plus, il n'y a pas de modélisation HSDM sur les cinétiques du CAP car nous n'avons pas de modèle d'isotherme fiable sur lequel nous baser. Et un calcul des constantes cinétiques est plus aisé et permet de réaliser une comparaison plus rapide des différentes matrices entre elles.

Afin d'avoir une vision plus globale de la cinétique d'adsorption des micropolluants organiques sur le CAP en fonction des matrices, les constantes de vitesses d'un modèle global de pseudo-ordre 1 ont été déterminées sur les 50 premières minutes de contact avec le CAP. Ces constantes de vitesses sont détaillées dans l'Annexe 4.

Sur la Figure 44, on observe l'effet de la matrice puisque les constantes de vitesses ( $k$ ) d'adsorption sur le CAP sont différentes entre les matrices. En EUP, les valeurs des constantes ( $k$ ) sont comprises entre  $0,0250$  et  $0,0050 \text{ min}^{-1}$  avec une moyenne de  $0,0130 \text{ min}^{-1}$  et en EDM-R, les valeurs de constantes de  $k$  sont comprises entre  $0,0423$  et  $0,0111 \text{ min}^{-1}$  avec une moyenne de  $0,0190 \text{ min}^{-1}$ , donc la cinétique semble un peu plus lente en EUP qu'en EDM-R. De façon plus marquée, la vitesse d'adsorption initiale est plus faible en EDM qu'en EDM-R et qu'en EUP puisque les constantes cinétiques initiales  $k$  sont, en moyenne, de valeurs plus faibles ( $0,008 \text{ min}^{-1}$ ). Ainsi, la présence des sels accélérerait légèrement la vitesse initiale

d'adsorption mais la présence de MOM réduirait la cinétique initiale d'adsorption. Les sels pourraient augmenter l'hydrophobicité des molécules en limitant leur solvation dans l'eau, ce qui induirait un transfert de masse externe plus rapide. Or la présence de MOM peut provoquer un blocage des pores du CAP et ainsi limiter leur accessibilité.

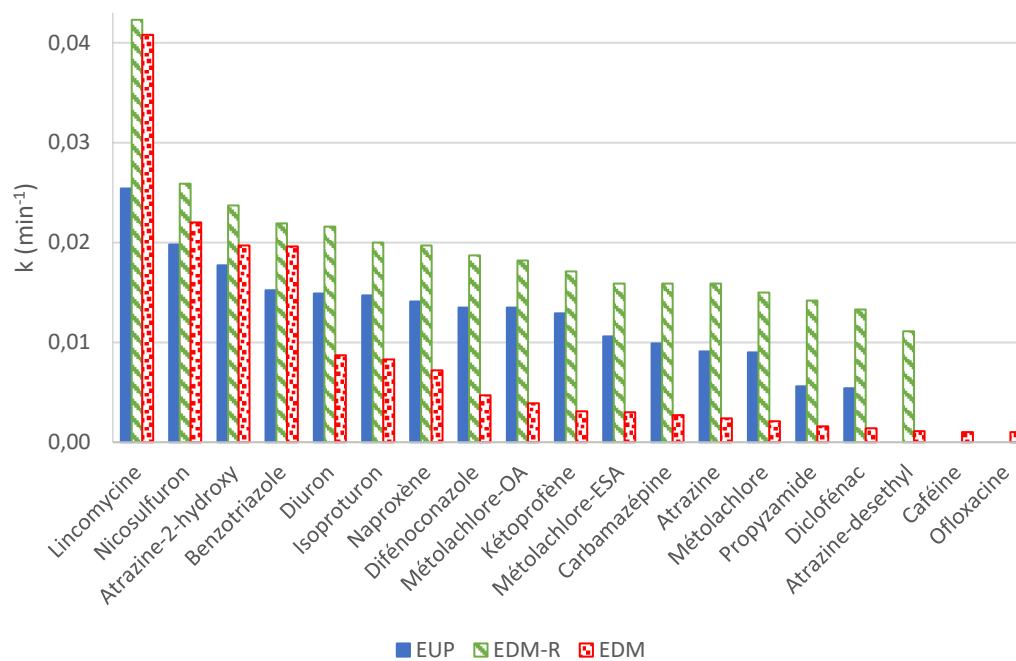


Figure 44 : Comparaison des constantes cinétiques sur les 50 premières minutes en EUP, EDM-R et EDM sur CAP

### 3.3.4.2 Cinétiques d'adsorption sur les CAG

Les cinétiques d'adsorption sur les CAG en réacteur fermé ont été réalisées afin de récupérer, par modélisation HSDM, les coefficients cinétiques ( $k_L$  et  $D_s$ ) et ont également permis de définir le temps à attendre nécessaire afin d'atteindre l'équilibre. Les CAG ont été broyés à l'aide d'un broyeur à café afin d'obtenir l'équilibre plus rapidement. La fraction granulométrique utilisée est 180 à 200 nm. Pour l'EUP, avec l'exemple du charbon DC-BO en Figure 45, l'équilibre est atteint au bout de 11 000 ou 14 000 minutes en fonction des molécules. Or en EDM, en Figure 46, il faut un suivi cinétique sur une plus longue période (autour de 17 000 min). Les MOM réduiraient alors, comme dans le cas du CAP, la cinétique d'adsorption.



Les différences observées entre molécules, CAG et matrices sont difficilement interprétables en l'état, c'est pourquoi une modélisation de chaque suivi cinétique est nécessaire, et les coefficients cinétiques obtenus sont comparés au regard des multiples variables en point 3.4.

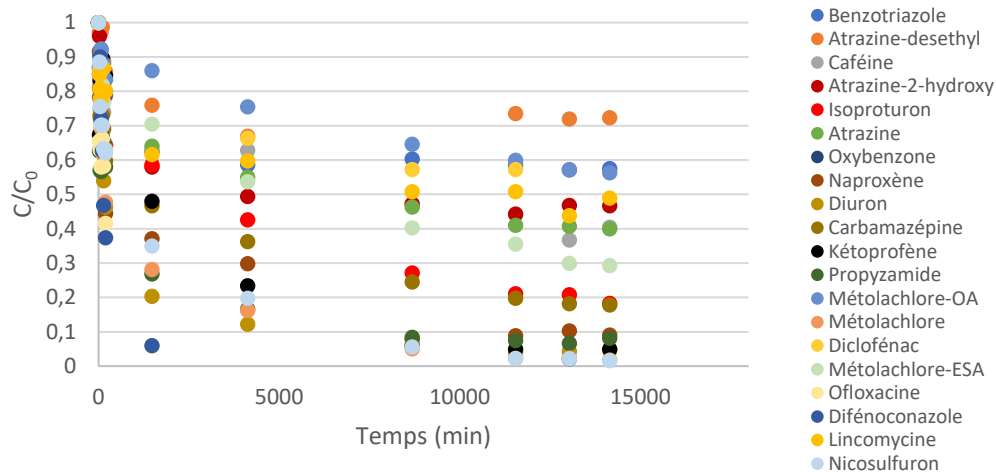


Figure 45 : Suivi cinétique en réacteur fermé de l'adsorption sur DC-BO en matrice EUP

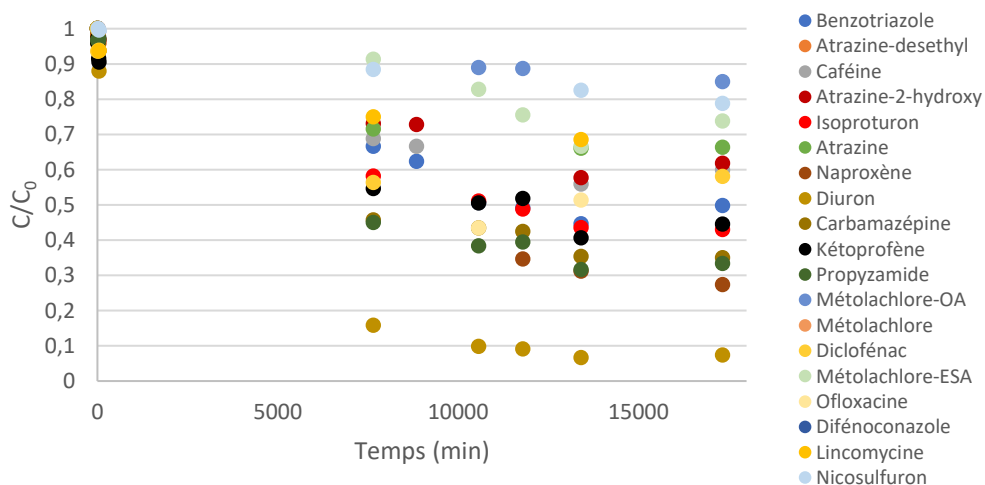


Figure 46 : Suivi cinétique en réacteur fermé de l'adsorption sur DC-BO en matrice EDM

### 3.3.5 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les suivis cinétiques en réacteur fermé ont permis d'obtenir des coefficients de transfert de masse externe et de diffusion de surface. Toutes les courbes cinétiques modélisées sont présentées en Annexe 5 et les coefficients cinétiques obtenus par modélisation sont présentés en Annexe 7. Le modèle de diffusion de surface homogène (HSDM) a été utilisé pour modéliser la cinétique. Ce modèle permet de prendre en compte les phénomènes de diffusion à

l'extérieur (à travers la couche limite) et à l'intérieur des particules (par diffusion de surface), ce qui améliore la précision des prévisions cinétiques par rapport à des modèles plus simples tels que les modèles de pseudo-premier ordre ou de pseudo-second ordre. Le modèle HSDM suppose une surface d'adsorption homogène et uniforme, et considère que l'adsorption est contrôlée par la diffusion des solutés vers la surface d'adsorption. L'équation de ce modèle est décrite par les équations suivantes :

$$\bar{q}_i = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q_i(r, t) r^2 dr$$

$$\frac{\partial q_i(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (D_{s,i} r^2 \frac{\partial q_i(r, t)}{\partial r})$$

$$\rho_a D_{s,i} \frac{\partial q_i(r = R_p, t)}{\partial r} = k_{L,i} (C_{b,i} - C_{s,i})$$

$$q_{s,i} = f(C_{s,i})$$

Avec,

$\bar{q}_i$ , la capacité d'adsorption à l'intérieur du grain sphérique et  $q_s$ , la capacité d'adsorption à la surface ;  $R_p$ , le rayon de la particule ;  $r$ , la distance au centre de la particule ;  $D_s$ , le coefficient de diffusion de surface ;  $k_L$ , le coefficient de transfert de masse externe ;  $\rho_a$ , la masse volumique du fluide ;  $C_b$ , la concentration du soluté dans la solution et  $C_s$ , le soluté à l'interface liquide/solide.

Le logiciel FAST (disponible en *open source*) a été utilisé comme outil pour résoudre les équations du modèle HSDM et déterminer les coefficients de transfert de masse : le coefficient de diffusion du film  $k_L$  et le coefficient de diffusion de la surface  $D_s$  (Figure 40). Ces coefficients ont été déterminés en ajustant la simulation aux données expérimentales et en utilisant les coefficients  $k_F$  et  $1/n$  du modèle d'équilibre de Freundlich (présenté dans la partie suivante). Les méthodes numériques utilisées pour la résolution des équations différentielles, utilisées par FAST, ont été décrites en détail précédemment par Sperlich *et al.*, 2008. Le critère d'erreur quadratique moyenne (RMSE) a été calculé pour chaque couple  $k_L$  et  $D_s$  généré afin de discriminer le couple représentant au mieux les points expérimentaux. L'équation RMSE est la formule suivante :

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^x \frac{(\widehat{C} - \frac{C}{C_0})^2}{x}}$$

où  $x$ , le nombre d'observations ;  $\widehat{C}$ , le ratio prédit et  $\frac{C}{C_0}$ , le ratio observé.

Afin de mieux évaluer les étapes limitantes pour chaque cinétique d'adsorption, le nombre de Biot est calculé suivant cette équation :

$$Biot = \frac{k_L R_p C_0}{D_s \rho_p q_0}$$

où  $D_s$  est le coefficient de diffusion de surface ;  $k_L$  est le coefficient de transfert de masse externe ;  $\rho_p$  est la masse volumique de la particule ;  $q_0$  est la concentration d'équilibre de la phase solide correspondant à la concentration initiale  $C_0$  et  $R_p$  est le rayon de la particule.

Ce nombre sans dimension permet de savoir si le transfert de masse externe et/ou la diffusion de surface domine le mécanisme d'adsorption. Trois domaines de valeurs pour le nombre de Biot sont définis (Traegner & Suidan, 1989) :

- Si  $Biot \ll 1$ , le transfert de masse externe est le mécanisme dominant et le modèle HSDM n'est pas approprié pour arriver à la détermination du coefficient  $D_s$ .
- Si  $Biot \gg 100$ , la diffusion de surface est le mécanisme dominant et le coefficient  $k_L$  déterminé par le modèle HSDM ne peut être retenu.
- Si  $1 \leq Biot \leq 100$ , les deux mécanismes de diffusion ont leur importance : les valeurs de  $D_s$  et  $k_L$  obtenues vérifient les hypothèses du modèle HSDM.

Les résultats de ces modélisations cinétiques ont permis de montrer que la valeur moyenne des  $k_L$ , tous charbons et toutes molécules confondus, est plus grande en EUP, qu'en EDM-R et enfin qu'en EDM ( $k_{L\ EUP} = 0,0062 > k_{L\ EDM-R} = 0,0033 > k_{L\ EDM} = 0,0008$ ). Donc le transfert de masse est réduit en matrice salée et notamment en présence de MOM. La diffusion de surface paraît moins impactée par la nature de la matrice, néanmoins il y a de la variabilité observée entre chaque molécule et cette variabilité sera en partie étudiée en point 3.4.3.

### 3.3.6 Courbes isothermes d'adsorption

#### 3.3.6.1 Courbes isothermes d'adsorption sur le CAP

Les conditions opératoires (concentrations initiales en composés trop faibles/ masses de CAG trop élevées) n'ont pas permis d'obtenir des isothermes avec de nombreux points pour toutes les molécules, alors il a été décidé de ne pas réaliser la modélisation des courbes isothermes. En chapitre 4, le procédé utilisant du CAP dans un réacteur ouvert et alimenté en continu sera présenté. Comme le temps de contact  $\tau = 23$  min, le phénomène d'adsorption ne sera pas à l'équilibre (temps d'équilibre estimé à 200 min en EDM) donc l'étude des isothermes d'adsorption du CAP est moins pertinente pour notre application.

Par exemple, les isothermes de l'atrazine-déséthyle, avec les points retenus pour une adsorption sur le CAP entre 10% et 90% d'adsorption par rapport à la concentration initiale mise en jeu, sont présentées en Figure 47.

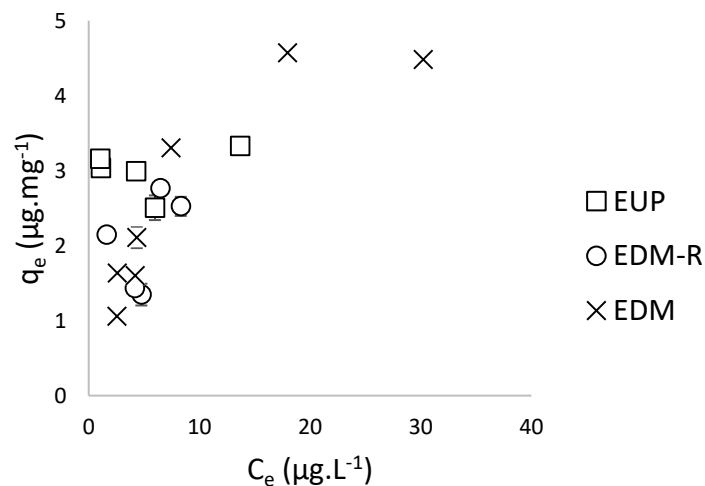


Figure 47 : Courbes isothermes d'adsorption de l'atrazine-déséthyle sur le CAP en EUP, EDM-R et EDM

Le Figure 47 illustre la variabilité des résultats expérimentaux obtenus pour les isothermes du CAP. Effectivement, les points ne dessinent pas de courbes isothermes claires pour l'EUP et l'EDM-R. Il est difficile de conclure sur un potentiel effet de la salinité ou des MOM sur la capacité d'adsorption à l'équilibre du CAP.

## 3.3.6.2 Courbes isothermes des CAG

L'ensemble des courbes isothermes des CAG comprenant les points expérimentaux, une modélisation non-linéaire et une enveloppe d'incertitudes autour de ce modèle non-linéaire sont représentées en Annexe 6. Certaines molécules pour lesquelles, les isothermes n'ont pas pu être obtenues, ne suivront pas le processus de modélisation décrit dans les sections qui suivent. Il s'agit notamment de l'oxybenzone et du difénoconazole qui ont été trop adsorbées ( $C_e \rightarrow 0 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Les isothermes sur la quinoxyfène ne sont pas représentées également car la quinoxyfène est retenue sur les filtres en PTFE utilisés avant l'injection chromatographique. Et enfin, les courbes du TBT ne sont pas toutes représentées à cause d'une inconstance dans la détection/quantification analytique.

A titre d'exemple, les points isothermes du métolachlore adsorbé sur le DC-NC dans l'EUP, l'EDM-R et l'EDM sont représentées sur la Figure 48. On observe un impact sur la capacité d'adsorption puisque les capacités d'adsorption ( $q_e$ ) sont plus élevées en EUP qu'en EDM-R et de surcroît qu'en EDM. Afin de bien mettre en évidence ces différents impacts et de révéler quelles variables spécifiques provoquent ces écarts, une modélisation des courbes est nécessaire. Elle est détaillée dans les sections suivantes.

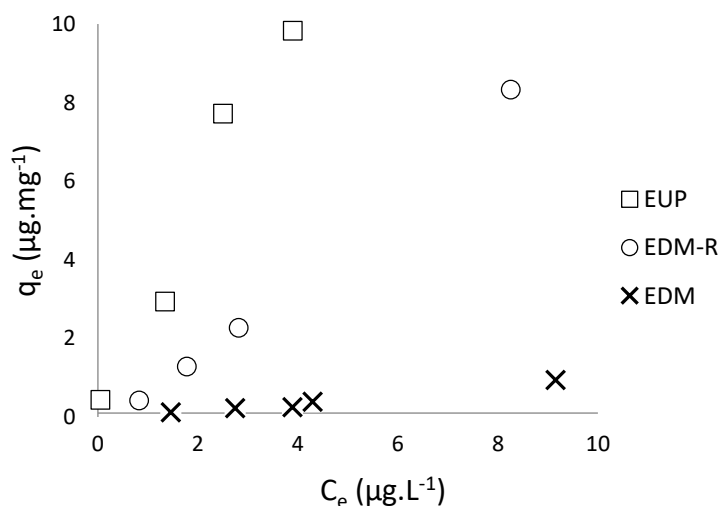


Figure 48 : Courbes isothermes d'adsorption du métolachlore sur le DC-NC dans l'EUP, l'EDM-R et l'EDM

Pour visualiser l'effet de la matrice sur l'ensemble des molécules, les capacités d'adsorption ( $q_e$ ) à l'équilibre pour une concentration à l'équilibre de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  sont listées dans le Tableau 30. Les valeurs de  $q_e$  ont été calculées en utilisant le modèle de Freundlich et grâce aux coefficients ajustés par la modélisation des courbes isothermes, décrite en partie suivante.

Le Tableau 30 confirme les observations faites pour le métolachlore adsorbé sur le DC-NC car on remarque que les valeurs de  $q_e$  sont globalement plus faibles en matrice EDM quel que soit le charbon ou la molécule. Pour le passage de l'EUP à l'EDM-R, la diminution globale de la capacité d'adsorption est moins évidente mais on remarque tout de même une diminution pour quelques molécules. Ces premiers résultats nous amènent à penser que les matières organiques présentes dans l'EDM sont les principales responsables de la réduction de la capacité d'adsorption des charbons actifs.

Tableau 30 : Comparaison des effets de matrice sur les capacités d'adsorption à l'équilibre

$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> ) pour $C_e = 1\mu\text{g.L}^{-1}$	CB-HB			DC-BO			DC-NC		
	EUP	EDM-R	EDM	EUP	EDM-R	EDM	EUP	EDM-R	EDM
Benzotriazole	▲ 1,95	▼ 1,80	▼ 1,83	▼ 0,86	■ 1,47	▲ 2,18	▼ 0,91	▲ 1,91	▼ 0,80
Atrazine-desethyl	▲ 2,85	-	▼ 1,28	▼ 0,90	▲ 1,13	▼ 0,79	▲ 3,20	■ 1,63	▼ 0,40
Caféine	■ 3,51	▲ 4,52	▼ 1,59	▼ 1,66	▲ 2,99	▼ 1,38	▲ 4,79	▼ 0,98	▼ 0,62
Atrazine-2-hydroxy	▲ 2,72	■ 1,79	▼ 0,58	▲ 2,10	▼ 1,22	▼ 0,93	▲ 0,49	▲ 0,42	▼ 0,16
Isoproturon	▲ 6,36	■ 4,94	▼ 2,69	▲ 4,67	▲ 3,90	▼ 2,25	▲ 4,98	▼ 1,11	▼ 0,73
Atrazine	▲ 5,52	▲ 5,34	▼ 1,42	▲ 2,93	■ 1,90	▼ 1,06	▲ 1,31	■ 0,68	▼ 0,20
Naproxène	▲ 8,47	▲ 9,03	▼ 1,85	▲ 4,31	▲ 4,09	▼ 1,51	▲ 5,19	▼ 0,49	▼ 0,08
Diuron	▲ 12,98	▲ 14,34	▼ 7,77	▲ 15,30	■ 11,52	▼ 8,47	■ 2,36	▲ 3,50	▼ 0,28
Carbamazépine	▲ 7,32	▲ 6,89	▼ 3,07	▲ 4,77	■ 4,21	▼ 3,88	▲ 3,04	▼ 0,90	▼ 1,43
Kétoprofène	▲ 8,71	▲ 9,25	▼ 1,78	-	▲ 4,63	▼ 1,66	▲ 4,24	■ 1,91	▼ 0,16
Propyzamide	▲ 6,34	▲ 7,81	▼ 2,70	▲ 11,89	■ 6,01	▼ 2,55	▲ 6,11	▼ 1,58	▼ 0,12
Métolachlore-OA	■ 1,85	▲ 2,79	▼ 0,14	-	▲ 1,44	▼ 0,13	▲ 0,60	▼ 0,05	▼ 0,05
Métolachlore	■ 11,22	▲ 17,93	▼ 2,27	▲ 14,22	■ 6,08	▼ 1,27	▲ 2,14	▼ 0,59	▼ 0,05
Tributylétain	5,27	-	-	▲ 2,97	▼ 1,34	■ 2,42	▲ 4,66	-	▼ 0,94
Diclofénac	▲ 11,79	▲ 11,94	▼ 2,06	▲ 5,33	■ 3,06	▼ 1,58	▲ 3,25	▼ 0,21	▼ 0,29
Métolachlore-ESA	▲ 4,90	▲ 3,49	▼ 0,22	■ 1,29	▲ 2,10	▼ 0,11	▲ 1,07	▼ 0,26	▼ 0,08
Ofloxacine	-	▲ 7,25	▼ 1,06	■ 2,32	▲ 3,33	▼ 0,85	▲ 5,78	▼ 0,13	▼ 0,24
Lincomycine	▲ 4,14	■ 1,59	▼ 0,24	▲ 4,86	▼ 1,80	▼ 0,29	▲ 1,16	▼ 0,30	▼ 0,11
Nicosulfuron	▲ 5,28	■ 2,00	▼ 0,11	▲ 2,71	■ 1,90	▼ 0,31	▲ 0,22	▲ 0,23	▼ 0,06

▲ ■ ▼ : Valeur haute, moyenne et basse en fonction de l'écart-type sur les trois valeurs au sein d'une catégorie charbon et pour une molécule donnée

### 3.3.7 Modélisation des courbes isothermes d'adsorption sur les CAG

#### 3.3.7.1 Modélisation de Freundlich

Dans un premier temps, le modèle empirique de Freundlich est utilisé pour donner une courbe continue de l'isotherme. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes : la surface de l'adsorbant est hétérogène, ce qui permet une distribution variée des sites d'adsorption ; l'adsorption peut se produire sur plusieurs couches de soluté ; les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles, il n'y a pas de coopérations significatives entre les sites ; et

il n'y a pas de saturation de l'adsorbant. Ces hypothèses restrictives fournissent une représentation simplifiée du comportement d'adsorption, et peuvent ne pas rendre compte de toutes les complexités présentes dans les systèmes réels.

Ce modèle a été utilisé pour comparer les paramètres d'équilibre  $k_F$  et  $1/n$  sur l'ensemble des données. L'équation utilisée est la suivante :

$$q_e = k_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec,

$q_e$ , la quantité de composé adsorbée par g d'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  $k_F$ , la constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot [\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}]^n$ ) ;  $C_e$ , la concentration à l'équilibre ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) ; et  $1/n$ , une constante de Freundlich sans dimension qui représente la mesure de l'intensité de la sorption.

Pour ajuster les données expérimentales et sélectionner  $k_F$  et  $1/n$ , une minimisation de la moyenne des erreurs relatives absolues a été utilisée comme critère. Les erreurs relatives ( $E$ ) ont été calculées comme détaillé dans l'équation suivante et la moyenne de ces erreurs est minimisée grâce au solveur Excel utilisant la résolution non linéaire GRG (*Generalized Reduced Gradient*).

$$E = \frac{|q_{\text{calculated}} - q_e|}{q_e}$$

### 3.3.7.2 Incertitudes sur les coefficients : méthode du bootstrap

Dans un deuxième temps, une fois les paramètres d'équilibre collectés avec le modèle de Freundlich, un modèle non linéaire a été calculé et une méthode de rééchantillonnage est utilisée pour attribuer une erreur standard pour  $k_F$  et  $1/n$ . Le modèle non linéaire a été créé à l'aide de la fonction `nls` de Rstudio et la méthode de rééchantillonnage a été une méthode de bootstrap avec 5 000 répétitions et un intervalle de confiance de 95 % grâce à RStudio et au package "boot".

Le bootstrap est une méthode d'estimation de la distribution d'échantillonnage basée sur le prélèvement de plusieurs échantillons avec remise à partir d'un seul échantillon. Ces échantillons répétés prennent en compte les incertitudes expérimentales et sont appelés

rééchantillonnage. Chaque rééchantillonnage est de la même taille que l'échantillon original. La représentation graphique du modèle non linéaire et des enveloppes d'erreur autour de ce modèle permet d'apprécier visuellement les différences entre les conditions. Sans les enveloppes d'erreur, deux modèles pourraient être jugés différents, alors qu'ils ne le sont pas forcément, une fois l'intervalle de confiance de 95 % pris en compte.

Les données obtenues en suivant cette méthodologie de modélisation sont présentées en Annexe 7. L'exemple du naproxène est présenté en Tableau 31 :

Tableau 31 : Coefficients d'adsorption à l'équilibre modélisés pour le naproxène

avec $k_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )[ $\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ ] <sup>n</sup>		Modèle de Freundlich		Modèle non-linéaire et erreurs associées			
Matrice	CAG	$k_F$	1/n	$k_F$	Erreur standard $k_F$	1/n	Erreur standard 1/n
EUP	CB-HB	8,429	0,389	8,465	0,676	0,432	0,053
	DC-BO	3,166	0,804	4,311	0,540	0,607	0,117
	DC-NC	4,887	0,458	5,187	0,197	0,407	0,044
EDM-R	CB-HB	8,172	0,388	9,025	0,707	0,354	0,039
	DC-BO	3,626	0,529	4,094	0,324	0,427	0,044
	DC-NC	0,499	1,096	0,490	0,010	1,105	0,011
EDM	CB-HB	1,599	0,342	1,852	0,173	0,266	0,055
	DC-BO	1,409	0,695	1,515	0,219	0,625	0,071
	DC-NC	0,066	1,901	0,081	0,005	1,822	0,025

Et les données sont représentées graphiquement sur la Figure 49.

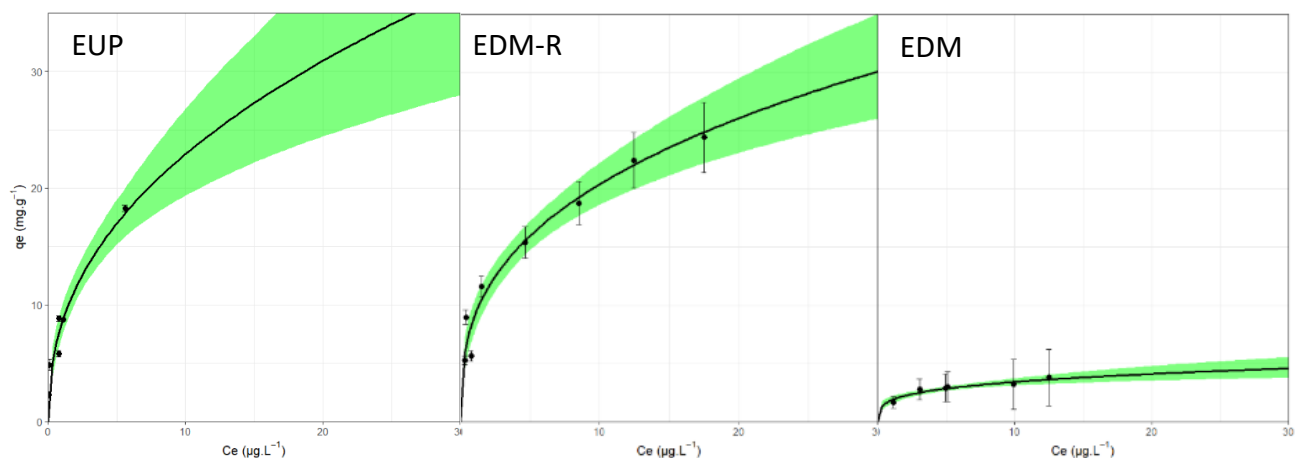


Figure 49 : Isothermes et modélisations des isothermes pour le naproxène



Les incertitudes sont essentielles pour discriminer les coefficients entre eux et visuellement, grâce aux enveloppes d'incertitudes, il n'est pas possible de différencier l'isotherme en EUP et en EDM-R. En revanche, les  $k_F$  semblent en moyenne plus grand en EUP qu'en EDM, et l'impact de la salinité et des MOM est visible sur cet exemple. En point 3.4., les données d'équilibres sont statistiquement comparées afin de mettre en évidence ces observations et de conclure sur les variables (salinité, COT, Volume total des pores, etc.) les plus impactantes sur ces données d'équilibres.

### 3.4 IMPACTS DES VARIABLES SUR L'ÉQUILIBRE D'ADSORPTION ET ANALYSE STATISTIQUE DES COEFFICIENTS CINÉTIQUES

L'analyse des données de cinétique et d'équilibre d'adsorption ne concernent que les CAG et non le CAP car nous n'avons qu'un seul CAP et il n'est pas pertinent de le comparer aux CAG. L'ensemble des données utilisées sont regroupées en Annexe 7 avec les paramètres du modèle d'équilibre (Freundlich) et les coefficients de transfert de masse (modèle HSDM), dans le Tableau 26 (chapitre 3, point 3.1.2.) pour les propriétés des CAG, dans le Tableau 15 (chapitre 2, point 2.1.1.) pour les caractéristiques des molécules et dans le Tableau 28 (chapitre 3, point 3.2.) pour les données des matrices. L'étude porte ainsi sur 20 molécules, 3 CAG et 3 matrices différentes et conduit à une base de données contenant 154 enregistrements correspondant aux paramètres d'adsorption d'une molécule particulière sur un charbon actif donné dans une matrice spécifique. N'ont été conservés que les enregistrements ayant des résultats en termes de modélisations cinétiques et d'isothermes, c'est pourquoi il n'y a que 154 enregistrements et non 180 possibles.

#### 3.4.1 Analyse de corrélation des variables et ACP

Dans un premier temps, une analyse de corrélation (analyse complète donnée en Annexe 8) permet d'identifier les variables corrélées entre elles et dont les contributions (lors de modélisations entre variables et capacité d'adsorption ou coefficients cinétiques) ne pourront être analysées indépendamment. Certaines de ces variables pourront également être retirées du modèle lorsqu'elles n'apportent pas de supplément d'information significatif.

L'analyse de corrélation des variables décrivant les charbons actifs (Tableau 32) montre que de nombreuses variables sont corrélées entre elles. C'est le cas de la masse volumique avec la porosité, de la surface spécifique BET avec le volume microporeux et avec le PZC, du volume de mésopores et de macropores (noté Vol\_méso\_macro) avec la masse volumique (et donc avec la porosité), et enfin, du PZC avec le Vol\_méso\_macro et le volume de micropore (noté Vol\_micro). D'autres variables descriptives des CAG sont corrélées et sont décrites en Annexe 8.

La corrélation entre la masse volumique et la porosité des grains montre que plus la masse volumique est grande plus la porosité est grande (dans la gamme d'étude de nos CAG). Effectivement, d'après Wigmans, 1989, lors de la préparation d'un charbon actif, plus la température et le temps d'activation sont élevés, plus la masse volumique et la microporosité sont élevées. C'est pourquoi la masse volumique est corrélée à la porosité et au volume total des pores. Le lien entre surface spécifique BET et microporosité est évident puisque la surface obtenue par le modèle BET est largement dépendante de l'adsorption monocouche de la molécule de diazote, de surface  $16,2 \text{ \AA}^2$ , et cette monocouche représente la microporosité du charbon. Le lien entre le PZC et les volumes des pores est probablement dû à l'activation à la vapeur d'eau des CAG. Plus le charbon est activé, plus le volume poreux est important et donc plus la surface serait acidifiée, mais nous n'avons pas plus d'informations sur la durée et la méthode d'activation propre à chaque charbon pour confirmer.

Tableau 32 : Analyse de corrélation des caractéristiques physiques des CAG

Variabes	Porosité	Masse volumique	BET	Vol_méso_macro	Vol_micro	PZC
Porosité	1,000					
Masse volumique	1,000	1,000				
BET	-0,650	-0,658	1,000			
Vol_méso_macro	-0,964	-0,967	0,829	1,000		
Vol_micro	-0,533	-0,542	0,989	0,739	1,000	
PZC	-0,786	-0,786	0,981	0,922	0,942	1,000

Il faut noter que les données concernant les charbons actifs ne regroupent que 3 jeux de valeurs, un pour chaque charbon, et que, si les grandeurs mesurées sont de nature continue, les données, elles, sont discrètes car chaque charbon est de nature différente. Une régression

multi-linéaire ne reposant que sur 3 points mais représentée par plusieurs variables fortement inter-corrélées conduirait quasi inévitablement à un sur-ajustement, soit à une régression non-significative ( $R^2$  satisfaisant mais une p-value trop élevée). Il est peut-être plus pertinent de ne considérer que la variable catégorielle « Charbon » (qui intègre l'ensemble des variables descriptives des charbons) lors des régressions paramétriques. Un même raisonnement peut être appliqué à la variable catégorielle « Matrice », qui contient seulement 3 valeurs qualitative : EUP, EDM-R et EDM.

L'analyse de corrélation sur les variables descriptives des molécules montre que les caractéristiques physico-chimiques sont fortement corrélées entre elles (Tableau 33). Sont corrélés le LogD (à pH = 8,2) avec le pKa basique, la masse moléculaire (MM) avec la polarisabilité, le volume molaire et le volume molaire liquide au point normal d'ébullition, et enfin, par suite logique, la polarisabilité, et les volumes molaires sont très corrélés entre eux.

Le logD est calculé à partir du coefficient octanol-eau et avec le pka basique en utilisant l'équation de Henderson-Hasselbalch (Scherrer & Howard, 1977) donc leur corrélation était attendue. Il est également normal que la MM soit liée à la polarisabilité et aux volumes molaires.

Tableau 33 : Analyse de corrélation des caractéristiques physico-chimiques des molécules

Variables	MM	LogD	pKa1	ChargElec	Polarisabilité	Vmolaire	Vmolaire_liquide
MM	1,000						
LogD	-0,296	1,000					
pKa1	-0,173	0,526	1,000				
ChargElec	0,105	0,320	0,200	1,000			
Polarisabilité	0,970	-0,256	-0,192	0,077	1,000		
Vmolaire	0,865	-0,382	-0,221	0,050	0,823	1,000	
Vmolaire_liquide	0,979	-0,313	-0,143	0,077	0,962	0,867	1,000

Comme ces variables sont très corrélées, l'interprétation de leurs influences dans les modèles est délicate, le coefficient d'une variable ne pouvant être interprété indépendamment des autres. Une analyse des composantes principales (ACP) est utilisée afin d'éliminer ces multiples covariances. L'un des objectifs principaux de l'ACP est de déterminer des descripteurs indépendants, c'est-à-dire de trouver de nouvelles variables non corrélées appelées "composantes principales". Un nouvel ensemble de variables linéairement indépendantes est défini. Ces nouvelles variables sont construites de telle sorte que la

première composante principale explique, à elle seule, un maximum de variabilité observée dans les informations portant sur les caractéristiques intrinsèques des molécules. La deuxième composante principale traduit le maximum de la variabilité non-expliquée et ainsi de suite. Chaque composante principale est une combinaison linéaire des variables d'origine. La variance expliquée par les dimensions créées sont présentées sur le Tableau 34. Les variables ont été préalablement normalisées : c'est-à-dire centrées par rapport à leur moyenne, et réduites par rapport à leur écart-type.

*Tableau 34 : Répartition de la variance des données en fonction des dimensions ACP correspondant aux caractéristiques physico-chimiques des molécules*

	Dim.1	Dim.2	Dim.3	Dim.4	Dim.5	Dim.6	Dim.7	Dim.8	Dim.9
Variance	4,877	1,616	0,777	0,446	0,206	0,043	0,027	0,009	0,000
% de variance expliquée	60,963	20,196	9,708	5,573	2,578	0,537	0,339	0,107	0,000
Variance expliquée cumulée (%)	60,963	81,159	90,867	96,439	99,017	99,554	99,893	100,000	100,000

On remarque que plus de 99% de la variance est expliquée par les cinq premières dimensions. Compte tenu des incertitudes expérimentales, seules ces cinq dimensions sont conservées pour représenter l'ensemble des variables. Dans le Tableau 35, on observe le poids respectif des variables physico-chimiques des molécules au sein de chaque dimension.

*Tableau 35 : Poids des variables dans chaque dimension*

	Dim.1	Dim.2	Dim.3	Dim.4	Dim.5
MM	0,959	0,016	0,001	0,001	0,002
LogD	0,175	0,553	0,015	0,248	0,008
pKa1	0,073	0,530	0,252	0,144	0,000
Polarisability	0,937	0,016	0,002	0,016	0,016
Vmolaire_liquide	0,958	0,015	0,005	0,000	0,003
Vmolaire	0,830	0,000	0,000	0,006	0,163
ChargElec	0,002	0,473	0,495	0,029	0,001

Dans la Dim.1, qui représente plus de 60% de la variabilité, la MM, la polarisabilité, le volume molaire et le volume molaire liquide sont les variables ayant le plus de poids. Donc la dimension 1 pourrait être une représentation de la taille des molécules. Pour la Dim.2, le logD, le pKa1 et la charge électrique ont plus de poids que les autres variables donc cette dimension pourrait traduire l'hydrophobicité et l'insolubilité des molécules. La dimension 3 est marquée par le pKa1 et par la charge électrique donc elle pourrait traduire la spéciation ionique des molécules. Pour les Dim.4 et 5, il est plus difficile de proposer des hypothèses sur la nature de la caractéristique physico-chimique qu'elles pourraient représenter.

L'étude qui suit vise à mettre en évidence les variables des matrices, des molécules et des CAG contribuant de façon significative à expliquer les résultats observés lors des expériences d'adsorption.

### 3.4.2 Modèle linéaire de la capacité d'adsorption à l'équilibre

On a expérimentalement observé que les courbes isothermes montraient des capacités d'adsorption plus élevées en matrice EUP qu'en EDM-R et en EDM dans notre gamme de concentration  $C_e$  étudiée (0 à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Afin d'exprimer l'impact de la salinité et de la matière organique de manière quantitative, et d'identifier les différents facteurs qui influencent le plus la capacité d'adsorption à l'équilibre, un modèle linéaire a été réalisé. Les coefficients  $k_F$  et  $1/n$  ne peuvent pas être étudiés séparément car ils sont interdépendants. En revanche, connaître la capacité d'adsorption à l'équilibre à une concentration donnée est très utile pour le dimensionnement des colonnes de CAG mises en œuvre industriellement.

La norme de rejet des micropolluants organiques en France est définie pour chaque molécule par sa norme de qualité environnementale et en point 2.1.2. du chapitre 2. Les NQE présentées pour les eaux côtières et en transition se situent entre 0,00015 et 1,8  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Ainsi, une valeur arbitraire de  $C_e = 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , comprise dans cette étendue de NQE, a été retenue pour le calcul de  $q_e$ .

Un modèle linéaire a été ajusté dans Rstudio, sur la Figure 50, à l'aide de la fonction "lm", dans le but de relier  $q_e$  (calculée pour  $C_e = 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  et avec  $k_F$  et  $1/n$  du modèle non linéaire) aux divers descripteurs. La fonction "step" a été utilisée pour ne conserver que les variables ayant un impact significatif : à chaque étape, la régression est relancée avec une des variables en

moins. La fonction "step" fonctionne en minimisant le critère AIC (Akaike, 1974) décrit dans l'équation suivante :

$$AIC = -2 \cdot \log(L) + 2 \cdot k$$

Avec,

L, le maximum de vraisemblance et k, le nombre de paramètres du modèle. Avec ce critère, la vraisemblance est pénalisée par le nombre de paramètres. A vraisemblance égale, le modèle avec le moins de paramètres sera préféré. L'AIC représente donc un compromis entre le biais (qui diminue avec le nombre de paramètres) et la parcimonie (la nécessité de décrire les données avec le plus petit nombre possible de paramètres).

Le AIC est passé d'une valeur de 129,4 à 122,7. Un deuxième modèle linéaire a été déterminé en considérant des effets linéaires des variables significatives et des interactions entre elles mais ces interactions n'ont pas permis d'ajuster le modèle et d'obtenir une meilleure description du résultat  $q_e$ .

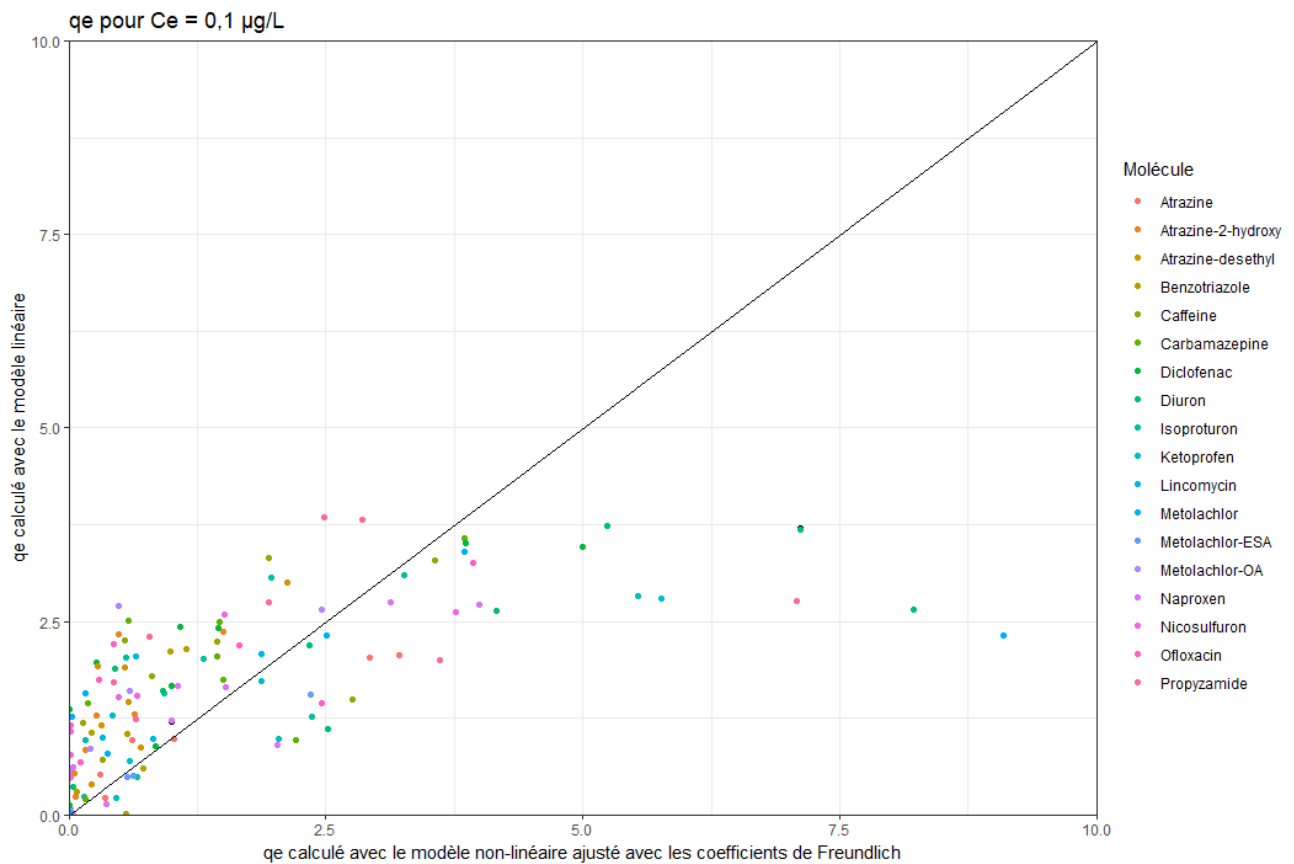


Figure 50 : Correspondance entre  $q_e$  calculée et  $q_e$  prédite par modèle linéaire : effet des variables caractéristiques des matrices, des molécules et des CAG

Les variables significatives sont : le COT, la MM, le logD (à pH=8,2), le volume molaire ( $V_{\text{molaire}}$ ), la porosité, la masse volumique et la surface spécifique BET. Les paramètres statistiques du modèle sont décrits dans le Tableau 36 et l'équation associée à ce modèle est la suivante :

$$q_e = -0,6 \cdot \text{COT} + 0,026 \cdot \text{MM} + 0,18 \cdot \text{LogD} - 42 \cdot V_{\text{molaire}} + 52 \cdot \text{Porosité} - 20,7 \\ \cdot \text{Masse Volumique} - 0,0098 \cdot \text{BET}$$

Avec,

$q_e$ , exprimée en  $\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ , le COT en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , la MM en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , le logD sans unité et calculé pour  $\text{pH} = 8,2$ , le  $V_{\text{molaire}}$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , la porosité sans unité, la masse volumique en  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  et la surface spécifique BET en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Tableau 36 : Critères statistiques du modèle linéaire d'estimation des  $q_e$

<b>Modèle linéaire d'interactions simples entre variables</b>	
AIC	122,7
Residual standard error	1.457 sur 147 degrés de liberté (DL)
Multiple R-squared	0,6162
Adjusted R-squared	0,598
F-statistic	33,72 sur 7 et 147 DL
p-value	$< 2,2 \cdot 10^{-16}$

Puisque la régression linéaire n'aboutit pas à un coefficient de corrélation satisfaisant ( $R^2 \sim 0,6$ ), les coefficients associés à chaque variable ne sont pas à utiliser en tant que tels. Ils nous donnent simplement une indication sur le poids de chaque variable et sur leur direction.

Ainsi, du point de vue de la matrice eau utilisée, ce sont les matières organiques, traduites par la variable COT, qui impacteraient la capacité d'adsorption à l'équilibre. Plus la valeur du COT est importante et plus la capacité à l'équilibre  $q_e$  est faible, traduisant l'effet de compétition. Les sels n'ont, *a priori*, pas d'impact sur l'équilibre puisque la variable « Conductivité » n'est pas significative. Concernant les molécules étudiées, la MM, le logD et le volume molaire sont significatifs et plus ils sont élevés, plus  $q_e$  est élevée. Un logD qui augmente se traduit par l'hydrophobicité des molécules, qui est déjà une caractéristique connue pour faciliter

l'adsorption des molécules (Kaur *et al.*, 2018). Enfin, les variables significatives des CAG sont la porosité, la masse volumique et la surface BET. Bien que ces variables aient des signes de coefficients opposés, c'est la résultante de ces trois variables qui importe.

Il faut noter que les variables significatives sont fortement corrélées entre elles (cf point 1.4.1.) donc utiliser les composantes principales, définies en 1.4.1., pourrait être utile afin de relancer une nouvelle régression linéaire intégrant les 5 premières dimensions de l'ACP. Or comme la réponse «  $q_e$  » est mal corrélée à l'ensemble du jeu de données, l'utilisation de l'ACP ne permettrait pas d'aboutir à une meilleure régression mais pourrait néanmoins faciliter l'interprétation des signes opposés de la MM et du volume molaire.

### 3.4.3 Modélisations des coefficients cinétiques

Les valeurs de  $k_L$ ,  $D_s$  et du nombre de Biot obtenues sont détaillées en Annexe 7. Nous avons vu au point 3.3.5. qu'il était difficile de décrire l'effet des différentes variables sur la cinétique d'adsorption. Ici, l'objectif est donc de mettre en évidence les variables déterminantes ou significatives pour la cinétique d'adsorption. En fonction des conditions, le coefficient  $k_L$ , ou le  $D_s$ , peuvent ne pas être significatifs pour la cinétique. On peut séparer les données en trois catégories suivant la théorie mécanistique : Biot  $<1$  où seul  $k_L$  est significatif (la cinétique est limitée par le transfert externe), Biot compris entre 1 et 100, et Biot  $>100$  où seul  $D_s$  est significatif (la cinétique est limitée par la diffusion interne).

#### 3.4.3.1 Analyse des valeurs du nombre de Biot

Etant donné que le nombre de Biot peut varier sur plusieurs ordres de grandeur, nous procédons à une transformation univoque par le logarithme de base 10. Il en sera de même pour  $k_L$  et  $D_s$ .

Dans un premier temps, on peut observer, sur l'ensemble des cas, la répartition du  $\log(\text{Biot})$  en fonction des molécules (Figure 51), des CAG (Figure 52) et des matrices (Figure 53) pour prévisualiser les catégories influençant la cinétique. Sur la Figure 51, une majorité de points se situent entre  $\log(\text{Biot})= 0$  et  $\log(\text{Biot})= 2$ , ce qui signifie que le nombre de Biot est entre 1



et 100, donc pour la plupart des molécules, la cinétique est gouvernée simultanément par le transfert externe  $k_L$  et par la diffusion de surface  $D_s$ .

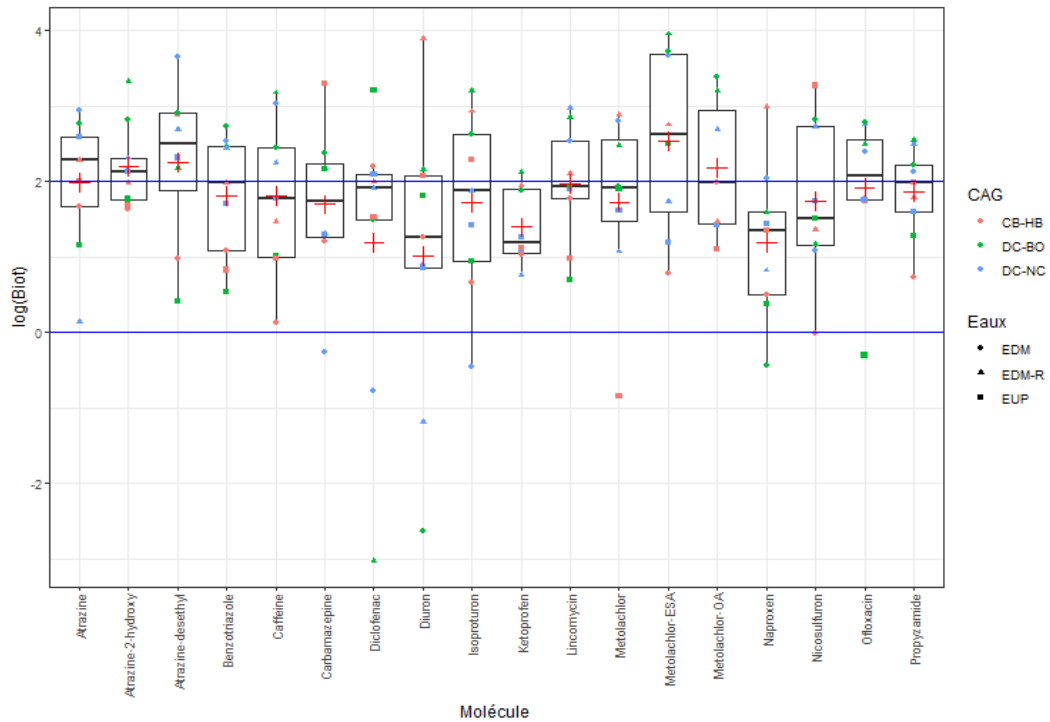


Figure 51 : Impact des molécules sur le nombre de Biot

Sur la Figure 52, on observe que les valeurs pour le CB-HB sont en moyenne un peu plus faibles que pour les autres charbons, ce qui serait en accord avec la macro/méso-porosité moins développée de cet adsorbant. En revanche, sur la Figure 53, il est difficile de noter des différences notables entre les différentes matrices

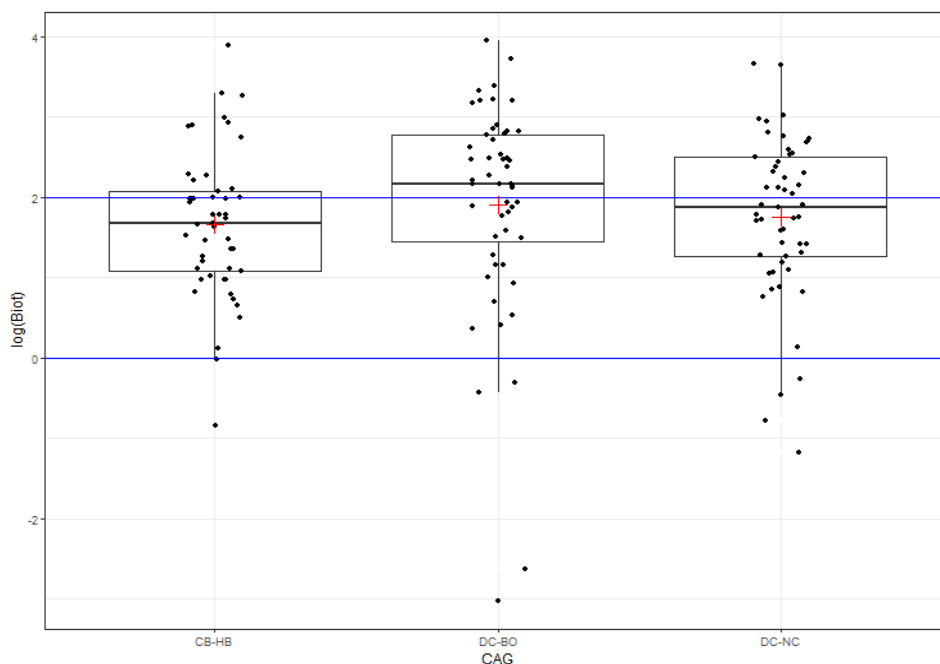


Figure 52 : Influence du CAG sur le nombre de Biot

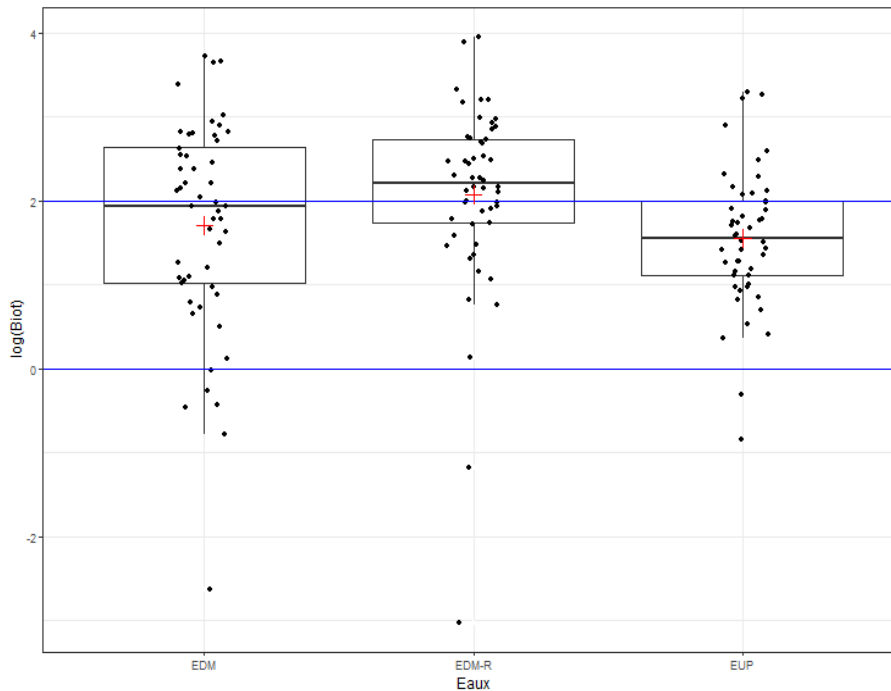


Figure 53 : Influence de la matrice sur le nombre de Biot

Les données sont ensuite divisées en deux groupes :

- L'étude paramétrique du  $\log(D_s)$  ne prendra en compte que les cas où  $Biot > 1$ , soit 144 essais.
- L'étude paramétrique du  $\log(k_L)$  ne prendra en compte que les cas où  $Biot < 100$ , soit 68 essais.

### 3.4.3.2 Modélisation par régression multiple du coefficient de diffusion de surface

Une régression paramétrique est réalisée selon la même procédure : fonctions Rstudio `lm()` puis `step()`, avec pour objectif de mettre en évidence les variables impactant significativement la valeurs du  $\log(D_s)$ . Le  $\log(D_s)$  parmi les cinq premières dimensions de l'ACP, des catégories « Matrice » et « Charbon » et de multiples interactions sont considérées : les effets simples et quadratiques des variables ACP, les interactions simples reliant matrice et charbon par exemple, des interactions triples du type Dimension : CAG : Matrice et enfin des interactions prenant en compte un effet quadratique sur les dimensions comme par exemple  $(Dim.1)^2$  :CAG(DC-NC) :EUP.

La qualité du modèle obtenu est graphiquement représentée en Figure 54 et on obtient une régression significative avec un coefficient de corrélation  $R^2 \sim 0,79$ . Les critères statistiques sont décrits en Tableau 37.

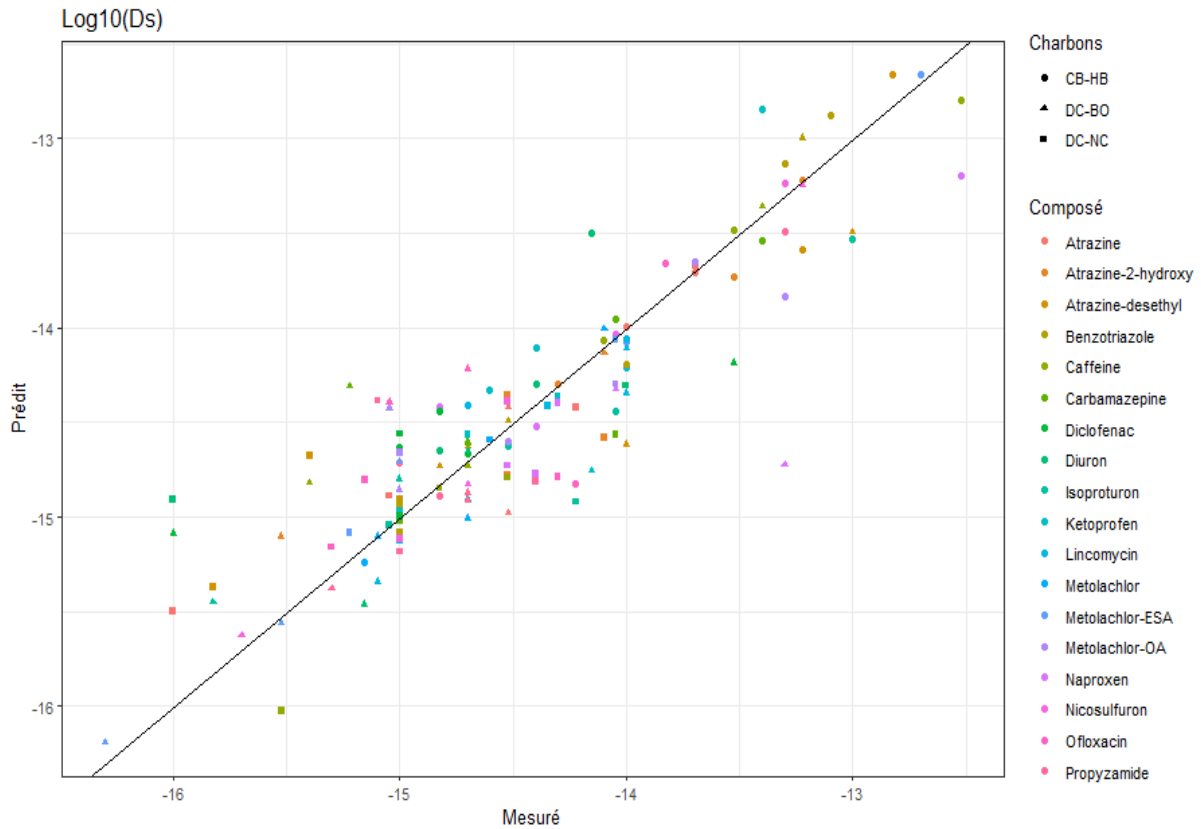


Figure 54 : Modélisation linéaire du  $\log(D_s)$  en fonction des dimensions de l'ACP et des variables catégorielles "Matrice" et "Charbon"

Tableau 37 : Critères statistiques du modèle du  $\log(D_s)$

Modèle $\log(D_s)$ lorsque Biot > 1	
AIC	137,01
Residual standard error	0,538 sur 59 degrés de liberté (DL)
Multiple R-squared	0,7888
Adjusted R-squared	0,4882
F-statistic	2,624 sur 84 et 59 DL
p-value	$6,842 \cdot 10^{-5}$

La nature catégorielle de deux facteurs, ici « CAG » et « matrice », ayant chacun 3 instances, accroît rapidement le nombre de coefficients en présence d'interactions. Ces facteurs ne pouvant être nuls, une des combinaisons est prise comme référence afin de limiter les coefficients non significatifs.

La référence arbitrairement prise ici pour le calcul des coefficients est l'EDM et le charbon CB-HB. Ainsi, les coefficients représentent l'écart par rapport à cette référence. Par exemple, le coefficient « Matrice EUP » n'est pas la valeur pour la matrice EUP, quelques soient les valeurs des autres facteurs, mais la différence induite quand on remplace EDM par EUP dans le cas particulier du charbon CB-HB.

Le modèle (Figure 54) indique que les variables très significativement différentes de la référence ( $p$ -value < 0,001) sont : les matrices EUP et EDM-R ; le charbon DC-BO et DC-NC ; et par extension, les interactions EUP avec DC-NC et avec DC-BO et les interactions EDM-R avec DC-NC et avec DC-BO. Afin de commenter les résultats, les différents coefficients sont renseignés dans le Tableau 38 et ceux dont les variables, ou interactions entre variables, sont significatives ont été surlignés en rouge. Et une représentation graphique (Figure 55) qui traduit les interactions multiples entre CAG, nature d'eau et la Dim.1.

Tableau 38 : Coefficients de la régression multiparamétrique sur le  $\log(D_s)$

Couple eau/CA	EDM/HB	EDM-R/HB	EUP/HB	EDM/BO	EDM-R/BO	EUP/BO	EDM/NC	EDM-R/NC	EUP/NC
Constante	0,00 (référence)	-2,01	-1,47	-2,15	-2,13	-1,86	-1,94	-1,95	-1,56
Dim.1	-0,08	0,20	0,08	0,05	-0,29	-0,17	0,14	0,13	0,15
Dim.1 <sup>2</sup>	0,01	0,01	0,12	0,01	-0,07	0,10	0,00	0,01	-0,01
Dim.2	-0,30	-0,04	-0,15	0,07	-0,31	-0,09	0,16	-0,15	-0,14
Dim.2 <sup>2</sup>	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Dim.3	-0,24	0,02	-0,26	0,09	0,11	-0,28	0,46	-0,03	0,00
Dim.3 <sup>2</sup>	-0,43	0,54	-0,15	0,13	-0,27	-0,10	-0,17	-0,05	-0,14
Dim.4	-0,17	-0,72	-0,23	0,24	0,58	0,10	-0,23	-0,41	-0,02
Dim.4 <sup>2</sup>	-1,24	-0,10	0,53	0,05	-0,14	-0,20	0,29	0,07	-0,19
Dim.5	0,55	0,55	0,55	-0,31	-0,31	-0,31	0,32	0,32	0,32
Dim.5 <sup>2</sup>	-0,50	-0,50	-2,15	-0,04	2,97	-1,12	-0,61	-1,01	-0,97

Dans le cas du CB-HB, eu égard aux valeurs de constantes (2<sup>ème</sup> ligne du Tableau 38), on peut supposer que la cinétique de diffusion de surface est différente en EDM par rapport à l'EUP et l'EDM-R. Donc, pour le CB-HB, la présence de MOM permettrait d'augmenter la valeur de  $\log(D_s)$  et ce CAG serait le plus sensible des trois à la présence de la MOM.

On constate également que la Dim.4<sup>2</sup> impacte la valeur de  $D_s$  seulement dans le cas du couple EDM/CB-HB ; à savoir que la Dim.4 correspond majoritairement aux paramètres  $\log D$  et  $pK_{a1}$ , mais on ne peut lui attribuer de sens physique concret.

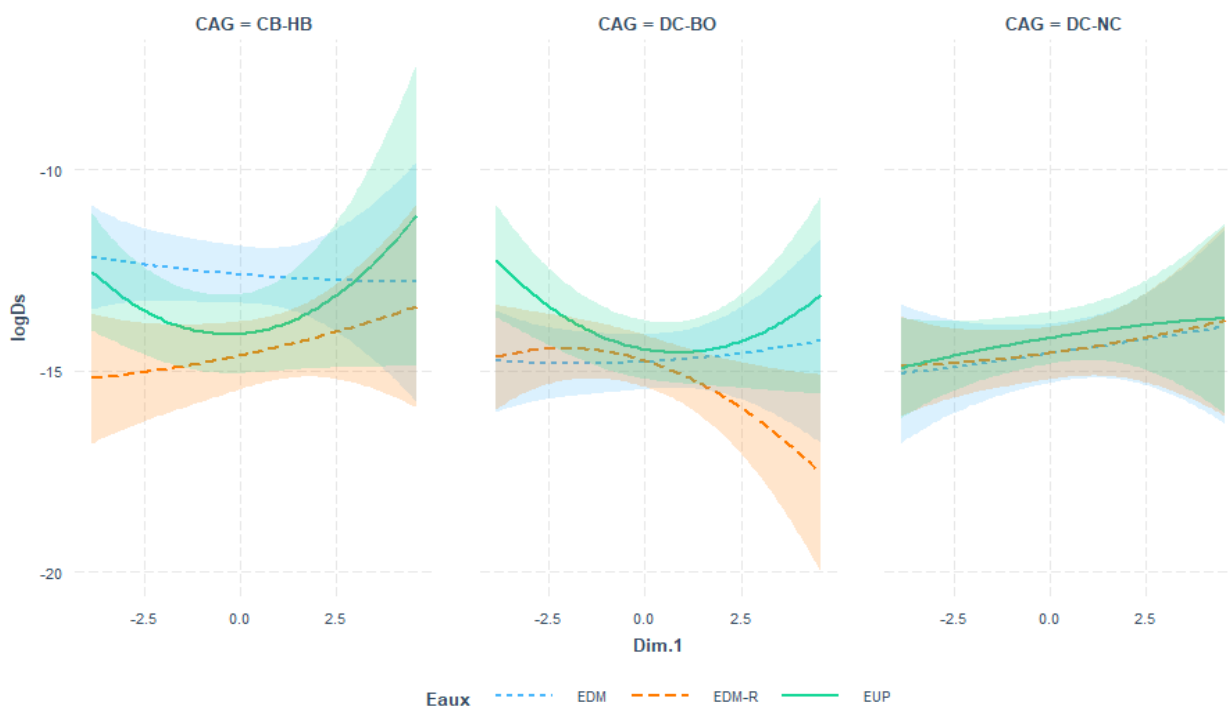


Figure 55 : Interactions multiples entre la dimension 1 et la nature du CAG pour chaque nature d'eau

Sur la Figure 55, il faut observer les extrémités des courbes pour comprendre l'effet du coefficient sur le  $\log(D_s)$ , dans le cas de la Dim1. On observe que, dans le cas de l'EDM, seul le CAG CB-HB se différencie des deux autres. Aussi, le groupe des  $\log(D_s)$  obtenus dans le cas du couple EDM-R/DC-BO est significativement différent du groupe de ceux qui n'en font pas parti. Grâce à cette figure, 55, on peut également observer les effets quadratiques en observant la courbure des courbes du  $\log(D_s)$ . Pour la « Dim.1<sup>2</sup> » les courbures des couples EUP avec CB-HB et DC-BO sont similaires et différentes de la courbure du couple EUP DC-NC.

## 3.4.3.3 Modélisation par régression multiple du coefficient de transfert externe

Lorsque  $Biot < 100$ , le transfert de masse externe contribue à la cinétique. 68 valeurs pour lesquelles le Biot est  $> 100$  ont été supprimées pour cette partie de l'étude car, dans ce cas précis, le transfert est négligeable et les  $k_L$  peuvent prendre des valeurs quasiment arbitraires. Il ne reste donc que 86 résultats. Or on a remarqué une incohérence des données lorsque  $1 < Biot < 100$  : de nombreuses valeurs du  $k_L$  sont égales à  $10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  et lors des simulations des courbes cinétiques, la variation de la valeur de  $k_L$  ne changeait rien à la forme de la courbe modélisée. Donc nous avons décidé de supprimer ces valeurs conduisant à un jeu de données plus restreint de 47 résultats.

Des essais de régression ont été menés avec les dimensions définies par ACP, les dimensions au carré, les catégories « Matrice » et « Charbon ». Les variables retenues après le tri effectué par la fonction « step » sont : CAG + Dim.1 + Dim.2 + Dim.3 + Dim.4 + Dim.5 + Eaux + Dim.1<sup>2</sup> + Dim.2<sup>2</sup> + Dim.3<sup>2</sup> + Dim.4<sup>2</sup> + Dim.5<sup>2</sup> + CAG:Dim.1 + CAG:Dim.2 + CAG:Dim.3 + CAG:Dim.5 + Dim.1:Eaux + Dim.3:Eaux + Dim.4:Eaux. Le modèle obtenu est graphiquement représenté sur la Figure 56. On obtient une régression linéaire significative avec un coefficient de corrélation satisfaisant ( $R^2 = 0,9102$ ). Les critères statistiques sont décrits en Tableau 39.

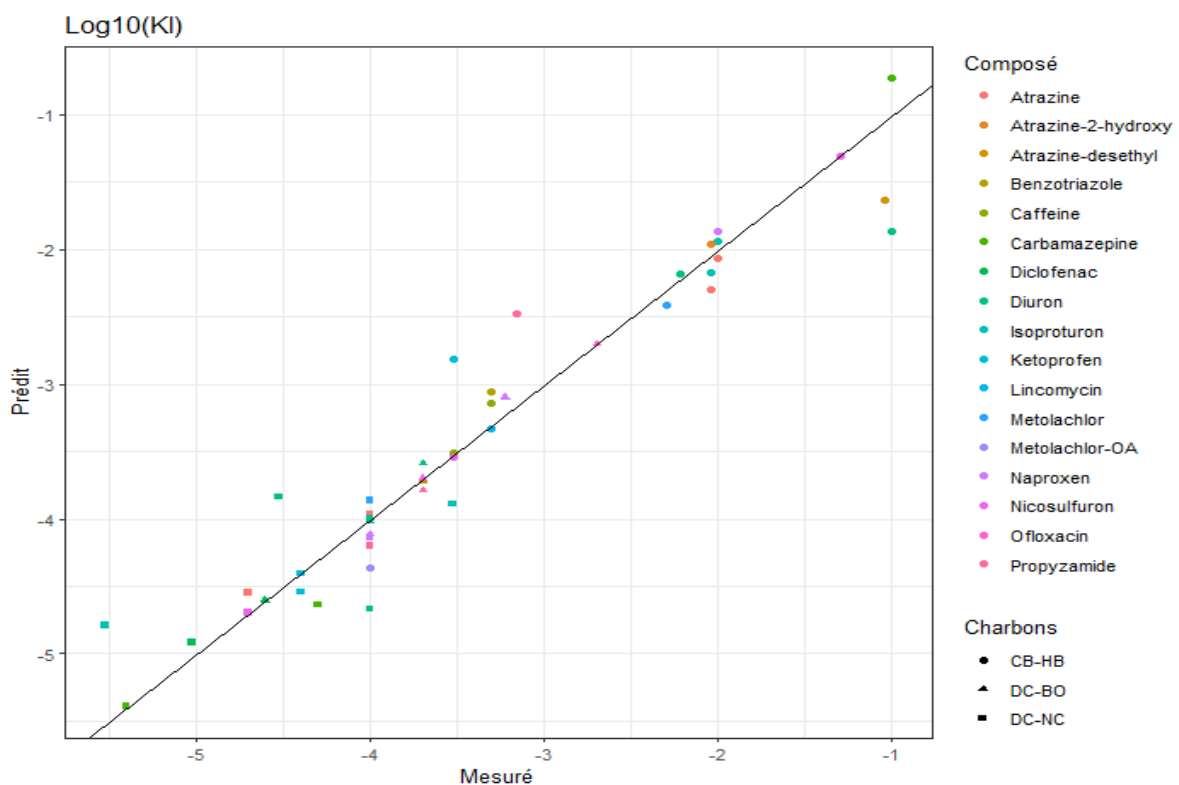


Figure 56 : Modélisation du  $\log_{10}K_L$  en fonction des variables catégorielles "Matrice" et "Charbon" et des dimensions définies par l'ACP

Tableau 39 : Données statistiques du modèle de  $\log(k_L)$ 

Modèle $\log(k_L)$ lorsque Biot < 100	
AIC	-43,65
Residual standard error	0,548 sur 18 degrés de liberté (DL)
Multiple R-squared	0,9102
Adjusted R-squared	0,7704
F-statistic	6,514 sur 28 et 18 DL
p-value	$6,371.10^{-5}$

Afin de commenter les résultats, les différents coefficients sont renseignés dans le Tableau 40 et ceux dont les variables, ou interactions entre variables, sont significatives ont été surlignés en rouge. La référence correspond au couple EDM/CB-HB.

Tableau 40 : Coefficients de la régression multiparamétrique sur le  $\log(k_L)$ 

Couple eau/CA	EDM/HB	EDM-R/HB	EUP/HB	EDM/BO	EDM-R/BO	EUP/BO	EDM/NC	EDM-R/NC	EUP/NC
Constante	0,00	0,53	1,25	-1,54	-1,01	-0,29	-1,36	-0,83	-0,10
Dim.1	-1,09	-1,21	-0,71	-1,11	-1,23	-0,72	0,06	-0,06	0,45
Dim.1 <sup>2</sup>	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09
Dim.2	-0,69	-0,69	-0,69	-0,76	-0,76	-0,76	0,03	0,03	0,03
Dim.2 <sup>2</sup>	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Dim.3	-0,40	0,05	-0,36	0,09	0,54	0,13	0,32	0,76	0,36
Dim.3 <sup>2</sup>	-1,68	-1,68	-1,68	-1,68	-1,68	-1,68	-1,68	-1,68	-1,68
Dim.4	0,02	0,72	1,57	0,02	0,72	1,57	0,02	0,72	1,57
Dim.4 <sup>2</sup>	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92
Dim.5	-0,84	-0,84	-0,84	-1,36	-1,36	-1,36	-4,82	-4,82	-4,82
Dim.5 <sup>2</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Dans le cas des CAG CB-HB et DC-BO, on observe que le  $\log(k_L)$  est significativement différent en EUP comparé à l'EDM et à l'EDM-R. Ceci s'exprime notamment au travers de la Dim.1 et de la Dim.4. La Dim.1 pourrait correspondre en termes physiques à la taille des molécules et la Dim.4 est principalement rattachée au pKa1 et au logD. Donc la taille de la molécule, et peut-être sa solubilité, sont deux variables qui différencient fortement la cinétique en EUP de celle en EDM. En EDM-R et EDM, la taille des particules réduirait la cinétique de transfert de masse.

Ce qui différencie principalement les CAG DC-BO et DC-NC sont les coefficients de la Dim.1 et de la Dim.5. La dimension 5 n'ayant pas de sens physique attribuable et représentant peu de données, nous nous abstenons de commenter ses interactions. Néanmoins, la taille de la molécule (Dim.1) ferait accélérer de transfert de masse dans le cas du charbon actif DC-NC.

Concernant la Dim.2, qui traduirait l'hydrophobicité et l'insolubilité des molécules, on observe que ces caractéristiques ont un impact significatif seulement sur les CAG CB-HB et DC-BO. Donc plus le logD est grand plus les molécules sont hydrophobes et plus le transfert de masse externe est faible.

Enfin, les coefficients sont significatifs dans le cas de la Dim.3 au carré, pour l'ensemble des CAG et des eaux, donc la spéciation ionique au carré ferait diminuer la cinétique de transfert de masse.

En conclusion de cette partie d'étude sur les coefficients cinétiques  $D_s$  et  $k_L$ , la diffusion de surface  $D_s$  est de façon générale, plus élevée lors de l'utilisation du CB-HB. Or plus la diffusion de surface est importante, plus l'adsorption sera à l'équilibre rapidement. Pour le coefficient de transfert  $k_L$ , en EUP, la taille des molécules ferait augmenter la cinétique de transfert de masse. Si on étudie l'effet des CAG, le CB-HB présente des  $k_L$  plus élevés. Le DC-NC présente deux particularités : en EUP, la taille de la molécule (Dim.1) ferait augmenter la cinétique de transfert de masse et, quel que soit la matrice, l'hydrophobicité et l'insolubilité des molécules (Dim.2) augmenteraient leur vitesse de transfert de masse.



### 3.5 OBTENTION DES COURBES DE PERCÉE PAR RSSCT

#### 3.5.1 Similitude hydraulique entre la colonne RSSCT et une colonne CAG

Avant d'obtenir des courbes de percées ( $C/C_0 = f(t)$ ) sur un filtre industriel (chapitre 4), la méthode RSSCT est utilisée dans le but de simuler ces courbes à l'échelle laboratoire. Une similitude de flux, c'est-à-dire un nombre de Reynolds particulière identique, a été choisie entre ces deux échelles. Le diamètre des grains, le débit et le diamètre interne de la colonne ont été fixés (Tableau 41) afin de respecter une similitude d'écoulement (et donc des vitesses de transfert de masse identiques) entre les deux échelles. La vérification de cette similitude par comparaison des courbes de percées aux deux échelles est réalisée en chapitre 4, en point 4.4.

Les RSSCT sont réalisés en faisant circuler la matrice dopée en micropolluants organiques (à environ  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à travers le lit de CAG contenu dans une colonne en acier inoxydable (Figure 57). Le CAG a préalablement été broyé afin de ne travailler qu'avec un diamètre de grain précis. L'eau circule à un débit constant de  $8,83 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , soit à une vitesse en fût vide de  $31,88 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ , grâce à une pompe Waters 600, nécessaire pour supporter la pression et ainsi fournir un débit stable malgré des pertes de charge élevées et non constantes. L'eau dopée est contenue dans une cuve sous agitation avec un agitateur en verre à quatre pales. Des prélèvements sont effectués toutes les heures par un collecteur de fraction (Waters Fraction Collector II).

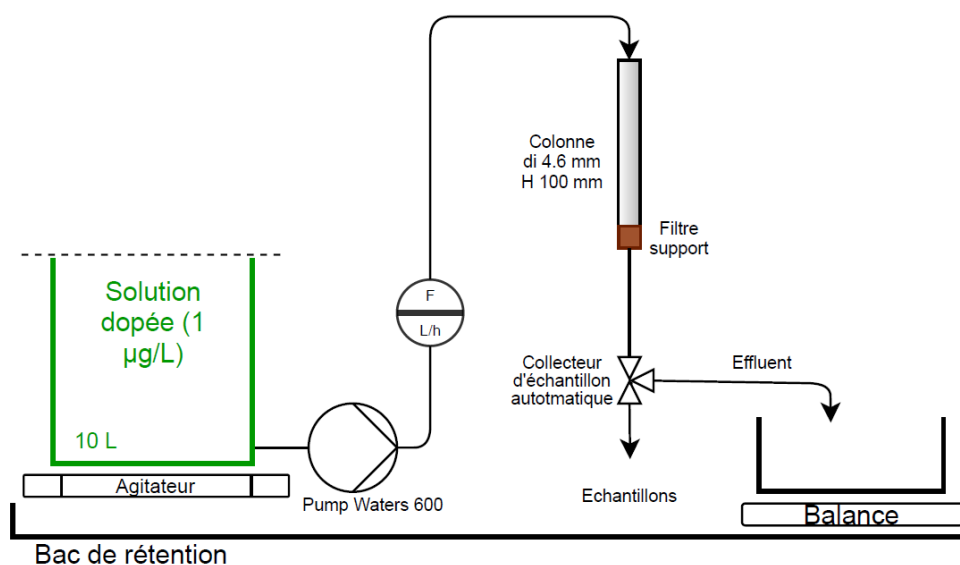


Figure 57 : Unité expérimentale pour l'obtention des courbes de percée par la méthode

Tableau 41 : Similitude d'écoulement à travers le Reynolds particulaire entre RSSCT et pilote d'échelle semi-industrielle

	RSSCT	Pilote échelle semi-industrielle
Diamètre particulaire moyen ( $\mu\text{m}$ )	475	1785
Rapport $d_{\text{int}}/d_p$	9,7	67,2
Débit	8,83 mL.min <sup>-1</sup>	96 L.h <sup>-1</sup>
Diamètre interne colonne (mm)	4,6	120,0
Vitesse linéaire en fût vide (m.h <sup>-1</sup> )	31,88	8,49
Reynolds particulaire		4,2

### 3.5.2 Courbes de percées obtenues en RSSCT

Afin de comparer les courbes entre elles, quel que soit l'échelle, les ratios  $C/C_0$  sont représentés en fonction du nombre de VLT. La durée d'usage d'un filtre peut s'apparenter au nombre VLT qui correspond au rapport entre le volume d'eau ayant traversé le filtre et le volume de ce filtre. Le calcul du nombre de VLT est détaillé en 1.4.3.2. L'ensemble des courbes de percée est représenté en Annexe 9. Une première expérience de répétabilité a été menée en EUP avec plusieurs molécules à  $C_0 = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . La Figure 58 montre une bonne répétabilité des trois expériences pour l'adsorption de la carbamazépine car les courbes suivent une même tendance, et les différences entre les courbes sont plus faibles que l'incertitude due à la quantification par l'analyse chromatographique.

Pour l'ensemble des courbes de percées obtenues, la percée complète n'a pas été obtenue donc les valeurs de capacités à l'équilibre ne peuvent pas être calculées et comparées aux  $q_e$  obtenues dans l'étude d'équilibre d'adsorption en réacteur fermé en 3.3.4. L'arrêt prématuré des expériences RSSCT est dû à des fortes montées en pression sur l'installation RSSCT causant l'arrêt de la pompe volumétrique (au-delà de  $\Delta P = 5000 \text{ psi}$  ( $\sim 344 \text{ bar}$ )). Néanmoins, les courbes de percées peuvent être comparées qualitativement entre elles afin de commenter l'impact de la nature des charbons actifs, des matrices et des molécules.

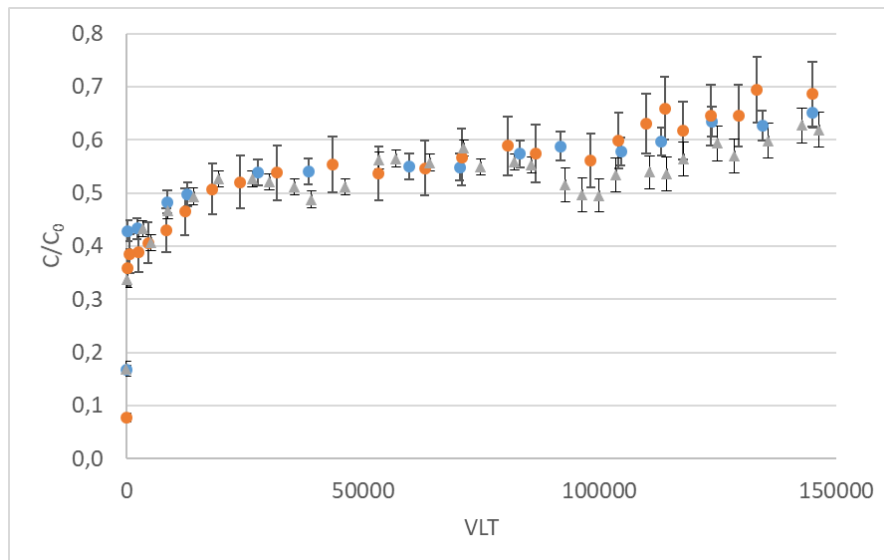


Figure 58 : Répétabilité de la méthode RSSCT en prenant l'exemple de la carbamazépine en EUP adsorbée sur le CB-HB

### 3.5.2.1 Impact qualitatif du charbon sur la percée

On observe sur la Figure 59 que les trois charbons actifs ont des courbes de percées de formes différentes dans les deux types de matrices (EUP et EDM). En EUP, le charbon CB-HB perce rapidement puis la ligne de fuite est relativement stable contrairement au DC-NC qui perce progressivement, presque de façon « linéaire » en fonction des VLT. Le DC-BO perce encore plus rapidement que le DC-NC. Donc à un VLT autour de 50 000 (égal à 2,7 jours de fonctionnement en RSSCT) le DC-NC semble plus propice à l'adsorption dynamique puisque la percée est moins avancée. En EDM, les lits de charbons actifs percent globalement plus rapidement qu'en EUP et le DC-NC perce en premier suivi du DC-BO et suivi du CB-HB. Donc en matrice EDM, le CB-HB semble être le charbon le plus adéquat pour adsorber l'ensemble des micropolluants et retarder la percée du lit de CAG.

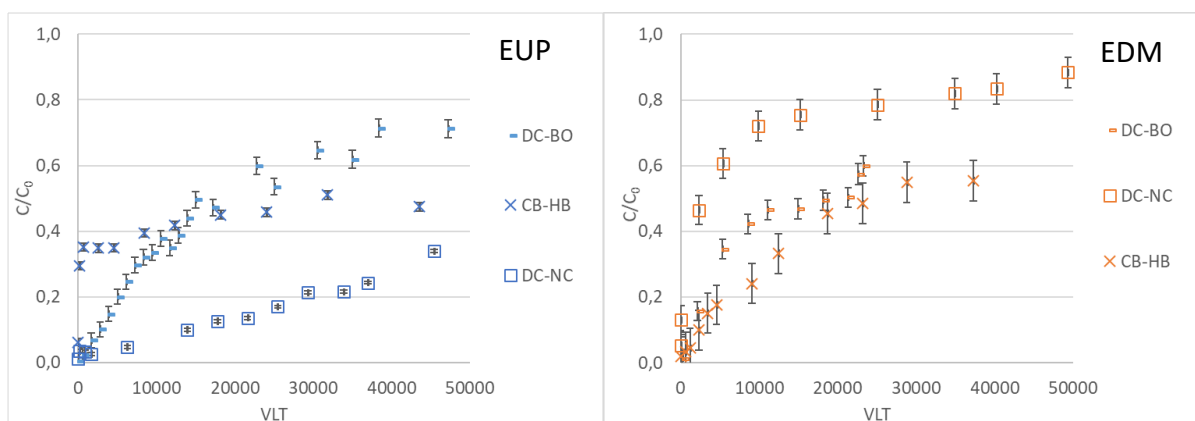


Figure 59 : Courbes de percée du diuron en matrice EUP et en matrice EDM pour les trois charbons actifs ( $C_0 = 1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

### 3.5.2.2 Impact qualitatif de l'hydrophobicité des molécules sur la percée

Pour juger de la capacité des molécules organiques en phase aqueuse à être adsorbées, l'hydrophobicité et/ou la taille moléculaire sont très souvent mises en avant pour leur impact sur les capacités d'adsorption ainsi que sur les processus cinétiques (Moreno-Castilla, 2004, Kaur *et al.*, 2018). Généralement, une molécule hydrophobe serait plus adsorbable et une petite taille moléculaire favoriserait une diffusion plus rapide dans la particule solide. Ainsi, quelques molécules, dont les coefficients de partage ( $\log D$  à  $\text{pH} = 7,4$ ) représentent une gamme étendue, sont comparées afin de visualiser l'impact potentiel de l'hydrophobicité des molécules à adsorber. De même, plusieurs molécules sont comparées au travers de leurs masses moléculaires qui pourrait être une caractéristique qui influence la forme de la courbe de percée.

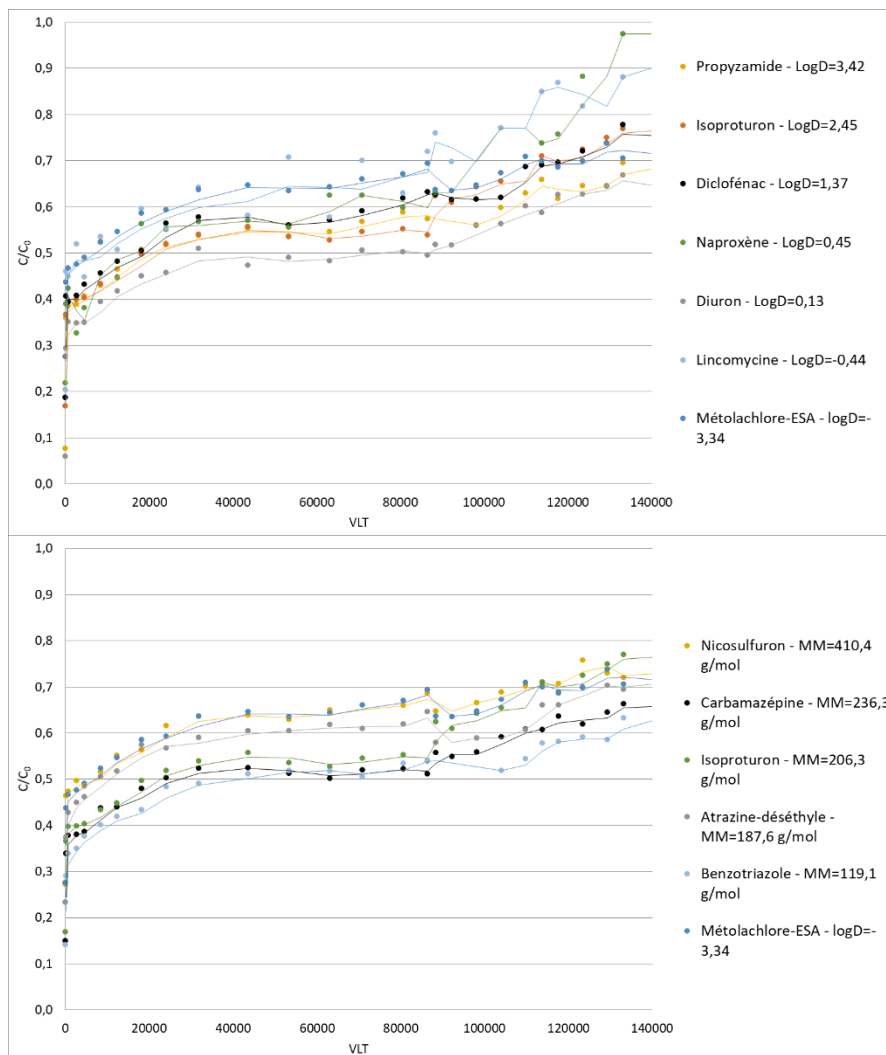


Figure 60 : Impact du  $\log D$  et de la masse moléculaire sur la percée des micropolluants. Etude de la percée sur RSSCT avec le CB-HB et en matrice EUP

Sur la Figure 60, on observe que l'hydrophobicité des molécules ne semble pas impacter la dynamique de l'adsorption puisque les molécules avec un logD négatif ont une courbe de percée au même niveau que celles avec un logD positif. De même pour l'impact de la masse moléculaire, l'ordre des courbes de percée ne suit pas l'ordre des masses moléculaires croissantes. D'autres caractéristiques ont été testées mais aucunes tendances significatives n'en ressortent.

Ainsi, pour un même charbon et une même matrice, l'écart observé entre les courbes de percée pour chaque molécule ne peut être simplement expliqué par la masse moléculaire et la valeur du logD. De plus, les courbes ont une même forme et trajectoire ce qui signifie que c'est avant tout la dynamique du fluide et les transferts de masse qui régissent la percée et que ces phénomènes dépendent peu de la nature des micropolluants.

### 3.5.2.3 Impact qualitatif de la salinité sur la percée

Afin d'observer l'impact de la salinité sur la percée en RSSCT, les matrices EUP et EDM-R sont comparées. Si on se place dans le cas de l'utilisation du CB-HB, en EUP on a globalement une percée rapide puis un plateau suggérant une augmentation de la percée très lente vers la saturation totale du filtre ( $C/C_0 = 1$ ). Vers VLT = 60 000 la percée est globalement inférieure à  $C/C_0 = 0,6$  (sauf dans le cas de la caféine, du métolachlore-OA, de la lincomycine et du nicosulfuron dont la percée est plus avancée). En EDM-R, la courbe de percée n'est pas un plateau, la percée est rapide puis  $C/C_0$  continue d'augmenter assez rapidement en fonction du temps. A VLT = 60 000, la percée est globalement au-dessus de  $C/C_0 = 0,6$ .

Dans le cas du DC-NC, en EUP la fuite au niveau des premiers VLT n'est pas immédiate mais l'augmentation de  $C/C_0$  est assez rapide. En EDM-R, la fuite est immédiate et la percée complète est rapidement atteinte pour une majorité de molécules. Sur la Figure 61, les courbes RSSCT de l'atrazine-2-hydroxy sont représentées pour illustrer ces propos. Les courbes du DC-BO en EDM-R n'ont pas été réalisées volontairement pour limiter le nombre d'expériences, la comparaison entre matrice pouvant déjà être faites avec les deux autres CAG.

Ainsi, l'augmentation de la conductivité de 0,05 à, en moyenne, 48,00 mS.cm<sup>-1</sup> provoque une accélération de la percée pour les deux charbons étudiés (CB-HB et DC-NC). La force ionique a un impact négatif sur la dynamique d'adsorption en colonne.

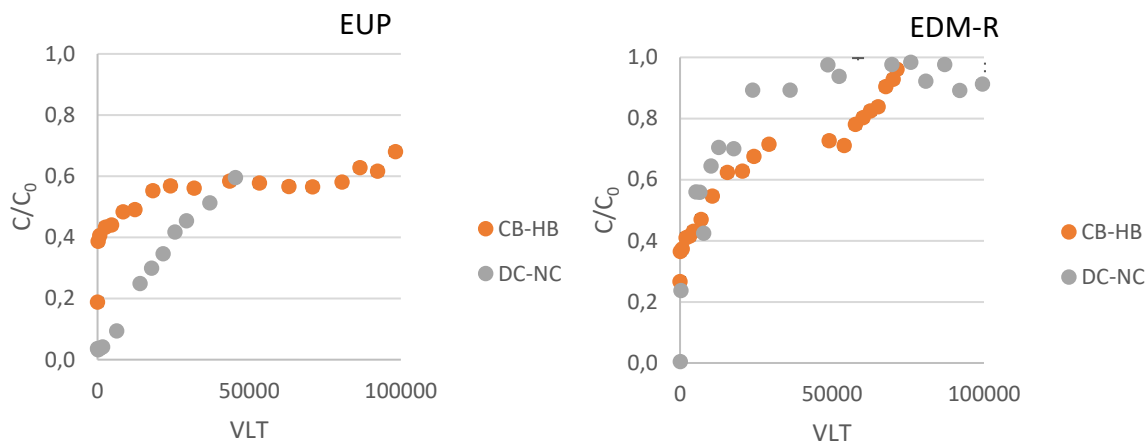


Figure 61 : Courbes de percées de l'atrazine-2-hydroxy dans l'EUP et dans l'EDM-R

#### 3.5.2.4 Impact qualitatif de la MOM sur la percée

Afin d'observer l'impact des MOM sur la percée en RSSCT, les matrices EDM-R et EDM sont comparées. Entre les deux matrices, il y a un écart de 2,3 mg.L<sup>-1</sup> de COT mesuré. Les courbes de percées obtenues en EDM ont été stoppées trop rapidement à cause de problèmes de surpressions dans la colonne RSSCT ; pour maintenir un débit constant à 8,83 mL.min<sup>-1</sup>, la pression augmente et la pompe se met en arrêt car elle ne peut compenser une pression supérieure à 5 000 psia.

Pour la plupart des molécules, les courbes de percée sont similaires en EDM pour les 3 CAG ; il y a moins d'écart entre le CB-HB et le DC-NC qu'il n'y en a en matrice EDM-R. Prenons l'exemple du benzotriazole sur la Figure 62, la forme de la courbe de percée est très similaire pour le DC-NC qu'on soit en EDM-R ou en EDM. Vers VLT = 50000, le C/C<sub>0</sub> est de 0,8 dans ces deux conditions. Pour le CB-HB, pour l'EDM-R et l'EDM autour de VLT = 50 000 la percée est à C/C<sub>0</sub> = 0,5, mais la forme des courbes est légèrement différente : en EDM-R la fuite est rapide puis la courbe augmente linéairement et en EDM la fuite est rapide et la courbe est incurvée.

Ainsi, les MOM ont un effet limité sur l'adsorption dynamique car les courbes de percée sont peu modifiées entre EDM-R et EDM. En revanche, d'après la sous-partie précédente 3.5.2.3., la salinité semble avoir un impact important sur la dynamique d'adsorption sur lit de CAG.

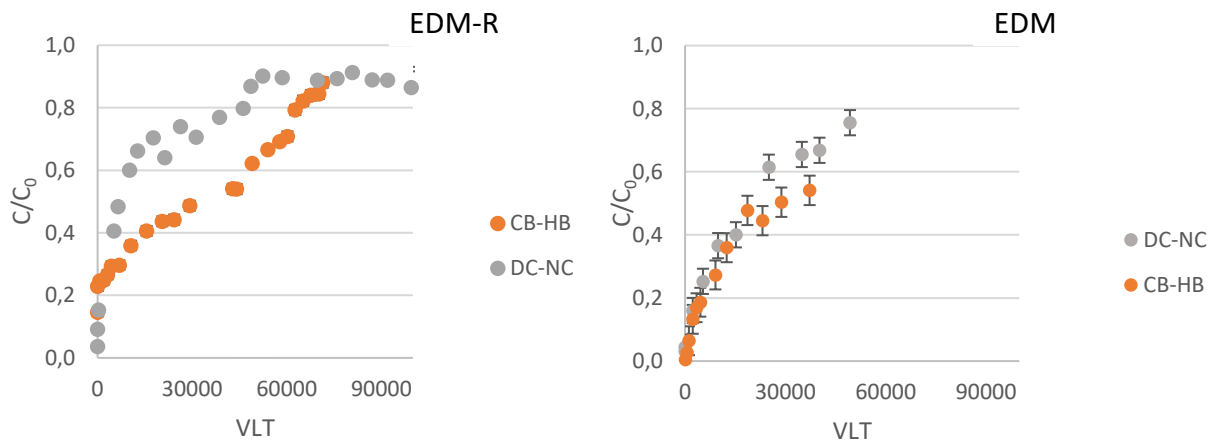


Figure 62 : Courbes de percée du benzotriazole en EDM-R et en EDM

En conclusion, ces courbes de percée obtenues par RSSCT permettent d'apprécier qualitativement l'impact de la nature du CAG, des molécules et de la matrice sur l'adsorption dynamique. Une liste restreinte de molécules est étudiée dans le chapitre 4 afin d'obtenir les courbes de percées avec un pilote d'échelle semi-industrielle. Les courbes obtenues seront comparées aux courbes RSSCT et l'adéquation de la méthode RSSCT pour prédire le comportement d'un filtre industriel sera discutée. La modélisation des courbes de percées sera abordée en chapitre 4 afin de comparer les courbes de percées obtenues à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi-industrielle.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Trois CAG ont été sélectionnés de par leurs disponibilités commerciales, leur activation à la vapeur d'eau et leurs différents précurseurs/sources de carbone. De nombreuses caractérisations effectuées au laboratoire ont permis de révéler leurs caractéristiques physico-chimiques telles que, la nature macroporeuse (DC-BO > CB-HB > DC-NC), la microporosité et la surface spécifique équivalente et enfin la charge globale de la surface étant positive au pH de l'EDM, égal à 8,2.

Les CAG ont été broyés afin d'observer plus rapidement la mise à l'équilibre et ont été utilisés pour réaliser les études de suivis cinétiques et d'équilibre d'adsorption en réacteur fermé. L'effet de broyage sur les valeurs BET a été vérifié et nous a conforté dans l'utilisation de CAG broyé.

Ainsi, des études cinétiques ont été réalisées sur les trois CAG et sur un CAP, dans les trois matrices d'eau c'est-à-dire de l'eau ultra-pure, de l'EDM reconstituée et de l'EDM prélevée en entrée d'écloserie et pour la vingtaine de molécules étudiées.

Ces cinétiques ont permis de définir des temps de séjour nécessaires pour atteindre les équilibres d'adsorption : dans l'EUP les équilibres peuvent être atteints à partir de 8 jours et dans l'EDM, la cinétique d'adsorption est plus lente et il faut attendre 11 jours minimum. Cependant, il est difficilement envisageable de réaliser des cinétiques sur plus de 11 jours car une dégradation biologique pourrait se produire.

L'étude cinétique sur le CAP est particulièrement intéressante pour commenter l'étude du procédé d'adsorption en réacteur parfaitement agité en continu (RPAC), détaillé en chapitre 4, puisque le CAP a un temps de contact dans ce RPAC inférieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Des isothermes d'adsorption ont été obtenues pour les CAG et la comparaison numérique des capacités d'adsorption à l'équilibre (pour  $C_e = 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) permet d'observer l'impact négatif de l'utilisation de la qualité de l'EDM sur les capacités d'adsorption des CAG. Afin d'observer ces différences entre les matrices, une modélisation selon l'équation de Freundlich a été réalisée, suivie d'une méthode d'échantillonnage (bootstrapping) pour obtenir des valeurs



d'incertitudes sur les coefficients de Freundlich. Cette modélisation permet de comparer visuellement les courbes entre elles et de confirmer l'effet négatif de la qualité de l'EDM sur les capacités d'adsorption.

Aussi, afin d'explorer plus en profondeur les variables significativement responsables des valeurs de capacités d'adsorption, un modèle linéaire a été tracé prenant en compte toutes les variables contenues dans chaque catégorie : "matrice", "charbon" et "molécules". Cette modélisation met en évidence d'un part, l'impact négatif du carbone organique dissous contenu dans l'eau, du volume molaire des molécules, de la masse volumique et de la surface spécifique des charbons et d'autre part, l'impact positif de la masse moléculaire et de la valeur du  $\log D$  (à  $\text{pH} = 8,2$ ) des molécules et de la porosité des charbons. Ainsi la capacité d'adsorption à l'équilibre d'un CAG est plus faible en EDM qu'en EDM-R ou EUP, les sels n'ayant pas un impact significatif. A conditions de charbon et de matrice égales, une molécule de plus haute masse moléculaire et ayant une hydrophobicité plus importante sera mieux adsorbée. Enfin, à conditions de molécule et de matrice fixées, un CAG ayant une grande porosité (donc une masse volumique faible) et une surface BET faible sera un meilleur adsorbant. Suivant cette logique, et ne considérant que l'équilibre d'adsorption, le charbon de houille bitumineuse produit par Carbotech aura une meilleure capacité d'adsorption à l'équilibre pour la globalité des molécules étudiées. Considérant ces résultats, il faudrait limiter l'apport de matière organique sur le filtre de charbon actif afin de maximiser sa capacité d'adsorption. Un filtre à sable pourrait être suivi d'une filtration type ultrafiltration avant le passage sur lit de charbon actif.

La modélisation des isothermes a également permis de récupérer les coefficients d'équilibres de Freundlich et d'appliquer une modélisation HSDM sur les données cinétiques des CAG. On a ainsi obtenu des coefficients cinétiques décrivant le transfert de masse externe et interne (par diffusion de surface) dans chaque condition. Cette modélisation a permis d'une part d'utiliser les coefficients d'équilibre et de confirmer l'adéquation de ces valeurs dans la description du phénomène d'adsorption ; d'autre part, de montrer que, pour la plupart des molécules étudiées, c'est la diffusion de surface qui régit le plus souvent les cinétiques d'adsorption.

Afin d'explorer davantage l'impact des diverses variables sur les coefficients cinétiques, des régressions multiparamétriques ont été effectuées. A partir des données dont la cinétique est

principalement menée par la diffusion de surface, on a montré que la valeur de  $D_s$  semble diminuer en présence de MOM. De façon générale,  $D_s$  est plus élevée lors de l'utilisation du CB-HB. À partir des données dont la cinétique est principalement menée par le transfert de masse, la taille des particules ferait augmenter la vitesse de transfert de masse en EUP. Le CB-HB présente des coefficients  $k_L$  plus élevés.

Pour compléter l'étude sur l'adsorption des micropolluants organiques dans l'EDM, une étude d'adsorption dynamique a été réalisée grâce à la méthode RSSCT. Par similitude d'écoulement ( $Re$  identique) elle permet de représenter une colonne de CAG d'échelle plus importante. Différents paramètres ont été étudiés comme le type de charbon actif, la salinité, la présence de matières organiques et la nature des molécules.

Nous pouvons conclure par une analyse qualitative que c'est le DC-NC qui est le charbon ayant une percée plus lente en EUP et que c'est le charbon CB-HB qui a une percée plus lente en EDM-R et en EDM. Aussi, la nature des molécules semble avoir peu d'impact sur la forme des courbes de percée et c'est donc la dynamique du fluide et les transferts de masse qui régissent la percée.

Concernant la salinité, une augmentation de la salinité 0,053 à 48 mS.cm<sup>-1</sup> accélère la percée pour les deux charbons étudiés (DC-NC et CB-HB) alors que la présence de MOM ne semble pas impacter fortement la percée. À l'inverse des études en réacteur fermé, l'adsorption dynamique sur lit de CAG nous montre que la salinité est un paramètre significatif.

Dans une revue bibliographique de Patel, 2022, il est souligné qu'il est beaucoup plus facile de mettre en œuvre des colonnes d'adsorption dynamique plutôt que d'étudier l'équilibre en réacteur fermé. Nous tenons à confirmer que l'obtention des résultats en réacteur fermés est particulièrement difficile du fait de la multitude des variables à contrôler (agitation, température, dissolution des molécules) et à cause des nombreuses incertitudes liées à la manipulation (pesée du charbon, pesée du volume, méthode analytique). Une approche de type RSSCT, c'est-à-dire en système dynamique, semble plus séduisante pour un changement d'échelle du laboratoire au stade industriel.

Dans le chapitre suivant, une étude des filières de traitement des eaux de mer actuelles sera présentée. Les courbes de percées obtenus par RSSCT seront comparées avec les courbes de percées obtenues sur pilote d'échelle semi-industrielle et la méthode RSSCT sera évaluée en conséquence. Aussi, des procédés complétant la filière de traitement de l'EDM alimentant les écloseries seront étudiés. Notamment les réacteurs UV-C, assurant la désinfection des eaux, mais pouvant générer des sous-produits de dégradation des micropolluants organiques. Le procédé de CAP-UF sera évalué afin de préciser les paramètres de fonctionnement optimaux.



**CHAPITRE 4 :**  
**PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DES**  
**MICROPOLLUANTS**  
**ORGANIQUES ET LEUR**  
**ADÉQUATION EN ÉCLOSERIE**



## 4 PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES ET LEUR ADÉQUATION EN ÉCLOSERIE

Afin d'étudier l'élimination des composés organiques à une échelle réaliste, nous avons choisi d'étudier les filières de traitement de l'EDM utilisées en éclosérie. Ce chapitre décrit des exemples de filières actuelles et la qualité de l'EDM pouvant être produite notamment à travers l'exemple de l'éclosérie de Novostrea Bretagne.

Afin d'évaluer les différents procédés en conditions réelles, une unité pilote multi-procédés a été conçue et réalisée au laboratoire. Elle est exploitée, en conditions réelles, sur le site Ifremer de la PMMLT (plateforme de production des mollusques marins d'intérêts pour la recherche scientifique) située à la Tremblade. Les procédés et le fonctionnement sont décrits puis les essais expérimentaux liées à son utilisation sont développées dans ce chapitre. Ces expériences sont notamment tournées vers les performances d'abattement des micropolluants organiques des procédés de photolyse UV, d'adsorption sur CAG et d'adsorption sur CAP.

Les courbes de percées obtenues avec le filtre de CAG du pilote sont comparées avec celles obtenues en RSSCT au chapitre précédent et ces nouvelles données permettent de proposer une simulation de la percée de certains micropolluants organiques sur un filtre industriel.

Le pilote a également été utilisé afin de confronter la qualité de l'EDM, produite *via* différentes filières de traitement, avec deux étapes du développement biologique des huîtres *Crassostrea gigas* : la fécondation et le développement larvaire.

## 4.1 FILIÈRES DE TRAITEMENT DE L'EAU DE MER ALIMENTANT LES ÉCLOSERIES

### 4.1.1 Description des filières de traitement de l'eau de mer entrante en écloséries

Deux filières de traitement d'écloséries conchylicoles ont pu être étudiées. L'écloserie de Novostrea Bretagne, située à Sarzeau, dans le Morbihan et l'écloserie de France Naissain, située à Bouin, en Vendée. Avant de décrire chacune de ces filières, un focus est établi sur les besoins qui sont propres à leurs activités de production.

#### 4.1.1.1 Culture de naissains en écloserie

Une écloserie produit des naissains de mollusques marins toute l'année. Des géniteurs sont sélectionnés et menés à maturation par un jeu de variation de température : une température chaude permet d'avancer la maturation et de générer les premières pontes, une température froide permet de retarder le processus de maturation. Une ponte thermique s'effectue généralement à 25 °C.

Pour les huîtres, les larves obtenues sont placées en bassin sous bullage d'air et, après 24 h, on observe des larves de forme D appelées « larve D » (Figure 63). Les larves ainsi produites sont ensuite élevées pendant une vingtaine de jours. Régulièrement, les larves sont récoltées sur des tamis de mailles croissantes afin de vérifier leur développement et de les trier. L'eau est régulièrement renouvelée et le nourrissage s'effectue quotidiennement avec différentes espèces de phytoplancton. Lorsqu'elles atteignent la taille de 250 µm, les larves deviennent œillées, elles passent du stade véligère au stade pédivéligère, c'est-à-dire qu'il y a développement d'un pied pour que le naissain puisse se fixer à une paroi.

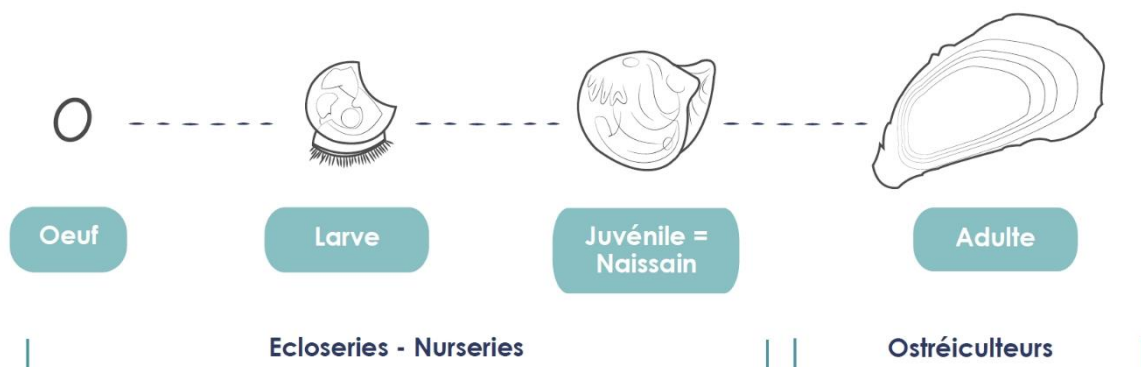


Figure 63 : Phase d'élevage de l'huître en écloserie et nurserie



Ainsi, de l'éclosion à la formation de naissain, l'EDM alimentant les bassins doit être claire, désinfectée et à une température contrôlable. L'EDM sert au maintien et au stockage des géniteurs, à la ponte thermique de ces derniers, à l'élevage larvaire jusqu'à la fixation des larves puis aux bassins de micronurserie et nurserie en fonction de la taille des mollusques.

#### 4.1.1.2 Filières de traitement de l'EDM alimentant Novostrea Bretagne et France Naissain

Sur le site de l'écloserie de Novostrea Bretagne, l'EDM est puisée à la fois dans la mer et dans une lagune alimentée par la mer. Cette lagune permet de tamponner la température de l'eau, notamment en hiver, et d'avoir toujours de l'EDM disponible, indépendamment des marées. L'EDM alimentant la filière de traitement est donc un mélange variable de ces deux sources. Le débit d'entrée est de  $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  et le traitement commence par deux filtres à sables (FAS) en parallèle, suivi d'un filtre à poche avec un seuil de coupure de  $10 \mu\text{m}$ , d'un réacteur UV suivi d'un lit fixe de CAG (Figure 64).

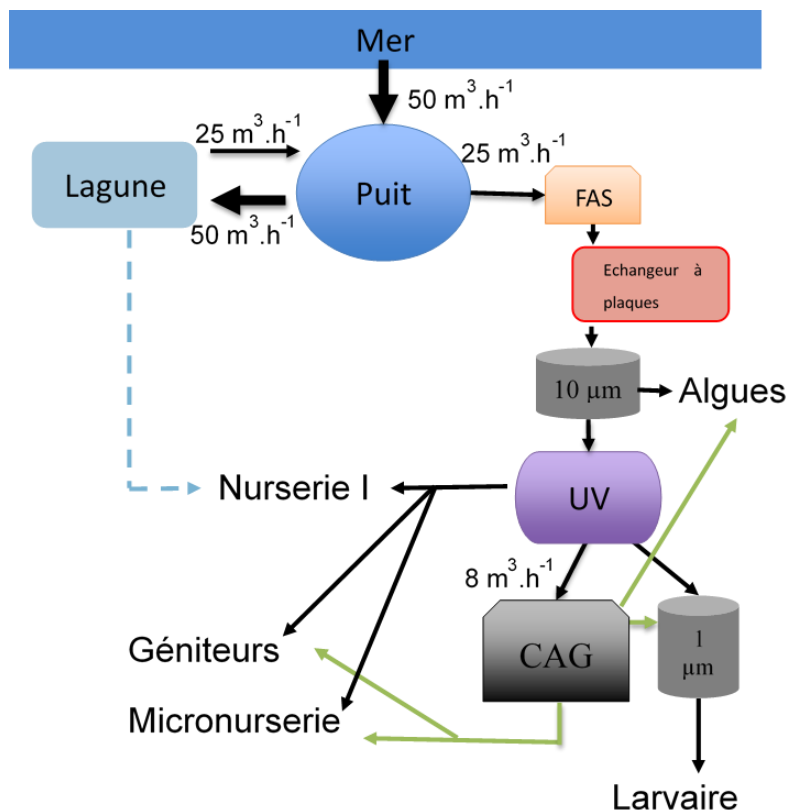


Figure 64 : Synoptique hydraulique simplifié de la filière de traitement de l'EDM alimentant l'écloserie de Novostrea Bretagne

Les deux FAS contiennent des grains de sable d'une granulométrie comprise entre 0,4 et 4 mm, la vitesse de passage est de 16,20 m.h<sup>-1</sup>. Ils sont rétrolavés quotidiennement avec de l'EDM déjà traitée par l'ensemble de la filière. La désinfection UV comprend deux réacteurs UV. Ils ont été dimensionnés pour un débit de 100 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> soit quatre fois supérieur au débit actuel. Il y a donc deux lampes, chacune d'une puissance de 300 W, délivrant, pour un débit de 25 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, une dose UV d'environ 132 mJ.cm<sup>-2</sup>. Cette dose UV est largement suffisante pour assurer la désinfection biologique puisque, par exemple, en potabilisation de l'eau on applique généralement une dose UV-C de 30 mJ.cm<sup>-2</sup>. Le filtre de CAG contient un volume d'environ 1,2 m<sup>3</sup> de charbon Carbotech DGG 8x30 GL (noté CB-HB). Le débit traité est de 8 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> et la vitesse de passage en fût vide est 7,07 m.h<sup>-1</sup>. L'eau traitée par le CAG est notamment utilisée pour la culture des microalgues (qui sert à l'alimentation des larves), pour la croissance larvaire, pour la micronurserie et pour la maturation des géniteurs.

À titre d'exemple, mais moins détaillé, la filière de traitement de l'écloserie de France Naissain est également présentée. Pour l'écloserie de France Naissain, l'EDM est puisée dans un canal parcourant toute la zone du polder de Bouin. L'EDM est acheminée vers une lagune d'un temps de séjour de 2,6 jours puis est traitée par filtre à sable et réacteur UV. D'autres réacteurs UV sont installés en entrée de chaque salle correspondant à l'élevage larvaire, la maturation des géniteurs et la culture de microalgues (alimentation des larves) (Figure 65).

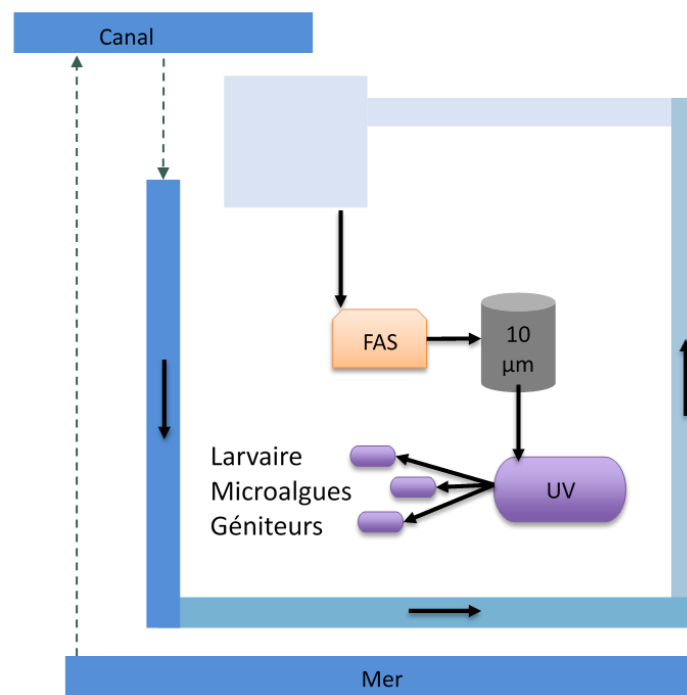


Figure 65 : Schéma hydraulique simplifié de la filière de traitement de l'EDM alimentant l'écloserie de France Naissain

#### 4.1.2 Élimination de la matière organique dans la filière de Novostrea Bretagne

Un suivi des paramètres COT, absorbance à 254 nm et turbidité a été effectué sur la filière de traitement de Novostrea Bretagne en réalisant des prélèvements réguliers avant/après chaque procédé pendant plus de 5 mois. La filière de Novostrea Bretagne a été prise comme cas d'étude car elle met en œuvre un lit fixe de CAG, devant éliminer les matières organiques dissoutes. Le premier prélèvement a été effectué lorsque le CAG a été renouvelé puis une nouvelle charge de CAG a été mise en œuvre à  $t = 144$  jours, soit après 4 mois et 25 jours d'utilisation.

Le COT de l'EDM avant traitement est compris entre  $1,2$  et  $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'absorbance UV à 254 nm est dans un intervalle  $0,030 - 0,150$  et la turbidité est dans la gamme  $0,25 - 31,50 \text{ NTU}$ . Pour chacun de ces paramètres, la part d'efficacité des procédés a été déterminée en traçant le % d'abattement du paramètre considéré en fonction du temps.

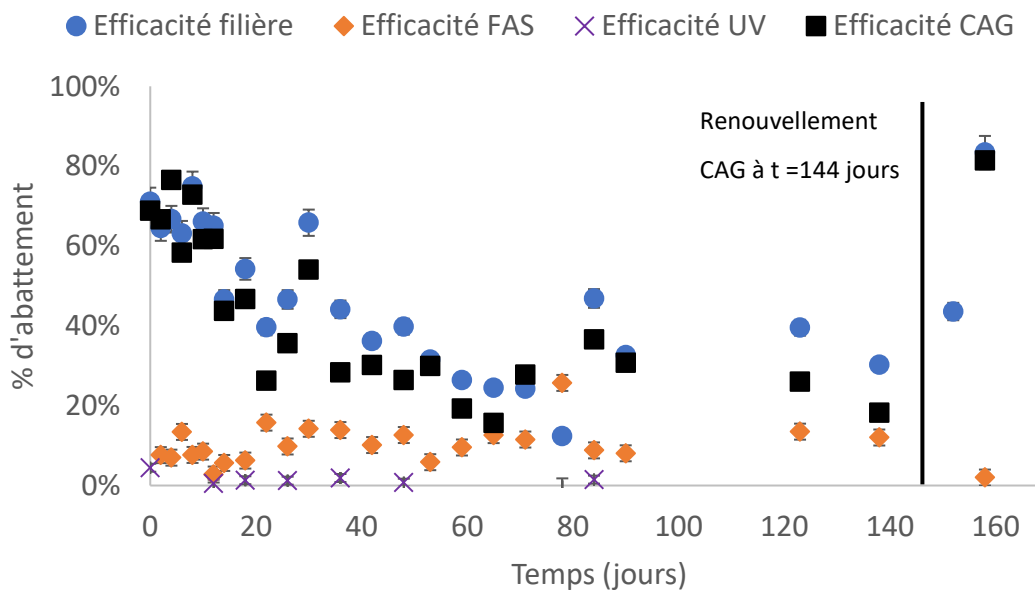


Figure 66 : Abattement du COT sur la filière globale et pour chaque procédé de traitement

Sur la Figure 66, on observe que l'abattement du COT est majoritairement dû au CAG et son efficacité décroît jusqu'à 18 % d'abattement de ce paramètre à  $t = 140$  jours. Le FAS permet un abattement du COT (particulaire) très modéré, à la hauteur de 10 %. Effectivement, les deux FAS en parallèle sont rétrolavés tous les jours avec de l'eau traitée donc sa participation au taux d'abattement des paramètres est relativement constante. Le réacteur UV est inefficace vis-à-vis du COT.

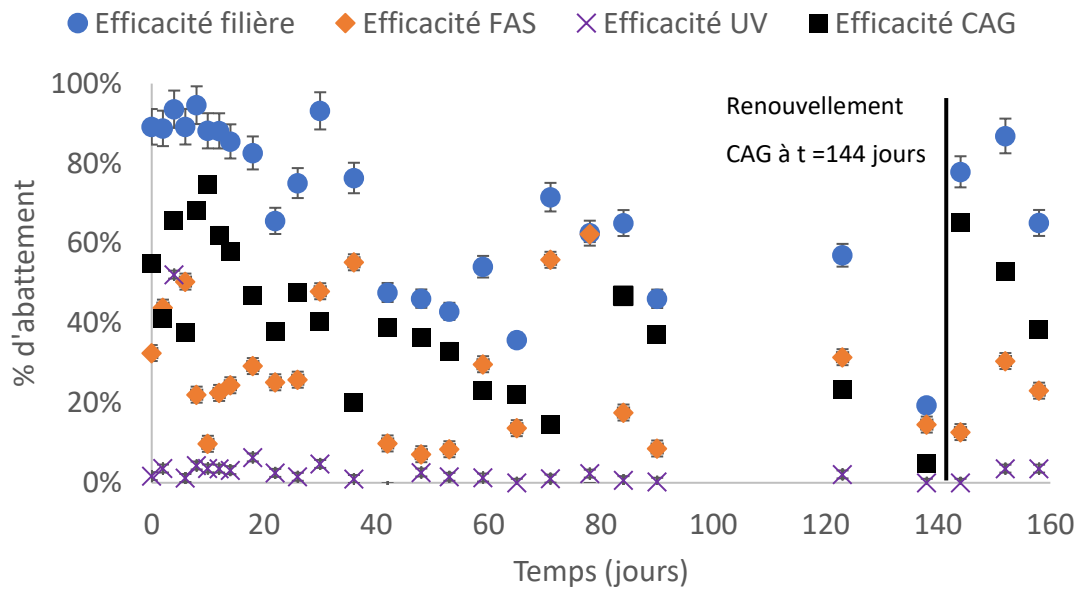


Figure 67 : Abattement de l'absorbance à 254 nm sur la filière globale et pour chaque procédé de traitement

Sur la Figure 67, on observe que l'abattement de l'absorbance à 254 nm est dû à l'action du CAG et à l'action du FAS. Donc la matière organique absorbant à 254 nm et entrante en éclosérie est de masse molaire variable : lorsqu'il s'agit de macromolécules, probablement « polyaromatiques », elles sont retenues par le FAS et lorsqu'il s'agit de molécules de petites tailles, elles sont adsorbées sur le CAG. Et ces macromolécules retenues par le FAS sont colloïdales puisque le FAS n'a qu'un impact modéré sur l'abattement du COT qui correspond au carbone organique dissous. Le réacteur UV n'est pas efficace vis-à-vis des composés qui absorbent les UV à 254 nm.

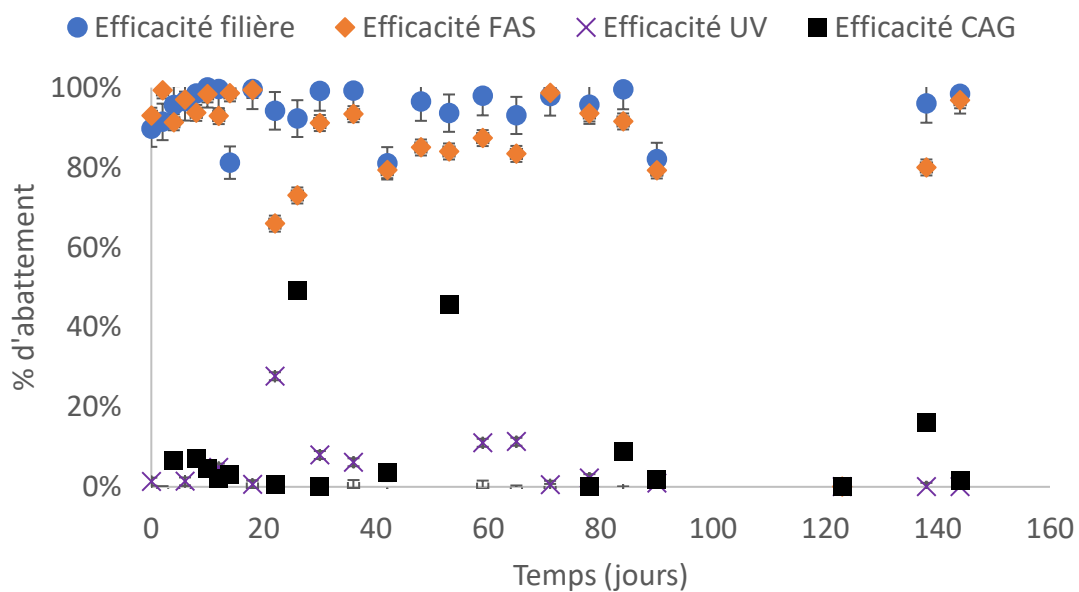


Figure 68 : Abattement de la turbidité sur la filière globale et pour chaque procédé de traitement

Sur la Figure 68, on observe que la turbidité est un paramètre qui décroît fortement, et de façon constante. Au sein de la filière, on atteint des taux d'abattement entre 80 et 100 %. C'est le FAS qui est le principal procédé responsable de l'abattement de la turbidité. Grâce au rétrolavage quotidien, l'efficacité est maintenue et les matières en suspension et particules colloïdales sont retenues.

En conclusion, Novostrea Bretagne change son CAG tous les 5 mois environ et le suivi du COT et de l'absorbance à 254 nm montre la nécessité de ce changement puisque les taux d'abattement diminuent au cours du temps. Le FAS est essentiel dans la filière car il retient des matières organiques non dissoutes ; les particules colloïdales et les matières en suspension. Enfin, le réacteur UV n'a pas d'impact sur la quantité de COT, les valeurs d'absorbance ou encore de turbidité. Sa fonction est de désinfecter l'EDM mais il peut modifier qualitativement la nature des molécules organiques or ce n'est pas détectable par simple mesure de ces paramètres globaux, il aurait fallu faire un suivi de l'évolution du spectre absorbance. Il aurait été pertinent de faire un suivi microbiologique sur cette même période afin de valider l'efficacité de la désinfection du réacteur UV.

#### 4.1.3 Élimination des micropolluants organiques dans la filière de Novostrea Bretagne

Au cours de la campagne d'analyse de l'année 2021 (détaillée en point 2.4.2 du chapitre 2), des prélèvements entre chaque procédé de la filière de Novostrea Bretagne ont été réalisés. Les prélèvements ont été faits suivant l'écoulement du flux : EDM brute, sortie de FAS, sortie de réacteur UV, sortie de filtre CAG mais ne respectent pas strictement les temps de séjour dans chaque procédé. Ainsi les valeurs peuvent varier en fonction de la continuité de la pollution entrante dans la filière. L'EDM alimentant l'écloserie n'étant pas systématiquement chargée en micropolluants cibles, nous avons sélectionné une date (le 11/01/2021) ayant une micropollution quantifiée en entrée d'écloserie pour représenter l'efficacité des procédés pour l'élimination de ces micropolluants organiques.

Le 11/01/2021, du kétoprofène, du naproxène et du métolachlore-ESA étaient quantifiés en entrée de filière de traitement. On observe sur la Figure 69, en prenant en compte les incertitudes, que les procédés de FAS et d'UV n'ont pas d'impact sur l'abattement de ces

micropolluants organiques. Donc à une dose UV-C de 132 mJ.cm<sup>-2</sup>, on n’observe pas de photodégradation des micropolluants organiques.

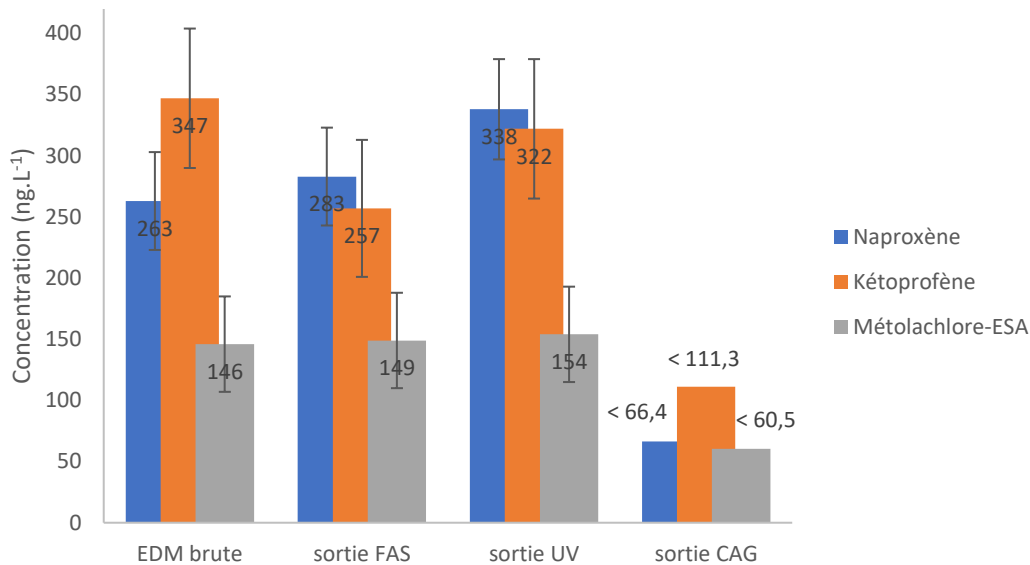


Figure 69 : Elimination de micropolluants organiques sur la filière de Novostrea Bretagne le 11/01/2021

En revanche, le filtre de CAG, alors âgé de 69 jours, permet un abattement entre l’EDM brute et la sortie du filtre CAG d’au moins 75 % pour le naproxène, de 57 % pour le kétoprofène et de 60 % pour le métochloré-ESA. Effectivement, les concentrations mesurées en sortie de filtre CAG sont inférieures aux LQ et donc ces rendements ne sont qu’indicatifs.

Pour obtenir un suivi entre procédés qui respecte davantage la conservation de la matière, on aurait pu mettre en place des échantillonneurs type POCIS en entrée et entre chaque procédé. Bien que la mesure sur échantillonneur passifs ne soit que qualitative, l’observation est continue sur plusieurs semaines donc un plus grand nombre de données peuvent être comparées. Un suivi microbiologique aurait pu également être réalisé afin de vérifier l’impact des différents procédés sur les microorganismes, avec par exemple la mesure de DBO<sub>5</sub>, le dénombrement des bactéries *Vibrio* ou encore le dénombrement des coliformes totaux. Ainsi, la filière de traitement de l’EDM, actuellement en place à Novostrea Bretagne, permet d’éliminer efficacement la turbidité. Le filtre à CAG étant le principal responsable de l’abattement du COT, des composés absorbant en UV à 254 nm et des micropolluants organiques, son renouvellement est nécessaire tous les 5 mois environ si on veut limiter l’entrée de matière organique dans les bassins de cultures.

## 4.2 PILOTE MULTI-PROCÉDÉS D'ÉCHELLE SEMI-INDUSTRIELLE

Afin d'étudier, en conditions contrôlées, les procédés pouvant être mis en place dans une filière d'écloserie, une unité pilote d'échelle semi-industrielle a été conçue et réalisée au laboratoire. Ce pilote permet notamment un dopage de l'alimentation en micropolluants organiques et leur traitement par des procédés individuels ou en série (adsorption par CAP en réacteur agité, adsorption par un lit fixe de CAG, ultrafiltration, irradiation UV).

### 4.2.1 Fonctionnement général

Le pilote multi-procédés d'échelle semi-industrielle permet de réaliser des expériences de traitement de l'eau pour un débit allant de 40 à 110 L.h<sup>-1</sup>. Il a été conçu, dimensionné et réalisé au laboratoire dans une optique de compacité et d'adaptabilité. Effectivement, plusieurs procédés peuvent être testés seul ou en couplage et l'ordre des couplage peut être aisément inversé, notamment grâce à un jeu de vannes manuelles et électromécaniques décrit en point

4.2.1.1. Les procédés étudiés dans cette étude sont :

- un réacteur UV-C
- un filtre de CAG
- un réacteur parfaitement agité en continu (RPAC) avec ajout de CAP puis ultrafiltration (UF) en sortie de réacteur

Un ensemble de capteurs est mis en place sur le pilote afin de relever le pH, les débits, la pression, ou encore la conductivité. Le schéma hydraulique général du pilote est présenté en Annexe 10.

#### 4.2.1.1 Schéma des vannes

Un ensemble de vannes manuelles et d'électrovannes permettent de passer d'une configuration à l'autre. Les cinq vannes motorisées (électrovannes) sont reliées à des interrupteurs placés sur le tableau de commande permettant de modifier leur position simultanément. Un ensemble de vannes manuelles est également disponible afin de modifier

rapidement le circuit hydraulique en fonction des besoins, comme par exemple réaliser un prélèvement. Les configurations suivantes peuvent être étudiées :

- Colonne CAG
- Réacteur CAP-UF
- Réacteur CAP-UF + colonne CAG
- Réacteur UV-C
- Réacteur UV-C + colonne CAG
- Réacteur UV-C + réacteur CAP-UF

A noter que la colonne de CAG et le réacteur CAP-UF peuvent être étudiés en même temps et de façon indépendante. La Figure 70 présente le schéma hydraulique du positionnement des vannes pour cette dernière configuration.

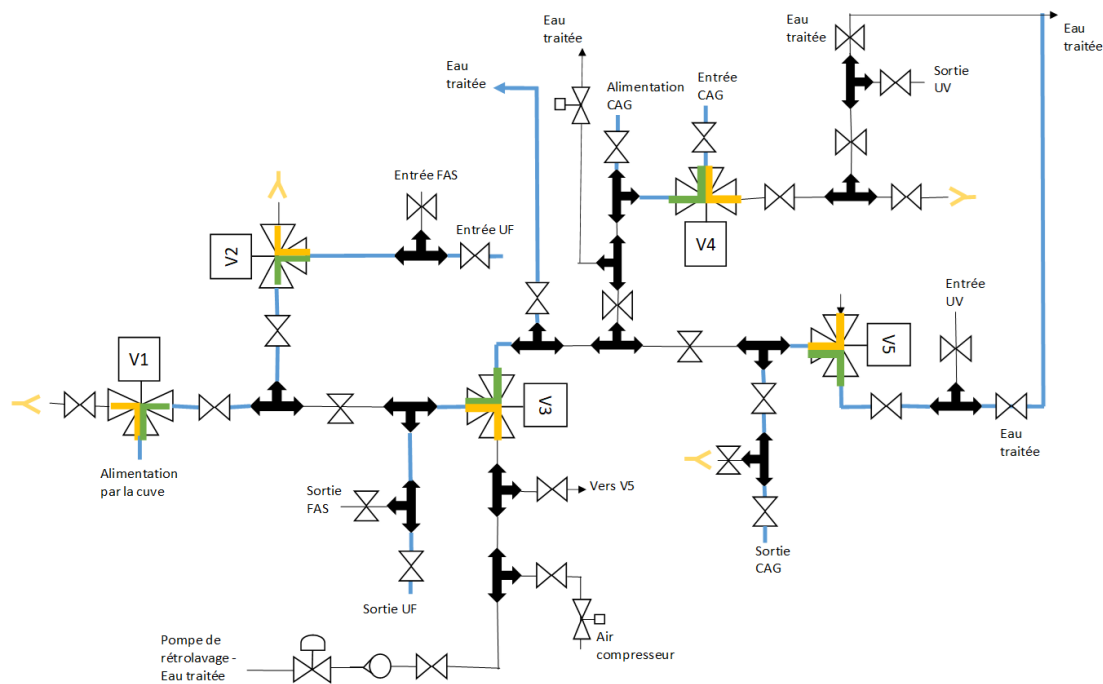


Figure 70 : Schéma hydraulique avec positionnement des vannes pour les procédés CAP-UF et colonne CAG fonctionnant indépendamment

#### 4.2.1.2 Contrôle et assistance avec le logiciel Labview

Le logiciel Labview a été utilisé pour avoir une Interface Homme-Machine permettant de visualiser des paramètres tels que le pH, les pressions, la conductivité et de contrôler la



puissance des pompes directement depuis l'ordinateur. Labview permet également d'enregistrer les paramètres souhaités en continu.

Les trois pompes, dont la puissance peut être modifiée manuellement sur l'interface Labview, sont la pompe Liquiport 1.3 (KNF) de la ligne « colonne CAG », la pompe Liquiport 1.3 (KNF) de la ligne « réacteur CAP-UF » et la pompe SimDos O2 (KNF) permettant le dopage en micropolluants. Effectivement, chaque pompe est rattachée à un régulateur indépendant (NOVUS N1200) qui reçoit la commande et la consigne *via* l'interface. Un exemple d'affichage Labview est présenté en Figure 71.

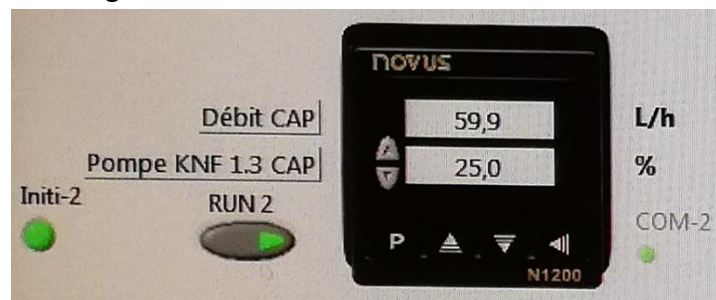


Figure 71 : Affichage Labview pour le contrôle de la pompe KNF 1.3 de la ligne CAP-UF

#### 4.2.1.3 Systèmes de régulation

Nous avons vu au point précédent que la puissance des pompes, et donc les débits dans les différentes configurations du pilote, pouvait être modifiée manuellement. Mais lorsqu'une expérience dure plusieurs heures ou plusieurs jours et que l'on souhaite maintenir un débit constant, un système de régulation est utilisé.

La fonction de régulation « proportionnelle intégrale dérivée » (PID) des NOVUS N1200 est utilisée et les 3 constantes de régulation ont été ajustées empiriquement et sont présentées dans le Tableau 42. Pour les pompes alimentant les lignes CAG et le bac RPAC, le paramètre à réguler est le débit (donc la puissance de la pompe), le capteur permettant la mesure est un débitmètre (Bailey & Fischer Porter, modèle 10DX4111) implanté sur la ligne concernée avec mesure du débit en continu et la sortie est un actionneur qui fait varier la puissance de la pompe.

La régulation de la puissance de la pompe SimDos O2 (dopage en micropolluants) se fait sans régulation automatique puisque la puissance de la pompe est directement reliée dans le

système Labview au débit total d'alimentation dans le pilote. Ce point est détaillé en partie 3.2.2.5.

Un autre système de régulation a été mis en place pour contrôler le volume du bac RPAC par contrôle de la puissance de la pompe Liquiport 1.3 en sortie de bac. Le capteur utilisé est un capteur à ultrason de la marque Baumer (U500.DA0-11110575) et la consigne de la pompe est modulée afin d'obtenir une hauteur d'eau de 15 cm dans le dernier compartiment du réacteur. Ainsi, le volume du bac ne varie pas et le temps de séjour du CAP peut être contrôlé uniquement *via* le débit d'alimentation. Chaque procédé est décrit de façon détaillée en partie 4.2.2.

Tableau 42 : Termes PID définis pour les régulations des pompes

Puissance à réguler	Critère mesuré	P (%)	I (s)	D (s)
Pompe ligne CAG	Débit d'alimentation sur la ligne CAG	500	25	0,2
Pompe ligne CAP-UF	Débit d'alimentation en entrée de RPAC	600	25	0,2
Pompe sortie de bac CAP	Hauteur d'eau dans le 3 <sup>ème</sup> compartiment du bac	10	5	0,4

#### 4.2.1.4 Mise en sécurité et rétrolavages

Des capteurs de pression différentielle (notée  $\Delta P$ ) ont été installés sur le module d'UF et sur la colonne de CAG afin de prévenir d'une éventuelle surpression. Si  $\Delta P$  dépasse une valeur limite de 4 bars, alors un système de rétrolavage s'enclenche. Une cuve d'eau traitée, dite d'eau claire, ne contenant ni micropolluant ni CAP, est utilisée pour assurer le rétrolavage de la membrane d'UF et du filtre CAG.

La séquence de rétrolavage pour la partie UF se décompose en trois temps :

- 1) Arrêt de la pompe en sortie de bac ;
- 2) Changement d'orientation des électrovannes : l'alimentation du réacteur RPAC est déviée et part au rejet (bascule de la vanne V1), le carter d'ultrafiltration est vidé (bascule de la vanne V2), la sortie de UF (perméat) devient l'entrée de l'alimentation en eau claire (bascule de la vanne V3) ;
- 3) Démarrage de la pompe de rétrolavage pendant 5 minutes.

L'eau de rétrolavage contenant le CAP et autres matières retenues sur les membranes est directement envoyée en rejet.

Le système de rétrolavage pour la colonne CAG fait aussi intervenir un compresseur afin d'envoyer des bulles d'air pour casser le lit et décolmater le filtre de CAG :

- 1) Arrêt de la pompe KNF 1.3 de la ligne CAG ;
- 2) Changement d'orientation des électrovannes : alimentation de la ligne CAG déviée (bascule de la vanne V4), connexion entre la pompe de rétrolavage et la sortie de la colonne CAG (bascule de la vanne V5) ;
- 3) Démarrage de la pompe de rétrolavage pendant 5 minutes ;
- 4) Ouverture de l'électrovanne d'air comprimé pendant 30 secondes après le début de la pompe de rétrolavage.

Des alarmes de sécurité ont également été placées sur le 3<sup>ème</sup> bac du RPAC et sur la cuve d'eau traitée (grâce à des capteurs de niveaux) afin de mettre en arrêt les pompes concernées s'il n'y a pas assez de liquide à pomper ou de forcer l'arrêt des pompes en cas de débordement. Ces systèmes de rétrolavage et de mise en sécurité ont été conçus pour apporter de l'autonomie de fonctionnement au pilote et pouvoir mener des expériences de plusieurs semaines (sans présence d'un opérateur). Il convient de noter que lors des essais, ces rétrolavages n'ont jamais été déclenchés, les valeurs seuils de surpression n'ont jamais été atteintes.

## 4.2.2 Description des procédés

### 4.2.2.1 Réacteur UV-C

Le réacteur UV-C utilisé (Figure 72) a été conçu par l'entreprise CoronWater et dimensionné pour une désinfection d'un débit de 114 L.h<sup>-1</sup>. La puissance électrique indiquée par le fournisseur est de 6 W. Afin de caractériser la lampe, le flux photonique et la puissance de la lampe ont été calculés grâce à une méthode d'actinométrie détaillée par Nicole *et al.*, 1990 ; grâce au suivi de la photodégradation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par mesure de l'absorbance UV à 254 nm. Pour la mesure de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, un spectrophotomètre UV-visible est utilisé et 100 µL

de  $\text{TiCl}_4$  (avec 27-31% d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sont ajoutés ainsi que 100  $\mu\text{L}$  d'acide sulfurique à 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Une gamme d'étalonnage a d'abord été créée puis le suivi cinétique a été réalisé.



Figure 72 : Photo du réacteur UV-C

Pour cette caractérisation, la concentration initiale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de 0,8  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  et des prélèvements sont effectués régulièrement pendant 420 minutes (Figure 73). L'équation suivante est utilisée (Nicole *et al.*, 1990) pour tracer la cinétique de dégradation du  $\text{H}_2\text{O}_2$  :

$$\ln\left(\frac{10^A - 1}{10^{A_0} - 1}\right) = -\frac{2,3 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot P_0}{V} \cdot t$$

Avec,

A, l'absorbance à 254 nm et  $A_0$ , l'absorbance initiale à  $t=0$  ;  $\varepsilon$ , le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde 254 nm (égal à 18,61  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) ;  $P_0$ , le flux photonique ( $\text{einstein}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;  $l$ , la longueur de la cuve de mesure (cm) ;  $V$ , le volume du réacteur UV-C (L) ; et  $t$ , le temps (s).

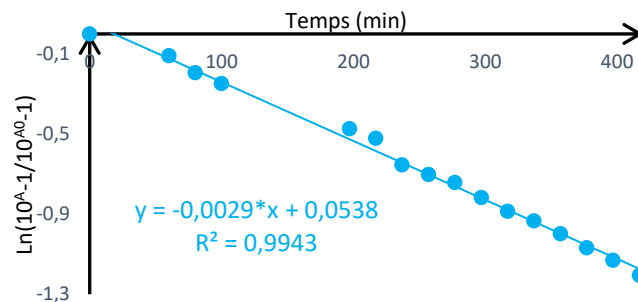


Figure 73 : Cinétique de photodégradation du  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec la méthode d'actinométrie

La pente ainsi déterminée permet de calculer le flux photonique ( $P_0$ ) et la puissance de la lampe ( $P$ ) suivant ces équations :

$$P_0 = -\frac{\text{pente} \cdot V}{2,3 \cdot l \cdot \varepsilon} \quad P = P_0 \cdot E \cdot Na$$

Avec,

$E$ , l'énergie de la lampe (J) selon  $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$  ( $h$ , la constante de Planck ( $J \cdot s^{-1}$ );  $c$ , la célérité de la lumière ( $m \cdot s^{-1}$ );  $\lambda$ , la longueur d'onde de travail (m)); et  $N_a$ , nombre d'Avogadro ( $mol^{-1}$ ).

Le flux photonique du réacteur UV-C est de  $7,79 \cdot 10^{-6}$  einstein. $s^{-1}$  et la puissance de la lampe est de 3,67 W.

#### 4.2.2.2 Colonne de CAG

La colonne CAG est dimensionnée pour obtenir des courbes de percée sur le pilote et est composée d'un tube de plexiglass d'un diamètre interne de 120 mm auquel des points de prélèvements ont été créés tous les 10 cm (Figure 74).

Le débit de travail est de  $96 L \cdot h^{-1}$ , la vitesse linéaire est de  $8,49 m \cdot h^{-1}$  et le nombre de Reynolds particulaire est de 4,2. La similitude d'écoulement des flux entre la colonne CAG du pilote et la colonne RSSCT est à retrouver en Tableau 41, point 3.5 du chapitre 3.

La colonne est équipée d'un purgeur d'air en haut et d'une grille d'innox tressée de maille 0,5 mm en bas afin de retenir les grains de charbon actif. L'entrée et la sortie de la colonne sont reliées à un capteur de pression différentielle ( $\Delta P$ ) afin de déclencher un arrêt de la pompe d'alimentation si jamais la  $\Delta P$  dépasse 4 bar.

Lors du chargement du CAG dans la colonne, le CAG est préalablement rincée à l'EDCH afin d'éliminer les particules fines puis reste trempé dans de l'EUP pendant une demi-journée afin de limiter la présence d'air au sein de la porosité du CAG. La hauteur de remplissage est de 75 cm, ce qui correspond à une masse d'environ 3,3 kg.

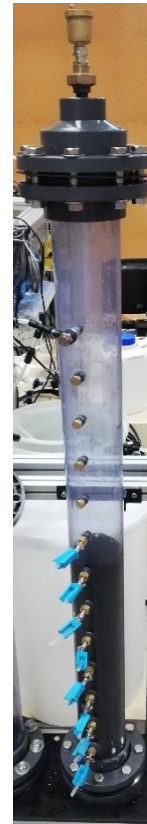


Figure 74 : Colonne CAG utilisée pour l'obtention des courbes de percée

Pour les expériences de suivi de la percée des micropolluants organiques, le logiciel Labview permet de collecter les données des paramètres pouvant impacter l'adsorption (débit, pH, conductivité, température). Le suivi du débit (Figure 75) permet notamment de calculer un VLT recalculé pour chaque prélèvement et ainsi obtenir une courbe de percée plus réaliste. La Figure 75 montre qu'il est primordial d'avoir un suivi des paramètres très fins (un relevé par minute) afin de mieux connaître notre cas d'étude. Les chutes de débits correspondent principalement au rétrolavage des FAS de la PMMLT, placés en amont de l'alimentation, et ayant lieu toutes les 4 heures en journée.

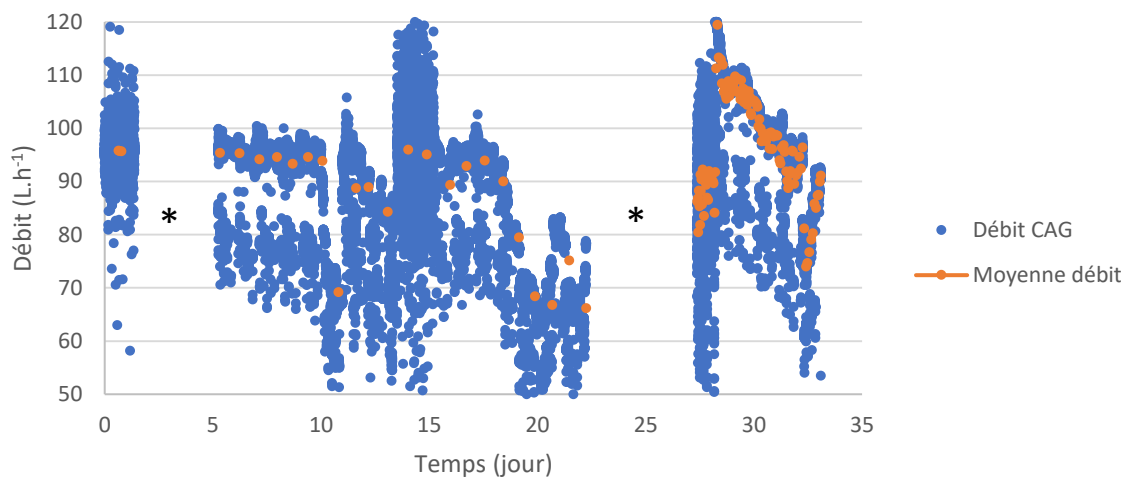


Figure 75 : Relevé du débit pour le suivi de la percée en EDM

\* Labview à l'arrêt et relevé des paramètres manuellement.

#### 4.2.2.3 Réacteur CAP-UF

Le réacteur agité de CAP couplé à une séparation par UF a été inspiré du système Crystal® (décrit en chapitre 1, en point 1.4.3.1.) avec la boucle de recirculation du CAP en moins et une concentration de CAP usuellement préconisée dans le réacteur de 10 à 20 mg.L<sup>-1</sup>. Le pilote est donc composé d'un réacteur ouvert constitué de 3 bacs reliés par des parois à débordement (Figure 76) : un bac de 2,11 L sous agitation où l'alimentation en eau, les micropolluants et le CAP sont injectés, un bac sous agitation de 18,88 L et un bac tampon avec un niveau de l'eau contrôlable par un système régulation par une sonde à ultrason. La hauteur du niveau d'eau

dans le troisième bac est maintenue à 15 cm, ce qui donne un volume total (cumulé) pour les 3 bacs de 26,7 L.

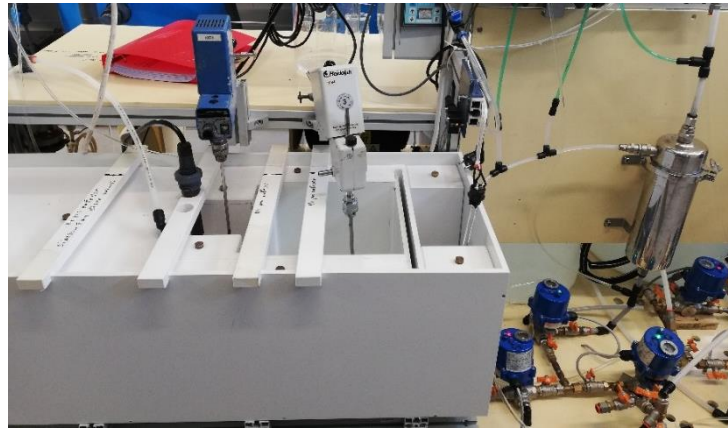


Figure 76 : Photo du réacteur de mélange CAP et du carter d'UF

La zone de mélange est considérée comme un réacteur parfaitement agité continu (RPAC). Le réacteur de CAP est suivi d'un module d'UF constitué d'une membrane à fibres creuses (matériau PVDF) et au seuil de coupure de  $0,01 \mu\text{m}$  (1 000 fois plus petit que la taille des particules de CAP) (Figure 78). Le CAP est injecté grâce à une pompe péristaltique à partir d'une barbotine de CAP en suspension. La préparation de la barbotine dépend du débit de la pompe péristaltique et du besoin en concentration de CAP dans le réacteur. Par exemple, pour un débit d'injection de CAP de  $14,75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , un débit d'alimentation d'eau à traiter de  $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , et une concentration de CAP souhaitée dans le réacteur de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , il faudrait une barbotine de CAP de  $1,193 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans cet exemple, le temps de contact eau-CAP est de 16 minutes.

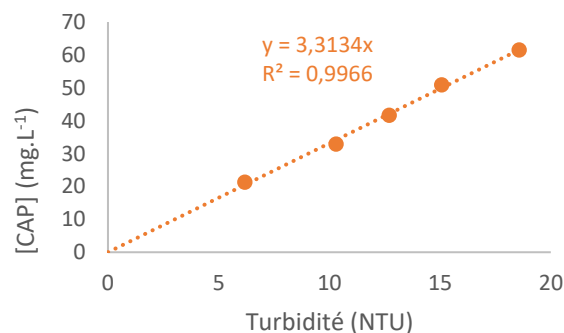


Figure 77 : Droite d'étalonnage en EDM reliant la concentration en CAP avec la mesure de la turbidité

Afin de contrôler la concentration du CAP dans le réacteur, après avoir mis en place les calculs théoriques, une droite d'étalonnage reliant la concentration du CAP avec la turbidité en matrice EDM a été utilisée (Figure 77). L'équation de la droite est utilisée pour calculer les doses de CAP réellement introduites pendant les expériences.

Le module d'UF (WHT-UF-1000, Wheelton) placé en sortie de réacteur CAP permet la rétention des particules de CAP. Le module membranaire a été volontairement surdimensionné afin de limiter le colmatage et réduire les rétrolavages. La membrane a été utilisée en filtration tangentielle et a pour seul objectif de retenir le CAP ; les phénomènes de colmatage ne seront pas étudiés. Le seuil de coupure a été vérifié grâce à une analyse de porosimétrie mercure démontrant que les pores de la membrane sont répartis entre 4 et 12 nm donc les indications du fournisseur ont été confirmées. La surface membranaire filtrante correspondant à l'extérieur des fibres a été estimée à 1,9 m<sup>2</sup>. Dans une approche de prévention du colmatage, des capteurs de pression différentielles ont été installés entre l'alimentation de la membrane et le perméat ( $\Delta P_1$ ) et entre l'alimentation de la membrane et le rétentat ( $\Delta P_2$ ). Le schéma hydraulique général de la partie du pilote reliée au réacteur CAP-UF est présenté en Figure 80.

La perméabilité ( $L_p$ ) à l'eau à 20°C est de 238,6 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup> et a été calculée en traçant le flux en fonction de la pression transmembranaire (PTM) (Figure 79), puis en utilisant l'équation suivante afin de prendre en compte la température lors des relevés de pression :

$$L_p(20) = \frac{\mu(T)}{\mu(20)} \cdot L_p(T)$$

Avec,

$\mu(T)$ , la viscosité dynamique à une température T donnée (Pa.s).



Figure 79 : Fibres creuses utilisées pour l'ultrafiltration

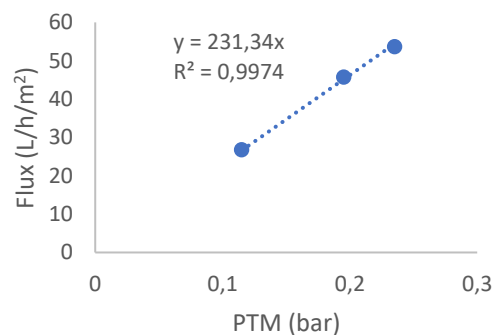


Figure 78 : Flux d'alimentation en fonction de la pression transmembranaire



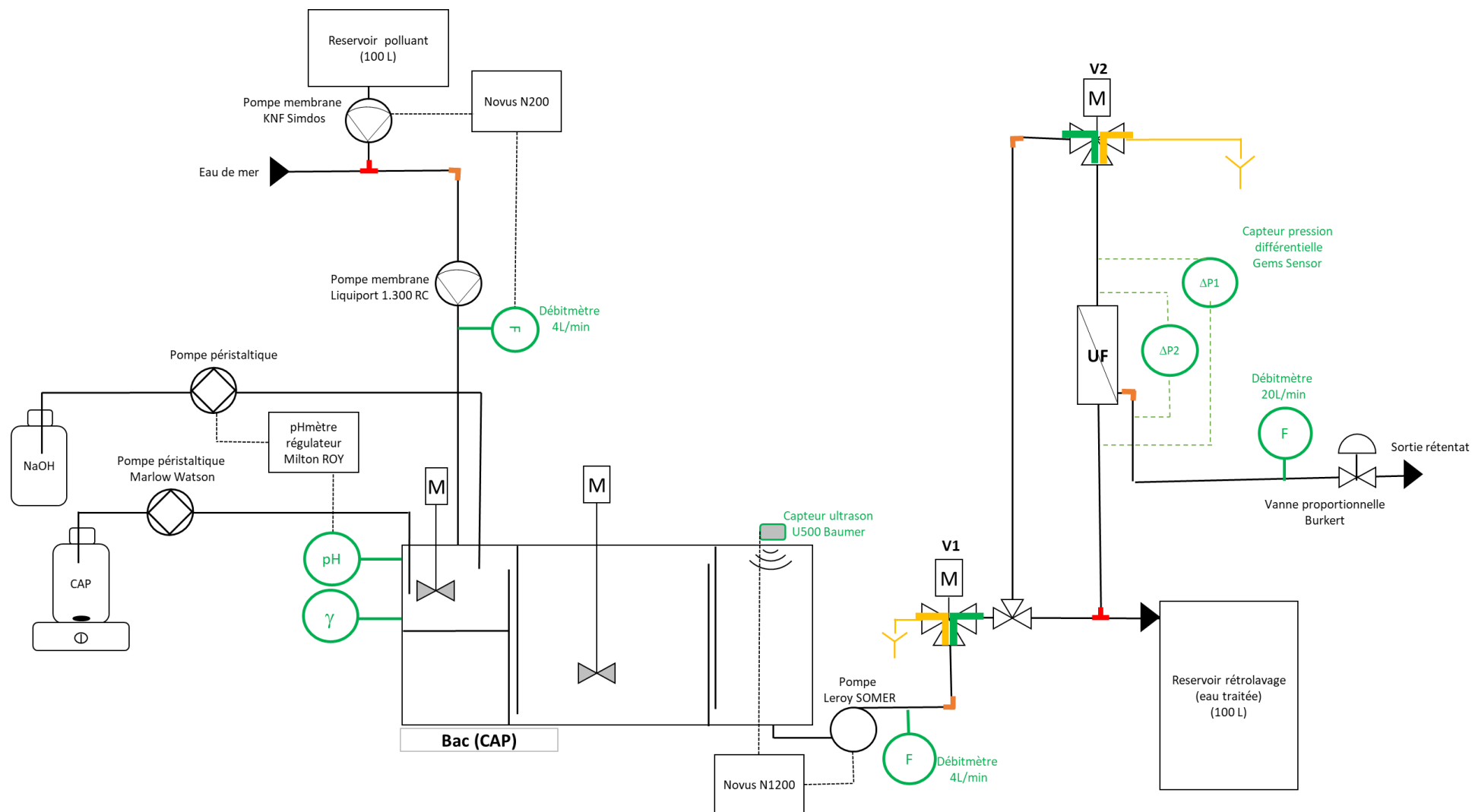


Figure 80 : Schéma hydraulique du réacteur CAP-UF

#### 4.2.2.4 Dopage en micropolluants organiques

Une cuve de 100 L est utilisée pour stocker la solution d'alimentation contenant un mélange de micropolluants à une concentration de 500 µg.L<sup>-1</sup> chacun dans de l'EUP. Une pompe SimDos O2 (KNF) est utilisée pour doper l'eau en micropolluants *via* cette cuve.

La pompe SimDos O2 peut délivrer un débit entre 0 et 20 mL.min<sup>-1</sup>. Le débit délivré par la SimDos O2 est défini en fonction de la concentration en micropolluants organiques souhaitée (1 µg.L<sup>-1</sup>) dans la ligne « réacteur CAP » et/ou « réacteur CAG » et en fonction de la concentration dans la cuve de micropolluants organiques. Le débit SimDos O2 ( $Q_{simdos}$ ) délivré, en mL.min<sup>-1</sup>, peut s'exprimer ainsi :

$$Q_{simdos} = \frac{[polluants_{ligne}] * \sum Q_{lignes}}{[polluant_{cuve}]}$$

Avec,

[polluants<sub>ligne</sub>] en µg.L<sup>-1</sup> la concentration souhaitée dans les lignes CAG et CAP ; [polluant<sub>cuve</sub>] en µg.L<sup>-1</sup> la concentration dans la cuve ;  $\sum Q_{lignes}$  est la somme des débits des lignes CAP et CAG.

Tous les rejets, y compris les eaux traitées, sont centralisés et dirigés vers une colonne de CAG tierce largement surdimensionnée dont l'objectif est d'assurer une élimination complète des micropolluants avant rejet dans le système de collecte des eaux usées.

#### 4.2.3 Distribution des temps de séjour

Les distributions des temps de séjour (DTS) permettent de caractériser les écoulements dans chacun de ces procédés. Les DTS ont été réalisées pour le réacteur de CAP et la colonne CAG avec un échelon par injection d'une solution saturée en NaCl. Deux cas de figures possibles : soit injecter du NaCl *via* la cuve de micropolluant organique avec la pompe SimDos O2, soit injecter du NaCl *via* la barbotine de CAP avec la pompe péristaltique Marlow Watson (MW) (cf schéma hydraulique en Annexe 10). Les débits sur la ligne CAP et CAG ont été fixés en fonction des futures expériences à mener et la régulation du débit était activée afin d'être dans des conditions réalistes. Des simulations de DTS ont été réalisées grâce au logiciel DTS Pro 4.2 afin de modéliser les écoulements dans chaque cas de figure par un assemblage de réacteurs idéaux.

4.2.3.1 DTS avec échelon de NaCl *via* la cuve de micropolluant

Pour évaluer l'écoulement dans le réacteur CAP, trois DTS avec un échelon de NaCl à partir de la cuve de micropolluants ont été réalisées (Figure 81). Une avec la mesure de la conductivité dans le 3<sup>ème</sup> bac du réacteur CAP et deux autres aux sorties perméat et rétentat de l'UF. Le débit était de 70 L.h<sup>-1</sup> et la pompe SimDos O2 a été réglée de manière similaire à l'ajout d'une concentration de 1 µg.L<sup>-1</sup> de micropolluant dans le bac.

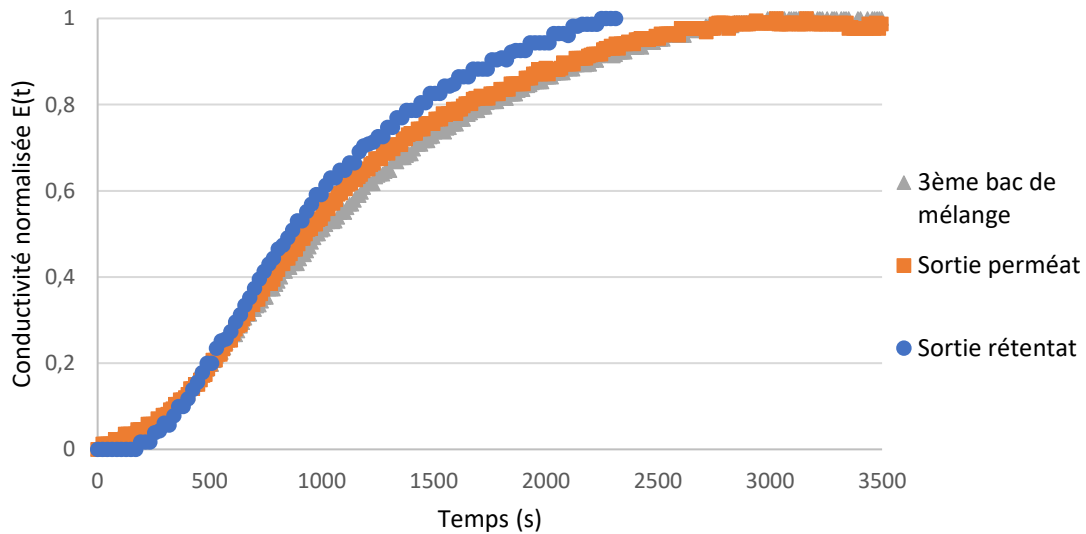


Figure 81 : Courbes DTS sur la ligne CAP avec échelon de NaCl introduit *via* la cuve de micropolluant

Il y a un léger retard (~50 secondes) entre l'échelon et l'augmentation de la conductivité dans le 3<sup>ème</sup> bac. L'équilibre (concentration injectée égale à la concentration mesurée) est atteint au bout de 53 minutes au niveau du 3<sup>ème</sup> bac. Cela représente le temps nécessaire à attendre lors des expériences de réacteur CAP afin que le régime permanent soit atteint. Le logiciel DTS Pro 4.2 a permis d'obtenir un schéma systémique de réacteurs idéaux (Figure 82) permettant une bonne adéquation entre les courbes DTS simulées et réelle du 3<sup>ème</sup> bac :

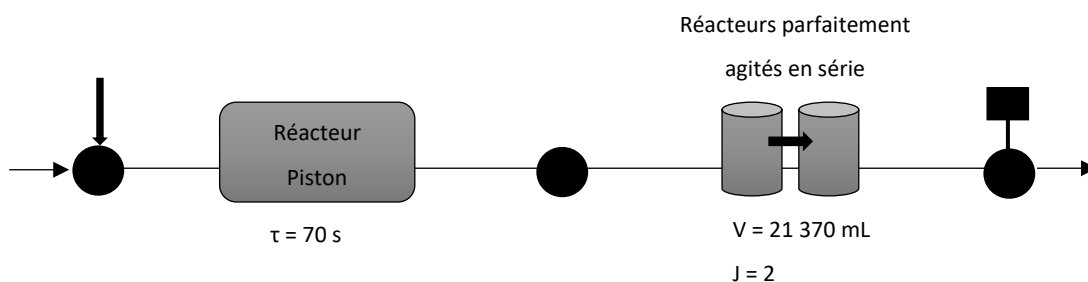


Figure 82 : Proposition d'enchaînement de réacteurs idéaux représentant l'écoulement des micropolluants organiques dans le réacteur CAP

Ainsi, l'ajout des micropolluants *via* la SimDos O2 reproduit un effet piston et le remplissage des tuyaux avant arrivée dans le bac correspond à un retard de 70 secondes. Ensuite, les 2 RPAC en série représentent le bac de mélange confirmant son comportement de réacteur parfaitement agité.

Concernant l'écoulement sur la ligne de la colonne CAG, deux DTS ont été réalisées (Figure 83). Une avec la sonde de conductivité placée en entrée et une en sortie de colonne. Le débit d'alimentation général était de 96 L.h<sup>-1</sup>.

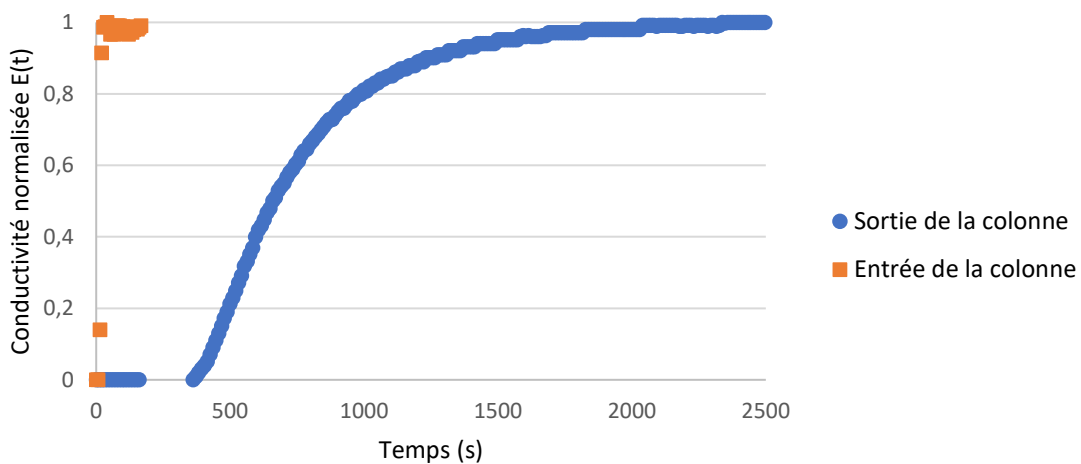


Figure 83 : DTS en entrée et sortie de colonne CAG

On observe un écoulement piston idéal du sel jusqu'à l'entrée de la colonne CAG avec un retard d'environ 20 secondes. En revanche, le retard est bien plus important en sortie de colonne : il faut 36 minutes pour que le sel sorte de la colonne. La simulation de la courbe en sortie de colonne se confond avec la courbe expérimentale. On obtient un ajustement de réacteurs idéaux simulant l'écoulement obtenu en Figure 84 :

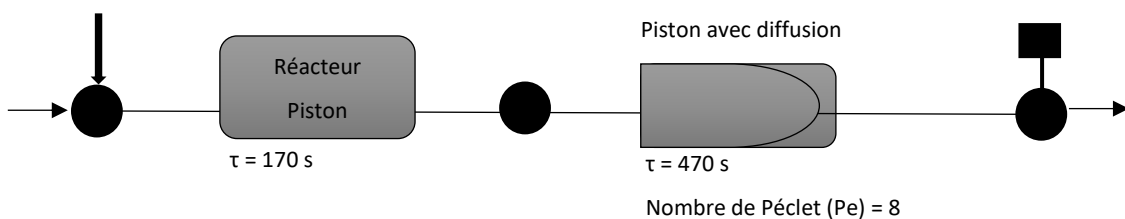


Figure 84 : Proposition d'enchaînement de réacteurs idéaux représentant l'écoulement des micropolluants organiques dans la colonne CAG

Donc la colonne de CAG se comporte à la fois comme un piston et comme un piston avec diffusion axiale. Le nombre de Péclet ( $Pe$ ) a été utilisé pour caractériser cette diffusion axiale suivant l'équation :

$$Pe = \frac{d_i \cdot u}{D_{ax}}$$

Avec,

$d_i$ , le diamètre interne du tube ;  $u$ , la vitesse en fût vide ;  $D_{ax}$ , le coefficient de diffusion axiale.

Donc dans le cas d'un débit à  $96 \text{ L.h}^{-1}$ , soit une vitesse en fût vide de  $8,49 \text{ m.h}^{-1}$ , la diffusion axiale  $D_{ax}$  est égale à  $458 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

#### 4.2.3.2 DTS avec échelon de NaCl depuis la barbotine de CAP

Afin de simuler l'écoulement du CAP dans le bac de mélange, on injecte du NaCl depuis la barbotine de CAP *via* la pompe péristaltique MW et la mesure de la conductivité est opérée dans le 3<sup>ème</sup> bac (Figure 85). On fait l'hypothèse que le CAP en suspension, sous agitation, ne s'agglomère pas et ne décante pas rapidement, c'est pourquoi nous pouvons simuler son temps de séjour par un ajout de NaCl. Le débit sur la ligne CAP était de  $70 \text{ L.h}^{-1}$  et la pompe MW fonctionnait à 100 % soit à  $1,59 \text{ mL.min}^{-1}$ .

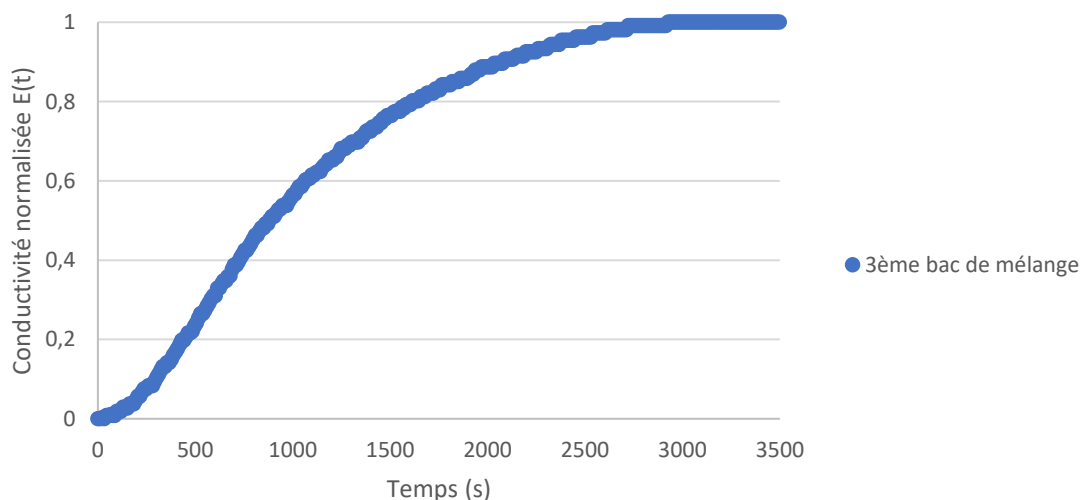


Figure 85 : DTS sur la ligne CAP avec échelon de NaCl introduit via la barbotine de CAP

On note qu'il faut environ 43 minutes pour que le régime stationnaire soit atteint au niveau du 3<sup>ème</sup> bac. Donc en théorie, le régime permanent pour l'écoulement du CAP est atteint un peu plus rapidement que ne l'est le régime permanent pour l'écoulement des micropolluants. En conclusion, pour faire des prélèvements en sortie du bac de mélange il faudra attendre au moins 53 min après le lancement de l'expérience. Le schéma de simulation de l'écoulement *via* des réacteurs idéaux est proposé en Figure 86, sachant que la courbe simulée se confond avec la courbe des points expérimentaux. Sur cette simulation, on confirme une nouvelle fois le caractère RPAC de l'écoulement dans le bac de mélange.

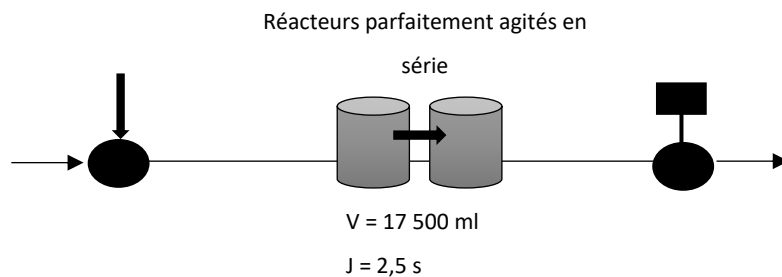


Figure 86 : Proposition d'enchaînement de réacteurs idéaux représentant l'écoulement du CAP dans le réacteur CAP

### 4.3 PERFORMANCES D'ÉLIMINATION DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES EN EDCH ET EN EDM

Grâce au pilote décrit précédemment et en prenant en compte les résultats des DTS, les procédés ont été testés du point de vue de leur efficacité pour l'élimination des micropolluants organiques. Les parties suivantes présentent des résultats obtenus en matrice EDCH lorsque que le pilote était au laboratoire sur le site de l'ENSCR et des résultats en EDM lorsque le pilote a été installé sur la Plateforme Mollusques Marins de La Tremblade (PMMLT). L'alimentation en EDM correspond à une eau prélevée dans la Seudre filtrée puis filtrée sur FAS. Lors des essais en EDM, l'eau avait un pH moyen de 8,2, une température moyenne de  $23,8 \pm 1,4$  °C et une salinité moyenne de 31 psu (soit  $46.5 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $T = 23,8$  °C).

Afin de limiter les coûts de chaque expérience, il a été décidé d'étudier une liste de micropolluants plus restreinte que celle présentée en point 2.1.1. du chapitre 2, notamment pour les expériences en flux continu (réacteur ouvert) très consommatrices d'eau. Cette liste conserve toutefois une pluralité du type de molécules et une gamme de caractéristiques physico-chimiques étendue. Ainsi, 11 molécules ont été conservées : le benzotriazole, la lincomycine, la caféine, la carbamazépine, le naproxène, le kétoprofène, l'atrazine-déséthyle, le nicosulfuron, l'isoproturon, le métolachlore, et la propyzamide.

#### 4.3.1 Traitements par photolyse avec des rayonnements UV-C

##### 4.3.1.1 Coefficients d'extinction molaire à 254 nm

Afin de comprendre le phénomène de photolyse, une première étape de détermination des coefficients d'extinction molaire à 254 nm (noté  $\epsilon_{254\text{nm}}$ ) en EUP a été menée. L'absorbance à 254 nm des solutions en EUP contenant les molécules étudiées a été mesurée. Puis la valeur de l'absorbance à 254 nm et la concentration de la molécule dans la solution considérée ont été utilisées afin de déterminer  $\epsilon_{254\text{nm}}$  suivant la loi de Beer-Lambert ( $A = \epsilon \cdot l \cdot [C]$ ). Dans le Tableau 43, les composés sont classés de manière croissante de coefficients  $\epsilon_{254\text{nm}}$ . La mesure de l'absorbance UV ne dure pas plus d'une minute. On fait ici l'hypothèse que la quantité de molécule ayant réellement absorbée les photons à 254 nm n'a pas subi de dégradation et est égale à la quantité de molécule connue dans la solution préparée.

Tableau 43 : Coefficients d'extinction molaire à 254 nm expérimentalement déterminés dans ce travail

Molécule	$\epsilon_{254\text{nm}}$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Métolachlore	88
Lincomycine	126
Métolachlore-OA	503
Métolachlore ESA	896
Propyzamide	2044
Atrazine déséthyle	2988
Atrazine	3076
Difénoconazole	3547
Naproxène	4005
Caféine	4249
Carbamazépine	5586
Benzotriazole	5789
Isoproturon	5853
Diclofénac	5912
Oxybenzone	6040
Kétoprofène	15169
Diuron	15196
Nicosulfuron	15870

Certaines valeurs sont cohérentes avec à la littérature car elles sont du même ordre de grandeur :  $\epsilon_{254\text{nm}}$  du métolachlore serait de 615 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (Feigenbrugel *et al.*, 2005) ;  $\epsilon_{254\text{nm}}$  de l'isoproturon serait de 5 944 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et celui de l'atrazine de 3860 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (Sanches *et al.*, 2010) ; pour le kétoprofène, il serait très facile de le dégrader par photolyse directe (Kim & Tanaka, 2009 ; Szabó *et al.*, 2011 ; Salgado *et al.*, 2013) et son coefficient d'extinction molaire serait de 14 100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

Ainsi, le nicosulfuron, le diuron, le kétoprofène devraient être les composés qui absorbent le plus de photons. La photolyse est d'autant plus efficace que le nombre de photons absorbé est important mais la réciproque n'est pas vraie, donc le calcul du  $\epsilon_{254\text{nm}}$  ne suffit pas pour déterminer les molécules les plus sensibles à la photolyse et celles qui sont réellement photodégradées en matrice EDM. Les rendements quantiques, les cinétiques de dégradation en réacteur fermé, et les taux d'abattement en réacteur ouvert ont ainsi été étudiés.



## 4.3.1.1 Rendements quantiques

Les rendements quantiques ont été déterminés suivant la méthodologie présentée par (Tace *et al.*, 1992). En EUP, on fait l'hypothèse que la photolyse résulte principalement de l'absorption directe des photons incidents à 254 nm. Donc la constante cinétique du peroxyde d'hydrogène (déterminée dans la partie 4.2.2.1.) et la constante cinétique du micropolluant considéré en EUP (déterminée au point suivant) peuvent être utilisées. Le rendement quantique permet de comparer les molécules d'un point de vue de la quantité de molécule phototransformée spécifiquement en photolyse directe. On fait l'hypothèse que les potentielles interactions entre les solutés sont nulles. On obtient les rendements quantiques, classés par ordre croissant, dans le Tableau 44.

$$\varphi_i = \frac{k_i}{k_{H_2O_2}} \cdot \frac{\varepsilon_{H_2O_2}}{\varepsilon_i} \cdot \varphi_{H_2O_2}$$

Avec,

$\varphi_i$ , le rendement quantique de la molécule « i » ;  $\varphi_{H_2O_2}$ , le rendement quantique du peroxyde d'hydrogène à 254 nm (égal à 1 mol.einstein<sup>-1</sup>) ;  $k_i$ , et  $k_{H_2O_2}$  les constantes cinétiques d'ordre 1 pour la molécule « i » et pour le peroxyde d'hydrogène ;  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_{H_2O_2}$ , les coefficients d'extinction molaire à 254 nm dans l'EUP de la molécule « i » et du peroxyde d'hydrogène (égal à 18,6 L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 254 nm).

Tableau 44 : Rendements quantiques

	$\varphi_i$ (mol.einstein <sup>-1</sup> )
Carbamazépine	1,61.10 <sup>-3</sup>
Caféine	1,66.10 <sup>-3</sup>
Isoproturon	2,08.10 <sup>-3</sup>
Propyzamide	2,20.10 <sup>-3</sup>
Benzotriazole	4,43.10 <sup>-3</sup>
Oxybenzone	5,42.10 <sup>-3</sup>
Nicosulfuron	5,58.10 <sup>-3</sup>
Diuron	8,83.10 <sup>-3</sup>
Métolachlore-OA	1,02.10 <sup>-2</sup>
Naproxène	1,04.10 <sup>-2</sup>
Métolachlore ESA	1,29.10 <sup>-2</sup>
Atrazine	2,69.10 <sup>-2</sup>
Atrazine-déséthyle	3,05.10 <sup>-2</sup>
Difénoconazole	4,94.10 <sup>-2</sup>
Kétoprofène	8,01.10 <sup>-2</sup>
Diclofénac	1,02.10 <sup>-1</sup>
Lincomycine	1,53.10 <sup>-1</sup>
Métolachlore	1,17

Ces valeurs de rendements quantiques nous confirment que le coefficient d'extinction n'est pas suffisant pour traduire la quantité de molécule photodégradée. Effectivement, le benzotriazole et l'isoproturon par exemple sont peu photodégradés en EUP alors qu'ils absorbent presque autant de photons que le diclofénac qui lui, a un rendement quantique élevé. Autre exemple, avec le métolachlore, qui a un  $\epsilon_{254\text{nm}}$  assez faible mais qui a un rendement quantique très élevé en EUP, donc cela supposerait que le métolachlore est dégradé par photolyse indirecte malgré que la matrice soit de l'EUP.

En perspectives, il serait intéressant d'obtenir des rendements quantiques apparents en EDM. Pour cela, il faudrait calculer des rendements quantiques en considérant les coefficients d'extinction molaire à 254 nm en EDM et les constantes de vitesses en EDM ainsi que le rendement quantique du peroxyde d'hydrogène dans l'EDM.

#### 4.3.1.2 Cinétique de photodégradation

Le suivi cinétique a été réalisé avec le réacteur UV-C en circuit fermé. Les micropolluants organiques ont été ajoutés à partir de solutions mères dans de l'EUP et la concentration initiale dans le réacteur fermé est de  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Des prélèvements réguliers en sortie du réacteur ont été réalisés durant environ 350 minutes pour chaque matrice. A noter que le temps de séjour de l'EDM dans les réacteurs UV-C de Novostrea Bretagne n'est que de 8 secondes. Les constantes cinétiques d'ordre 1 pour les cinétiques initiales (50 premières minutes) ont été déterminées pour chaque micropolluant et dans chaque matrice EUP, EDM-R et EDM suivant le tracé de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps comme dans l'exemple suivant (Figure 87).

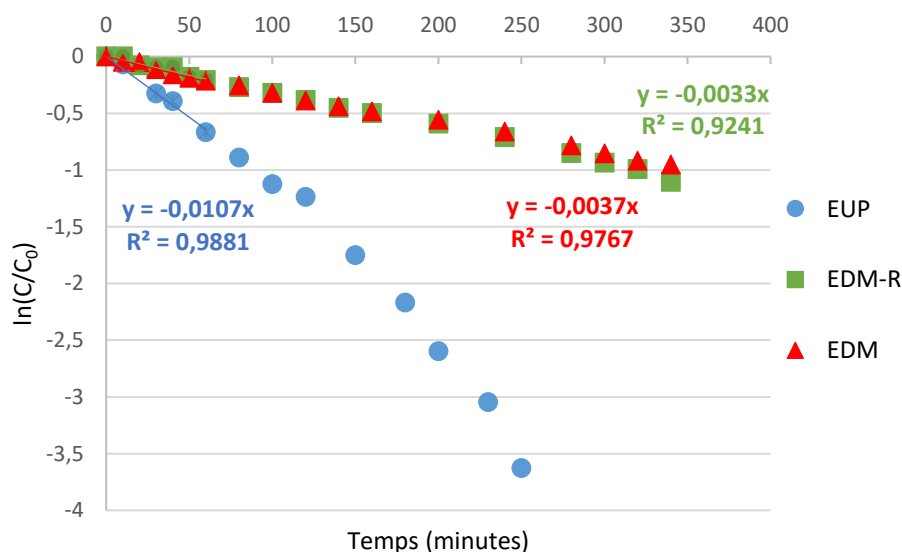


Figure 87 : Cinétiques de photodégradation du nicosulfuron en matrice EUP, EDM-R et EDM

Les valeurs des constantes de vitesses sont présentées dans le Tableau 45. Sauf pour l'atrazine, le benzotriazole et la propyzamide qui ne semblent pas impactés par le changement de matrice, on observe sur le Tableau 45, que la majorité des molécules sont plus rapidement photodégradées en EUP qu'en EDM-R et qu'en EDM. Ainsi, il semblerait que les sels présents en EDM-R soient principalement responsable des vitesses de photolyse plus faibles. Les carbonates (pièges à radicaux) présents en plus grande quantité en EDM-R et en EDM pourraient être responsables de l'inhibition de la photolyse par consommation des radicaux hydroxyle. Les résultats montrent également qu'il y a peu de différences entre la matrice EDM-R et EDM, donc les MOM ne semblent pas impacter la cinétique initiale de photolyse. L'ensemble des suivis cinétiques est présenté en Annexe 11.

Tableau 45 : Constantes cinétiques d'ordre 1 de la vitesse initiale de photolyse en EUP, EDM-R et EDM. Valeurs en EDM classées par ordre croissant en  $\text{min}^{-1}$ .

	EUP	EDM-R	EDM
Carbamazépine	0,0014	0,0001	0,0001
Métolachlore-ESA	0,0018	0,0001	0,0001
Caféine	0,0011	ND	0,0004
Propyzamide	0,0007	ND	0,0007
Isoproturon	0,0019	0,0008	0,0007
Lincomycine	0,0030	0,0001	0,0012
Oxybenzone	0,0051	0,0020	0,0017
Naproxène	0,0065	ND	0,0030
Nicosulfuron	0,0107	0,0033	0,0037
Atrazine-deséthyle	0,0142	0,0057	0,0041
Benzotriazole	0,0040	0,0065	0,0043
Métolachlore	0,0161	0,0074	0,0070
Diuron	0,0209	0,0164	0,0071
Atrazine	0,0129	0,0064	0,0225
Diclofénac	0,0943	0,0451	0,0430
Kétoprofène	0,1894	0,0786	0,0646
Métolachlore-OA	0,0008	ND	ND
Difénoconazole	0,0273	0,0154	ND

Les cases en vert foncé correspondent aux valeurs les plus importantes par molécule entre chaque matrice.  
ND : valeurs non déterminées

Aussi, on remarque que les micropolluants les plus rapidement photolysés en EDM sont le métolachlore, le diuron, l'atrazine, le diclofénac et le kétoprofène. Or le diclofénac, le kétoprofène et le diuron font partie des micropolluants ayant un  $\epsilon_{254\text{nm}}$  élevé (supérieur à 5800

$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) donc leur photodégradation est en grande partie liée à leur capacité d'absorption des photons. On peut supposer qu'ils se dégradent majoritairement par photolyse directe.

Dans le cas du métolachlore et de l'atrazine, leurs  $\epsilon_{254nm}$  sont plus faibles. Il est difficile d'émettre des hypothèses sur la voie de photolyse privilégiée puisque la photolyse indirecte n'est pas censée prédominer en matrice EUP (absence de matière oxydable). Néanmoins, leurs rendements quantiques sont relativement élevés ( $> 0,02 \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$ ).

Afin de quantifier les micropolluants susceptibles de former des sous-produits de dégradation, c'est-à-dire, des molécules se décomposant en partie ou entièrement avec l'action de rayonnement UV-C, des expériences en réacteur ouvert ont été menées et sont décrites dans la partie suivante.

#### 4.3.1.3 Abatement de micropolluants organiques ciblés en EDCH et en EDM par photolyse UV-C

La photodégradation des molécules (liste restreinte) a été étudiée en se plaçant à des doses UV-C différentes en EDCH et en EDM. L'étude a été réalisée en réacteur ouvert et en faisant varier les débits d'alimentation afin d'observer l'effet de la dose UV-C sur l'abattement des micropolluants organiques. Le débit fixé par régulation étant légèrement fluctuant, la dose UV-C a été calculée avec un débit moyenné sur les 5 minutes lors desquelles les prélèvements en entrée et en sortie du réacteur ont été effectués.

En EDCH, on note sur la Figure 88, que les composés les plus photosensibles sont le kétoprofène, le difénoconazole, le métolachlore et l'atrazine déséthyle. On peut noter également que les molécules les moins dégradées sont la carbamazépine, le nicosulfuron, la propyzamide et le benzotriazole. Aussi, on n'observe pas de corrélation linéaire entre la dose UV-C et le pourcentage d'élimination. Effectivement, les pourcentages d'élimination obtenus aux doses UV-C de 118 et 225  $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ , sont similaires. Néanmoins, lorsqu'on regarde les pourcentages d'élimination pour une dose UV-C plus élevée, de 1132  $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ , les molécules (sauf le kétoprofène) sont davantage photodégradées.

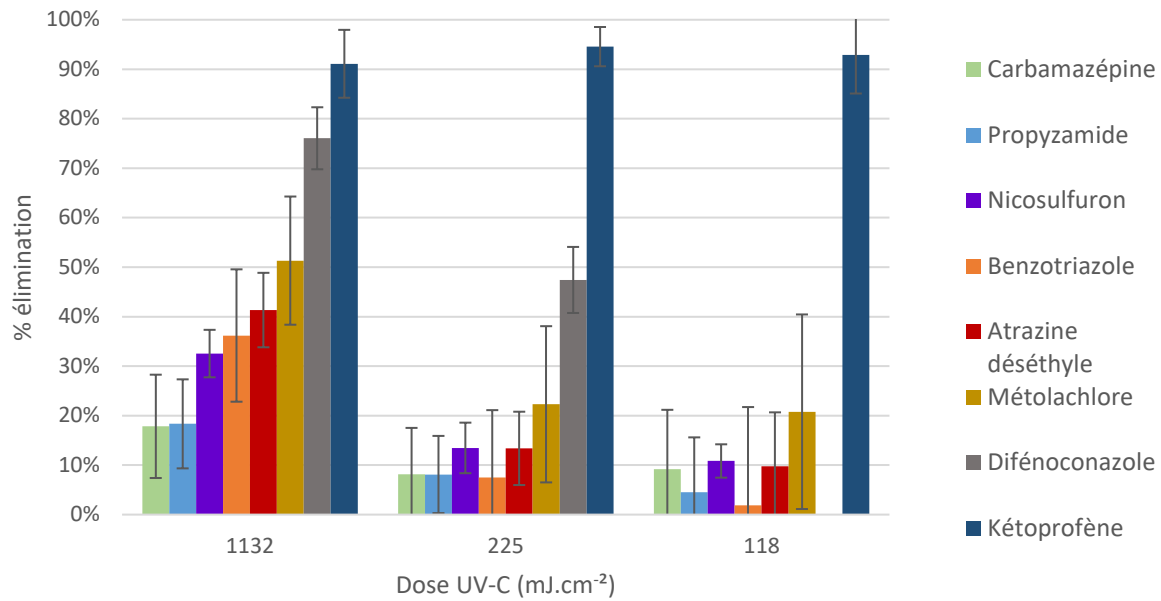


Figure 88 : Elimination des micropolluants en fonction de la dose UV-C en EDCH

En EDM (Figure 89), une plus large gamme de dose UV-C a pu être testée. Les molécules les plus phototransformées sont le kétoprofène, le métolachlore, le difénoconazole, l’atrazine déséthyle et le benzotriazole. Et les molécules les moins phototransformées sont la carbamazépine, la propyzamide, et le nicosulfuron car même à une dose UV-C importante de 1145 mJ.cm<sup>-2</sup>, leurs taux d’abattement est inférieur à 10%.

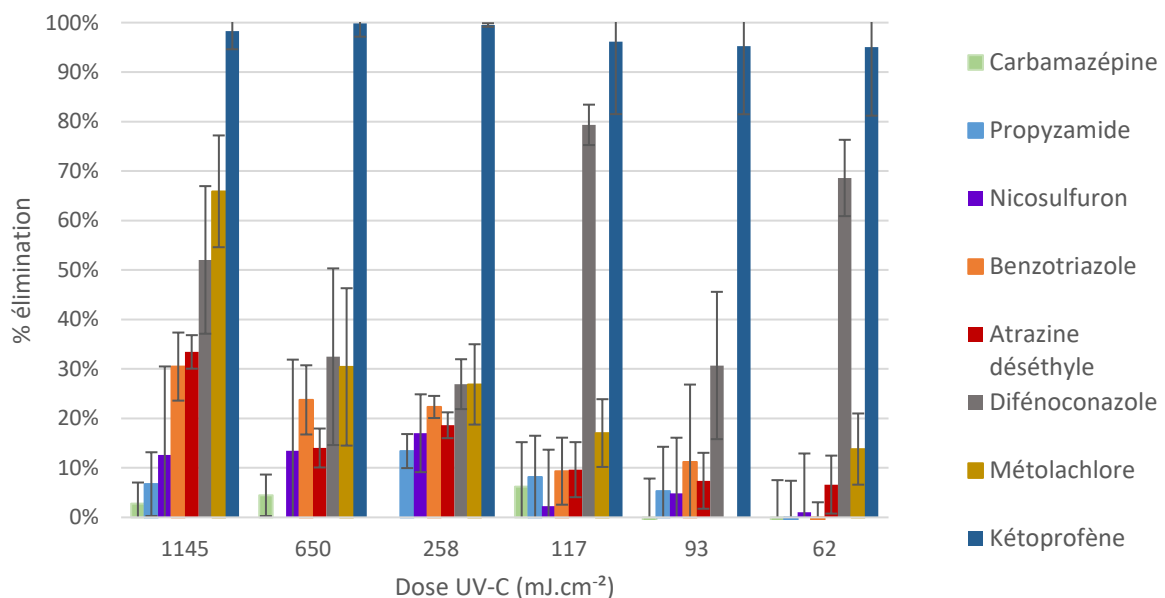


Figure 89 : Elimination des micropolluants en fonction de la dose UV-C en EDM

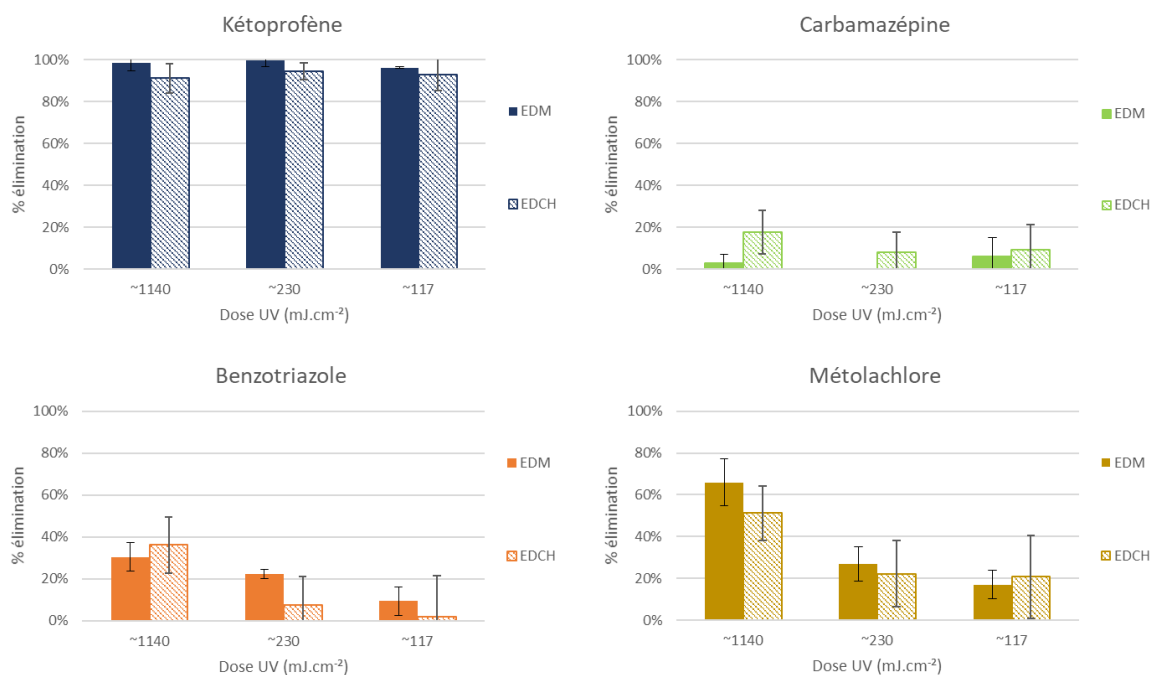


Figure 90 : Comparaison des taux d'élimination en micropolluants organiques entre EDCH et EDM

Ainsi, on retrouve une même classification des molécules en fonction de leur pourcentage d'élimination en EDM et en EDCH, et ces deux matrices sont comparables en trois points de mesures : à dose UV-C égale à environ 117 mJ.cm<sup>-2</sup>, à environ 230 mJ.cm<sup>-2</sup> et à environ 1140 mJ.cm<sup>-2</sup>. On observe sur la Figure 90 qu'il n'y pas d'impact de la matrice sur le pourcentage d'élimination des micropolluants.

Enfin, pour conclure sur la photolyse des micropolluants ciblés par rayonnement UV-C, le Tableau 46 est proposé afin de synthétiser les principaux indicateurs de photodégradation. Les valeurs de pourcentage de dégradation en fonction de la dose UV-C en EDM concernant la caféine, la lincomycine, le naproxène et l'isoproturon ne sont pas disponibles donc ces molécules ont été retirées du tableau afin d'aider à sa lecture. Aussi, on a fait l'hypothèse que la vitesse de dégradation du difénoconazole en EDM-R et en EDM devraient être similaires.

Dans le Tableau 46, l'ordre des molécules est très similaire lorsqu'on considère à la fois la quantité dégradée en EUP (rendement quantique), la vitesse de dégradation en EDM et la quantité dégradée en EDM (pourcentage d'abattement). Donc, dans ce cas, l'étude des rendements quantiques (EUP) aurait pu suffire pour nommer les molécules susceptibles de se dégrader rapidement sous l'effet des rayonnements UV-C en EDM. Néanmoins, l'étude en réacteur ouvert nous a permis de quantifier les effets de la dose UV-C sur ces micropolluants.

Tableau 46 : Bilan de la photolyse en EDM des micropolluants organiques (liste restreinte)

Molécules de la liste restreinte triées par ordre décroissant de :		
Rendements quantique (EUP)	Quantité photodégradée (réacteur ouvert) en EDM	Vitesse de photodégradation (réacteur fermé) en EDM
Métolachlore	Kétoprofène	Kétoprofène
Kétoprofène	Difénoconazole	Difénoconazole (classé suivant la vitesse déterminée en EDM-R)
Difénoconazole	Métolachlore	Métolachlore
Atrazine-déséthyle	Atrazine-déséthyle	Benzotriazole
Nicosulfuron	Benzotriazole	Atrazine-déséthyle
Benzotriazole	Nicosulfuron	Nicosulfuron
Propyzamide	Carbamazépine	Propyzamide
Carbamazépine	Propyzamide	Carbamazépine

En conclusion de cette partie, la photolyse en EDM est moins rapide qu'en EUP. Les sels semblent être responsables de la baisse de la cinétique. Parmi les molécules étudiées, le kétoprofène, le diclofénac, l'atrazine, le diuron, le métolachlore, le benzotriazole et l'atrazine-déséthyle seraient de bons candidats pour l'étude des sous-produits de dégradation formés en matrice EDM par photolyse UV-C puisque ces micropolluants se dégradent relativement rapidement en matrice EDM. Aussi, on peut conclure que le calcul des rendements quantiques (définis avec les données EUP) permet de prédire en partie les micropolluants qui seront photolysés en EDM. Enfin, un traitement complémentaire post UV-C est nécessaire pour éliminer l'ensemble des micropolluants organiques.

#### 4.3.2 Élimination par adsorption sur colonne de CAG

Les suivis de la percée sur la colonne de CAG ont été réalisés avec un débit d'alimentation de 96 L.h<sup>-1</sup> (vitesse en fût vide de 8,49 m.h<sup>-1</sup>) et une concentration de chaque micropolluant d'environ exactement 1 µg.L<sup>-1</sup>. Il est essentiel de considérer le volume de lit de CAG étudié car la percée varie en fonction de la hauteur du lit. La température de l'eau d'alimentation était de 20,0 ± 0,5 °C pour le suivi en EDCH et de 23,8 ± 1,4 °C pour le suivi en EDM.

## 4.3.2.1 Adsorption sur CAG de micropolluants organiques en EDCH

Un premier suivi de la percée en EDCH nous a permis de choisir un point de prélèvement sur la colonne pour rapidement obtenir des valeurs de concentration non nulles en sortie. Le suivi a duré un peu moins de 39 jours et deux points de prélèvements ont été testés : un premier point à 7 cm et un à 17 cm de hauteur de lit de CAG.

Les courbes de percée pour le point de prélèvement à 7 cm de lit de CAG sont représentées sur la Figure 91. L'ordre de percée des molécules à 7 cm et à 17 cm est similaire et est le suivant : nicosulfuron > kétoprofène > caféine > naproxène > métolachlore > atrazine-déséthyle > propyzamide > carbamazépine > isoproturon > benzotriazole. On observe une percée du lit de CAG très rapide puis une augmentation très progressive de la courbe pour l'ensemble des molécules. Comme pour l'approche par RSSCT, la forme des courbes est similaire quelle que soit la nature du micropolluant organique.

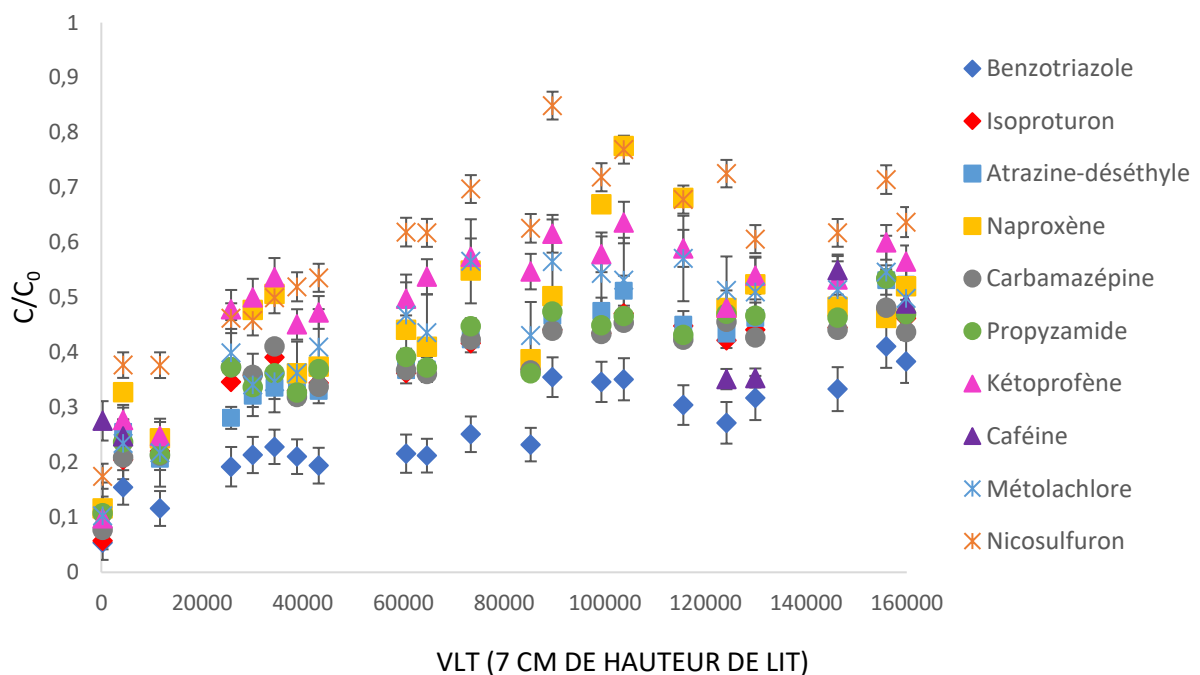


Figure 91 : Courbes de percée en EDCH avec un lit de CAG de 7 cm

Sur la Figure 92, à titre d'exemple, sont représentées les courbes de percées du benzotriazole et de l'isoproturon pour les prélèvements effectués à 7 cm et à 17 cm. Les autres molécules sont représentées en Annexe 12. Entre le prélèvement à 7 cm et à 17 cm de lit de CAG, on observe une grande différence dans l'avancement de la percée. Le prélèvement à 17 cm représente un volume de lit trop important car la percée est tout juste perceptible au bout de



39 jours d'expérience. Alors qu'avec un lit de 7 cm, on peut observer la percée puis son évolution progressive. Néanmoins, la percée totale ( $C/C_0 = 1$ ) ne pourra être observée que si un point de prélèvement à moins de 7 cm est installé et que le suivi dure plus longtemps. Or cette option étant techniquement difficile à réaliser, nous avons choisi de conserver une hauteur de lit de 10 cm pour l'étude de la percée des micropolluants en EDM pour observer rapidement la percée et son évolution.

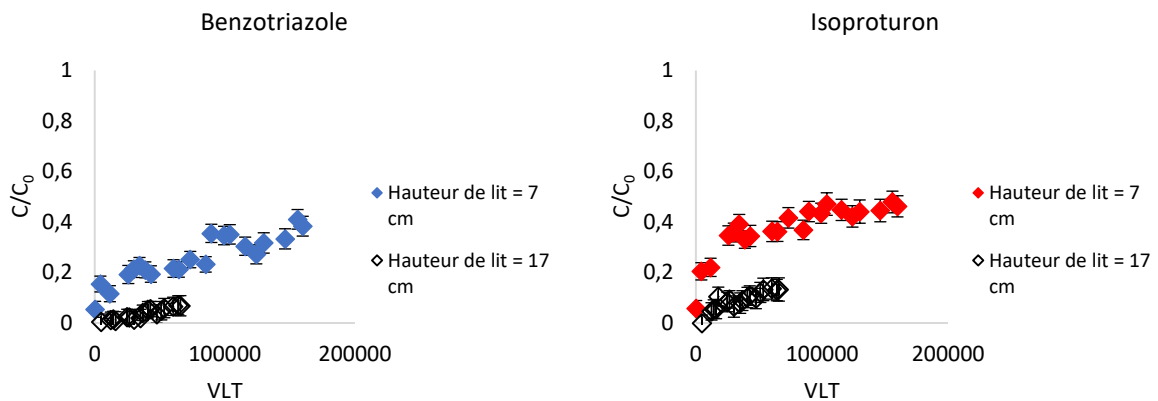


Figure 92 : Courbes de percée avec hauteur de lit de 7 et 17 cm en EDCH, exemple du benzotriazole et de l'isoproturon

#### 4.3.2.2 Adsorption sur CAG de micropolluants organiques en EDM

Les courbes de percée en EDM ont été obtenues avec un point de prélèvement à 10 cm de hauteur de lit de CAG, correspondant à un volume de lit de  $1,13 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  et une masse de CAG de 0,29 kg, et le suivi a duré environ 33 jours. L'ensemble des courbes obtenues sont présentées en Annexe 13.

Sur la Figure 93, on note que la forme des courbes est similaire entre molécules. On retrouve un ordre de percée relativement similaire à celui observé en EDCH : naproxène > nicosulfuron > kétoprofène > carbamazépine > propyzamide > atrazine-déséthyle > isoproturon > métolachlore > benzotriazole. Cet ordre peut être en partie expliqué par la polarité des molécules car les molécules les plus polaires sont moins adsorbées sur le filtre de CAG. On peut vérifier cette hypothèse avec les  $\log D$  (à  $\text{pH} = 8,2$ ) dans la Figure 94.

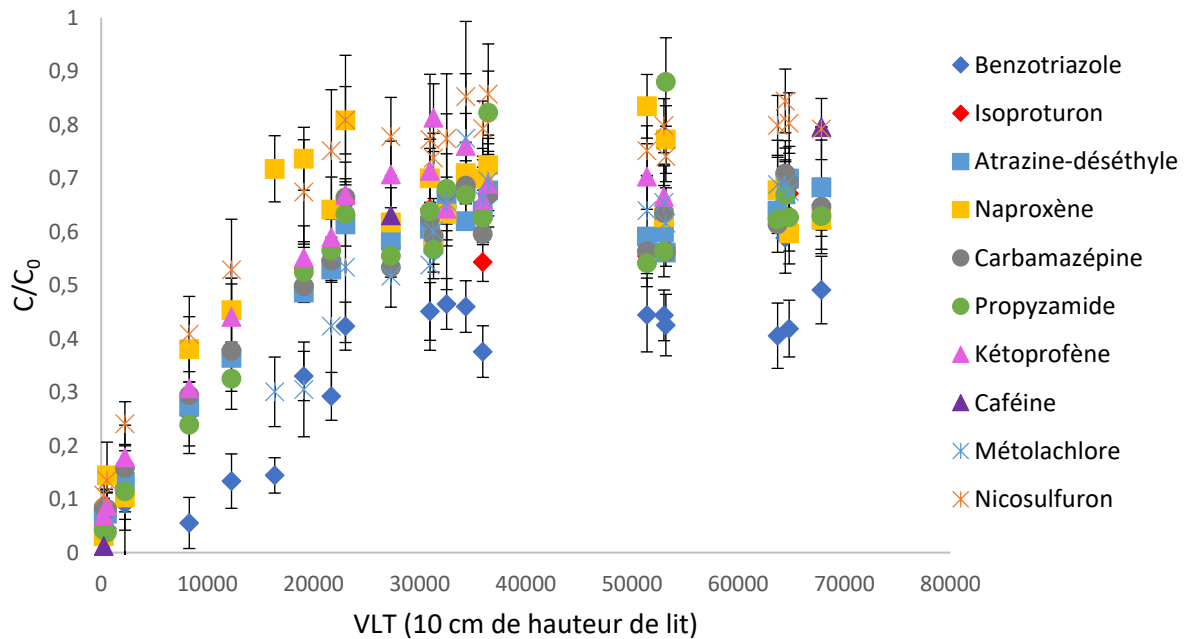


Figure 93 : Courbes de percée en EDM avec un lit de CAG de 10 cm

On observe également que les valeurs de  $C/C_0$  pour un temps donné sont plus élevées en EDM qu'en EDCH (même si la hauteur du lit en EDM est supérieure à celle de 7 cm EDCH) donc les quantités adsorbées sont plus faibles.

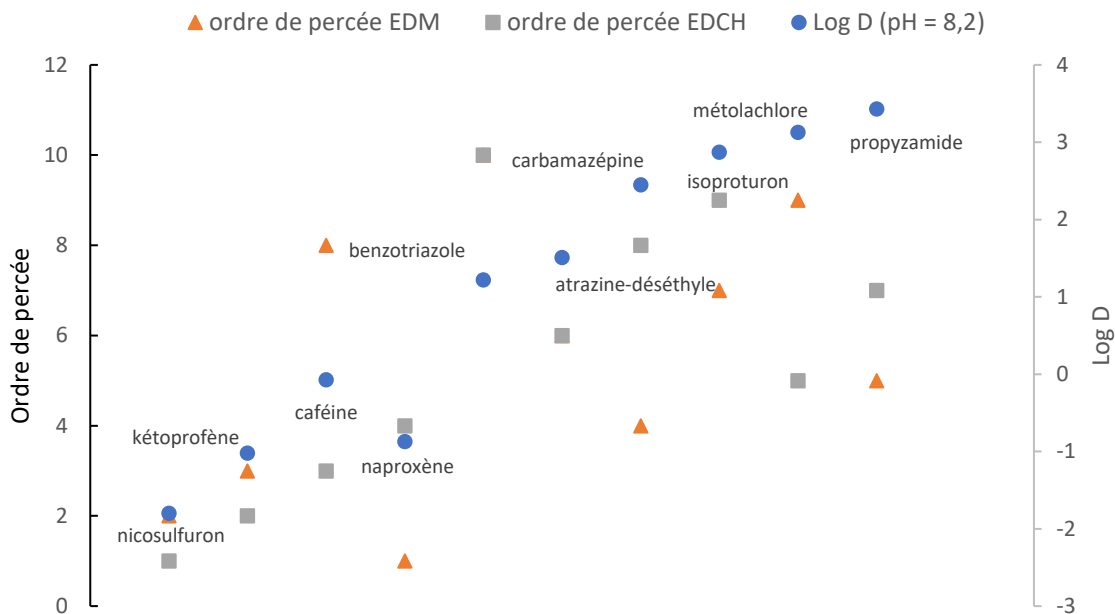


Figure 94 : Ordre de percée des micropolluants en EDCH et en EDM en fonction de leur log D

Ainsi, pour le dimensionnement du filtre CAG, il vaut mieux s'intéresser aux composés les plus polaires car ce sont les composés les moins retenus (Westerhoff *et al.*, 2005). Le kétoprofène ayant été quantifié plusieurs fois lors de la campagne d'analyse en écloserie en 2021, et étant relativement polaire à pH = 8,2, l'évolution de sa percée est intéressante à étudier pour dimensionner un filtre à CAG industriel (point 4.4.3.).

En perspectives de cette sous-partie, la percée des micropolluants sur la colonne CAG devrait être étudiée sur une durée plus importante et avec un cycle de rétrolavage défini afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation d'une colonne CAG en écloserie. Les courbes de percées en EDM sont modélisées suivant le modèle HSDM (au point 4.4.3) afin d'obtenir des coefficients cinétiques dynamiques et aboutir à la simulation de la percée sur un filtre industriel.

#### 4.3.3 Élimination avec le réacteur CAP-UF

Pour étudier les capacités d'adsorption du CAP dans un réacteur agité, des prélèvements en entrée et en sortie de réacteur ont été effectués en respectant le temps de séjour des micropolluants dans le réacteur et le régime stationnaire ayant été préalablement atteint (53 minutes). Les concentrations en entrée de micropolluants organiques sont autour de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  individuellement. Et le débit d'alimentation a été fixé à  $70 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , donc le temps de séjour des micropolluants est  $\tau = 23$  minutes. Les matrices EUP et EDM-R n'ont pas pu être étudiées pour ce cas car nous avons travaillé en circuit ouvert avec un débit en continu qui aurait nécessité le stockage et la préparation d'un trop grand volume de ces deux effluents.

##### 4.3.3.1 Adsorption sur CAP de micropolluants organiques ciblés en EDCH

Une première étude en EDCH a permis de vérifier l'efficacité de la dose de CAP injectée dans le réacteur. Sur la Figure 95, on observe que le naproxène, le benzotriazole, la propyzamide et l'isoproturon sont déjà relativement bien adsorbés à une concentration de  $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et une augmentation de la dose CAP n'améliore pas considérablement leur adsorption. L'atrazine-déséthyle, le métolachlore, le kétoprofène et la carbamazépine sont, quant à eux, d'autant mieux adsorbés lorsque la concentration en CAP est croissante. A noter que pour une dose de

CAP de 25,8 mg.L<sup>-1</sup>, les micropolluants étudiés sont tous adsorbés à plus de 80% de leur concentration initiale.

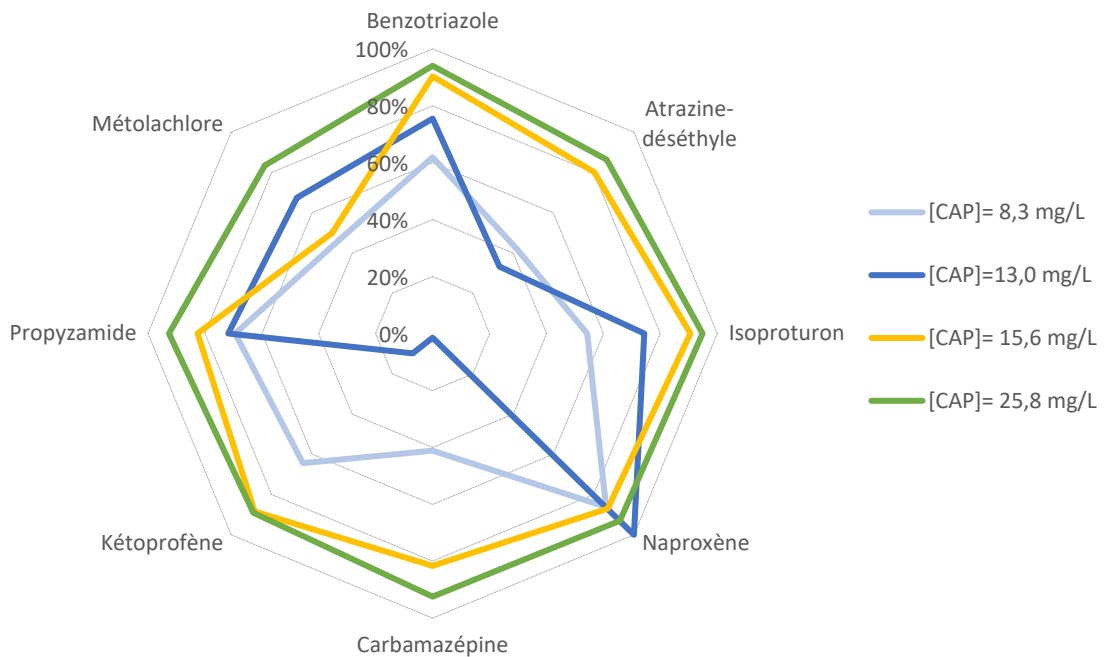


Figure 95 : Pourcentage de composés adsorbés par le CAP en matrice EDCH pour différentes doses de CAP

#### 4.3.3.2 Adsorption sur CAP de micropolluants organiques ciblés en EDM

Afin de trouver la dose de CAP optimale en EDM, l'efficacité d'adsorption est comparée pour différentes concentrations de CAP, sans rétention sur membranes d'UF.

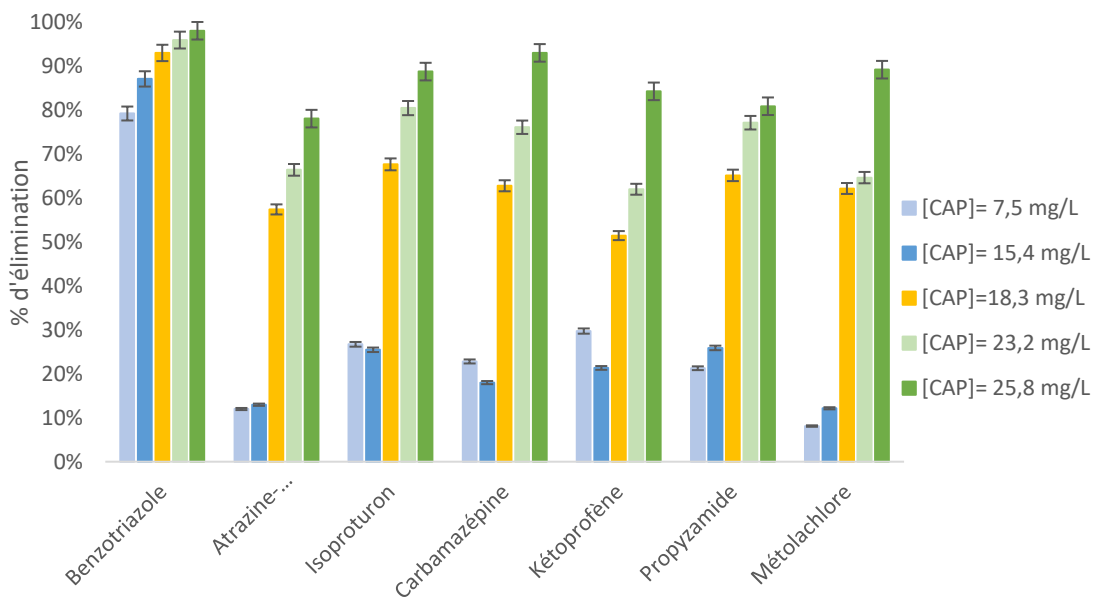


Figure 96 : Pourcentage de composés adsorbés par le CAP en matrice EDM pour différentes doses de CAP

On observe sur la Figure 96 que toutes les molécules sont mieux adsorbées lorsqu'il y a de davantage de CAP. Comme en matrice EDCH, avec une concentration en CAP de  $25,8 \text{ mg.L}^{-1}$  l'élimination est de plus de 80 % de la concentration initiale.

En conclusion, en fonction des seuils de concentrations en micropolluant à atteindre en sortie de procédé, il faut adapter la dose de CAP ou bien adapter le temps de contact entre CAP et micropolluants organiques. Effectivement, le CAP n'ayant pas atteint sa capacité d'adsorption maximale à  $\tau = 23$  minutes, on pourrait travailler à un débit d'alimentation plus faible afin d'augmenter le temps de contact. Néanmoins, à un débit supérieur ou égale à  $70 \text{ L.min}^{-1}$ , une dose de minimum  $25,8 \text{ mg.L}^{-1}$  de CAP serait nécessaire pour atteindre 80 % d'abattement des micropolluants organiques ciblés.

#### 4.3.3.3 Rétention de micropolluants organiques sur membrane UF

Le réacteur agité qui sert à l'adsorption par le CAP est couplé à une membrane d'UF afin de retenir les particules de CAP (séparation solide/fluide). Or cette rétention peut favoriser l'adsorption car le CAP n'a pas atteint sa capacité d'adsorption maximale lorsqu'il est retenu par les membranes. Afin de vérifier l'apport de l'UF pour l'abattement des micropolluants organiques, des prélèvements ont été réalisés en sortie d'UF au niveau du perméat.

Sur la Figure 97, on observe un léger gain dans l'abattement des micropolluants organiques grâce à la rétention/accumulation du CAP par l'UF. Plusieurs phénomènes pourraient avoir lieu : le CAP continu d'adsorber formant un gâteau en surface des membranes (Dong *et al.*, 2011), et/ou les membranes retiennent les micropolluants malgré le seuil de coupure de  $0,01 \mu\text{m}$  (normalement retenus à partir d'un seuil de coupure de nanofiltration, soit  $0,001 \mu\text{m}$ ), et/ou les micropolluants interagissent avec la matière organique retenue sur les membranes, et/ou le matériau PVDF permet leur adsorption sur la membrane. Cette dernière hypothèse semble peu réaliste car le PVDF est un matériau peu poreux et inerte ; il peut néanmoins avoir une capacité d'adsorption lorsqu'il a été modifié chimiquement (Yang *et al.*, 2017), ce qui n'est pas le cas des membranes utilisées. Une action couplée du charbon actif et de l'UF pourrait être envisagée en adaptant le procédé avec des fibres de charbon actif (Brasquet *et al.*, 1996).

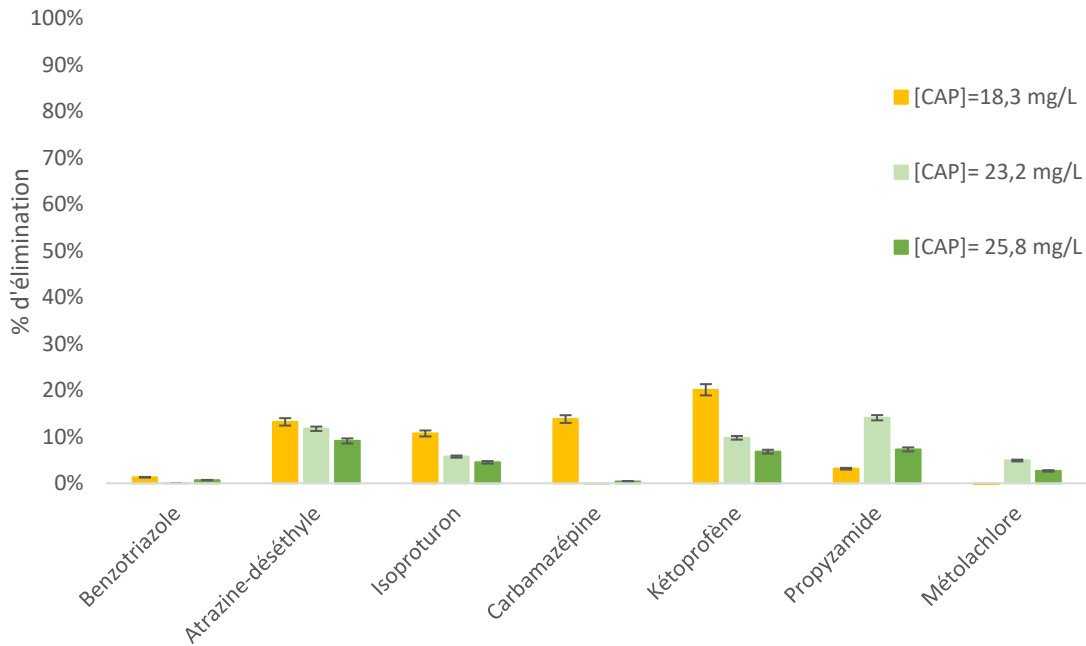


Figure 97 : Gain d'abattement des micropolluants organiques grâce à l'UF en matrice EDM

Pour confronter les hypothèses restantes, l'effet de l'accumulation du CAP sur les membranes a été observé en cumulant du CAP pendant 95 minutes sur les membranes. Sur la Figure 98, on observe que le gain d'adsorption est très limité en 95 minutes. Effectivement, toutes les molécules ne sont pas concernées, et le gain ne dépasse pas les 10 %.

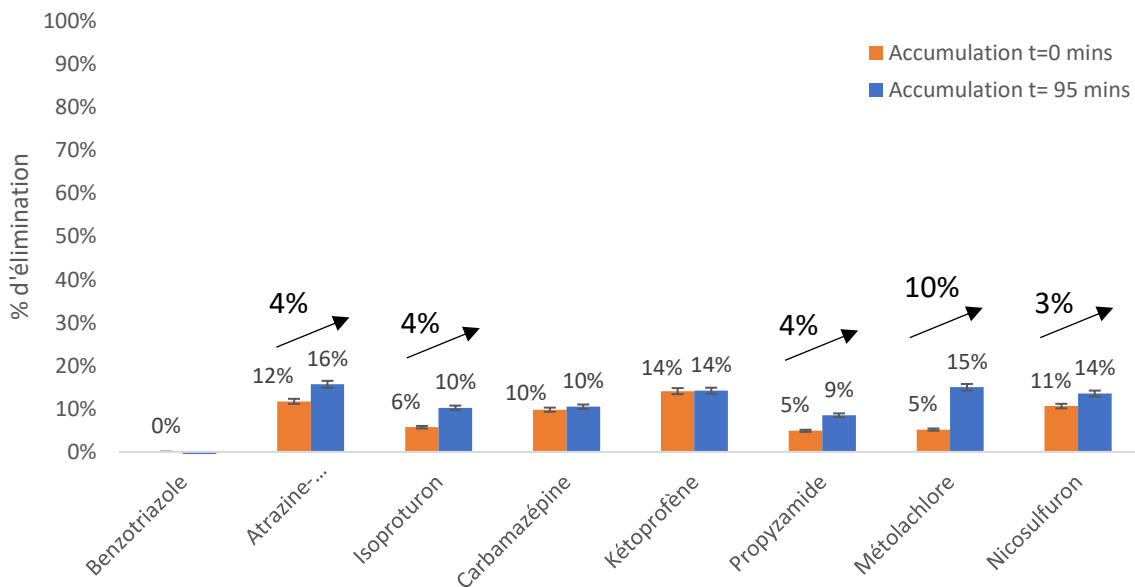


Figure 98 : Gain d'abattement des micropolluants organiques en EDM par l'UF après 95 minutes d'accumulation de CAP ([CAP]réacteur = 14,6 mg/L)

En conclusion, il a d'autres processus que l'adsorption sur CAP qui sont à l'œuvre et ce pourrait être une interaction des micropolluants avec le matériau (possible mais peu probable), avec les macromolécules organiques naturellement présentes dans l'EDM ou une rétention physique (possible mais peu probable). En revanche, la membrane d'UF peut avoir une action complémentaire à celle de simple rétention du CAP puisque d'après Cordier *et al.*, 2020, elle peut garantir en partie la désinfection de l'EDM vis-à-vis de la bactérie *Vibrio aestuarianus* et du virus OsHV-1.

#### 4.4 SIMILITUDE ENTRE ÉCHELLE LABORATOIRE ET ÉCHELLE SEMI-INDUSTRIELLE ET SIMULATION D'UN FILTRE CAG INDUSTRIEL

##### 4.4.1 Validation de la méthode RSSCT par comparaison qualitative des courbes de percée

Les courbes de percée obtenues en EDM avec la méthode RSSCT et avec le pilote sont comparées afin de confirmer ou d'infirmer la méthode RSSCT comme outil de prédiction de la percée des micropolluants organiques sur un filtre industriel.

À titre d'exemple, la comparaison pour la carbamazépine et le métolachlore est présentée en Figure 99. L'ensemble des autres comparaisons est donné en Annexe 13. On observe, sur la Figure 99, que la courbe de percée obtenue par RSSCT est assez fidèle à la courbe de percée obtenue sur le pilote dans le cas de la carbamazépine mais un peu plus décalée dans le cas du métolachlore. Avec le RSSCT, la percée obtenue a tendance à être légèrement plus avancée qu'avec le pilote. Ainsi le dimensionnement qui résulterait d'une méthode RSSCT serait plus « pessimiste » et/ou « sécuritaire » qu'avec un pilote de taille semi-industrielle. Ceci peut s'expliquer en partie par l'absence de biofilm dans les colonnes RSSCT alors qu'il pourrait y avoir un développement de biofilm dans la colonne de CAG sur le pilote. Effectivement, la présence de biofilm peut favoriser l'élimination des micropolluants avant que leur percée ne soit observée, non pas par adsorption, mais par consommation biologique de ces composés. La méthode RSSCT ne permet donc pas de visualiser l'effet du biofilm dans un filtre de CAG utilisé sur plusieurs jours (Batté *et al.*, 2003) mais permet d'obtenir une évolution de la percée assez fidèle à la percée sur un filtre industriel.

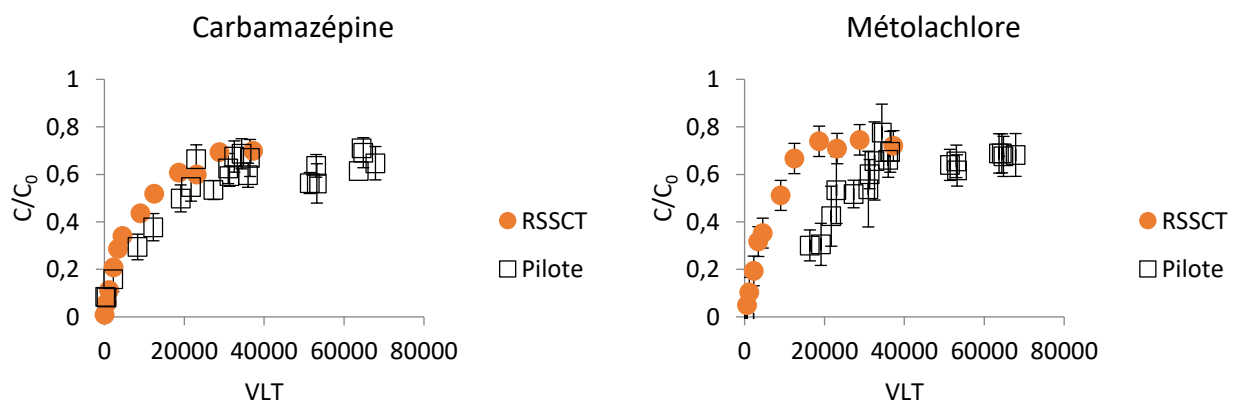


Figure 99 : Comparaisons des courbes de percée obtenues par RSSCT et avec le pilote, exemple de la carbamazépine et du métolachlore



A noter également que les matrices EDM ne sont pas strictement identiques entre les deux échelles ce qui peut engendrer des différences de réponses. On a notamment vu au point 3.5.2 du chapitre 3 que la salinité a un impact important sur la dynamique d'adsorption sur lit de CAG, or les valeurs de conductivités de l'EDM utilisée pour les RSSCT et celle utilisée pour l'échelle semi-industrielle sont respectivement de 48,0 et 46,5 mS.cm<sup>-1</sup> donc ce faible écart devrait avoir un impact minime sur la dynamique d'adsorption.

#### 4.4.2 Modélisation des courbes de percées de l'échelle semi-industrielle

Dans le cas de notre étude et pour représenter au mieux les conditions d'adsorption sur un filtre industriel de CAG, il a été choisi de produire des modélisations à partir des données de percée obtenues sur le lit fixe de CAG à l'échelle pilote. Le logiciel FAST a été utilisé pour résoudre les équations du modèle, tel que défini dans le Tableau 10 du chapitre 1. Les coefficients d'équilibres  $k_F$  et  $1/n$  et les coefficients cinétiques  $k_L$  et  $D_s$  définis en chapitre 3 ont été utilisés. Or les coefficients cinétiques trouvés par modélisation HSDM des expériences en réacteur fermé n'ont pas permis d'obtenir une modélisation satisfaisante pour les courbes de percées sur filtre CAG du pilote. Ainsi, les coefficients  $k_L$  et  $D_s$  ont dû être ajustés empiriquement afin de correspondre aux courbes de percée obtenues avec l'unité pilote.

A titre d'exemple, les courbes modélisées de l'isoproturon et du nicosulfuron sont présentées en Figure 100. Les courbes de percée des autres molécules sont présentées en Annexe 14.

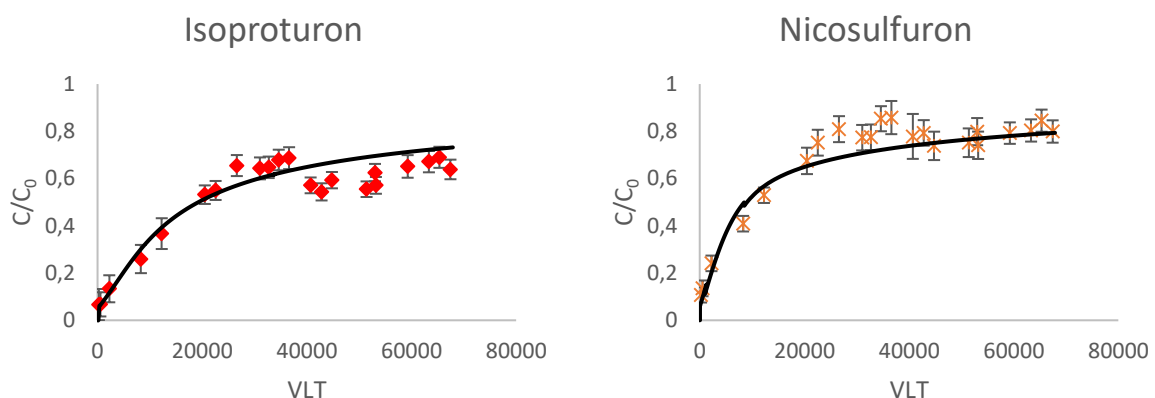


Figure 100 : Modélisations des courbes de percée de l'isoproturon et du nicosulfuron sur le lit fixe de CAG du pilote en EDM

Les nouveaux coefficients de transfert  $k_L$  et de diffusion  $D_s$  adaptés à la modélisation d'une cinétique dynamique sur filtre à CAG ainsi que les nombres de Biot sont donnés en Tableau 47. On observe que les valeurs de  $k_L$  sont moins importantes en adsorption dynamique qu'en réacteur fermé. Il y a un écart de près de  $10^3$  entre les deux conditions, donc le transfert de masse externe est très réduit lors de l'adsorption avec une colonne de CAG, ce qui est attendu car les écoulements à la surface des particules sont beaucoup moins turbulents en lit fixe (Re faible égal à 4,2) qu'en réacteur fermé sous agitation.

Aussi, le coefficient de diffusion  $D_s$  est plus faible (entre  $10^2$  et  $10^3$  d'écart) en adsorption dynamique qu'en adsorption en réacteur fermé. On peut faire l'hypothèse que les grains de charbon s'enrobent d'une couche limite de relativement forte épaisseur ou d'une couche supplémentaire (due peut-être au biofilm ou à un précipité par exemple) lors de leur utilisation sur 33 jours en lit fixe, limitant ainsi la diffusion à l'intérieur des grains.

Tableau 47 : Comparaison des coefficients cinétiques d'adsorption en réacteur fermé et d'adsorption dynamique sur colonne CAG

	Coefficients cinétique - réacteur fermé			Coefficients cinétique - Adsorption dynamique sur colonne du pilote			Ecart entre les $k_L$ ( $m.s^{-1}$ )	Ecart entre les $D_s$ ( $m^2.s^{-1}$ )	Ecart entre les Biot
	$k_L$ ( $m.s^{-1}$ )	$D_s$ ( $m^2.s^{-1}$ )	Biot	$k_L$ ( $m.s^{-1}$ )	$D_s$ ( $m^2.s^{-1}$ )	Biot			
Benzotriazole	0,0010	8,00E-14	11,94	0,000030	3,00E-16	112,52	9,7E-04	8,0E+02	100,58
Atrazine-déséthyle	0,0010	1,50E-13	9,59	0,000025	9,00E-17	105,57	9,8E-04	1,5E+03	95,98
Caféine	0,0003	3,00E-13	1,31	0,000030	5,00E-16	376,32	2,7E-04	3,0E+03	375,01
Carbamazépine	0,0010	4,00E-14	15,91	0,000025	8,00E-17	303,99	9,8E-04	4,0E+02	288,08
Isoproturon	0,0010	1,00E-13	4,49	0,000300	9,00E-17	332,89	7,0E-04	1,0E+03	328,40
Kétoprofène	0,0010	4,00E-14	10,66	0,000030	1,10E-16	351,49	9,7E-04	4,0E+02	340,83
Naproxène	0,0010	3,00E-13	3,15	0,000030	1,00E-16	474,60	9,7E-04	3,0E+03	471,45
Nicosulfuron	0,0003	1,00E-14	0,96	0,000030	5,00E-18	1774,99	2,7E-04	1,0E+02	1774,03
Propyzamide	0,0010	5,00E-14	5,45	0,000030	1,00E-16	257,47	9,7E-04	5,0E+02	252,01
Métolachlore	ND	ND	ND	0,000030	6,00E-16	100,88	-	-	-

ND : non-disponible

Ainsi, la cinétique d'adsorption n'est pas identique entre une étude à l'échelle laboratoire en réacteur fermé et une échelle industrielle avec un filtre de CAG. Ce pourrait être dû à la présence d'un biofilm à la surface externe du CAG, assimilable à une nouvelle couche de diffusion, ralentissant ainsi le transfert des polluants de la solution vers le cœur du charbon, réduisant ainsi l'accès à la microporosité. La cinétique d'adsorption pour un filtre de CAG est

plus lente et le nombre de Biot plus élevé, ce qui suggère que la cinétique est principalement dominée par la diffusion de surface.

La thèse de Ye, 2018, a déjà relevé cette non-correspondance des coefficients cinétiques obtenus en réacteur fermé et ceux nécessaires pour modéliser un filtre de CAG industriel et suggère également que la cinétique d'adsorption est dominée par la diffusion intra-granulaire. À l'échelle laboratoire, ces coefficients cinétiques pourraient être déterminés expérimentalement grâce à une colonne différentielle d'adsorption (DCBR), plutôt que dans un réacteur fermé, car le transfert de masse externe entourant les grains y est mieux maîtrisé.

En perspective de ce travail, des modélisations des courbes de percée obtenues avec les RSSCT pourraient être réalisées afin de comparer les coefficients cinétiques avec ceux obtenus grâce aux modélisations sur colonne CAG. Cette comparaison pourrait mettre en évidence l'impact du biofilm sur la cinétique d'adsorption.

#### 4.4.3 Simulation d'un filtre CAG industriel présent en éclosion

La simulation de la percée, sur un an d'utilisation du filtre CAG, du nicosulfuron, de l'atrazine-déséthyle et du kétoprofène sur le filtre industriel présent à Novostrea Bretagne est proposée (Figure 101). Ces molécules sont choisies car ce sont les premières à percer. On considère une alimentation chargée en micropolluant à  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , un débit d'EDM (filtrée sur FAS) est de  $8 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  (vitesse en fût vide de  $7,07 \text{ m.h}^{-1}$ ) et une masse de charbon CB-HB de 390 kg, ce qui correspond à un volume de lit de CAG de  $1,189 \text{ m}^3$ . Pour générer la simulation, le logiciel FAST a été utilisé avec les coefficients d'équilibres définis au chapitre 3 et les coefficients cinétiques définis empiriquement au paragraphe précédent correspondant à la modélisation de la courbe de percée sur le pilote semi-industriel. L'ensemble des molécules dont la percée a été simulée figure en Annexe 15.

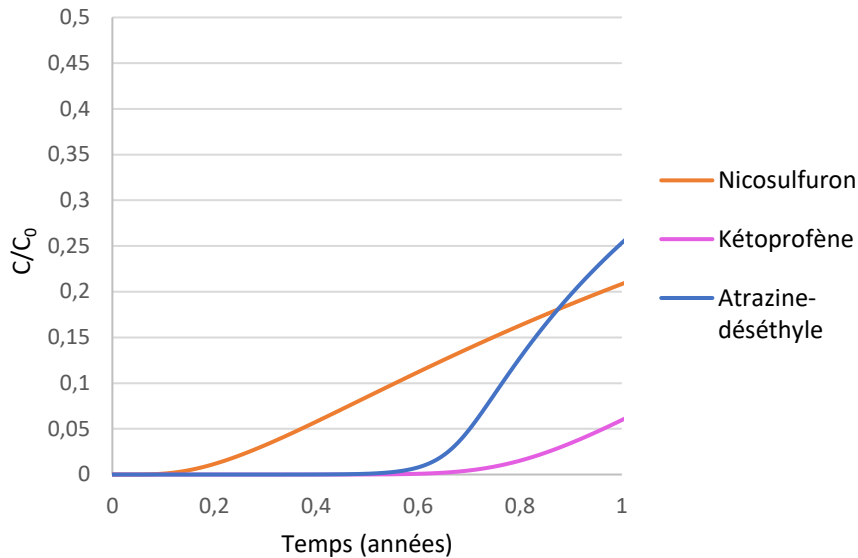


Figure 101 : Simulation de la percée du kétoprofène, de l'atrazine-déséthyle et du nicosulfuron sur le filtre CAG industriel de Novostrea Bretagne

Habituellement, le CAG est renouvelé tous les 5 mois environ ( $\sim 0,42$  années) à Novostrea Bretagne. Or, à  $t = 0,42$  année, le nicosulfuron devrait percer et atteindre une concentration de  $62 \text{ ng.L}^{-1}$  en sortie du filtre CAG. En revanche, le kétoprofène et l'atrazine-déséthyle seraient entièrement retenus jusqu'au renouvellement. Si on souhaite respecter la valeur seuil NQE du nicosulfuron (NQE (eau douce) =  $0,035 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ) alors le CAG doit être renouvelé à  $0,31$  année, soit au bout de 3 mois et 23 jours.

On observe la percée de ces trois micropolluants par ordre croissant de coefficient de diffusion de surface  $D_s$  : nicosulfuron ( $D_s = 5.10^{-18}$ ) > atrazine-déséthyle ( $D_s = 9.10^{-17}$ ) > kétoprofène ( $D_s = 1,1.10^{-16}$ ). Le nicosulfuron perce en premier et c'est le composé le plus polaire, mais il n'y a pas que la polarité qui entre en jeu car l'atrazine-déséthyle a un  $\log D$  (à  $\text{pH}=8,2$ ) égal à  $1,51$  et perce avant le kétoprofène. Si on se rapporte à l'étude de la variation du  $\log(D_s)$  en fonction des dimensions de l'ACP (en point 3.4.3 du chapitre 3), les autres caractéristiques de la molécule impactant significativement la valeur de  $\log(D_s)$  sont le pKa basique (pKa1) et la charge électrique. Or les pKa de ces trois molécules sont très similaires (valant  $3,8$  ;  $4,4$  et  $4,3$  pour, respectivement, l'atrazine-déséthyle, le kétoprofène et le nicosulfuron) donc une autre caractéristique est en jeu. On peut faire l'hypothèse qu'il y a une compétition non homogène entre les micropolluants et les matières organiques naturelles.

Les simulations obtenues permettent d'apprécier ce que pourrait être la courbe de percée d'un micropolluant à une concentration continue dans l'alimentation de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , et à un débit fixe. Or, en réalité, la micropollution en entrée d'un filtre CAG n'est pas aussi constante et il est plus probable de devoir faire face à des pics de pollution.

Il est nettement plus difficile d'atteindre une simulation réaliste, en considérant les variations quantitatives et qualitatives de la micropollution, celles de la matière organique naturelle, les fluctuations du débit, et les rétrolavages ponctuels en cas de surpression dans le filtre. Ainsi, en perspectives de ce travail, il serait intéressant de focaliser l'étude sur quelques micropolluants polaires et présents régulièrement en EDM puis de suivre l'entrée et la sortie du filtre à CAG industriel sans intervention ni contrôle des paramètres de fonctionnement. Les prélèvements seraient très réguliers et respecteraient le temps de séjour hydraulique dans la colonne, les paramètres seraient relevés à chaque fois (débit, pression, pH, salinité, COT, absorbance à 254 nm, température) et sur une période de plusieurs mois (> 6 mois). Cette étude permettrait de proposer une nouvelle modélisation plus réaliste et dépendante des paramètres relevés. Ces données pourraient constituer une base solide pour l'édition d'un outil numérique de dimensionnement d'un filtre CAG industriel en EDM.

#### 4.5 UTILISATION DES PROCÉDÉS DANS LE CADRE D'UN ÉLEVAGE LARVAIRE

Jusqu' alors, la performance des procédés vis-à-vis de l'élimination des micropolluants organiques a été étudiée. Mais la compatibilité de ces procédés au sein d'une éclosérie pour la culture de mollusques marins reste encore à examiner. Deux stades du développement biologique des huîtres creuses *Crassostrea gigas* ont été utilisés pour confronter la qualité de l'EDM produite par les procédés avec la culture de ces mollusques marins : la fécondation et le développement larvaire.

L'unité pilote utilise l'eau de mer de la PMMLT afin de produire de l'EDM de différentes qualités. Un grand nombre de conditions ont pu être étudiées avec les procédés seuls ou couplés et avec ou sans dopage en micropolluants organiques (noté  $\mu\text{P}$  dans cette partie) de l'ordre de quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , en amont ou en aval des procédés (Tableau 48). Le détail des micropolluants ajoutés sont présentés en Annexe 16.

Tableau 48 : Filières de traitement d'EDM

Filières testées <b>sans</b> dopage en micropolluants	Filières testées <b>avec</b> dopage en micropolluants
EDM+FAS	EDM+FAS+ $\mu\text{P}$
EDM+FAS+UV	EDM+FAS+UV+ $\mu\text{P}$
EDM+FAS+CAP+UF	EDM+FAS+ $\mu\text{P}$ +CAP+UF
EDM+FAS+CAG	EDM+FAS+ $\mu\text{P}$ +CAG
EDM+FAS+UF+CAG	EDM+FAS+ $\mu\text{P}$ +UF+CAG

La colonne de CAG utilisée contient 2,080 kg de CAG CB-HB ; le CAP utilisé est le PB ACL et sa concentration dans le réacteur de mélange est de  $10,5 \text{ mg.L}^{-1}$  ; les 2 réacteurs UV de la PMMLT fonctionnent en parallèle et ont été dimensionnés pour délivrer chacun  $33 \text{ mJ.cm}^{-2}$  pour un débit de  $60 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ , or les débits sont de  $15 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  dans chaque réacteur, donc la dose UV délivrée est bien supérieure au  $33 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et on peut supposer que la désinfection biologique est totale. Enfin, les membranes UF sont neuves et rincées à l'EDCH avant utilisation.

Les valeurs de pH, d'oxygène dissous, de conductivité et de turbidité sont similaires entre les EDM produites par les différentes filières. En moyenne, le pH est de 8,04, l'oxygène dissous est de  $7,9 \text{ mg.L}^{-1}$ , la conductivité est de  $48,4 \text{ mS.cm}^{-1}$  (salinité = 31,57 psu) et la turbidité est

de 0,25 NTU. Seule la valeur du COT diffère entre les filières équipées d'un filtre CAG et celles sans : la moyenne du COT sans adsorption par le CAG est égale à 1,25 mg.L<sup>-1</sup> et la moyenne des filières mettant en œuvre le CAG est de 0,83 mg.L<sup>-1</sup>. Effectivement, une partie de la MOM est adsorbée sur le CAG.

#### 4.5.1 Tests de fécondation

##### 4.5.1.1 Récupération et mise en contact des gamètes

Des géniteurs issus du conservatoire de la PMMLT et de la station Ifremer de Bouin ont été utilisés afin de produire les gamètes nécessaires à la fécondation. Les huîtres sont placées dans un bain marie à 28 °C (avec de l'EDM traitée par FAS+UV), lorsque la première huître expulse ses gamètes, les huîtres sont placées individuellement dans des béciers contenant une EDM à 25 °C afin de séparer les ovocytes des spermatozoïdes. Si au bout de 30 minutes les huîtres n'ont pas pondu, elles sont alors placées à 14 °C puis de nouveau stimulées avec une eau à 28 °C. Dans le cas où les stimulations thermiques ne permettraient pas de récupérer les gamètes, une technique de dilacération des gonades est utilisée.

À partir des béciers contenant les ovocytes d'une part, et les spermatozoïdes d'autre part, un mélange des gamètes est réalisé dans chaque qualité d'EDM à tester. C'est-à-dire que dans un bécier contenant de l'EDM issue d'une filière précise, des ovocytes sont ajoutés puis des spermatozoïdes sont ajoutés afin que la concentration en spermatozoïdes soit égale à 10 fois la concentration en ovocytes. Une même quantité d'ovocytes a été ajoutée à tous les béciers « conditions » afin de respecter une même concentration dans l'ensemble des réacteurs. Cette donnée est appelée nombre initial d'ovocytes (NIO) et est généralement de l'ordre de 100 000 ovocytes.L<sup>-1</sup>. Dans le cas de l'étude présentée aux points suivants le nombre initial d'ovocytes (NIO) est de 128 067 ovocytes.L<sup>-1</sup> et le dénombrement sur microscope n'a été effectué qu'une seule fois donc ce NIO a une incertitude qui n'est pas possible d'exprimer. Au bout de 30 minutes de mise en contact, la rencontre des ovocytes et des spermatozoïdes est vérifiée au microscope et si nécessaire, des spermatozoïdes sont ajoutés.

#### 4.5.1.2 Fécondation et dénombrement larvaire

Une fois la mise en contact des gamètes réalisée, le mélange des gamètes est ajouté à des réacteurs sous bullage d'air, contenant 30 L d'EDM à tester et à une température de 24 °C. Chaque qualité d'EDM est testée 3 fois (3 réplicats). Pour 10 conditions de filières d'EDM on a donc 30 réacteurs.

Après 24 heures de fécondation, les larves seront récupérées par tamisage sur des tamis de maille 40 µm et remises en solution dans l'EDM dans un volume connu (quelques centaines de mL). Cette solution est conservée par ajout de formol (8%) afin de figer les larves sans les détériorer. Les larves sont comptées 3 fois par réplicats, soit 9 comptages par condition d'EDM, en déposant une goutte de 200 µL sur une plaque. Le taux de fécondation (TF) et le taux d'éclosion (TE) sont déterminés grâce aux équations suivantes :

$$TF = \left( \frac{NL}{NIO} \right) \cdot 100$$

NL = nombre de larves (larves D ou malformées) après 24 heures d'élevage

NIO = nombre initial d'ovocytes

$$TE = \left( \frac{NLD}{NIO} \right) \cdot 100$$

NLD = nombre de larves « D » après 24 heures d'élevage

NIO = nombre initial d'ovocytes

Au bout de 24 h, la larve développe un velum (zone qui forme un voile cilié) et secrète sa première coquille. Elle a une forme de D majuscule d'où son appellation de larve « D » (Figure 102) et a une taille moyenne de 80 µm. Néanmoins, il peut arriver que la larve soit dite « malformée » car sa membrane est perforée ou sa forme est inhabituelle. Lors des comptages, les ovocytes non fécondés, les larves malformées/anormales ainsi que les larves D sont dénombrées.

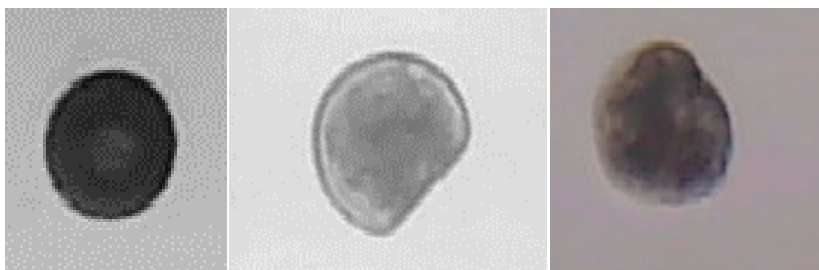


Figure 102 : Photos de larves à 24 h. De gauche à droite : ovocyte non fécondé, larve D, larve malformée



## 4.5.1.3 Statistiques liées aux comptages et à la mise en place des tests de fécondation

Des analyses statistiques ont été réalisées afin d'évaluer la pertinence des résultats après avoir mené à terme les expériences. Comme 3 gouttes de 200  $\mu$ L sont comptées pour le résultat d'un réacteur, la question se pose de savoir si ce nombre de gouttes est suffisant et quelles gouttes comptées présentent un résultat aberrant. De même, pour les différentes conditions d'EDM testées : 3 réplicats ont été réalisés par condition, et on peut se demander si ce nombre de réplicat est suffisant et quels sont les réplicats aberrants au sein d'une même condition.

Pour le test sur les gouttes, la méthodologie a consisté à calculer le nombre total de larves comptées et la moyenne du nombre de larves D comptées des 3 gouttes, l'écart noté « Delta » d'une goutte « i » à sa moyenne et l'écart-type. Puis, le critère de Thompson (noté  $\tau$ ) est utilisé avec un degré de liberté  $n = 3$  afin de comparer Delta à  $\tau$ \*écart-type (exemple en Tableau 49). Si la valeur de Delta est supérieure à la valeur de  $\tau$ \*écart-type, alors la valeur de la goutte est considérée aberrante.

Tableau 49 : Exemple du test statistique lié au comptage du NLD des gouttes

Condition	Réplicat - goutte	NL compté	Delta	Moyenne	Ecart-type	$\tau$	$\tau$ *Ecart-type	Valeur ok ou aberrante
EDM FAS	2 - 1	85	6,67	91,67	11,55	1,151	13,29	valeur ok
	2 - 1	85	6,67					valeur ok
	2 - 1	105	13,33					valeur aberrante

Le nombre de larves totales comptées (NL) et le nombre de larves D comptées (NLD) ont été successivement considérés et 11 gouttes sur 90 ont été écartées. L'écart entre les valeurs de Delta (supérieurs à la valeur de  $\tau$ \*écart-type) et  $\tau$ \*écart-type est souvent minime, comme pour le cas exemple du Tableau 50. Ainsi, même en considérant ces gouttes comme aberrantes, écartier 11 gouttes sur 90 est assez raisonnable et compter 3 gouttes semble être suffisant pour décrire le contenu d'un réacteur.

Une fois certains comptages aberrants écartés, une analyse statistique sur les réplicats au sein d'une même condition a été menée. Afin de prendre en compte la dispersion inégale des résultats dus aux valeurs éliminées, la variance au sein des réplicats et la variance au sein d'une condition (calcul de la variance de la moyenne d'une condition) ont été calculées avec le cheminement mathématique suivant :

$$\bar{m}_{R_j} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$V_{R_j} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{m}_{R_j})^2$$

$$\bar{m}_c = \left(\frac{1}{3}\right) \cdot (\bar{m}_{R1} + \bar{m}_{R2} + \bar{m}_{R3})$$

$$V(\bar{m}_c) = \left(\frac{1}{3}\right)^2 \cdot (V_{R1} + V_{R2} + V_{R3})$$

Avec,

$\bar{m}_{R_j}$ , la valeur moyenne d'un réplikat « j » du NL et du NLD ; n, le nombre de goutte conservée dans un réplikat (n = 1, 2 ou 3) ;  $x_i$ , valeur du NL et du NLD d'une goutte « i », V, la variance d'un réplikat  $R_j$  ou de la moyenne d'une condition  $\bar{m}_c$ .

Le critère de Thompson avec un degré de liberté n = 3 est utilisé et si  $|\bar{m}_c - \bar{m}_R| \geq \tau \cdot \sqrt{V(\bar{m}_c)}$ , alors le réplikat est dit aberrant. Le NL et le NLD ont été considérés successivement et l'analyse a montré que la plupart des réacteurs ont une valeur aberrante (sauf pour la condition EDM FAS  $\mu$ P CAG) comme détaillé dans l'exemple du Tableau 50. Cette première étape révèle qu'il y a une grande dispersion des résultats au sein d'une même condition.

Tableau 50 : Exemple du test statistique lié au comptage du NL au sein d'une même condition

Condition	Réplikat	Moyenne des valeurs NL « ok »	Moyenne par condition	Delta	Variance par réplikat	Variance par condition	$\tau$	$\tau$ *Racine(Variance par condition)	Valeur ok ou aberrante
EDM FAS UV $\mu$ P	1	723	568,3	155	1658,3	499,1	1,151	25,7	valeur aberrante
	2	532		36,7	2358,3				valeur aberrante
	3	450		118,3	475,0				valeur aberrante

Puisque le test sur la variance ne contient que 3 valeurs (issues de 3 réacteurs réplikat), si un seul des réplikat est écarté alors la variance des deux restants est nulle et on ne peut décider si un de ces deux réacteurs restants est aberrant ou non. Alors, afin d'écarter le réacteur qui provoque le plus la dispersion des résultats, nous avons décidé d'écarter le Delta (différence entre la moyenne des gouttes comptées pour un réacteur avec la moyenne de la condition) le plus élevé. Ce test a donc systématiquement conduit à éliminer 1 réacteur sur les 3 (sauf pour

la condition EDM FAS  $\mu$ P CAG pour laquelle il n'y a pas de valeurs aberrantes) comme détaillé dans l'exemple du Tableau 51. La considération du NL et du NLD a conduit à l'élimination du même réplicat par condition.

Tableau 51 : Exemple de valeur Delta pour la condition EDM FAS UV  $\mu$ P, considérant les valeurs de NL

Qualité d'eau	Réplicat	Moyenne des valeurs NL « ok »	Moyenne par condition	Delta	Réplicat à éliminer ?
EDM FAS UV $\mu$ P	1	723	568	155,0	réplicat éliminé
	2	532		36,7	
	3	450		118,3	

Pour conclure sur cette partie statistique, on a considéré que l'incertitude sur les gouttes et sur les réplicats étaient issue d'une même population, or les résultats montrent que l'incertitude sur les réplicats est plus importante que l'incertitude liée au comptage des gouttes. En réalité, les réplicats sont assez différents puisque le remplissage de chaque réacteur ne respecte pas strictement les 30 L, et l'incertitude liée à l'ajout d'ovocyte et de spermatozoïde serait également à prendre en compte.

En conclusion, compter plus de gouttes n'améliorerait pas la robustesse des résultats mais mettre en place un plus grand nombre de réplicat par condition et/ou améliorer la rigueur de mise en place des expériences serait bénéfique pour augmenter la robustesse des résultats.

Les résultats présentés dans le point suivant tiennent compte de ces notions statistiques, donc les valeurs aberrantes des gouttes ont été écartées et les réplicats, dont les valeurs de Delta sont les plus grandes au sein d'une même condition, ont été écartés. Cette étude statistique a permis de minimiser les erreurs sur les résultats et de mieux percevoir les différences entre les conditions de production d'EDM (via les différents agencements de procédés).

#### 4.5.1.4 Résultats des tests de fécondation

Toutes les conditions pour la production d'EDM traitée, présentées en Tableau 48, ont été étudiées et les résultats liés aux différents taux calculés sont présentés en Figure 103.

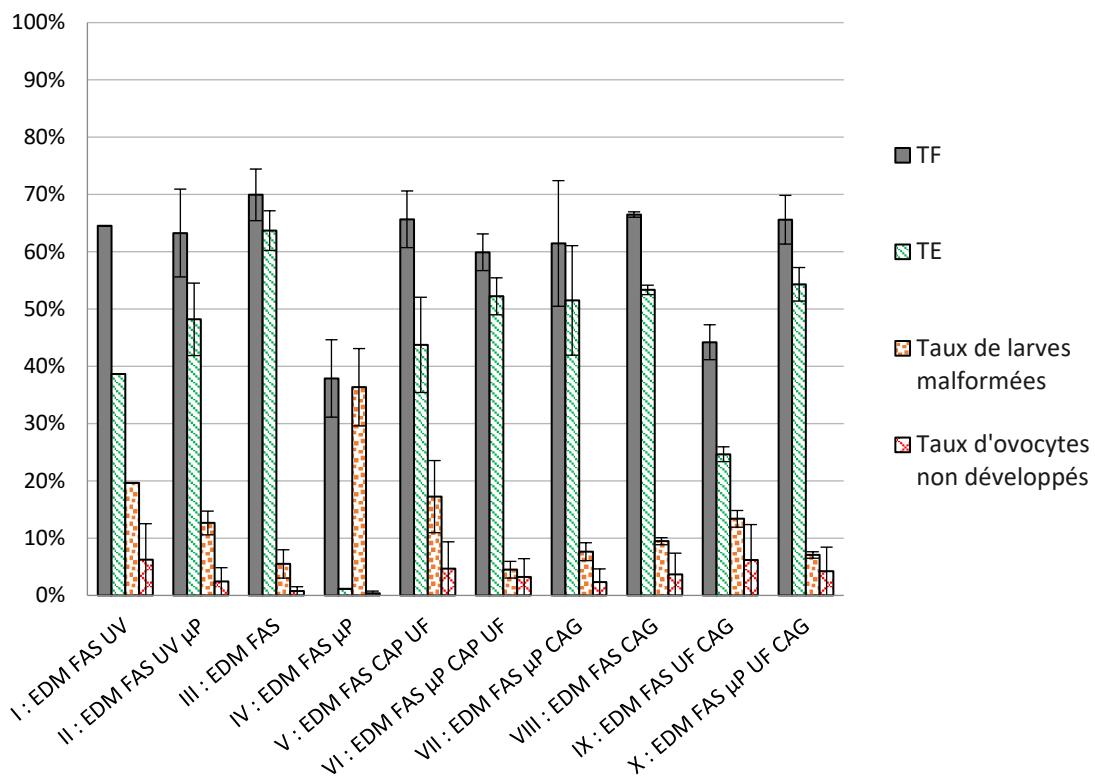


Figure 103 : Taux de fécondation, d'éclosion, de larves malformées et d'ovocytes non fécondés

La condition « EDM + FAS » présente les meilleurs TF et TE ; il s'agit de la condition témoin, sans procédé de traitement ajouté, donc les résultats présentés pour les autres conditions ne permettront pas de mettre en avant un procédé de traitement plus qu'un autre. Cela prouve également que lors des expériences, la nature biologique et physico-chimique de l'EDM semblait convenir à la fécondation.

La moyenne du TF est de 59,9 % et la plupart des conditions ont un TF entre 60 et 70% sauf pour les conditions « EDM + FAS + μP » (37,9 %) et « EDM + FAS + UF + CAG » (44,2 %). Les micropolluants et l'utilisation couplée de l'UF et du CAG pourrait donc être la cause d'un TF plus faible.

Or, concernant l'impact des micropolluants organiques sur le TF, les deux conditions à comparer sont celles où les micropolluants ont été ajoutés en aval du traitement : « EDM + FAS + UV + μP » et « EDM + FAS + μP ». Les concentrations de tous les micropolluants cumulées sont respectivement de 24,47 et 33,45 μg.L<sup>-1</sup> et sont détaillées en Annexe 16. On ne peut pas conclure qu'il y a un effet délétère des micropolluants sur le TF puisque cet effet n'est pas répété ou alors cet effet ne serait observable qu'avec une concentration cocktail de 33,45

$\mu\text{g.L}^{-1}$ . On ne peut incriminer précisément un ou plusieurs micropolluants organiques du fait du mélange. Il a été décidé de ne pas apporter de comparaison avec des études d'écotoxicité car ces dernières sont généralement menées sur d'autres espèces, avec des temps d'exposition différents et des concentrations en micropolluants de l'ordre du  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Concernant l'utilisation couplée de l'UF et du CAG, on ne peut également conclure sur un effet délétère de l'un ou de l'autre puisque les conditions « EDM + FAS +  $\mu\text{P}$  + CAG », « EDM + FAS + CAG », « EDM + FAS +  $\mu\text{P}$  + UF + CAG » présente des TF élevés.

La moyenne du TE est de 43,1% et la plupart des conditions ont un TE bien supérieur à cette moyenne sauf les conditions « EDM + FAS + UV », « EDM + FAS +  $\mu\text{P}$  », « EDM + FAS + CAP + UF » et « EDM + FAS + UF + CAG ».

Concernant l'utilisation de l'UV, les TE des conditions « EDM + FAS + UV » et « EDM + FAS + UV +  $\mu\text{P}$  » sont respectivement de 38,6 % et 48,2 %, donc ces valeurs ne sont pas très élevées mais en prenant en compte les incertitudes sur les TE, on ne peut pas conclure que l'UV a un effet délétère sur le TE. Néanmoins, on peut penser que l'UV participe à la dégradation de MOM bénéfique pour l'éclosion et cette MOM spécifique serait présente dans la condition « EDM + FAS ».

Vis-à-vis des micropolluants ajoutés en aval des traitements, les mêmes conclusions que pour le TF peuvent être données. Leur potentiel effet délétère sur le TE n'est pas à écarter, mais l'effet n'est pas pour autant démontré car il n'est pas observé dans les deux cas de figure.

Vis-à-vis de l'utilisation du CAP + UF, la baisse du TE n'est pas expliquée puisque la condition « EDM + FAS +  $\mu\text{P}$  + CAP + UF » présente un TE élevé (52,2 %).

Enfin, vis-à-vis de l'utilisation du couplage UF + CAG, comme le TF et le TE sont faibles mais qu'ils sont relativement proches, il est possible que, dans le cas de cette condition, il y ait eu une erreur sur le nombre d'ovocyte initialement mise en jeu (moins d'ovocytes en réalité). De plus, comme la condition « EDM + FAS +  $\mu\text{P}$  + UF + CAG » présente un TE satisfaisant, il n'est pas possible de conclure sur un potentiel effet délétère du couplage UF + CAG.

Ainsi, il n'y a pas de conclusions marquées à donner sur la filière de traitement de l'EDM nécessaire pour obtenir des TF et des TE élevés. Malgré le soin apporté à la mise en place des expériences, il est possible que des facteurs extérieurs comme la lumière, la température, le

nombre initial d'ovocytes, ou encore le tamisage aient pu impacter les résultats de façon non homogène. Néanmoins, comme la condition « EDM + FAS +  $\mu$ P » comporte un faible TF et un TE très faible (inversement proportionnel au taux de larves malformées), la présence des micropolluants organiques à une concentration cocktail de  $33,45 \mu\text{g.L}^{-1}$  pourrait avoir un effet délétère sur la phase de fécondation.

#### 4.5.2 Suivi larvaire

##### 4.5.2.1 Mise en place et indicateurs de croissance

Les larves D produites à l'issue des tests de fécondation pour les conditions « EDM + FAS + UV » (notée I), « EDM + FAS + UV +  $\mu$ P » (notée II), « EDM + FAS + UF + CAG » (notée IX) et « EDM + FAS +  $\mu$ P + UF + CAG » (notée X), ont été placées dans des nouveaux réacteurs de 30 L sous bullage d'air avec de l'EDM correspondant respectivement à la filière testée mais sans dopage de micropolluant (Figure 104).

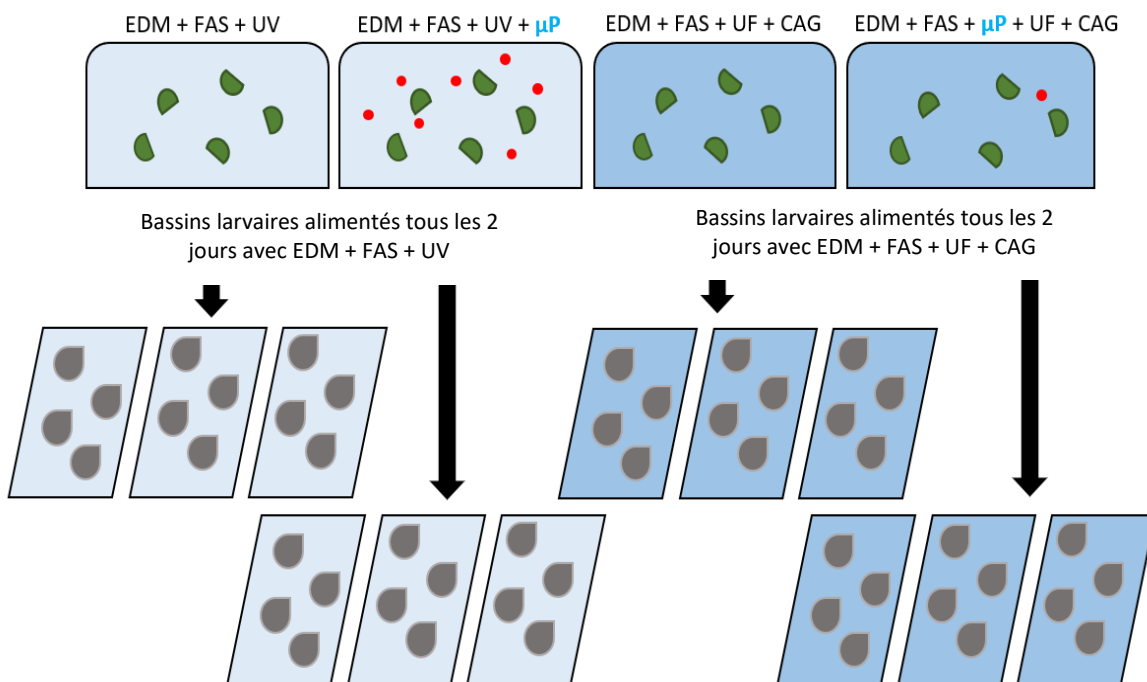


Figure 104 : Mise en place des tests de culture larvaire

Trois réplicats ont été mis en place par condition et l'EDM est renouvelée tous les deux jours. A chaque renouvellement, les larves sont tamisées puis un comptage est effectué permettant de discriminer les larves saines, malformées et mortes.

Les indicateurs de croissance étudiés sont la taille des larves, le taux de survie (TS) et le taux de fixation. Pour la taille des larves, on se rapporte à la thèse de His, 1991, qui décrit les tailles moyennes à observer aux différents stades de croissances (Tableau 52).

Tableau 52 : Tailles des larves post fécondation (His, 1991)

Nombre de jour après la fécondation	Appellation	Tailles (µm)	Stades	Tailles (µm)
1 à 6	Véligères – Larves D	57-105	Petites	57-105
			Evoluées	105-150
6 à 18	Véligères umbonnées	105-206	Moyennes	150-235
			Grosses	235-260
18 à 22	Véligères oeillées	260-280	En fixation	> 260
22 à 24	Pédiveligères	280-300	En fixation	> 260
> 24	Planigrades	> 300	Naissains	> 300

Le TS permet de prendre en compte le nombre de larve totales mises en jeu au jour « J<sub>x</sub> » et le nombre de larves normales comptées, quelques jours plus tard, au jour « J<sub>y</sub> » et est défini comme suit :

$$TS = \frac{\text{Nombre de larves normales à } J_y}{\text{Nombre de larves vivantes remises en élevage à } J_x}$$

Le taux de fixation correspond au nombre de naissain fixés sur une paroi (à 1 mois et 25 jours après fécondation) sur le nombre de larves mises en jeu comptées 5 jours auparavant.

#### 4.5.2.2 Résultats de croissance larvaire

La taille des larves a pu être observée entre le jour 2 et le jour 19 (après fécondation). Sur la Figure 105, on observe que la condition II a en moyenne une vitesse de croissance plus importante que les autres conditions, mais les pentes sont relativement identiques pour chaque condition.

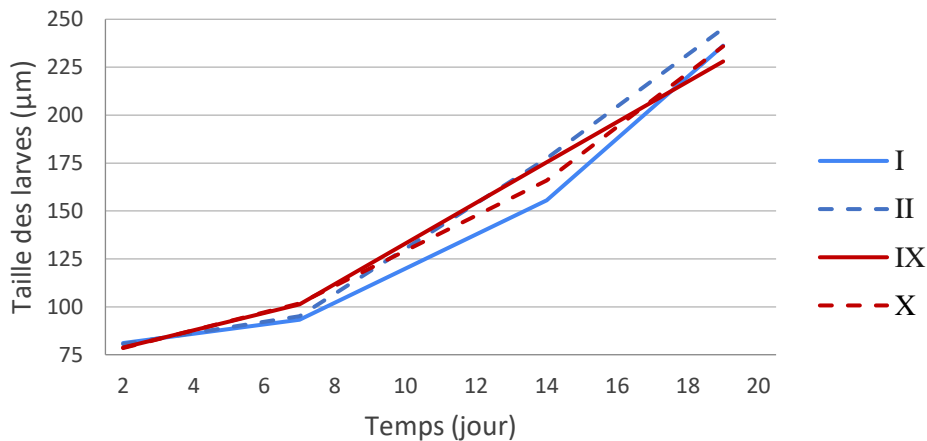


Figure 105 : Evolution de la taille moyenne des larves, tous réplicats confondus

A t = 19 jours, les larves sont en moyenne de taille supérieure à 200 µm dans toutes les conditions, ce qui correspond à des larves « Véligères umbonées » moyennes d'après His, 1991.

D'après la Figure 106, on observe que à t = 19 jours de culture, les conditions IX et X ont plus de larves de tailles 125-150 µm, les conditions I et II ont, en moyenne, plus de larves de tailles 150-200 µm et la condition IX a un peu plus de larves de tailles supérieures à 220 µm que les autres conditions. Ainsi, les conditions I et II et les conditions IX et X semblent, respectivement, relativement similaires. Donc, alimenter les larves avec la filière classique EDM + FAS + UV permettrait d'obtenir plus de taille de larves véligères umbonées moyennes, tandis que les conditions avec du CAG fournissent des larves dont la tailles est plus réparties entre 125 et 220 µm (petites et moyennes véligères umbonées). Au jugé de la taille des larves, l'alimentation en EDM + FAS + UV serait la filière à privilégier.

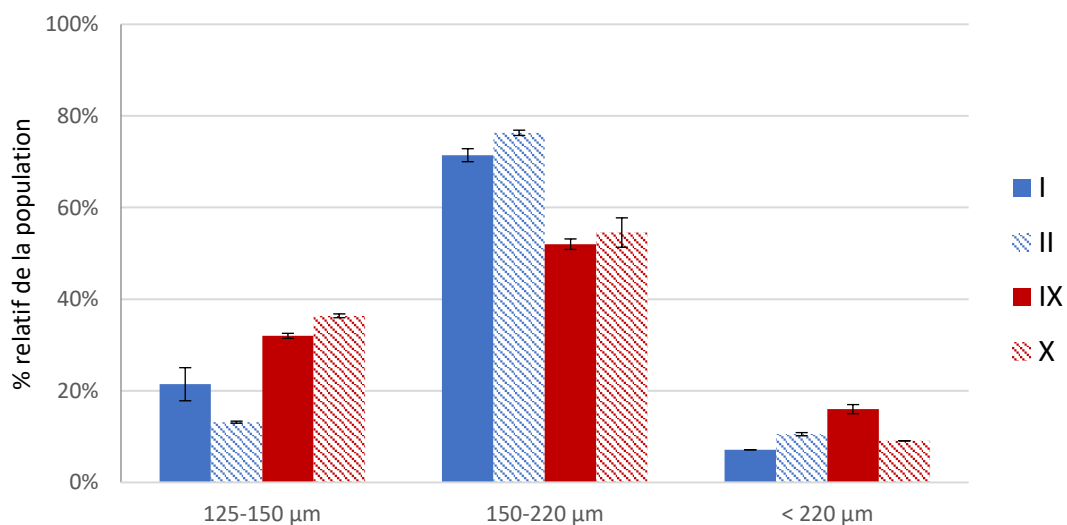


Figure 106 : Distribution de taille des larves après 19 jours de culture, tous réplicats confondus



En considérant le taux de survie, en Figure 107, la condition II, soit la condition pour laquelle les larves ont été soumises à des micropolluants (concentration cocktail de  $24,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) pendant la fécondation puis ont été alimentées avec de l'EDM + FAS + UV, semble fournir des larves plus résistantes que les autres conditions.

Le TS de la condition I chute à partir du 6<sup>ème</sup> jour de culture jusqu'à un taux de survie de 25 % et, sans en connaître précisément la cause, on peut suspecter une contamination biologique ou une surdensité de la population car cette condition est celle qui avait le plus de larves initialement mises en jeu après la fécondation. Les TS des conditions IX et X diminuent après le 8<sup>ème</sup> jour de culture et restent relativement élevés puisqu'à  $t = 22$  jours, ils sont de 33,3 et 37,5 %. Ainsi, l'alimentation en EDM avec la filière EDM + FAS + UF + CAG permet d'obtenir des TS corrects et on peut obtenir des TS bien plus élevés avec la filière EDM + FAS + UV dans le cas précis de larves préalablement soumises à des micropolluants organiques lors de leur fécondation.

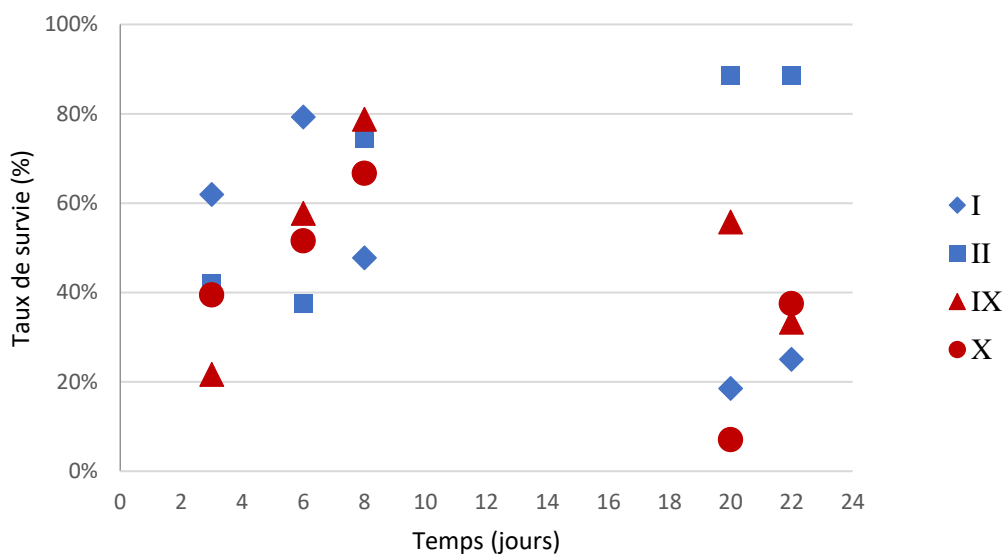


Figure 107 : Taux de survie pendant la culture larvaire, tous réplicats confondus

Enfin, si on s'intéresse au taux de fixation des naissains, calculés après fixation du naissain après à 1 mois et 25 jours de culture, les taux sont globalement bas pour l'ensemble des conditions (Figure 108) mais il apparaît que la condition II a un taux de fixation un peu plus élevé. Cette observation fait lien avec les TS observé au paragraphe précédent.

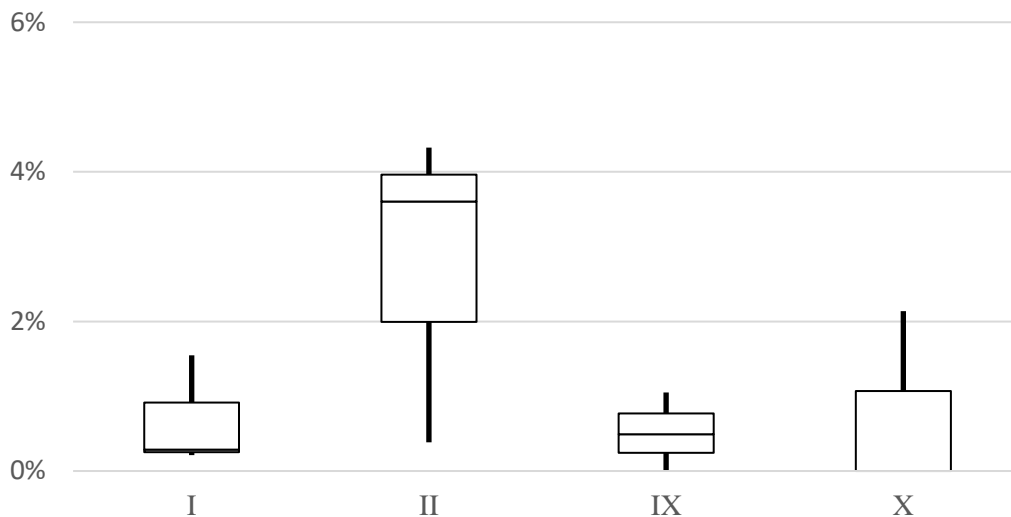


Figure 108 : Taux de survie en fin de culture larvaire (J+ 57), avec la dispersion inter-réplicats considérée

En conclusion, une filière EDM + FAS + UF + CAG pourrait être proposée, car la vitesse de croissance des larves et leurs tailles sont relativement similaires aux conditions avec une EDM produite par passage sur FAS puis UV. Néanmoins, ces expériences ont montré que cultiver des larves fécondées en présence de quelques micropolluants organiques (benzotriazole, atrazine-déséthyle, caféine, kétoprofène, métolachlore, lincomycine, nicosulfuron) à une concentration cocktail limitée de quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$  puis alimentées avec de l'EDM produite par FAS + UV pourrait être bénéfique pour les valeurs du TS et du taux de fixation. Cette observation devrait être reproduite plusieurs fois avant d'affirmer qu'il y a un bénéfice concret d'un micropolluant organique sur ces paramètres de développement larvaire.

Afin de compléter l'analyse des résultats, une analyse de la bactériologie et virologie dans les eaux produites aurait pu être effectuée ainsi qu'un profil cytogénétique des juvéniles produits. Cette dernière analyse permettrait de vérifier les modifications/anomalies sur l'ADN des juvéniles. Il aurait également été pertinent de suivre le développement larvaire de la condition de fécondation n°IV (EDM + FAS +  $\mu\text{P}$ ).

En conclusion de cette partie, un grand nombre de paramètres est susceptible d'influencer la fécondation et la croissance larvaire des huîtres *Crassostrea gigas*. Ainsi, chaque test est caractérisé précisément par ces paramètres : l'origine des géniteurs, leur maturation, la méthode de récupération des gamètes (ponte thermique ou dilacération des gonades), la qualité des EDM produites à travers de nombreuses variables physico-chimiques, la

désinfection des réacteurs de cultures, la température mais également la méthodologie de mise en place des fécondations et du suivi larvaire afin de fournir des résultats statistiquement viables.

D'un point de vue de la filière de traitement à mettre en place dans les écloseries, il faut décorrélérer la fécondation de la culture larvaire. Pour la fécondation, les rayonnements UV-C, nécessaire à la désinfection, pourraient réduire un peu la formation de larve D. L'utilisation de de CAP, de membranes UF ou encore de CAG ne semblent pas affecter de manière tranchée le TF et le TE. En revanche, il serait préventif d'avoir une étape d'adsorption sur charbon actif car on a observé que la présence de micropolluants organiques (à une concentration cocktail de  $33,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) pourrait être néfaste pour le TE et le TF.

Au contraire, lors de la culture larvaire, il a été observé que des larves préalablement soumises à des micropolluants organiques, puis alimentées avec de l'EDM traitée par FAS + UV, étaient plus robustes dans le temps et atteignent des tailles, des taux de survie et des taux de fixation satisfaisants. L'utilisation du couplage UF + CAG lors du développement larvaire n'est pas délétère mais elle n'est pas non plus garante de taux de fixation satisfaisants et la croissance larvaire est légèrement ralentie. Plusieurs tests similaires devraient être répétés afin de confirmer ces résultats. Cette expérience n'est pas totalement isolée, puisque l'Ifremer (étude Adaqu2 de Bacchi *et al.*, 2021) avait déjà montré qu'avec une étape de filtration sur CAG, des TE en fécondation satisfaisants pouvaient être obtenus et que la croissance du naissain pouvait être plus lente et dispersée en taille lors du développement larvaire. Ainsi, le passage par un filtre CAG ne devrait être utilisé que lorsque le lien anomalie/mortalité des larves et des naissains est avéré.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

En conclusion, les filières actuelles de traitement de l'EDM en écloserie sont tournées vers la désinfection biologique par UV-C mais ne prennent pas en compte la potentielle micropollution organique présente en EDM. La filière de l'écloserie Novostrea Bretagne permet une bonne élimination des matières organiques non dissoutes à travers l'abattement du paramètre « turbidité » et la micropollution organique est en partie traitée par le filtre de CAG mais son renouvellement n'est pas optimisé.

Les procédés de photolyse par UV-C, d'adsorption sur CAP ou sur CAG peuvent être de bons candidats pour éliminer les micropolluants organiques. Ces procédés ont été évalués en EDM grâce à la mise en place d'un pilote de taille semi-industrielle. Le fonctionnement et l'écoulement à travers ces procédés ont été étudiés afin d'en optimiser le fonctionnement.

La photolyse par rayonnements UV-C en EDM a montré que les molécules suivantes se dégradent rapidement : le kétoprofène, le diclofénac, l'atrazine, le diuron, le difénoconazole, le métolachlore, le benzotriazole et l'atrazine-déséthyle. Alors qu'au contraire, des molécules comme la carbamazépine, le nicosulfuron et la propyzamide doivent subir un traitement complémentaire afin de les éliminer. Les molécules se dégradant rapidement par photolyse sont susceptibles d'engendrer des sous-produits de dégradation qui pourraient potentiellement être délétères pour la culture des mollusques marins. Ainsi, un traitement complémentaire d'élimination de la micropollution est nécessaire.

Pour le procédé d'adsorption sur CAP, les micropolluants sont d'autant mieux adsorbés que la dose de CAP dans le réacteur est importante, sans pour autant qu'il y ait une corrélation linéaire. Si on veut assurer une adsorption de plus de 80 % des micropolluants entrants avec une concentration de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , il faudrait une dose en CAP de  $25,8 \text{ mg.L}^{-1}$ . Aussi, le réacteur CAP est suivi d'une membrane UF afin d'assurer la rétention des particules de CAP. Or l'UF permet un léger gain dans l'abattement des micropolluants organiques. Effectivement, quelques molécules seront davantage adsorbées par le CAP, retenu par la membrane, car ce dernier n'est pas saturé. D'autres processus permettent d'expliquer ce léger gain d'élimination de la micropollution organique : il pourrait y avoir une interaction des micropolluants avec le

matériau PVDF et/ou avec les macromolécules organiques naturellement présentes dans l'EDM ou encore une rétention physique des micropolluants sur la membrane.

Enfin, une étude de la percée sur colonne de CAG a été réalisée en EDM. Les molécules non photolysées par rayonnements UV-C sont adsorbées sur le CAG. Comme pour les RSSCT, on observe que la forme des courbes est similaire pour toutes les molécules. L'ordre de percée des molécules est en partie expliquée par leurs polarités puisque les molécules étudiées qui percent le plus vite sont le nicosulfuron, le kétoprofène et le naproxène. Ces courbes de percée ont ensuite été modélisées en utilisant les paramètres d'équilibre définis grâce aux isothermes. Aussi, si l'on compare les courbes de percées à celles obtenues avec la méthode RSCCT, on a des courbes relativement similaires, sauf que la percée en RSSCT a tendance à être plus avancée. La méthode RSSCT ne permet donc pas de visualiser l'effet du biofilm qui se développe dans un filtre de CAG utilisé pendant plusieurs jours ; mais permet néanmoins d'obtenir une évolution assez fidèle à la percée sur un filtre industriel. Le dimensionnement qui en résulterait serait simplement plus "sécuritaire", c'est-à-dire qu'on renouvelerait le CAG plus fréquemment.

La modélisation a permis de montrer que la cinétique d'adsorption sur filtre CAG industriel est principalement dominée par la diffusion de surface car les valeurs du nombre de Biot sont toutes supérieures à 100. Aussi, de nouveaux coefficients cinétiques ont été utilisés car ceux définis par l'étude en réacteur fermé (chapitre 3) n'ont pas satisfait la modélisation. Ainsi, la cinétique d'adsorption n'est pas identique entre une étude à l'échelle laboratoire en réacteur fermé et une échelle industrielle avec un filtre de CAG. Ceci pourrait être dû à la présence d'un biofilm ou à la précipitation d'espèces minérales à la surface externe du CAG, assimilable à une nouvelle couche de diffusion, ralentissant ainsi le transfert des polluants vers la microporosité du CAG mais qui, en revanche, augmenterait la capacité apparente du filtre.

Ces nouveaux coefficients cinétiques ont également permis de simuler la percée d'un filtre CAG industriel en prenant le cas du filtre de Novostrea Bretagne. Ce nouvel outil permet de prévoir le renouvellement du CAG en fonction de la pollution en entrée d'écloserie. Dans le cas du kétoprofène qui a largement été quantifié pendant la campagne analytique de 2021 (chapitre 2), et pour une percée seuil à  $50 \text{ ng.L}^{-1}$ , il faudrait renouveler le CAG une fois par an.

Or ces prédictions sont à mettre en parallèle avec la réalité de la micropollution et avec le fonctionnement d'alimentation en eau de l'écloserie, c'est-à-dire, avec des pics de pollution, des variations de température ou encore des rétrolavages ponctuels.

Enfin, ces différents procédés ont été mis en application avec pour objectif de vérifier leur compatibilité avec la culture d'huître *Crassostrea Gigas*. Les deux premières étapes du développement ont été étudiées : la fécondation et la croissance larvaire jusqu'à la fixation des larves. Lors de l'étape de fécondation, une étude statistique a permis de démontrer la suffisance du nombre de gouttes comptées par réacteur et la non-robustesse de la méthode de mise en place des répliquats puisque ces derniers devraient être plus nombreux ou plus rigoureusement contrôlés.

En fécondation, l'utilisation de CAP, de membranes UF ou encore de CAG ne semblent pas affecter l'éclosion et le nombre de larve totale. L'expérience doit être répétée mais les rayonnements UV-C, nécessaire à la désinfection, pourraient réduire un peu la formation de larve D. Aussi, une concentration cocktail de  $24,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  en micropolluants organiques (benzotriazole, atrazine-déséthyle, caféine, kétoprofène, métolachlore, lincomycine, nicosulfuron) ne semble pas affecter la production de larves D alors qu'une concentration de  $33,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  l'est. Donc pour l'étape de fécondation, il serait intéressant de limiter la micropollution en ajoutant un procédé d'adsorption.

En suivi larvaire, l'expérience a montré que les larves produites en présence de micropollution ( $24,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) sont plus robustes que les autres; leurs tailles et taux de fixation est plus important. Le suivi larvaire a également montré qu'alimenter les larves avec une EDM traitée par FAS + UF + CAG pourrait ralentir la croissance, disperser les tailles des larves obtenues et conduire à des taux de fixation faibles (mais non nuls). Ainsi, pour la phase de développement larvaire, des procédés complémentaires tels que l'UF et le CAG ne semblent pas nécessaire.

En perspectives de ce travail, un suivi microbiologique de longue durée serait intéressant à mener pour mieux calibrer la puissance UV-C souvent surdimensionnée en écloserie. Concernant l'étude de la percée à échelle laboratoire et semi-industrielle, des modélisations pourraient être réalisées sur les courbes de percée afin de comparer les coefficients cinétiques obtenus et mettre en évidence l'impact du biofilm (du filtre CAG semi-industriel) sur la cinétique d'adsorption. Aussi, la percée sur un filtre CAG industriel devrait être suivie sur une

plus longue durée avec des échantillonneurs passifs en amont et en aval du filtre afin de mieux visualiser les fluctuations de la micropollution entrante et d'obtenir des courbes de percées plus réalistes pour chaque micropolluants.





## CONCLUSION GÉNÉRALE

### Problématique

Les écloseries conchylicoles font face à des vagues de mortalités dues aux variations de température et à la présence de pathogènes nocifs pour les mollusques marins qui y sont cultivés. La micropollution organique, présente en eau de mer (EDM), de l'ordre de quelques ng voir centaines de  $\text{ng.L}^{-1}$ , pourrait également avoir un impact sur ces cultures et son traitement n'est actuellement pas pris en compte au sein des écloseries.

Dans ce contexte d'étude, nous avons décliné plusieurs objectifs scientifiques. Une vingtaine de micropolluants organiques cibles ont été sélectionnés afin de représenter la diversité de la micropollution organique et ils ont été choisis pour leur représentativité, leur récurrence en EDM et en eau de surface et leur capacité à être analysables ensemble, avec une seule technique analytique. Dans une première partie d'étude nous avons développé une méthode analytique SPE-UPLC-MS/MS dans l'optique de pouvoir quantifier la micropollution organique entrante en écloserie puis de pouvoir évaluer l'efficacité de différents procédés vis-à-vis de son élimination. Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la compréhension du mécanisme d'adsorption sur trois charbons actifs différents. En utilisant de l'eau ultrapure (EUP), de l'eau de mer reconstituée (EDM-R) et de l'EDM, l'impact de la salinité et des matières organiques marines sur l'adsorption a été appréhendé. Enfin, en dernière partie, il s'agissait d'évaluer différents procédés (adsorption sur charbon actif et photolyse par UV) en matrice EDM. Il convenait d'étudier l'adsorption en fonctionnement dynamique et à différentes échelles : laboratoire (RSSCT) et semi-industrielle (unité pilote). Ces expériences ont permis de déterminer des courbes de percée en EDM. Ces courbes ont été modélisées dans l'optique de simuler un filtre de charbon actif industriel. Pour conclure, une étude sur les l'adéquation de plusieurs procédés de traitement avec la culture de mollusque marin a été menée afin de valider leurs pertinences et leurs limites.

## Résultats

### Mesure de micropolluants organiques dans l'eau de mer

Le développement d'une méthode analytique multi-résidus avec les outils SPE-UPLC-MS/MS pour une matrice salée reste un challenge. Effectivement, la salinité de la matrice diminue les performances des cartouches SPE avec phase HLB. L'augmentation du temps de rinçage et le travail non-alterné sur une seule cartouche SPE peut être un début de réponse à ce problème. La méthode ainsi développée permet, en EDM, d'obtenir des limites de détection inférieures à  $60 \text{ ng.L}^{-1}$  et de quantification inférieures à  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ . Le suivi analytique des micropolluants organiques dans l'EDM alimentant les deux écloséries conchylicoles a montré une récurrence du kétoprofène, naproxène, métolachlore, métolachlore-ESA et de la caféine. A noter que le métolachlore est simultanément quantifié en juillet 2021 dans les deux écloséries avec des concentrations de  $472 \pm 16 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $185 \pm 7 \text{ ng.L}^{-1}$  ce qui pourrait être lié aux traitements phytosanitaires des cultures agricoles qui ont généralement lieu en début de saison estivale. Aussi, on pourrait considérer le kétoprofène comme un traceur chimique de la micropollution puisqu'il est corrélé aux concentrations de naproxène et de métolachlore-ESA. De plus, des données complémentaires ont permis d'appuyer ce rôle de traceur, montrant que la concentration en kétoprofène est corrélée ( $R^2 \approx 0,69$ ) à la somme des concentrations de 37 molécules quantifiées en eau de surface.

### Phénomènes d'adsorption à l'échelle laboratoire

Pour mener l'étude d'adsorption sur charbon actif en EDM, trois charbons actifs en grains et un en poudre ont été caractérisés suivant de nombreuses méthodes physico-chimiques. Pour les charbons actifs en grain, celui issu de noix de coco est le plus microporeux et celui issu du bois est le plus macroporeux. Les trois charbons ont des surfaces BET équivalentes, qu'ils soient sous forme brute ou broyée à  $190 \mu\text{m}$ . Tous les charbons sont également globalement chargés positivement car leur PZC est supérieur au pH de l'EDM.

Une étude de la cinétique d'adsorption sur le charbon actif en poudre a montré que l'adsorption est plus lente en présence de matière organique. Elles sont en compétition avec les micropolluants mais, en revanche, la salinité ne semble pas impacter la cinétique d'adsorption. Cet impact négatif des matières organiques a également été vérifié par l'étude

des cinétiques sur les charbons actifs en grain. De plus, une étude a été menée sur la variation des coefficients de transfert de masse et de diffusion de surface, respectivement compris entre  $3 \cdot 10^{-6}$  et  $1 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et entre  $5 \cdot 10^{-17}$  et  $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les valeurs de  $k_L$  sont d'autant plus faibles en EDM qu'en EDM-R et qu'en EUP alors que les valeurs  $D_s$  ont une grande variabilité qui n'est pas expliquée réellement par la matrice ou par des caractéristiques physico-chimiques des molécules. On a pu observer que le charbon actif issu de houille bitumineuse serait le charbon le plus sensible des trois à la présence de la MOM, qui augmenterait légèrement la diffusion de surface. Pour le coefficient de transfert  $k_L$ , quelques phénomènes ont pu être observés : en EDM-R et EDM, la croissance de la taille des particules réduirait la cinétique de transfert de masse ; quelle que soit la matrice, c'est le charbon actif produit à partir de houille qui présente les  $k_L$  les plus élevés ; pour le charbon produit à partir de noix de coco, en EUP, la taille de la molécule ferait augmenter la valeur de  $k_L$  et, quelle que soit la matrice, l'hydrophobicité et l'insolubilité des molécules augmenteraient la valeur de  $k_L$ .

La méthode d'adsorption rapide en colonne à l'échelle laboratoire (RSSCT) a été testée afin d'étudier l'adsorption dynamique et être comparée au suivi de la percée sur une colonne d'échelle semi-industrielle ayant le même nombre de Reynold particulière (similitude d'écoulement). Cette étude a montré que la méthode RSSCT est répétable ; que la percée est plus rapidement observée et avancée en présence de sels ; que la présence de matière organique en EDM a peu d'effet sur l'adsorption dynamique ; et enfin, que le charbon actif qui présente une percée plus tardive en EDM est le charbon actif produit à partir de houille bitumineuse. En comparant les courbes de percée obtenues à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi-industrielle, la percée "RSSCT" est légèrement plus avancée. Il est possible que ce soit dû à la non-précipitation d'espèces minérales en surface et/ou à l'absence de biofilm sur le charbon actif dans la colonne RSSCT. *A contrario*, il pourrait avoir une précipitation de surface et/ou un développement de biofilm dans la colonne de CAG de taille semi-industrielle, qui opère sur des durées beaucoup plus longues et à des pressions beaucoup plus modérées. Le biofilm pourrait favoriser l'élimination de certains micropolluants avant que leur percée ne soit observée, non pas par adsorption, mais par dégradation biologique. En conclusion, la méthode RSSCT permet d'obtenir une évolution de la percée assez fidèle à la percée sur un filtre industriel et les simulations du filtre industriel qui en découleraient seraient un peu surdimensionnées. Aux deux échelles, l'écart observé entre chaque molécule est en partie

expliqué par l'hydrophobicité des molécules : les molécules les plus polaires percent en premier.

### Phénomènes d'adsorption à l'échelle semi-industrielle

La photolyse par rayonnements UV-C, l'adsorption sur charbon actif en poudre et l'adsorption dynamique sur charbon actif en grain ont pu être étudiés, en matrice EDM, grâce à la conception et la construction d'une unité pilote multi-procédés, installée sur la Plateforme Mollusques Marins de La Tremblade (PMMLT) de l'Ifremer.

L'adsorption sur CAP a été étudiée en réacteur agité avec ajout de CAP en continu et rétention du CAP sur membrane d'UF en sortie de réacteur. Avec cette conception, le CAP n'atteint pas son équilibre thermodynamique ( $\tau = 23$  minutes) et adsorbe donc une quantité relativement faible de molécules. Une dose de  $25,8 \text{ mg.L}^{-1}$  de CAP serait nécessaire pour atteindre 80 % d'abattement des micropolluants organiques ciblés ajoutés en continu à  $1 \text{ } \mu\text{g.L}$ . Un réacteur plus volumineux serait à envisager afin d'augmenter le temps de séjour et obtenir de meilleurs taux d'abattement des micropolluants organiques. On a observé un gain d'abattement ( $\leq 10$  %) des micropolluants grâce à la présence de l'UF et, au sein d'une filière de traitement conchylicole, la membrane d'UF peut avoir une action complémentaire à celle de simple rétention du CAP puisqu'elle peut agir pour la désinfection de l'EDM (avec un seuil de coupure capables de retenir les microorganismes et « potentiellement » les virus).

L'étude de l'adsorption sur une colonne de CAG de taille semi-industrielle a montré que ce sont les mêmes molécules qui percent en premier, que l'on soit en matrice EDCH ou EDM : les molécules les plus polaires. Elles sont moins adsorbées sur le filtre de CAG donc, pour le dimensionnement d'un filtre à CAG industriel, il convient de s'intéresser préférentiellement aux composés les plus polaires. Les courbes de percée ont été modélisées afin d'obtenir des coefficients cinétiques adaptés et aboutir à la simulation de la percée du filtre industriel mis en œuvre dans l'écloserie Novostrea Bretagne. La modélisation a montré que l'adsorption dynamique en EDM est un phénomène dominé par la diffusion de surface est la cinétique est globalement plus lente qu'en réacteur fermé. Sur la base de ces coefficients cinétiques, la simulation d'un filtre CAG industriel a été démontrée mais reste limitée par le dopage continu

(concentration constante en entrée) en micropolluants à  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , ainsi qu'à une température et à un débit constants.

### Photolyse par rayonnements UV-C

Les vitesses de photodégradation par rayonnement UV-C sont similaires en EDM-R et en EDM et sont bien plus faibles qu'en EUP. Dans notre cas d'étude, ce sont le métolachlore, le diuron, l'atrazine, le diclofénac et le kétoprofène qui sont les plus rapidement photolysés en EDM et donc qui peuvent conduire à la formation de sous-produits de dégradation. Le calcul des rendements quantiques, obtenus par étude de la photolyse en EUP, peut suffire à prédire les molécules susceptibles d'être photolysées ou non en matrice EDM. Au sein d'une filière de traitement en écloserie, les réacteurs UV-C seuls ne permettent pas d'éliminer les micropolluants organiques. Un traitement complémentaire est nécessaire afin d'abattre complètement les molécules mères et les potentiels sous-produits de dégradation.

### Filières de traitement adaptées à la culture d'huîtres creuses

Enfin, notre étude nous a conduit à tester ces différents procédés en amont d'un lancement de culture d'huîtres *Crassostrea Gigas*. Les expériences devraient être répétées plusieurs fois car de nombreux paramètres peuvent influencer la fécondation et le développement larvaire comme l'origine des géniteurs, leur maturation, la température, la mise en place des fécondations ou encore la densité de population dans les réacteurs. Pour l'étape de fécondation, les rayonnements UV-C pourraient réduire la formation de larves D. Et il a été observé une baisse de l'éclosion et du nombre de total de larve en présence de micropolluants à une concentration cocktail de  $33,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  mais aucun impact à  $24,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  donc on peut faire l'hypothèse que la limite de tolérance des larves en processus d'éclosion se trouverait entre ces deux valeurs, dans le cas des micropolluants étudiés. En développement larvaire, les larves soumises à  $24,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  ont montré une croissance et un taux de fixation satisfaisants et un peu supérieurs aux autres conditions. Le suivi larvaire a permis également de mettre en évidence la compatibilité des procédés utilisant de l'UF et du CAG puisque les performances sont équivalentes voire meilleures que la condition témoin (EDM traitée par FAS puis UV).

## Perspectives

A la suite de ces travaux, quelques perspectives de recherches peuvent être évoquées :

- Analyse des micropolluants organiques dans l'eau de mer

Il faut mener davantage de tests sur l'impact de la salinité sur la rétention des molécules avec les cartouches SPE HLB, ce qui pourrait permettre de développer rapidement de futures méthodes analytiques. De plus, une caractérisation approfondie de la matière organique marine pourrait être réalisée pour mieux comprendre son origine et sa taille moléculaire, en comparant les échantillons d'EDM avec ceux des rivières et étiers approvisionnant la ressource en EDM.

Pour une meilleure compréhension de la micropollution, il est suggéré d'installer des échantillonneurs passifs de type Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) à différentes saisons et dans les deux écloséries. Cela permettrait de relever une plus large gamme de pesticides et de résidus de médicaments, ce qui pourrait aider à identifier des marqueurs spécifiques de pollution liés à chaque environnement des écloséries.

- Adsorption sur charbon actif

L'étude théorique sur l'adsorption en réacteur fermé devrait être complétée en utilisant davantage de matrice de forces ioniques variées d'une part et avec des concentrations de MOM variées d'autre part. Ceci permettrait de mieux visualiser l'impact de la salinité et des MOM de l'EDM sur la capacité d'adsorption d'un charbon actif et aboutir à un modèle plus robuste.

Pour quantifier l'écart entre les courbes de percée en échelle laboratoire et en échelle semi-industrielle, des modélisations des courbes RSSCT devraient être effectuées. Les coefficients obtenus seraient comparés à ceux obtenus avec la colonne semi-industrielle et leurs différences permettraient de quantifier la limite du transfert de matière observée.

Enfin, le développement d'un outil numérique de simulation de la percée sur filtre CAG industriel serait intéressant à développer. Cet outil prendrait en compte des fluctuations de la micropollution, de la température, du débit et des potentielles manutentions effectuées sur le filtre.

- Photolyse par rayonnements UV-C

Concernant la désinfection UV mise en place en écloserie, une étude plus poussée sur la formation des sous-produits de dégradation serait à mener afin d'identifier les molécules potentiellement écotoxiques pour le développement des mollusques marins. Parmi les molécules étudiées, le kétoprofène, le diclofénac, l'atrazine, le diuron, le métolachlore, le benzotriazole et l'atrazine-déséthyle seraient de bons candidats pour étudier les sous-produits de dégradation formés en matrice EDM par photolyse UV-C.

Actuellement, la production d'une EDM traitée pour la culture de mollusques marins est d'importance pour un développement de la filière conchylicole. Les procédés étudiés dans cette étude ont montré leur intérêt tant pour la compréhension des phénomènes que dans l'optimisation et la modélisation des traitements. Le choix de procédés optimisés et la mise en œuvre de filière de traitement sont à développer en milieu industriel.

Dans une approche plus générale, une plus grande compréhension de l'adaptation et de la résilience des mollusques cibles face à l'évolution climatique (acidification de l'océan, modification des températures, canicule marine) et face à la pollution anthropique croissante permettrait d'adapter la production sur le long terme.





## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abe, E., Delyle, S. G., & Alvarez, J. C. (2010). Extraction liquide-liquide : Théorie, applications, difficultés. *Annales de Toxicologie Analytique*, 22(2), 51-59. <https://doi.org/10.1051/ata/2010018>
- AFNOR NF T90-210. (s. d.). Afnor EDITIONS. Consulté 9 juin 2023, à l'adresse <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-t90210/qualite-de-leau-protocole-devaluation-initiale-des-performances-dune-method/fa190833/81632>
- Afonso-Olivares, C., Torres-Padrón, M., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J. (2013). Assessment of the Presence of Pharmaceutical Compounds in Seawater Samples from Coastal Area of Gran Canaria Island (Spain). *Antibiotics*, 2(2), 274-287. <https://doi.org/10.3390/antibiotics2020274>
- Afrane, G., & Achaw, O.-W. (2008). Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons. *Bioresource Technology*, 99(14), 6678-6682. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.071>
- Akaike, H. (1974). A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 19(6), 716-723. <https://doi.org/10.1109/TAC.1974.1100705>
- Akcha, F., Barranger, A., Bachère, E., Berthelin, C. H., Piquemal, D., Alonso, P., Sallan, R. R., Dimastrogiovanni, G., Porte, C., Menard, D., Szczybelski, A., Benabdelmouna, A., Auffret, M., Rouxel, J., & Burgeot, T. (2016). Effects of an environmentally relevant concentration of diuron on oyster genitors during gametogenesis : Responses of early molecular and cellular markers and physiological impacts. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(8), 8008-8020. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5969-2>
- Akcha, F., Spagnol, C., & Rouxel, J. (2012). Genotoxicity of diuron and glyphosate in oyster spermatozoa and embryos. *Aquatic Toxicology*, 106-107, 104-113. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.10.018>
- Al-Degs, Y. S., El-Sheikh, A. H., Al-Ghouti, M. A., Hemmateenejad, B., & Walker, G. M. (2008). Solid-phase extraction and simultaneous determination of trace amounts of sulphonated and azo sulphonated dyes using microemulsion-modified-zeolite and multivariate calibration. *Talanta*, 75(4), 904-915. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.12.032>
- Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), Article 10. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00769-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00769-5)
- ANSM. (2013). *Analyse des ventes de médicaments en France en 2013*. 36.
- Arafat, H. A., Franz, M., & Pinto, N. G. (1999). Effect of Salt on the Mechanism of Adsorption of Aromatics on Activated Carbon. *Langmuir*, 15(18), 5997-6003. <https://doi.org/10.1021/la9813331>
- Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement—Légifrance. (s. d.). Consulté 18 juillet 2023, à l'adresse <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000031107256>

- Arzul, G., Quiniou, F., & Carrié, C. (2006). In Vitro Test-Based Comparison of Pesticide-Induced Sensitivity in Marine and Freshwater Phytoplankton. *Toxicology mechanisms and methods*. <https://doi.org/10.1080/15376520600698717>
- ASTM International. (1998). *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water* (D 1141 – 98). <https://www.document-center.com/standards/show/ASTM-D1141/history/1998%20R21%20EDITION>
- Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., & Blánquez, P. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 310-317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>
- Bacchi, A., Guyomard, K., Buchet, V., Hequet, V., & Stavrakakis, C. (2021). *Adsorption sur charbon actif pour une amélioration de la qualité de l'eau de mer en AQUAculture 2*. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00722/83379/>
- Bacchin, P. (2008). *Principes de base des Technologies à Membranes*. Université Paul Sabatier.
- Bai, Y., Zhou, Y., Che, X., Li, C., Cui, Z., Su, R., & Qu, K. (2021). Indirect photodegradation of sulfadiazine in the presence of DOM : Effects of DOM components and main seawater constituents. *Environmental Pollution*, 268, 115689. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115689>
- Barranger, A., Akcha, F., Rouxel, J., Brizard, R., Maurouard, E., Pallud, M., Menard, D., Tapie, N., Budzinski, H., Burgeot, T., & Benabdelmouna, A. (2014). Study of genetic damage in the Japanese oyster induced by an environmentally-relevant exposure to diuron : Evidence of vertical transmission of DNA damage. *Aquatic Toxicology*, 146, 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.10.032>
- Barranger, A., Benabdelmouna, A., Dégremont, L., Burgeot, T., & Akcha, F. (2015). Parental exposure to environmental concentrations of diuron leads to aneuploidy in embryos of the Pacific oyster, as evidenced by fluorescent in situ hybridization. *Aquatic Toxicology*, 159, 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.11.011>
- Barreiro, J. C., Capelato, M. D., Martin-Neto, L., & Bruun Hansen, H. C. (2007). Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ferrihydrite system. *Water Research*, 41(1), 55-62. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.016>
- Batté, M., Koudjonou, B., Laurent, P., Mathieu, L., Coallier, J., & Prévost, M. (2003). Biofilm responses to ageing and to a high phosphate load in a bench-scale drinking water system. *Water Research*, 37(6), 1351-1361. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00476-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00476-1)
- Bazus, L. (2016). *Étude des performances de filières et de traitements caractéristiques en production d'eaux potables vis-à-vis de résidus médicamenteux* [These de doctorat, Rennes, Ecole nationale supérieure de chimie]. <https://www.theses.fr/2016ENCR0032>
- Bédier, E., D'Amico, F., Annezo, J.-P., Auby, I., Barbot, S., Barret, J., Blin, J.-L., Bouget, J.-F., Breerette, S., Chabirand, J.-M., Champenois, J., Claude, S., Guesdon, S., Guilpain, P., Grizon, J., Hitier, B., Huguet, A., Parrad, S., Penot, J., ... Talarmain, E. (2011). *Observatoire national Conchylicole Campagne 2010*.
- Békri, K. (2009). *Étude du métabolisme du tributylétain par chromatographie liquide-spectrométrie de masse* [Phd, Université du Québec à Rimouski]. <https://semaphore.uqar.ca/id/eprint/111/>

- Bell, J., & MacGillivray, J. D. (1974). Photosensitized oxidation by singlet oxygen. An adaptable photochemical system. *Journal of Chemical Education*, 51(10), 677. <https://doi.org/10.1021/ed051p677>
- Benner, R., Biddanda, B., Black, B., & McCarthy, M. (1997). Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Marine Chemistry*, 57(3), 243-263. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00013-3)
- Berland, J., & Juery, C. (2002). *Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau*. <https://www.oieau.fr/eaudoc/notice/LES-PROCEDES-MEMBRANAIRES-POUR-LE-TRAITEMENT-DE-LEAU-MISE-JOUR>
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., & Hayes, R. (1999). Adsorption of NOM onto Activated Carbon : Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210(2), 271-280. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5975>
- Blanksby, S. J., & Ellison, G. B. (2003). Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. *Accounts of Chemical Research*, 36(4), 255-263. <https://doi.org/10.1021/ar020230d>
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Boehm, H.-P. (1966). Functional Groups on the Surfaces of Solids. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5(6), 533-544. <https://doi.org/10.1002/anie.196605331>
- Bohart, G. S., & Adams, E. Q. (1920). *Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine*.
- Bonnefille, B., Gomez, E., Courant, F., Escande, A., & Fenet, H. (2018). Diclofenac in the marine environment : A review of its occurrence and effects. *Marine Pollution Bulletin*, 131, 496-506. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.053>
- Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J.-P. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 70-77. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.009>
- Bouilly, K., Bonnard, M., Gagnaire, B., Renault, T., & Lapègue, S. (2007). Impact of Diuron on Aneuploidy and Hemocyte Parameters in Pacific Oyster, *Crassostrea gigas*. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 52, 58-63. <https://doi.org/10.1007/s00244-005-0256-8>
- Bouilly, K., McCombie, H., Leitão, A., & Lapègue, S. (2004). Persistence of atrazine impact on aneuploidy in Pacific oysters, *Crassostrea gigas*. *Marine Biology*, 145, 699-705. <https://doi.org/10.1007/s00227-004-1369-8>
- Boulicault, J. (2015). *MALDI ionization mechanism in negative ion mode through the study of polyoxometalates*.
- Brasquet, C., Roussy, J., Subrenat, E., & Cloirec, P. L. (1996). Adsorption and Selectivity of Activated Carbon Fibers Application to Organics. *Environmental Technology*, 17(11), 1245-1252. <https://doi.org/10.1080/09593331708616494>
- Bringer, A., Thomas, H., Prunier, G., Dubillot, E., Clérandeau, C., Pageaud, M., & Cachot, J. (2021). Toxicity and risk assessment of six widely used pesticides on embryo-larval development of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Science of The Total Environment*, 779, 146343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146343>

- Brumovský, M., Bečanová, J., Kohoutek, J., Borghini, M., & Nizzetto, L. (2017). Contaminants of emerging concern in the open sea waters of the Western Mediterranean. *Environmental Pollution*, 229, 976-983. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.082>
- Budzinski, H., & Forget Leray. (2008). *Study of the contamination of Seine, Gironde and Adour estuary by pharmaceuticals : Presence, Fate and toxic impact.*
- Buisson, S., Bouchart, V., Guerlet, E., Malas, J. P., & Costil, K. (2008). Level of contamination and impact of pesticides in cupped oyster, *Crassostrea gigas*, reared in a shellfish production area in Normandy (France). *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 43(8), 655-664. <https://doi.org/10.1080/03601230802352732>
- Bunmahotama, W., Hung, W.-N., & Lin, T.-F. (2017). Prediction of the adsorption capacities for four typical organic pollutants on activated carbons in natural waters. *Water Research*, 111, 28-40. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.033>
- Burgot, G. (2023, janvier 16). *Microextraction en phase solide (SPME)*. Techniques de l'Ingénieur. <https://www-techniques-ingenieur-fr.passerelle.univ-rennes1.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/chromatographie-et-techniques-separatives-42385210/microextraction-en-phase-solide-spme-p1430/>
- Burrows, H. D., Canle L. M., Santaballa, J. A., & Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67(2), 71-108. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(02\)00277-4](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(02)00277-4)
- Cajaraville, M. P., Bebianno, M. J., Blasco, J., Porte, C., Sarasquete, C., & Viarengo, A. (2000). The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian Peninsula : A practical approach. *The Science of the Total Environment*, 247(2-3), 295-311. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(99\)00499-4](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(99)00499-4)
- Campos, C., & Baudin, I. (2002). Elimination of pesticides using the Cristal process [water treatment]. *Techniques Sciences Méthodes (France)*.
- Canonica, S., & Laubscher, H.-U. (2008). Inhibitory effect of dissolved organic matter on triplet-induced oxidation of aquatic contaminants. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 7(5), 547-551. <https://doi.org/10.1039/B719982A>
- Caquet, Th., Roucaute, M., Mazzella, N., Delmas, F., Madigou, C., Farcy, E., Burgeot, Th., Allenou, J.-P., & Gabellec, R. (2013). Risk assessment of herbicides and booster biocides along estuarine continuums in the Bay of Vilaine area (Brittany, France). *Environmental Science and Pollution Research*, 20(2), 651-666. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1171-y>
- Carlos, L., Mártire, D. O., Gonzalez, M. C., Gomis, J., Bernabeu, A., Amat, A. M., & Arques, A. (2012). Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. *Water Research*, 46(15), 4732-4740. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.022>
- Chaumet, B., Probst, J.-L., Payré-Suc, V., Granouillac, F., Riboul, D., & Probst, A. (2022). Pond mitigation in dissolved and particulate pesticide transfers : Influence of storm events and seasonality (Auradé agricultural catchment, SW-France). *Journal of Environmental Management*, 320, 115911. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115911>
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F. S., & Dempsey, B. A. (2007). Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*, 41(9), 1851-1858. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.052>

- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A., & Booksh, K. (2003). Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 37(24), 5701-5710. <https://doi.org/10.1021/es034354c>
- Chokki, J. (2019). *Vulnérabilité du procédé couplant charbon actif en poudre et ultrafiltration : Vieillessement des membranes et rétention de composés organiques polaires* [Phdthesis, Université de Poitiers]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02459517>
- Ciofi, L., Ancillotti, C., Chiuminatto, U., Fibbi, D., Pasquini, B., Bruzzoniti, M. C., Rivoira, L., & Del Bubba, M. (2016). Fully automated on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous analysis of alkylphenol polyethoxylates and their carboxylic and phenolic metabolites in wastewater samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(12), 3331-3347. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9403-5>
- Clark, R. M. (1987). Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environmental Science & Technology*, 21(6), 573-580. <https://doi.org/10.1021/es00160a008>
- Cook, D., Newcombe, G., & Sztajn bok, P. (2001). The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, 35(5), 1325-1333. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00363-8](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00363-8)
- Cooney, D. O., & Wijaya, J. (1987). *Effect of pH and added salts on the adsorption of ionizable organic species onto activated carbon from aqueous solution*. 185-194.
- Copin-Montégut, G. (2002). *Contenu en sels et salinité*. Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/constantes-chimiques-des-solvants-et-produits-42337210/proprietes-physiques-de-l-eau-de-mer-k170/contenu-en-sels-et-salinite-k170niv10001.html>
- Cordier, C., Stavrakakis, C., Morga, B., Degrémont, L., Voulgaris, A., Bacchi, A., Sauvade, P., Coelho, F., & Moulin, P. (2020). Removal of pathogens by ultrafiltration from sea water. *Environment International*, 142, 105809. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105809>
- CORPEP. (2016). *Les pesticides dans les eaux superficielles bretonnes Réseau CORPEP 2016*.
- Corwin, C. J., & Summers, R. S. (2010). Scaling Trace Organic Contaminant Adsorption Capacity by Granular Activated Carbon. *Environmental Science & Technology*, 44(14), 5403-5408. <https://doi.org/10.1021/es9037462>
- Corwin, C. J., & Summers, R. S. (2012). Controlling trace organic contaminants with GAC adsorption. *Journal - American Water Works Association*, 104(1), E36-E47. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2012.104.0004>
- Crittenden, J., Berrigan, J., & Hand, D. (1986). Design of Rapid Small-Scale Adsorption Tests for a Constant Diffusivity (a). *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 58, 312-319. <https://doi.org/10.2307/25042907>
- Crittenden, J. C., Berrigan, J. K., Hand, D. W., & Lykins, B. (1987). Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Nonconstant Diffusivities (b). *Journal of Environmental Engineering*, 113(2), 243-259. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1987\)113:2\(243\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1987)113:2(243))
- De la Cruz, N., Esquius, L., Grandjean, D., Magnet, A., Tungler, A., de Alencastro, L. F., & Pulgarín, C. (2013). Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and neutral photo-Fenton at

- pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Research*, 47(15), 5836-5845. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L. F., & Pulgarín, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 46(6), 1947-1957. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>
- De Luca, A., Dantas, R. F., Simões, A. S. M., Toscano, I. a. S., Lofrano, G., Cruz, A., & Esplugas, S. (2013). Atrazine Removal in Municipal Secondary Effluents by Fenton and Photo-Fenton Treatments. *Chemical Engineering & Technology*, 36(12), 2155-2162. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300135>
- Decho, A. W., & Gutierrez, T. (2017). Microbial Extracellular Polymeric Substances (EPSs) in Ocean Systems. *Frontiers in Microbiology*, 8. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2017.00922>
- Devault, D., Merlina, G., Lim, P., Probst, J.-L., & Pinelli, E. (2007). Multi-residues analysis of pre-emergence herbicides in fluvial sediments : Application to the mid-Garonne River. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(9), Article 9. <https://doi.org/10.1039/B708454B>
- Di Poi, C., Costil, K., Bouchart, V., & Halm-Lemeille, M.-P. (2017). Toxicity assessment of five emerging pollutants, alone and in binary or ternary mixtures, towards three aquatic organisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(7), 6122-6134. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9306-9>
- Diffey, B. L. (2002). Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods*, 28(1), 4-13. [https://doi.org/10.1016/S1046-2023\(02\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S1046-2023(02)00204-9)
- Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau—Légifrance.* (s. d.). Consulté 24 août 2023, à l'adresse <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000028022376>
- Dong, Y., Su, Y., Chen, W., Peng, J., Zhang, Y., & Jiang, Z. (2011). Ultrafiltration Enhanced with Activated Carbon Adsorption for Efficient Dye Removal from Aqueous Solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(5), 863-869. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60066-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60066-9)
- Dubinin, M. M. (1985). Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures. *Carbon*, 23(4), 373-380. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(85\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(85)90029-6)
- Dupont, J. P., Lafite, R., Huault, M. F., Dupeuble, P. A., Brylinski, J. M., Guegueniat, P., Lamboy, M., & Cabioch, L. (1991). La dynamique des masses d'eaux et des matieres en suspension en Manche Orientale. *Oceanologica Acta, Special issue*. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00267/37869/>
- Durand, G., Arzul, G., & Videau, C. (1999). *Effet des herbicides détectés dans les eaux de la baie de Morlaix sur le phytoplancton marin toxique pouvant contaminer les coquillages consommables*. 117.
- Edzwald, J. K., & Haarhoff, J. (2011). Seawater pretreatment for reverse osmosis : Chemistry, contaminants, and coagulation. *Water Research*, 45(17), 5428-5440. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.014>

- EUMOFA. (2022). *Huîtres dans l'UE : Structure des prix dans la chaîne d'approvisionnement : accent sur la France, l'Irlande et les Pays Bas : étude de cas*. Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2771/93128>
- Fallou, H. (2015). *Adsorption sur des tissus de carbone activé de micropolluants émergents à l'état de traces dans les eaux—Traitements multi-échelle et modélisation*. Rennes, Ecole nationale supérieure de chimie.
- Farré, M. la, Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991-1007. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>
- Farré, M., Petrovic, M., & Barceló, D. (2007). Recently developed GC/MS and LC/MS methods for determining NSAIDs in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1203-1214. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0936-x>
- Fauvelle, V., Belles, A., Budzinski, H., Mazzella, N., & Plus, M. (2018). Simulated conservative tracer as a proxy for S-metolachlor concentration predictions compared to POCIS measurements in Arcachon Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 423-427. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.005>
- Feigenbrugel, V., Loew, C., Calvé, S. L., & Mirabel, P. (2005). Near-UV molar absorptivities of acetone, alachlor, metolachlor, diazinon and dichlorvos in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 174(1), 76-81. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.03.014>
- Freihardt, J., Jekel, M., & Ruhl, A. S. (2017). Comparing test methods for granular activated carbon for organic micropollutant elimination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2542-2551. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.002>
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57U(1), Article 1. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Fulazzaky, M. A. (2012). Analysis of global and sequential mass transfers for the adsorption of atrazine and simazine onto granular activated carbons from a hydrodynamic column. *Analytical Methods*, 4(8), 2396-2403. <https://doi.org/10.1039/C2AY05467A>
- Gagnaire, B., Thomas-Guyon, H., Burgeot, T., & Renault, T. (2006). Pollutant effects on Pacific oyster, *Crassostrea gigas* (Thunberg), hemocytes : Screening of 23 molecules using flow cytometry. *Cell biology and toxicology*, 22, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10565-006-0011-6>
- Gicquel, L., Wolbert, D., & Laplanche, A. (1997). Adsorption of Atrazine by Powdered Activated Carbon : Influence of Dissolved Organic and Mineral Matter of Natural Waters Adsorption de L'atrazine Par Charbon Actif en Poudre: Influence des Matieres Organiques et Minerales Dissoutes des Eaux Naturelles. *Environmental Technology*, 18(5), 467-478. <https://doi.org/10.1080/09593330.1997.9618521>
- Gomis-Berenguer, A., Sidoli, P., & Cagnon, B. (2021). Adsorption of Metolachlor and Its Transformation Products, ESA and OXA, on Activated Carbons. *Applied Sciences*, 11(16), Article 16. <https://doi.org/10.3390/app11167342>
- Gru, Y., Ferchaud, A., Daneau, C., & Colin, R. (2015). *Analyse multi-classes de micropolluants organiques par extraction SBSE suivie de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem*.

- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Pereira-Derome, C. S., Varrault, G., Bressy, A., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Rocher, V., & Gasperi, J. (2020). Influence of dissolved organic matter on the removal of 12 organic micropollutants from wastewater effluent by powdered activated carbon adsorption. *Water Research*, 172, 115487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115487>
- Gunten, U. V., Salhi, E., Schmidt, C. K., & Arnold, B. (2010). Kinetics and mechanisms of N - nitrosodimethylamine formation upon ozonation of N, N -dimethylsulfamide-containing waters : Bromide catalysis. *Environmental Science and Technology*, 44(15), 5762-5768. <https://doi.org/10.1021/es1011862>
- Halhouli, K. A., Darwish, N. A., & Al-Dhoon, N. M. (1995). Effects of pH and Inorganic Salts on the Adsorption of Phenol from Aqueous Systems on Activated Decolorizing Charcoal. *Separation Science and Technology*, 30(17), 3313-3324. <https://doi.org/10.1080/01496399508013147>
- Hatt, P.-J., Stavrakakis, C., Buchet, V., & Dupuy, B. (2015). *Bilan des connaissances sur la qualité de l'eau dans la zone du polder conchylicole de Bouin : Projet LEAUPOLD*. 55.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon : A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393-415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Heo, J., Joseph, L., Yoon, Y., Park, Y.-G., Her, N., Sohn, J., & Yoon, S.-H. (2011). Removal of micropollutants and NOM in carbon nanotube-UF membrane system from seawater. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 63(11), 2737-2744. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.602>
- His, E. (1991). *Biologie et écotoxicologie des végétales de Crassostrea Gigas (Thunberg), dans le bassin d'Arcachon* [These de doctorat, Bordeaux 1]. <https://www.theses.fr/1991BOR10511>
- His, E., & Robert, R. (1987). Impact des facteurs anthropiques sur le recrutement de l'huître : L'exemple du bassin d'Arcachon. *Océanis*, 13(5), 317-335.
- Huguet, A., Vacher, L., Saubusse, S., Etcheber, H., Abril, G., Relexans, S., Ibalot, F., & Parlanti, E. (2010). New insights into the size distribution of fluorescent dissolved organic matter in estuarine waters. *Organic Geochemistry*, 41(6), 595-610. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.02.006>
- Huysman, S., Vanryckeghem, F., Van Langenhove, H., Demeestere, K., & Vanhaecke, L. (2017). *Environmental screening of organic micropollutants in seawater by coupling a divinylbenzene passive sampling device and high resolution mass spectrometry*. <https://www.vliz.be/en/imis>
- Ibáñez, M., Pozo, Ó. J., Sancho, J. V., López, F. J., & Hernández, F. (2005). Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1081(2), 145-155. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.041>
- INRA, & CEMAGREF. (2005). *Pesticides, agriculture et environnement*. Editions Quæ. <https://doi.org/10.3917/quae.exper.2011.01>
- Jablonowski, N. D., Schäffer, A., & Burauel, P. (2011). Still present after all these years : Persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2), 328-331. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0431-y>



- Jian, W., Kitanaka, A., Nishijima, W., Baes, A. U., & Okada, M. (1999). Removal of oil pollutants in seawater as pretreatment of reverse osmosis desalination process. *Water Research*, 33(8), 1857-1863. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00404-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00404-7)
- Joseph, L., Heo, J., Park, Y.-G., Flora, J. R. V., & Yoon, Y. (2011). Adsorption of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. *Desalination*, 281, 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.044>
- Kang, Y.-M., Kim, M.-K., & Zoh, K.-D. (2018). Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis. *Chemosphere*, 204, 148-155. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.015>
- Kaur, H., Bansiwala, A., Hippargi, G., & Pophali, G. R. (2018). Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon : Adsorption isotherms, kinetics and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(21), 20473-20485. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0054-7>
- Khan, S. U. (1972). Adsorption of Pesticide by Humic Substances. A Review. *Environmental Letters*, 3(1), 1-12. <https://doi.org/10.1080/00139307209435449>
- Kim, I., & Tanaka, H. (2009). Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International*, 35(5), 793-802. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.003>
- Kitidis, V., Stubbins, A. P., Uher, G., Upstill Goddard, R. C., Law, C. S., & Woodward, E. M. S. (2006). Variability of chromophoric organic matter in surface waters of the Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 53(14), 1666-1684. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.05.009>
- Knappe, D. R. U., Snoeyink, V. L., Roche, P., Prados, M. J., & Bourbigot, M.-M. (1999). Atrazine removal by preloaded GAC. *Journal AWWA*, 91(10), 97-109. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1999.tb08719.x>
- Komiyama, H., & Smith, J. M. (1974). Surface diffusion in liquid-filled pores. *AIChE Journal*, 20(6), 1110-1117. <https://doi.org/10.1002/aic.690200608>
- Køppen, B., & Spliid, N. H. (1998). Determination of acidic herbicides using liquid chromatography with pneumatically assisted electrospray ionization mass spectrometric and tandem mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 803(1-2), 157-168. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)01219-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)01219-3)
- Kruihof, J., Kamp, P., & Martijn, B. (2007). UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment : A Practical Solution for Organic Contaminant Control and Primary Disinfection. *Ozone: Science and Engineering*, 29, 273-280. <https://doi.org/10.1080/01919510701459311>
- Kumar, Y., Singh, N., & Singh, S. (2013). Removal of Atrazine, Metribuzin, Metolachlor and Alachlor by Granular Carbon. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 3. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000196>
- Kuster, M., de Alda, M. L., & Barceló, D. (2006). Analysis of pesticides in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometric techniques. *Mass Spectrometry Reviews*, 25(6), 900-916. <https://doi.org/10.1002/mas.20093>
- Lakowicz, J. R. (1983). Introduction to Fluorescence. In J. R. Lakowicz (Éd.), *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (p. 1-18). Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7658-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7658-7_1)

- Langmuir, I. (1915). *CHEMICAL REACTIONS AT LOW PRESSURES*.
- Lapiente, E. (2012). Full cost in desalination. A case study of the Segura River Basin. *Desalination*, 300, 40-45. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.06.002>
- Lazo-Cannata, J. C., Nieto-Márquez, A., Jacoby, A., Paredes-Doig, A. L., Romero, A., Sun-Kou, M. R., & Valverde, J. L. (2011). Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres : Effect of pH and ionic strength. *Separation and Purification Technology*, 80(2), 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.029>
- Le plan Écophyto, qu'est-ce que c'est ?* (2023, février 9). Ministère de l'Agriculture et de la Souveraineté alimentaire. <https://agriculture.gouv.fr/le-plan-ecophyto-quest-ce-que-cest>
- Lei, Y., Yu, Y., Lei, X., Liang, X., Cheng, S., Ouyang, G., & Yang, X. (2023). Assessing the Use of Probes and Quenchers for Understanding the Reactive Species in Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, 57(13), 5433-5444. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c09338>
- Leonco, D. (2017). *Développement méthodologique pour l'analyse d'une large gamme de composés dans le milieu aquatiques*. Université de Bordeaux I.
- Liang, C.-H., Chiang, P.-C., & Chang, E.-E. (2007). Modeling the behaviors of adsorption and biodegradation in biological activated carbon filters. *Water Research*, 41(15), 3241-3250. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.024>
- Liu, C., & Huang, X. (2008). Enhanced atrazine removal using membrane bioreactor bioaugmented with genetically engineered microorganism. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2(4), 452-460. <https://doi.org/10.1007/s11783-008-0050-8>
- Lopes, T. S. de A., Heßler, R., Bohner, C., Athayde Junior, G. B., & de Sena, R. F. (2020). Pesticides removal from industrial wastewater by a membrane bioreactor and post-treatment with either activated carbon, reverse osmosis or ozonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104538. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104538>
- López-Ramón, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., & Radovic, L. R. (2003). Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. *Carbon*, 41(10), 2020-2022. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00184-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00184-2)
- Lyn, D. a. (1996). Asymptotic analysis of intraparticle diffusion in GAC batch reactors. *Journal of Environmental Engineering*, 122(11), 1012-1022. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1996\)122:11\(1013\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1996)122:11(1013))
- Mack, J., & Bolton, J. R. (1999). Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution : A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 128(1), 1-13. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00155-0)
- Maestre, S. E., Mora, J., Hernandis, V., & Todolí, J. L. (2003). A System for the Direct Determination of the Nonvolatile Organic Carbon, Dissolved Organic Carbon, and Inorganic Carbon in Water Samples through Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 75(1), 111-117. <https://doi.org/10.1021/ac025980f>
- Mai, H. (2013). *Evaluation of the deleterious effects of heavy metals and pesticides on early life stages and gametes of the Pacific Oyster, Crassostrea gigas : Application to the pollution context of the Arcachon Bay* [Phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I ; Université de Technologie de Hanoi. Vietnam]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01053814>

- Maldonado, M. I., Malato, S., Pérez-Estrada, L. A., Gernjak, W., Oller, I., Doménech, X., & Peral, J. (2006). Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 363-369. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.058>
- Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Miwa, A. C. P., Machado, S. A. S., & Motheo, A. J. (2007). Photo-Assisted Electrochemical Oxidation of Atrazine on a Commercial Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> DSA Electrode. *Environmental Science & Technology*, 41(20), 7120-7125. <https://doi.org/10.1021/es070798n>
- Marhaba, T. F. (1999). Examining bromate ion removal by GAC through RSSCT and pilot-scale columns. *Environmental Engineering and Policy*, 2(2), 59-64. <https://doi.org/10.1007/s100220000019>
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A. S., Bandoch, G. F. G., Asefa, T., Visentainer, J. V., & Almeida, V. C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells : Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>
- McMurray, T. A., Dunlop, P. S. M., & Byrne, J. A. (2006). The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO<sub>2</sub> films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182(1), 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.01.010>
- Menesguen, A., Aminot, A., Belin, C., Chapelle, A., Guillaud, J.-F., Joanny, M., Lefebvre, A., Merceron, M., Piriou, J.-Y., & Souchu, P. (2001). *L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, en particulier en France*. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00000/22/>
- Millero, F. J., DiTrollo, B., Suarez, A. F., & Lando, G. (2009). Spectroscopic measurements of the pH in NaCl brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11), 3109-3114. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.037>
- Millero, F. J., Feistel, R., Wright, D. G., & McDougall, T. J. (2008). The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(1), 50-72. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>
- Miltner, R. J., Baker, D. B., Speth, T. F., & Fronk, C. A. (1989). Treatment of Seasonal Pesticides in Surface Waters. *Journal - American Water Works Association*, 81(1), 43-52. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1989.tb03321.x>
- Miossec, L., Allain, G., Arzul, I., Francois, C., Garcia, C., & Cameron, A. (2009). *First results of an epidemiological study on oyster (Crassostrea gigas) mortality events in France during summer 2008*. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00000/6772/>
- Miramand, P., Guyot, T., & Pigeot, J. (2003). Sources et impacts potentiels des micropolluants chimiques sur un écosystème littoral exploité : L'exemple des côtes des Charente-Maritime. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 108, 3-6. <https://doi.org/10.1051/jp4:20030584>
- Mohamed, E. F., Awad, G., Andriantsiferana, C., & Delmas, H. (2019). Effect of Salinity and PH on the industrial effluent treatment by activated carbon : Modeling of the kinetic adsorption and equilibrium isotherms. *Environmental Management and Sustainable Development*, 8(1), Article 1.
- Mompelat, S. (2011). *Résidus pharmaceutiques dans les eaux destinées à la consommation humaine : Occurrence et devenir pour une évaluation de l'exposition et du risque sanitaire* [These de doctorat, Rennes 1]. <https://www.theses.fr/2011REN1S169>

- Monnot, M., Laborie, S., & Cabassud, C. (2016). Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines : Impact on water quality and UF fouling. *Desalination*, 383, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.12.010>
- Moreno-Andrés, J., Romero-Martínez, L., Acevedo-Merino, A., & Nebot, E. (2017). UV-based technologies for marine water disinfection and the application to ballast water : Does salinity interfere with disinfection processes? *Science of The Total Environment*, 581-582, 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.077>
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1), 83-94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>
- Morley, M. C., Henke, J. L., & Speitel, G. E. (2005). Adsorption of RDX and HMX in Rapid Small-Scale Column Tests : Implications for Full-Scale Adsorbers. *Journal of Environmental Engineering*, 131(1), 29-37. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2005\)131:1\(29\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:1(29))
- Mottier, A., Kientz-Bouchart, V., Serpentine, A., Lebel, J. M., Jha, A. N., & Costil, K. (2013). Effects of glyphosate-based herbicides on embryo-larval development and metamorphosis in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Aquatic Toxicology*, 128-129, 67-78. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.12.002>
- Munaron, D. (2004). *Etude des apports en herbicides et en nutriments par la Charente : Modélisation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron* [Université Pierre et Marie Curie Paris V]. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00000/2266/>
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L., & Richard, Y. (1991). Effect of Initial Concentration of a SOC in Natural Water on Its Adsorption by Activated Carbon. *Journal (American Water Works Association)*, 83(8), 57-63.
- Nelson, P. O., & Yang, M. (1995). Equilibrium adsorption of chlorophenols on granular activated carbon. *Water Environment Research*, 67(6), 892-898. <https://doi.org/10.2175/106143095X133103>
- Newcombe, G., Hayes, R., & Drikas, M. (1993). Granular activated carbon : Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 78, 65-71. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80311-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80311-2)
- Nguyen, T. V., Jeong, S., Pham, T. T. N., Kandasamy, J., & Vigneswaran, S. (2014). Effect of granular activated carbon filter on the subsequent flocculation in seawater treatment. *Desalination*, 354, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.025>
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P., & Bonnel, C. (1990). Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux : Mesure du flux photonique par actinométrie chimique au peroxyde d'hydrogène. *Water Research*, 24(2), 157-168. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90098-Q](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90098-Q)
- Noll, K., Gounaris, V., & Hou, W. (1991). *Adsorption technology for air and water pollution control*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Adsorption-technology-for-air-and-water-pollution-Noll-Gounaris/c4c66c3b1a6fb9ca695cb514357397702fae066a>
- Ogura, N., & Hanya, T. (1966). Nature of Ultra-violet Absorption of Sea Water. *Nature*, 212(5063), Article 5063. <https://doi.org/10.1038/212758a0>

- Oliver, R. G., Wallace, D. F., & Earll, M. (2013). Variation in chlorotoluron photodegradation rates as a result of seasonal changes in the composition of natural waters. *Pest Management Science*, 69(1), 120-125. <https://doi.org/10.1002/ps.3377>
- Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M., & Ovelleiro, J. L. (2008). Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71(1), 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.006>
- Oturan, N., Brillas, E., & Oturan, M. A. (2012). Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environmental Chemistry Letters*, 10(2), 165-170. <https://doi.org/10.1007/s10311-011-0337-z>
- Patel, H. (2022). Comparison of batch and fixed bed column adsorption : A critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(10), 10409-10426. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03492-y>
- Patni, A. G., Ludlow, D. K., & Adams, C. D. (2008). Characteristics of Ground Granular Activated Carbon for Rapid Small-Scale Column Tests. *Journal of Environmental Engineering*, 134(3), 216-221. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2008\)134:3\(216\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:3(216))
- Pernet, F., Keck, N., Barret, J., Lagarde, F., Fiandrino, A., & Huvet, A. (2011). *Mortalités massives de l’Huître creuse : Causes et perspectives*.
- Polanyi. (1920). *Adsorption from solutions of substances of limited solubility* (Vol. 2).
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5), 716-724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Rabiet, M. (2006). *Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant Méditerranéen : Apport des éléments majeurs, traces et terres rares* [These de doctorat, Montpellier 2]. <https://www.theses.fr/2006MON20030>
- Rodríguez-González, N., Beceiro-González, E., González-Castro, M. J., & Alpendurada, M. F. (2016). On-line solid-phase extraction method for determination of triazine herbicides and degradation products in seawater by ultra-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1470, 33-41. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.007>
- Salgado, R., Pereira, V. J., Carvalho, G., Soeiro, R., Gaffney, V., Almeida, C., Vale Cardoso, V., Ferreira, E., Benoliel, M. J., Ternes, T. A., Oehmen, A., Reis, M. a. M., & Noronha, J. P. (2013). Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 516-527. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.039>
- Saliot, A., Lorre, A., Marty, J.-C., & Scribe, P. (1984). Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien : Stratégies d’échantillonnage et de recherche élaborées en Loire (France). *OCEANOLOGICA ACTA*, 7(2), 191-207.
- Samain, J. F., & McCombie, H. (2007). *Mortalité estivales de l’huître Crassostrea gigas. Défi Morest*. (Ifremer / Quae).
- Sanches, S., Barreto Crespo, M. T., & Pereira, V. J. (2010). Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Research*, 44(6), 1809-1818. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.001>

- Sang, D. (2019). *Influence de la floculation-coagulation-décantation sur l'absorption de micropolluants sur charbon actif* [These en préparation, Université de Rennes (2023-....)]. <https://www.theses.fr/s233451>
- Sang, D., Cimetiere, N., Giraudet, S., Tan, R., Wolbert, D., & Cloirec, P. L. (2022). Online SPE-UPLC-MS/MS for herbicides and pharmaceuticals compounds' determination in water environment : A case study in France and Cambodia. *Environmental Advances*, 8, 100212. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100212>
- Santschi, P. H., Xu, C., Schwehr, K. A., Lin, P., Sun, L., Chin, W.-C., Kamalanathan, M., Bacosa, H. P., & Quigg, A. (2020). Can the protein/carbohydrate (P/C) ratio of exopolymeric substances (EPS) be used as a proxy for their 'stickiness' and aggregation propensity? *Marine Chemistry*, 218, 103734. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103734>
- Scherrer, R. A., & Howard, S. M. (1977). Use of distribution coefficients in quantitative structure-activity relations. *Journal of Medicinal Chemistry*, 20(1), 53-58. <https://doi.org/10.1021/jm00211a010>
- Schiavon, M., Perrin-Ganier, C., & Portal, J. (1995). La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : État et origine. *Agronomie*, 15(3-4), 157-170. <https://doi.org/10.1051/agro:19950301>
- Schier de Lima, L., Araujo, M. D. M., Quináia, S. P., Migliorine, D. W., & Garcia, J. R. (2011). Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 881-889. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.062>
- Schug, K., & McNair, H. M. (2002). Adduct formation in electrospray ionization. Part 1 : Common acidic pharmaceuticals. *Journal of Separation Science*, 25(12), 759-766. [https://doi.org/10.1002/1615-9314\(20020801\)25:12<759::AID-JSSC760>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1615-9314(20020801)25:12<759::AID-JSSC760>3.0.CO;2-M)
- Semones, M. C., Sharpless, C. M., MacKay, A. A., & Chin, Y.-P. (2017). Photodegradation of UV filters oxybenzone and sulisobenzene in wastewater effluent and by dissolved organic matter. *Applied Geochemistry*, 83, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.02.008>
- Sheng, C., Nnanna, A. G. A., Liu, Y., & Vargo, J. D. (2016). Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *Science of The Total Environment*, 550, 1075-1083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.179>
- Shih, T. C., Wangpaichitr, M., & Suffet, M. (2003). Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water. *Water Research*, 37(2), 375-385. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00271-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00271-3)
- Silva, M. P., Batista, A. P. dos S., Borrelly, S. I., Silva, V. H. O., & Teixeira, A. C. S. C. (2014). Photolysis of atrazine in aqueous solution : Role of process variables and reactive oxygen species. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21(21), 12135-12142. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2881-0>
- Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490-495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>

- Smith, E. H., Tseng, S.-K., & Weber Jr., W. J. (1987). Modeling the adsorption of target compounds by GAC in the presence of background dissolved organic matter. *Environmental Progress*, 6(1), 18-25. <https://doi.org/10.1002/ep.670060119>
- Snoeyink, V. L., Campos, C., & Mariñas, B. J. (2000). Design and performance of powdered activated carbon/ultrafiltration systems. *Water Science and Technology*, 42(12), 1-10. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0228>
- Snoeyink, V. L., Weber, W. J. Jr., & Mark, H. B. Jr. (1969). Sorption of phenol and nitrophenol by active carbon. *Environmental Science & Technology*, 3(10), 918-926. <https://doi.org/10.1021/es60033a008>
- Sousa, A., Génio, L., Mendo, S., & Barrosol, C. (2005). Comparison of the acute toxicity of tributyltin and copper to veliger larvae of *Nassarius reticulatus* (L.). *Applied Organometallic Chemistry*, 19(3), 324-328. <https://doi.org/10.1002/aoc.886>
- Sousa, J. C. G., Barbosa, M. O., Ribeiro, A. R. L., Ratola, N., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2020). Distribution of micropollutants in estuarine and sea water along the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin*, 154, 111120. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111120>
- Sperle, P., Khan, M. S., Drewes, J. E., & Wurzbacher, C. (2023). A Practical Bacterial Biodosimetry Procedure to Assess Performance of Lab-Scale Flow-through Ultraviolet Water Disinfection Reactors. *ACS ES&T Water*. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.2c00648>
- Sperlich, A., Schimmelpennig, S., Baumgarten, B., Genz, A., Amy, G., Worch, E., & Jekel, M. (2008). Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. *Water Research*, 42(8), 2073-2082. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.019>
- Speth, T. F. (1991). Evaluating Capacities of GAC Preloaded with Natural Water. *Journal of Environmental Engineering*, 117(1), 66-79. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1991\)117:1\(66\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1991)117:1(66))
- Stachowski-Haberkorn, S., Becker, B., Marie, D., Haberkorn, H., Coroller, L., & de la Broise, D. (2008). Impact of Roundup on the marine microbial community, as shown by an in situ microcosm experiment. *Aquatic Toxicology*, 89(4), 232-241. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.07.004>
- Štajnbaher, D., & Zupančič-Kralj, L. (2003). Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1015(1), 185-198. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01211-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01211-1)
- Stavarakakis, C., Dupuy, B., & Hequet, V. (2017). *Adsorption sur charbon actif pour une amélioration de la qualité de l'eau en aquaculture – ADAQUA. Application aux écloséries conchylicoles*. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00416/52765/>
- Steen, R. J. C. A., Leonards, P. E. G., Brinkman, U. A. Th., Barceló, D., Tronczynski, J., Albanis, T. A., & Cofino, W. P. (1999). Ecological risk assessment of agrochemicals in European estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(7), 1574-1581. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180733>
- Strub, M. (2009). *Enseignements nationaux de l'opération européenne de recherche des substances émergentes dans les eaux de surface EUMORE FATE*. Ineris, Cemagref.

<https://www.documentation.eauetbiodiversite.fr/notice/00000000015dd1bd4ca60f9ab4d3d05e>

- Sutherland, J., Adams, C., & Kekobad, J. (2004). Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation : Technical and economic comparison for five groundwaters. *Water Research*, 38(1), 193-205. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.09.008>
- Szabó, R. K., Megyeri, C., Illés, E., Gajda-Schranz, K., Mazellier, P., & Dombi, A. (2011). Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. *Chemosphere*, 84(11), 1658-1663. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.012>
- Székely, Gy., Henriques, B., Gil, M., Ramos, A., & Alvarez, C. (2012). Design of experiments as a tool for LC–MS/MS method development for the trace analysis of the potentially genotoxic 4-dimethylaminopyridine impurity in glucocorticoids. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 70, 251-258. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2012.07.006>
- Tace, E., De Laat, J., & Dore, M. (1992). *Photodégradation de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène*. 23(2), 233-249.
- Tansakul, C., Laborie, S., & Cabassud, C. (2011). Adsorption combined with ultrafiltration to remove organic matter from seawater. *Water Research*, 45(19), 6362-6370. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.024>
- Texier, I., Giannotti, C., Malato, S., Richter, C., & Delaire, J. (1999). Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate. *Catalysis Today*, 54(2), 297-307. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00191-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00191-1)
- Thomas, H. C. (1944). Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society*, 66(10), 1664-1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>
- Traegner, U. K., & Suidan, M. T. (1989). Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. *Water Research*, 23, 267-273. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90091-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90091-2)
- Turner, A., & Rawling, M. C. (2001). The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. *Water Research*, 35(18), 4379-4389. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00163-4)
- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Maes, W., Wilms, D., & Vandecasteele, C. (1998). Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. *Desalination*, 117(1), 139-147. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00081-2)
- Visvanathan, C., Boonthanon, N., Sathasivan, A., & Jegatheesan, V. (2003). Pretreatment of seawater for biodegradable organic content removal using membrane bioreactor. *Desalination*, 153(1), 133-140. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01114-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01114-1)
- Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228-238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>
- Weber, W. J. (1984). Evolution of a Technology. *Journal of Environmental Engineering*, 110(5), 899-917. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1984\)110:5\(899\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:5(899))
- Weber, W. J., & Smith, E. H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science & Technology*, 21(11), 1040-1050. <https://doi.org/10.1021/es00164a002>



- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6649-6663. <https://doi.org/10.1021/es0484799>
- Wibowo, E., Rokhmat, M., Sutisna, Khairurrijal, & Abdullah, M. (2017). Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. *Desalination*, 409, 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.01.026>
- Wigmans, T. (1989). Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 27(1), 13-22. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90152-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90152-8)
- Wille, K., Noppe, H., Verheyden, K., Vanden Bussche, J., De Wulf, E., Van Caeter, P., Janssen, C. R., De Brabander, H. F., & Vanhaecke, L. (2010). Validation and application of an LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of 13 pharmaceuticals in seawater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(5), 1797-1808. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3702-z>
- Williams, P. J. leB. (1995). Evidence for the seasonal accumulation of carbon-rich dissolved organic material, its scale in comparison with changes in particulate material and the consequential effect on net CN assimilation ratios. *Marine Chemistry*, 51(1), 17-29. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00046-T](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00046-T)
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. DE GRUYTER. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>
- Wu, C., & Linden, K. G. (2010). Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals. *Water research*, 44(12), 3585-3594. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.011>
- Yang, S.-J., Zhang, X.-F., Yu, B., Cong, H.-L., Yao, H.-W., Yang, A., Zhang, H.-N., & Zhang, H.-B. (2017). Preparation of PVDF hollow fiber membranes with high adsorption performance by one-step physical coating and chemical cross-linking. *Integrated Ferroelectrics*. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10584587.2017.1331106>
- Ye, N. (2018). *Modélisation de l'adsorption de micropolluants organiques émergents dans des filtres à charbon actif en grain: Développements d'outils prédictifs: Modeling the adsorption of emerging organic micropollutants in fixed bed with granular activated carbon: Development of prediction tools*. Rennes, Ecole nationale supérieure de chimie.
- Yola, M. L., Eren, T., & Atar, N. (2014). A novel efficient photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine. *Chemical Engineering Journal*, 250, 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.116>
- Yoon, Y. H., & Nelson, J. H. (1984). Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45(8), 509-516. <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>
- Yunker, J. M., & Walsh, M. E. (2015). Impact of salinity and dispersed oil on adsorption of dissolved aromatic hydrocarbons by activated carbon and organoclay. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 562-569. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.063>
- Yuan, J., Passeport, E., & Hofmann, R. (2022). Understanding adsorption and biodegradation in granular activated carbon for drinking water treatment: A critical review. *Water Research*, 210, 118026. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.118026>

- Zafiriou, O. C., Jousot-Dubien, J., Zepp, R. G., & Zika, R. G. (1984). Photochemistry of natural waters. *Environmental Science & Technology*, 18(12), 358A-371A. <https://doi.org/10.1021/es00130a001>
- Zarogian, G. E., & Morrison, G. (1981). Effect of cadmium body burdens in adult *Crassostrea virginica* on fecundity and viability of larvae. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 27(1), 344-348. <https://doi.org/10.1007/BF01611030>
- Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J.-F., Mercier, G., & Lafrance, P. (2011). Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> circular anode electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2), 1499-1507. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.075>
- Zhang, Q., Crittenden, J., Hristovski, K., Hand, D., & Westerhoff, P. (2009). User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model for different activated carbon dosages. *Water Research*, 43(7), 1859-1866. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.028>
- Zhou, L.-J., Ying, G.-G., Liu, S., Zhao, J.-L., Chen, F., Zhang, R.-Q., Peng, F.-Q., & Zhang, Q.-Q. (2012). Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1244, 123-138. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.076>

## ANNEXES

### Annexe 1 – Méthode des ajouts dosés

Des ajouts dosés sont utilisés pour la détection et la quantification de micropolluants organiques dans l'eau de mer entrante en éclosérie puis en sortie de chaque procédé étudié. La solution mère utilisée pour doper les étalons est une solution d'un mélange des 22 micropolluants à  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  chacun. Une solution de dopage intermédiaire à  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  est préparée pour atteindre des concentrations de dopage faible ( $4 \text{ ng.L}^{-1}$ ).

La matrice utilisée pour compléter les vials et pour ajuster le volume à 15 mL est de l'eau de mer reconstituée filtrée sur  $0,02 \mu\text{m}$  avec des filtres en PTFE. Une gamme d'étalonnage interne classiquement utilisée est composée de 9 étalons et suit le détail suivant :

Volume total du vial (mL)	Volume échantillon EDM (mL)	Concentration dopage ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Volume solution intermédiaire (mL)	Volume de matrice (mL)
15	2	0	0	13,000
15	2	0,004	0,012	12,988
15	2	0,010	0,030	12,970
15	2	0,040	0,120	12,880
15	2	0,080	0,240	12,760
15	2	0,150	0,450	12,550
15	2	0,200	0,600	12,400
15	2	0,500	1,500	11,500
15	2	0,800	2,400	10,600

## Annexe 2 - Détection et quantification des micropolluants cibles dans les écloséries Novostrea Bretagne et France Naissain

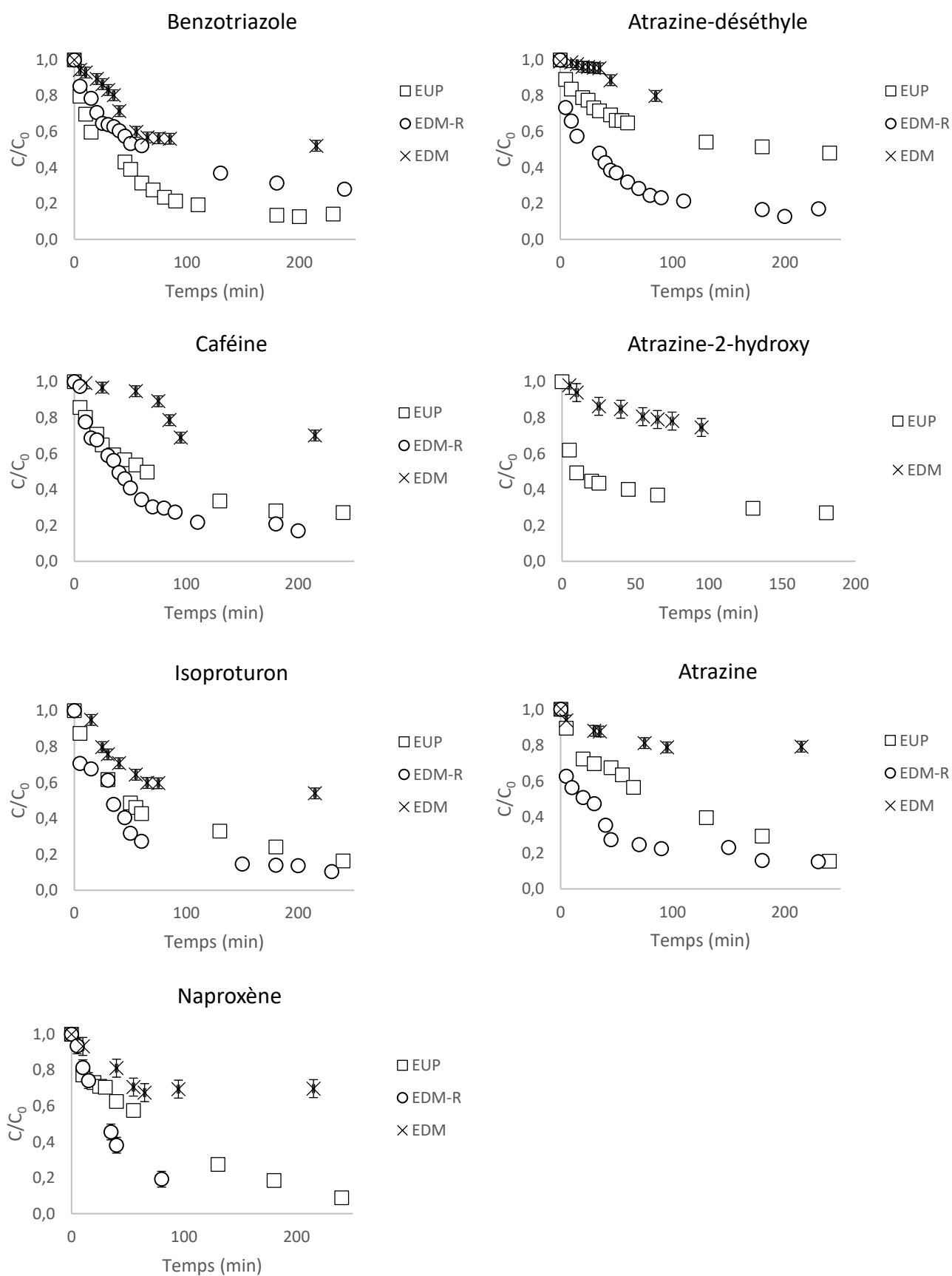
Novostrea Bretagne											
Date de prélèvement	Naproxène	Kétoprofène	Métolachlore-ESA	Métolachlore	Caféine	Atrazine	Atrazine-2-hydroxy	Atrazine-déséthyle	Diclofénac	Ofloxacine	Benzotriazole
11/01/2021	<b>263±40</b>	<b>347±57</b>	<b>146±39</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15/03/2021	<b>102±13</b>	<b>148±72</b>	<b>78 ±21</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11/05/2021	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12/07/2021	ND	<b>96±13</b>	ND	<b>472±16</b>	<b>173±25</b>	<b>9±1</b>	<b>12±1</b>	ND	ND	ND	ND
13/09/2021	ND	<b>27±8</b>	ND	> LD mais < LQ (LD=17)	ND	ND	ND	ND	> LD mais < LQ (LD=10)	ND	ND
03/11/2021	ND	<b>86±30</b>	<b>27±10</b>	> LD mais < LQ (LD=14)	<b>28±7</b>	ND	ND	> LD mais < LQ (LD=14)	ND	> LD mais < LQ (LD=26)	> LD mais < LQ (LD=17)

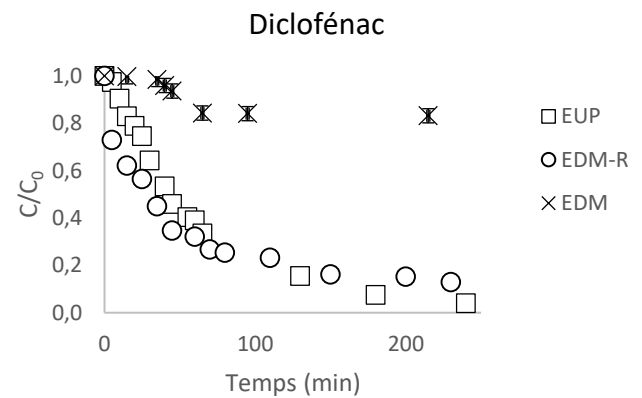
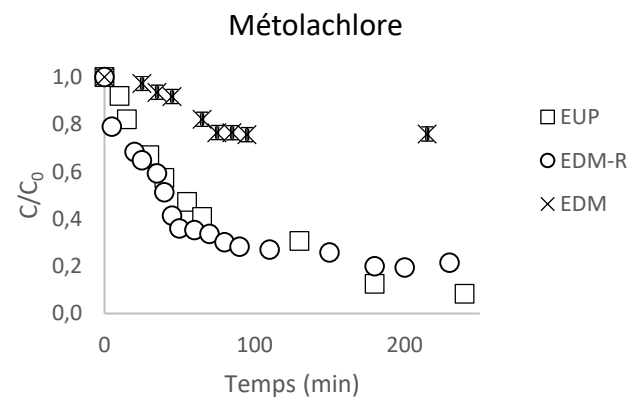
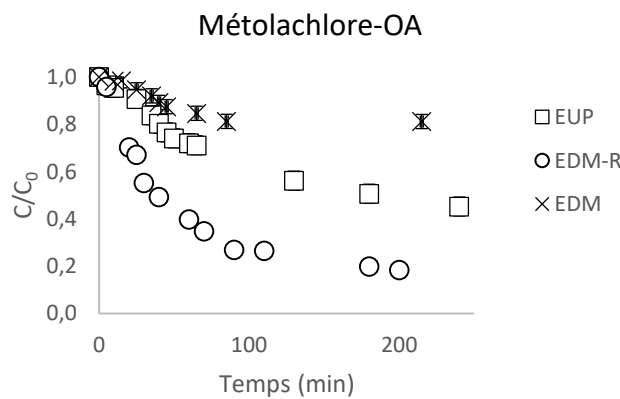
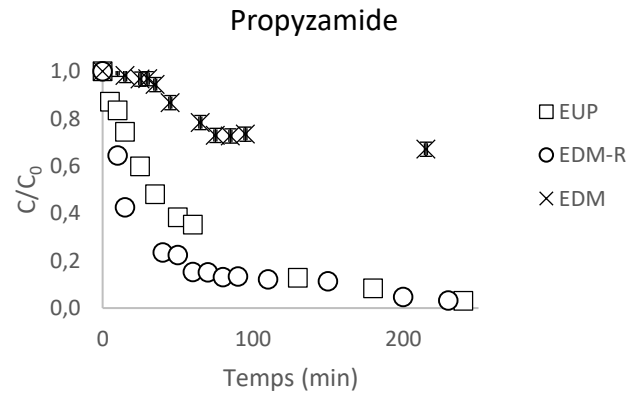
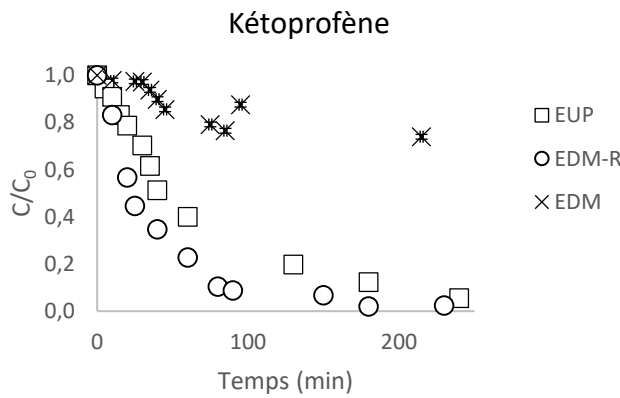
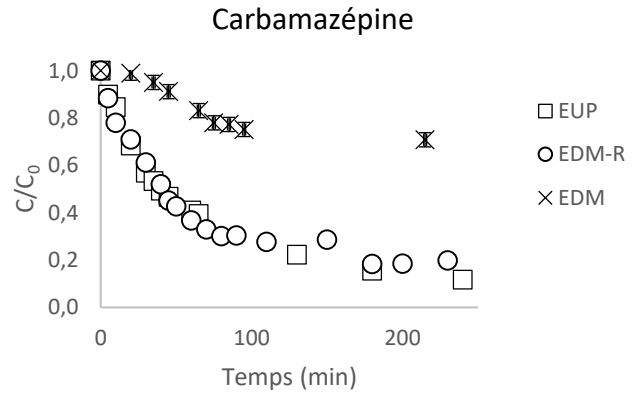
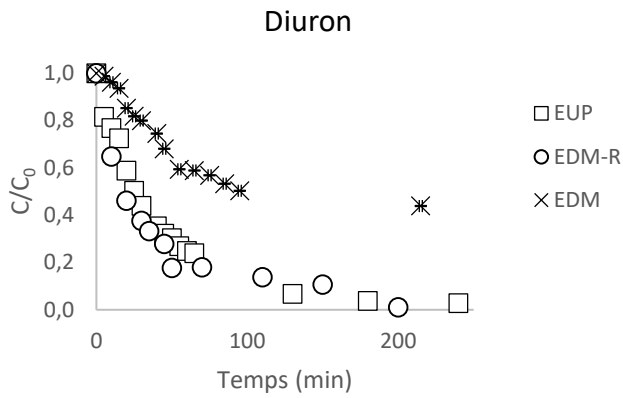
ND : Non Détecté

France Naissain							
Date de prélèvement	Naproxène	Kétoprofène	Métolachlore-ESA	Métolachlore	Caféine	Atrazine-2-hydroxy	Diclofénac
19/03/2021	> LD mais < LQ (LD=39)	> LD mais < LQ (LD=54)	> LD mais < LQ (LD=36)	ND	ND	ND	ND
17/05/2021	ND	<b>147 ±30</b>	> LD mais < LQ (LD=38)	ND	ND	<b>22 ±7</b>	ND
19/07/2021	ND	<b>222 ±15</b>	ND	<b>185±7</b>	<b>1729 ±67</b>	ND	<b>116 ±50</b>
20/09/2021	<b>39 ±8</b>	<b>15 ±6</b>	ND	ND	> LD mais < LQ (LD=41)	ND	ND
24/11/2021	<b>83 ±63</b>	ND	> LD mais < LQ (LD=9)	> LD mais < LQ (LD=8)	<b>293 ±31</b>	ND	ND
17/01/2022	ND	> LD mais < LQ (LD=16)	ND	ND	> LD mais < LQ (LD=150)	ND	ND

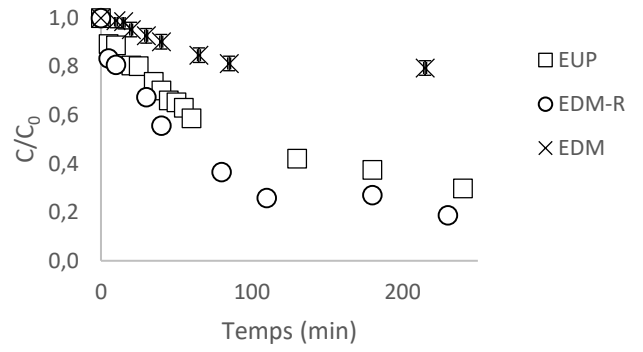
ND : Non Détecté

### Annexe 3 – Suivi cinétique de l'adsorption sur CAP dans les trois matrices

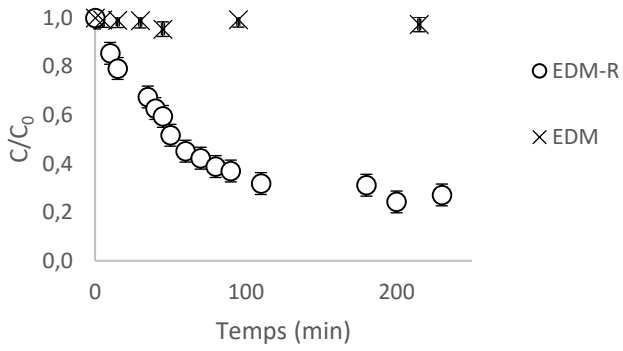




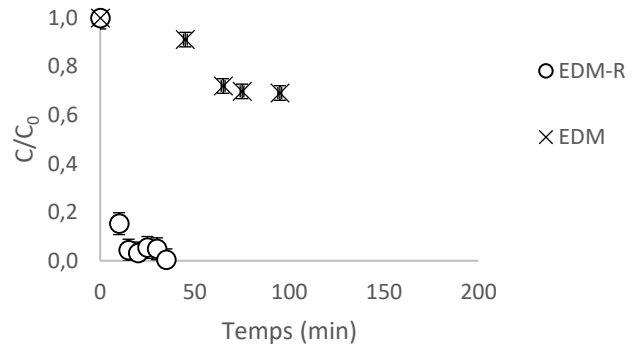
Métolachlore-ESA



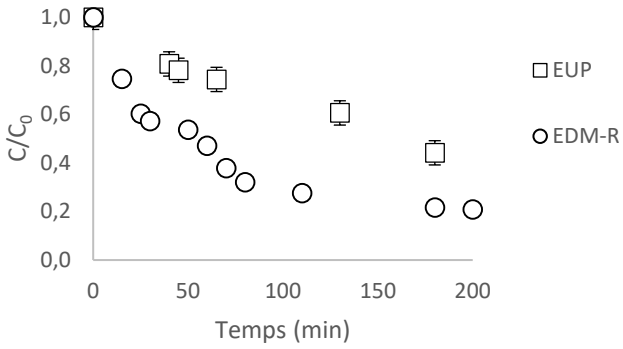
Ofloxacin



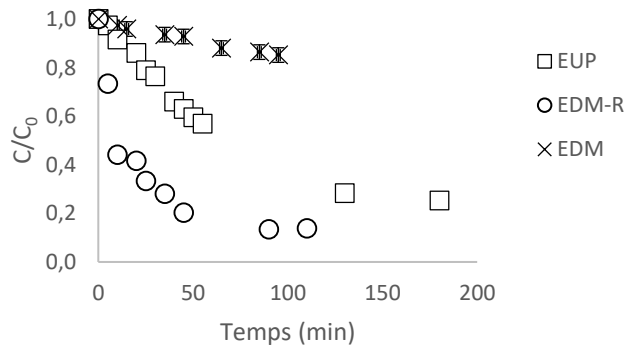
Difénoconazole



Lincomycine



Nicosulfuron



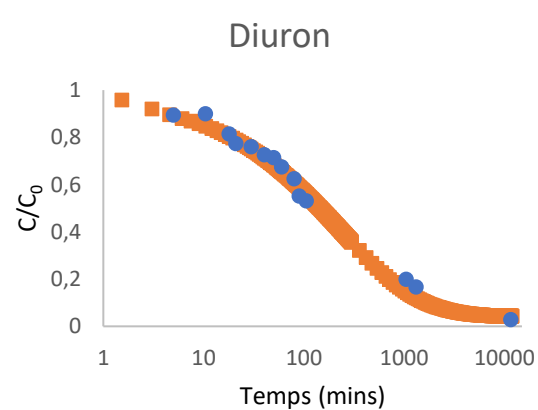
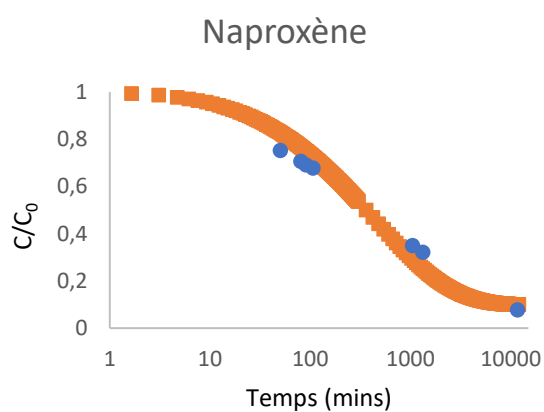
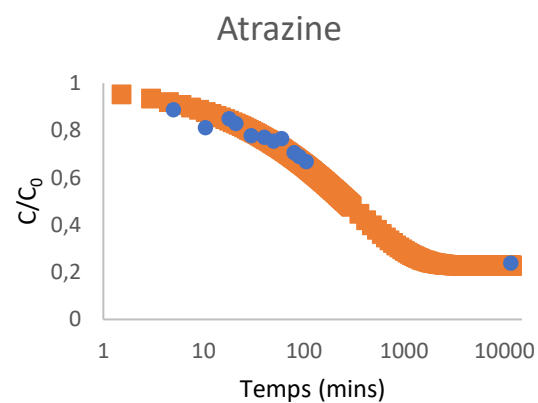
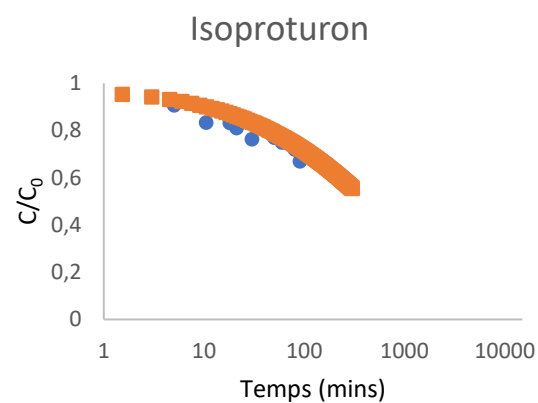
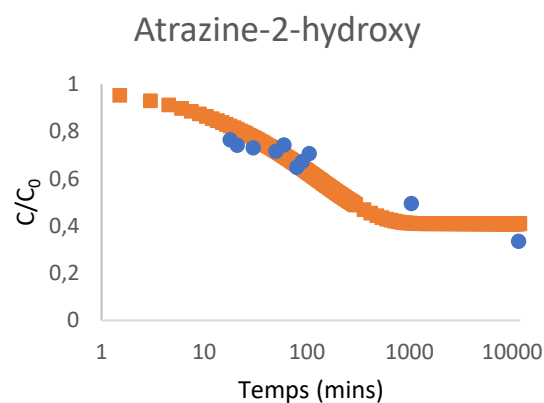
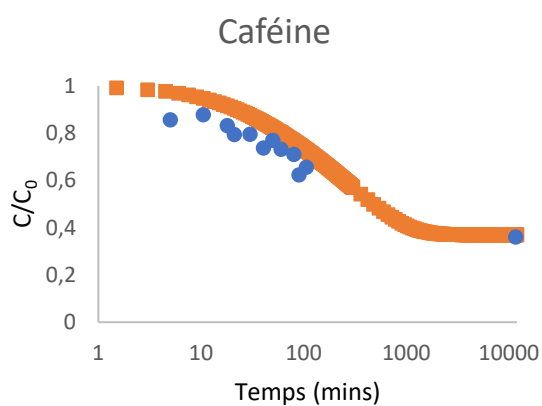
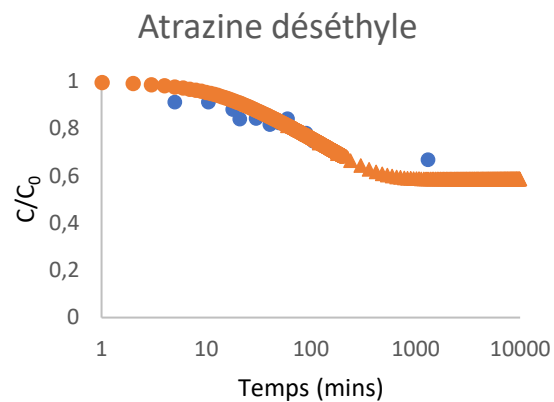
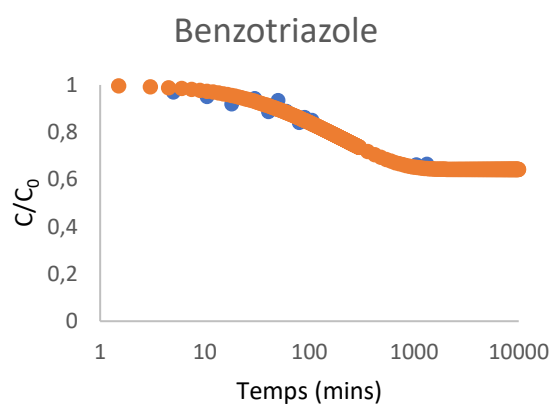
**Annexe 4 – Constantes de vitesse d'ordre 1 déterminées sur les 50 premières minutes  
d'adsorption sur CAP en réacteur fermé**

EUP		EDM-R		EDM	
k (min <sup>-1</sup> )					
Diuron	0,0254	Nicosulfuron	0,0423	Lincomycine	0,0408
Propyzamide	0,0198	Naproxène	0,0259	Nicosulfuron	0,0220
Carbamazépine	0,0177	Propyzamide	0,0237	Atrazine-2-hydroxy	0,0197
Diclofénac	0,0152	Métolachlore-OA	0,0219	Benzotriazole	0,0196
Isoproturon	0,0149	Kétoprofène	0,0216	Diuron	0,0087
Caféine	0,0147	Caféine	0,0200	Isoproturon	0,0083
Kétoprofène	0,0141	Atrazine	0,0197	Naproxène	0,0072
Benzotriazole	0,0135	Diuron	0,0187	Difénoconazole	0,0047
Métolachlore	0,0135	Lincomycine	0,0182	Métolachlore-OA	0,0039
Naproxène	0,0129	Benzotriazole	0,0171	Kétoprofène	0,0031
Atrazine	0,0106	Atrazine-desethyl	0,0159	Métolachlore-ESA	0,0030
Nicosulfuron	0,0099	Carbamazépine	0,0159	Carbamazépine	0,0027
Atrazine-desethyl	0,0091	Diclofénac	0,0159	Atrazine	0,0024
Métolachlore-ESA	0,0090	Métolachlore	0,0150	Métolachlore	0,0021
Métolachlore-OA	0,0056	Ofloxacine	0,0142	Propyzamide	0,0016
Lincomycine	0,0054	Isoproturon	0,0133	Diclofénac	0,0014
Atrazine-2-hydroxy	ND	Métolachlore-ESA	0,0111	Atrazine-desethyl	0,0011
Ofloxacine	ND	Atrazine-2-hydroxy	ND	Caféine	0,0010
Difénoconazole	ND	Difénoconazole	ND	Ofloxacine	0,0010
<b>Valeur moyenne</b>	<b>0,013</b>		<b>0,019</b>		<b>0,008</b>

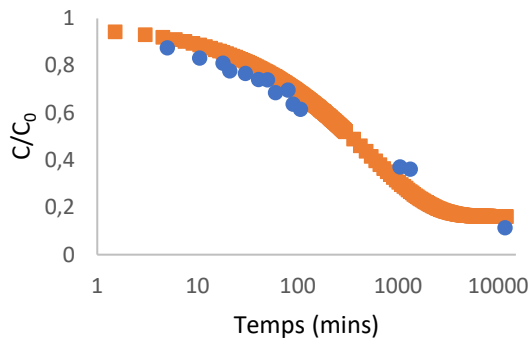


## Annexe 5 – Suivi cinétique de l'adsorption sur les CAG avec modélisation HSDM

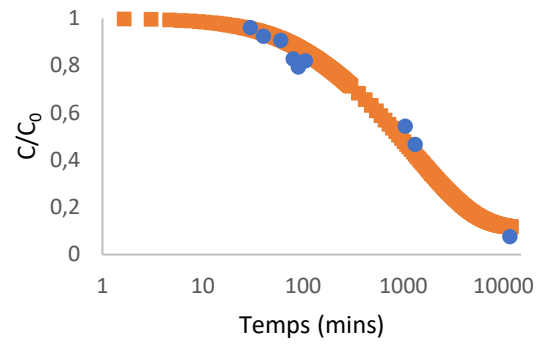
### Annexe 5.1. – CB-HB en EUP



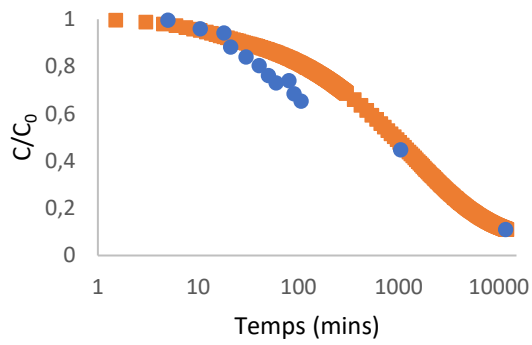
Carbamazépine



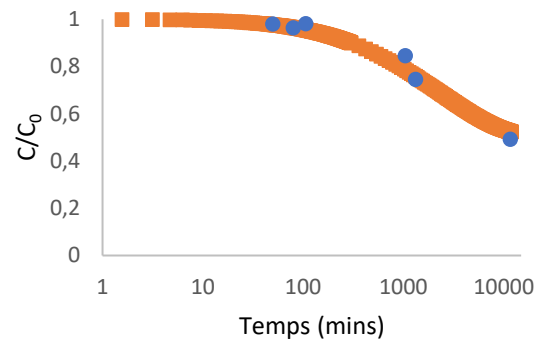
Kétoprofène



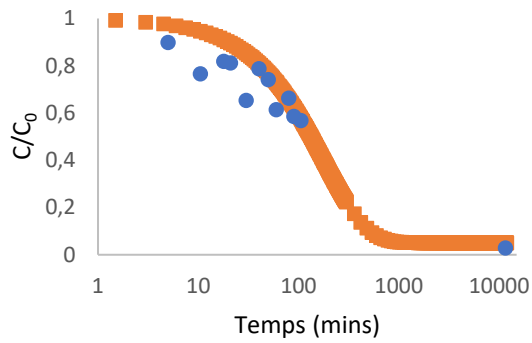
Propyzamide



Métolachlore-OA

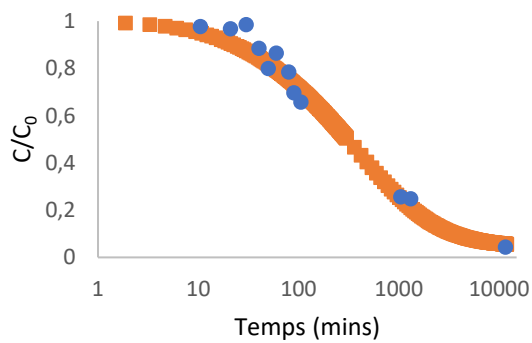


Métolachlore

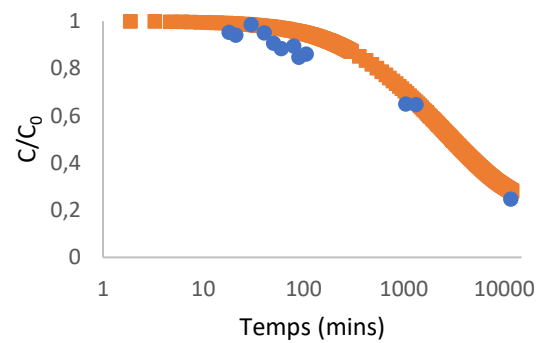


TBT: pas de points cinétiques disponibles.

Diclofénac

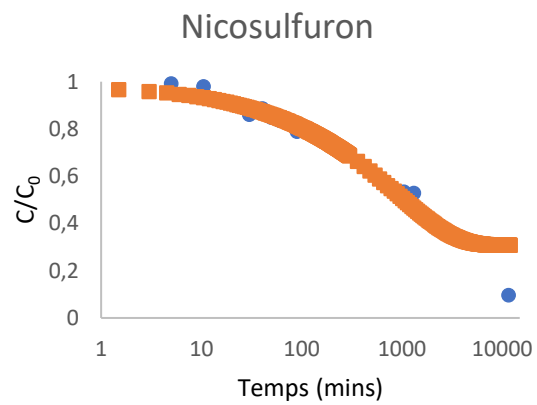
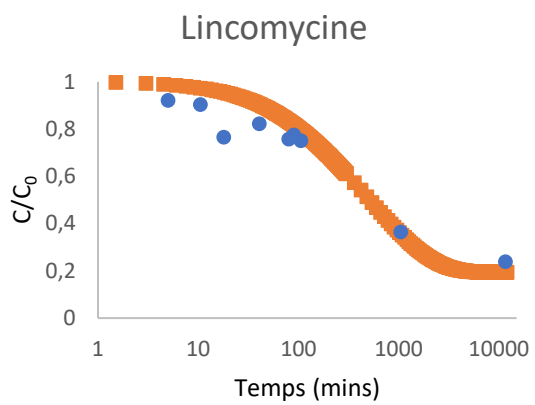


Métolachlore-ESA

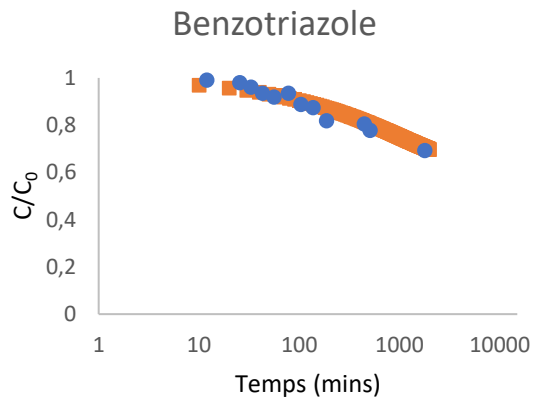


Ofloxacin: pas de points cinétiques disponibles.

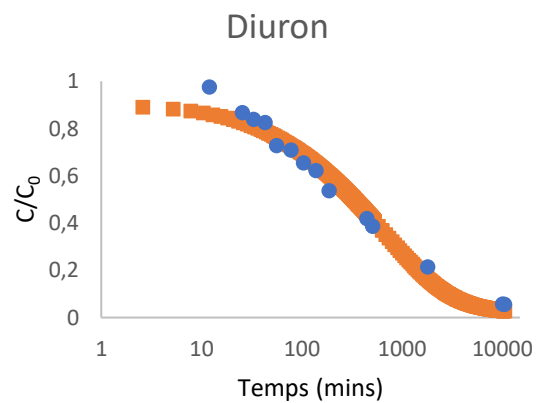
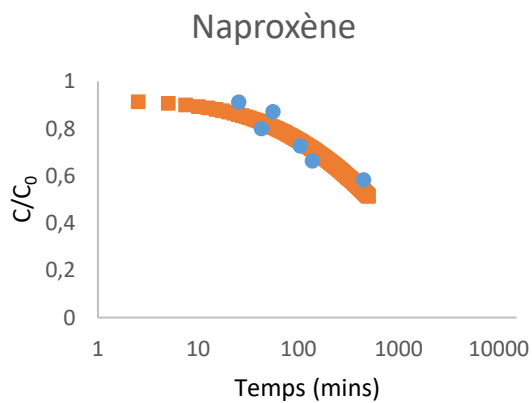
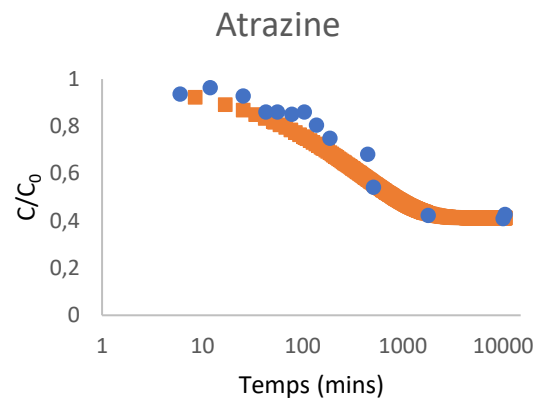
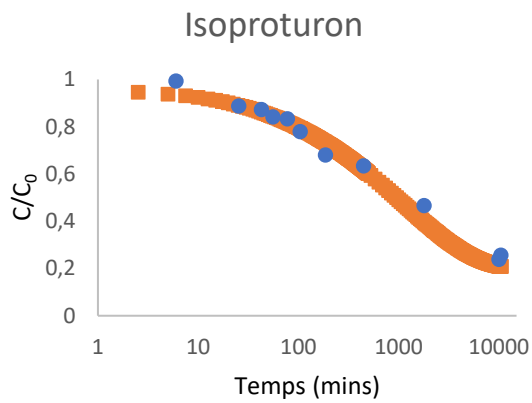
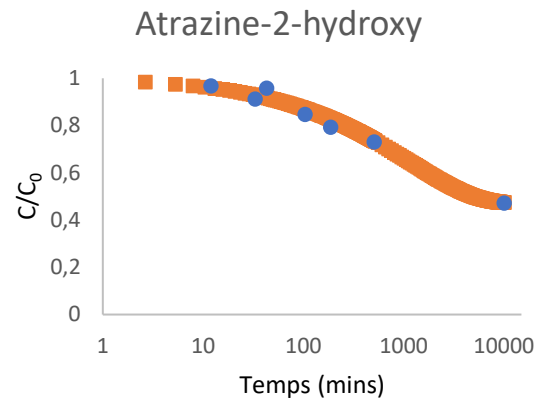
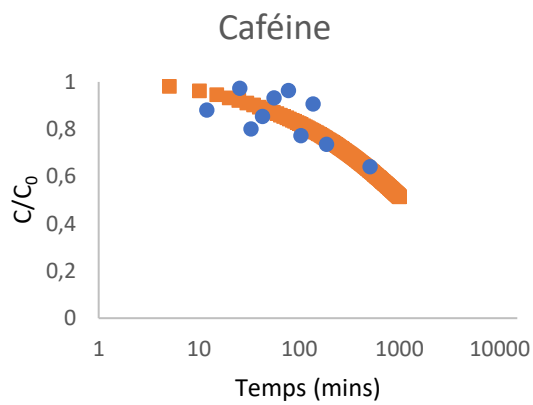
Difénoconazole: pas de points cinétiques disponibles.



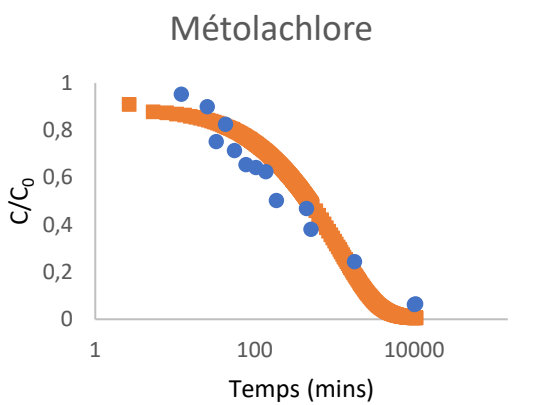
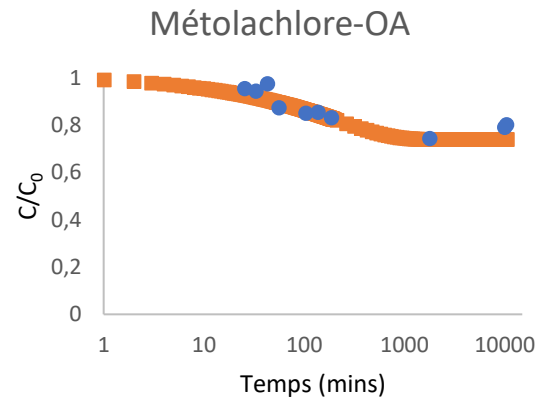
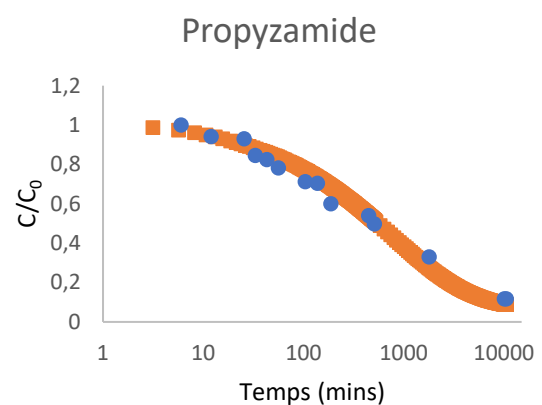
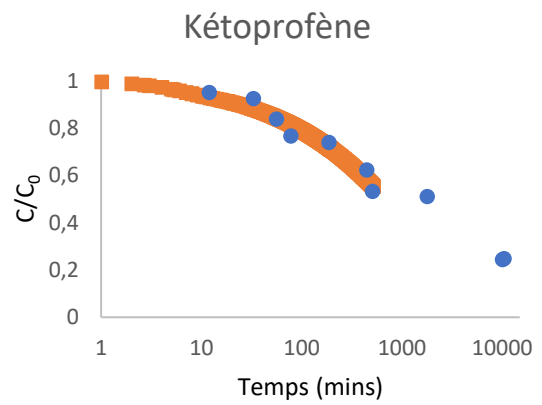
Annexe 5.2. – CB-HB en EDM-R



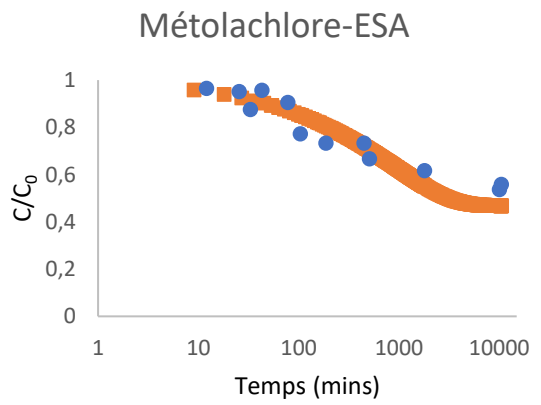
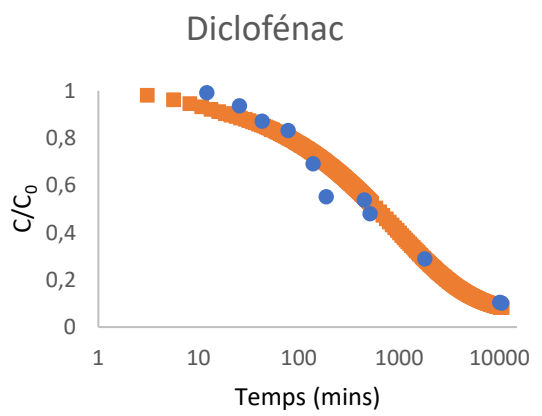
Atrazine-déséthyle: pas de points cinétiques disponibles.

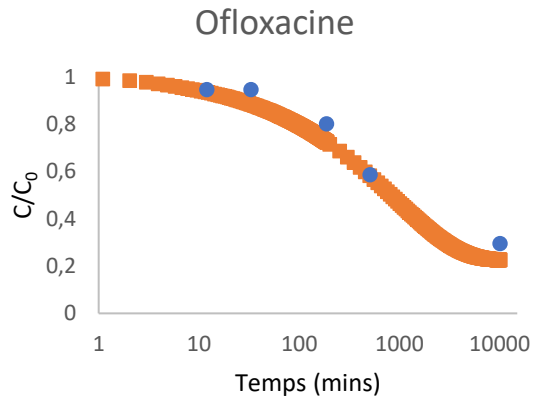


Carbamazépine: pas de points cinétiques disponibles.

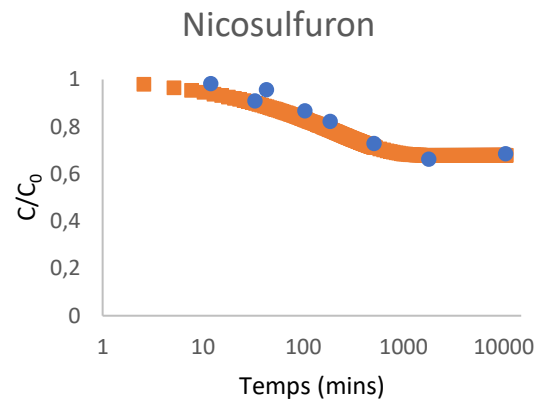
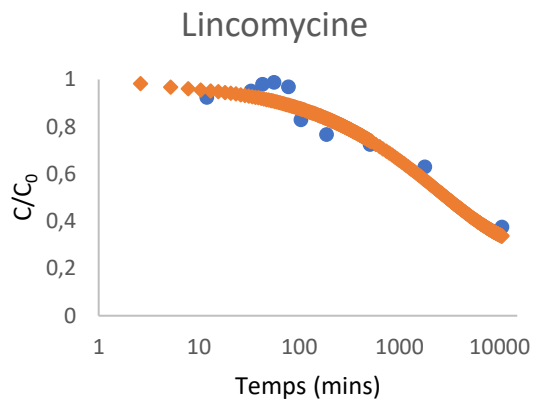


TBT: pas de points cinétiques disponibles.

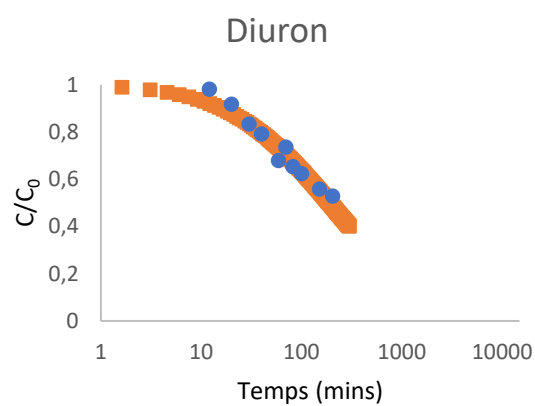
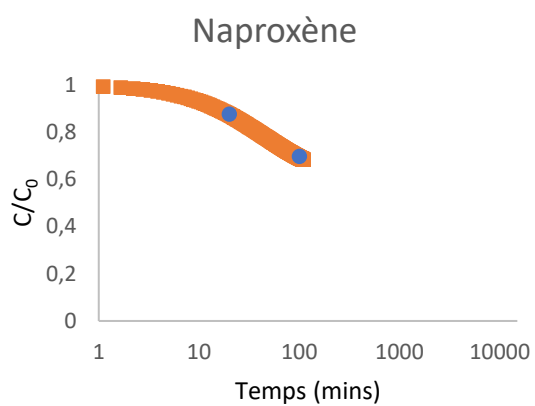
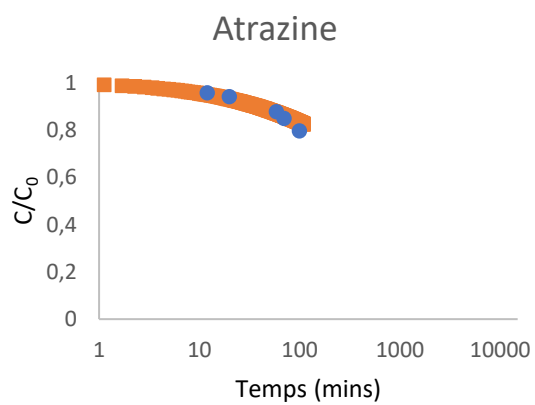
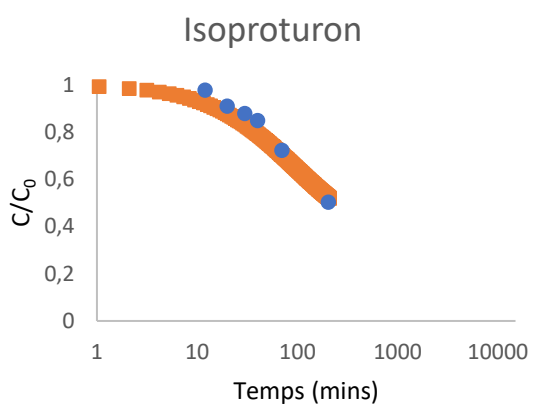
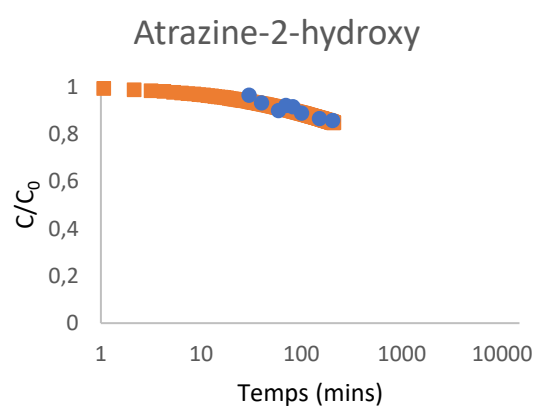
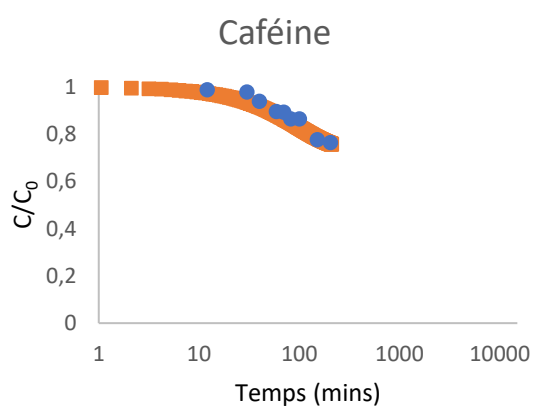
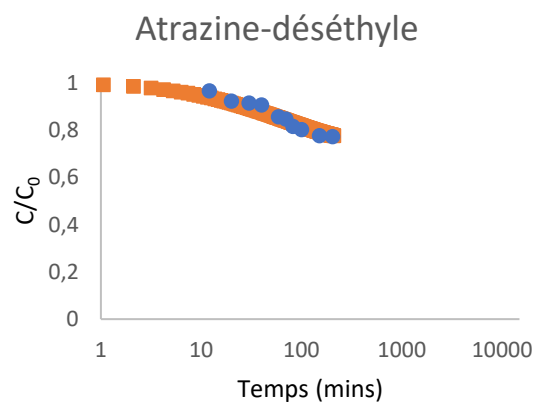
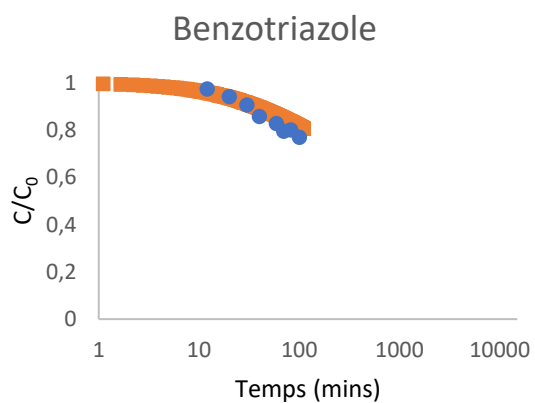


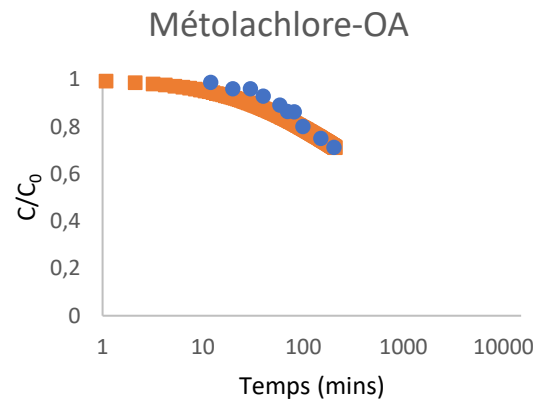
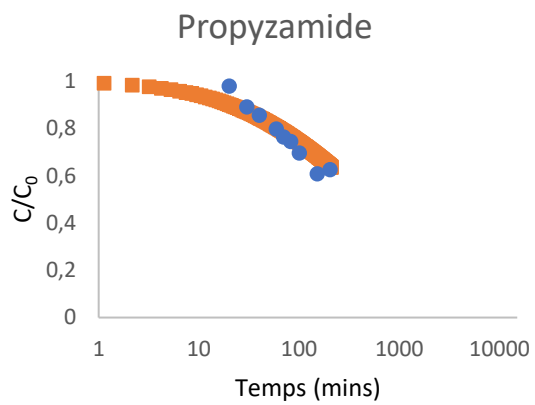
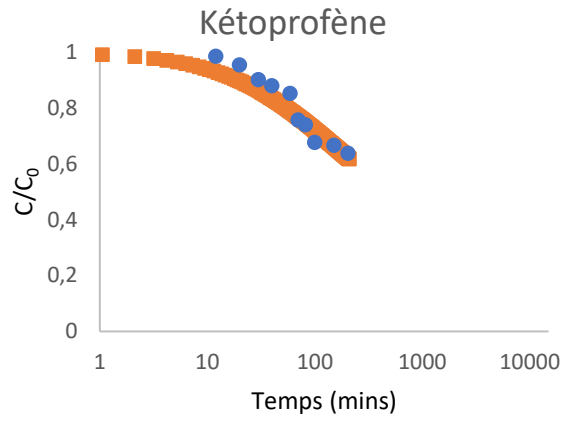
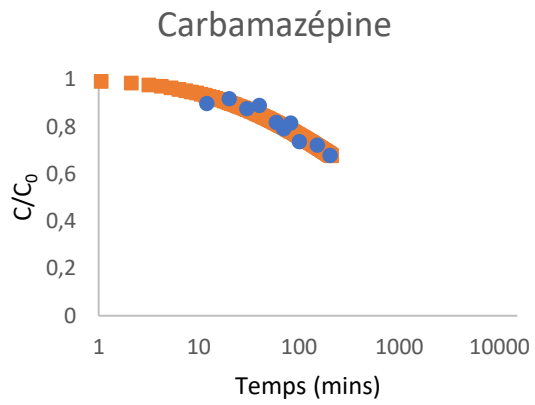


Difénoconazole: pas de points cinétiques disponibles.



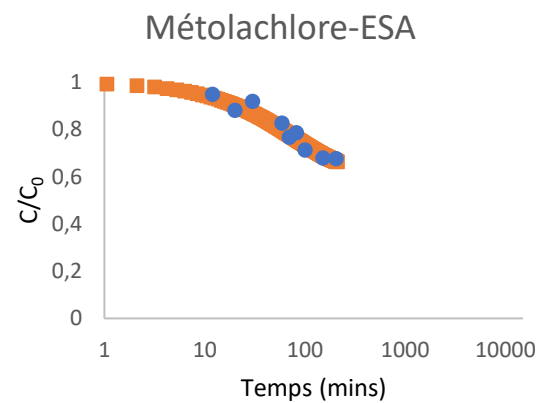
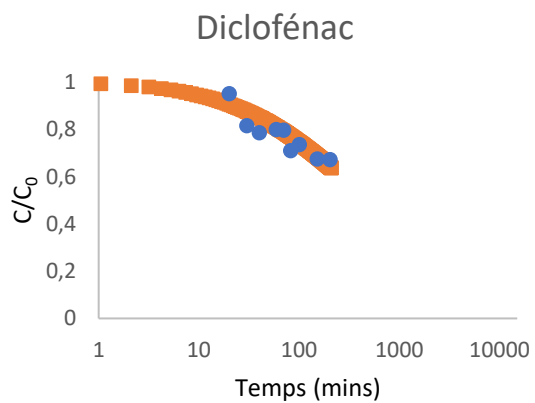
Annexe 5.3. – CB-HB en EDM



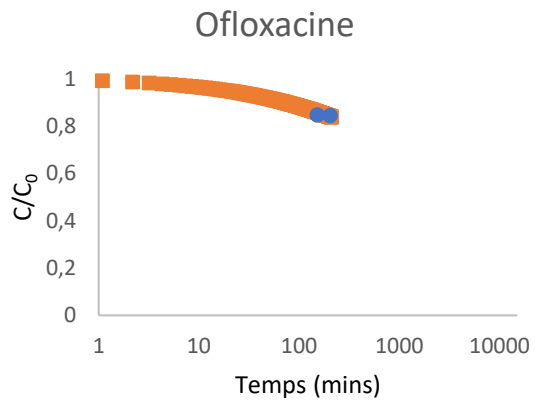


Métolachlore : pas de points cinétiques disponibles.

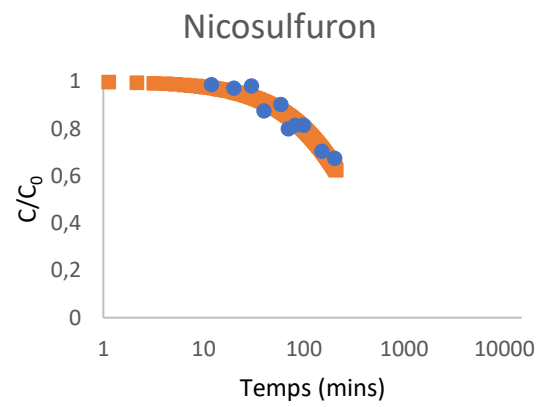
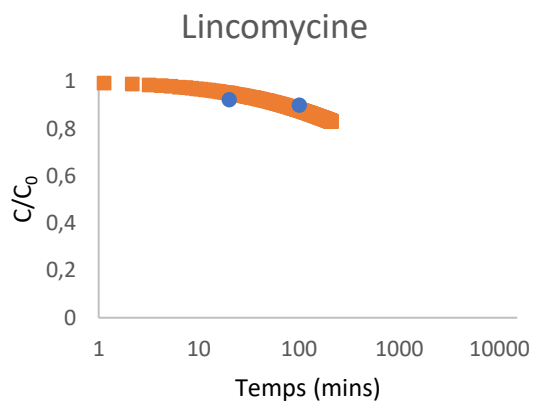
TBT : pas de points cinétiques disponibles.



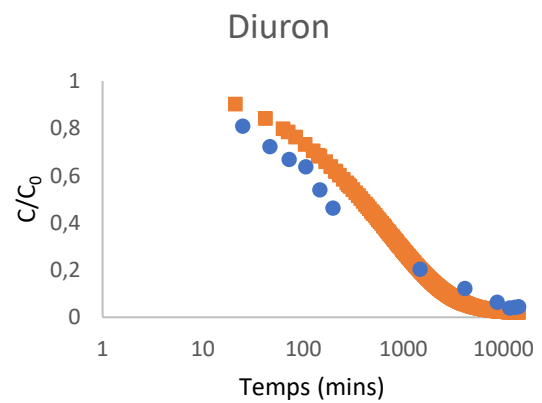
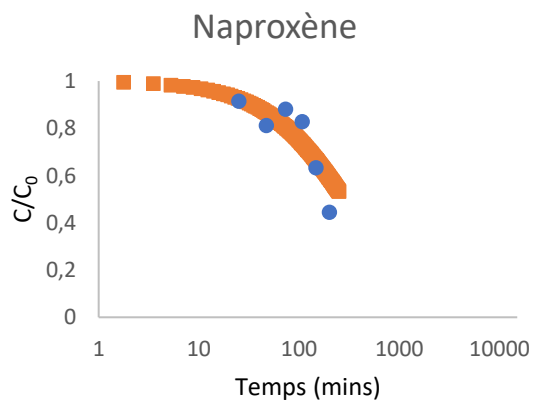
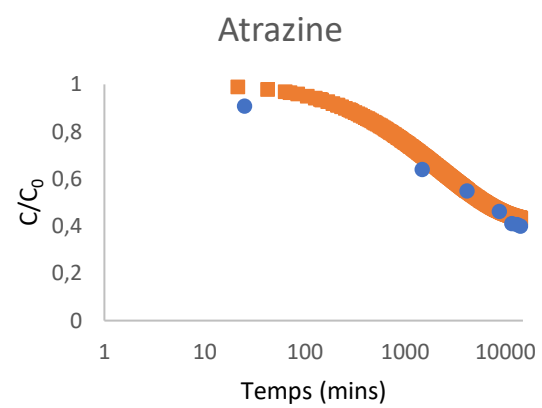
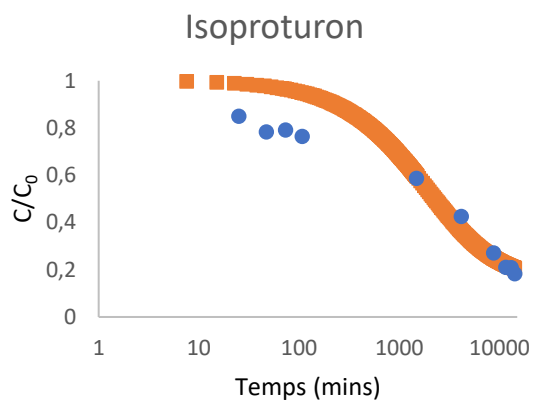
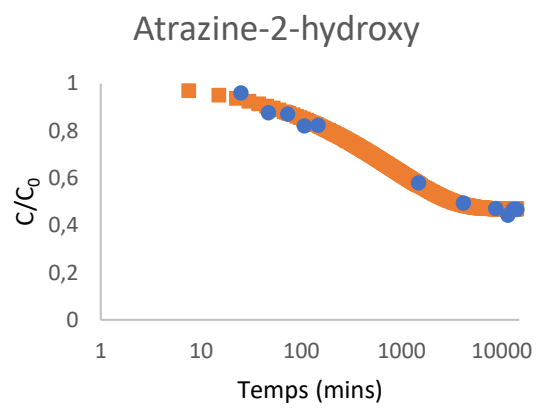
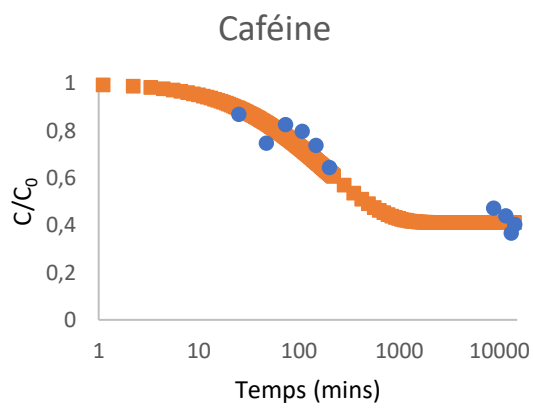
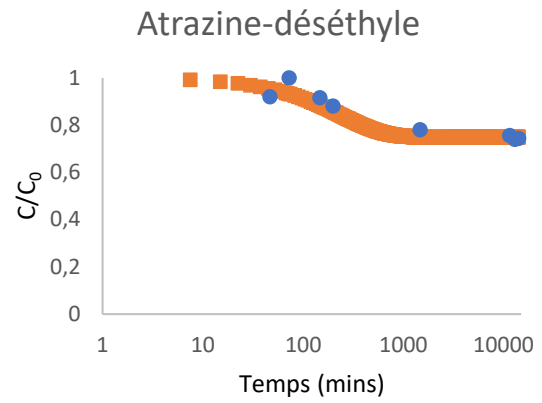
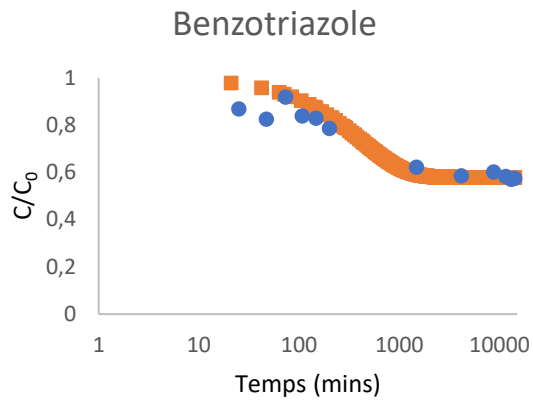




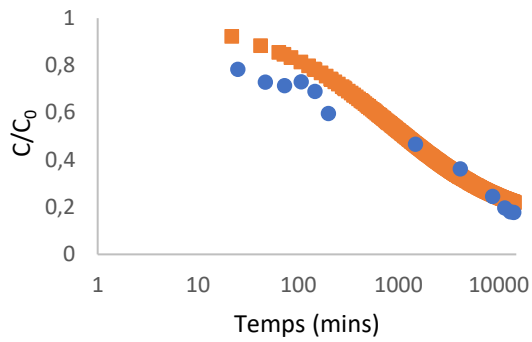
Difénoconazole : pas de points cinétiques disponibles.



Annexe 5.4. – DC-BO en EUP

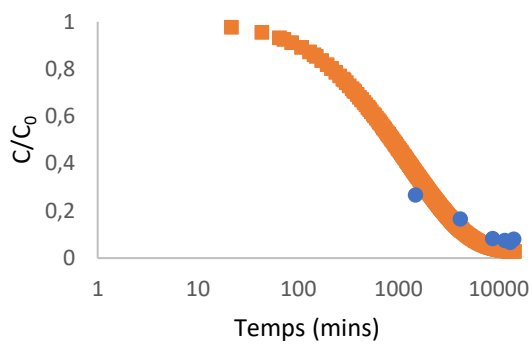


Carbamazépine



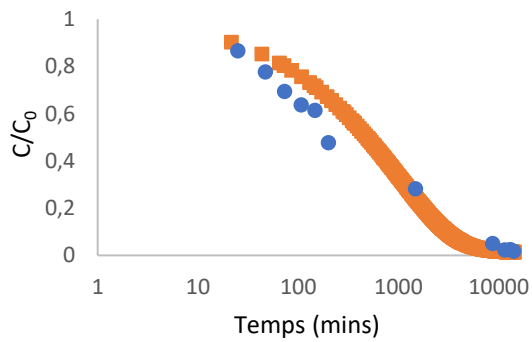
Kétoprofène : pas de points cinétiques disponibles.

Propyzamide

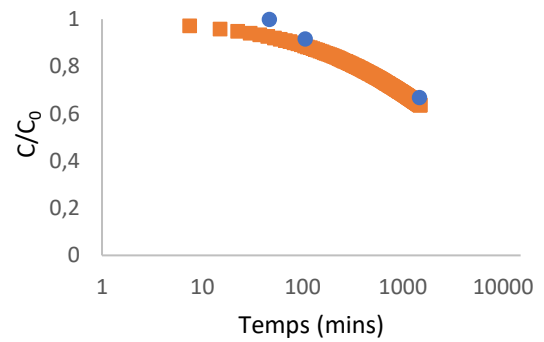


Métolachlore-OA : pas de points cinétiques disponibles.

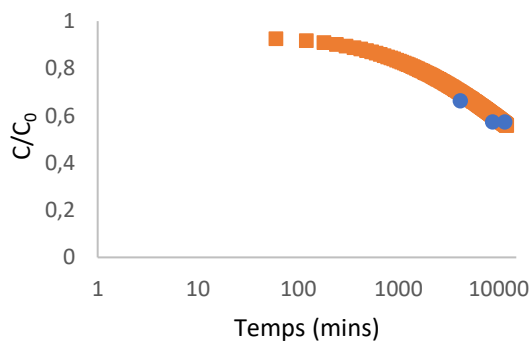
Métolachlore



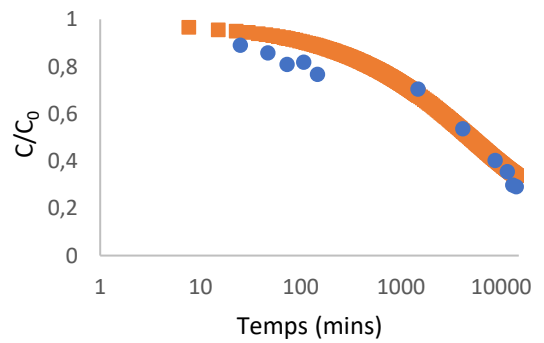
TBT



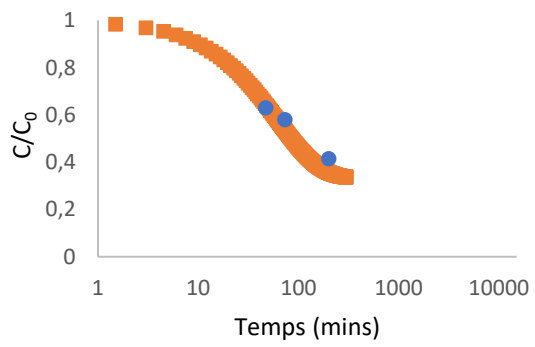
Diclofénac



Métolachlore-ESA

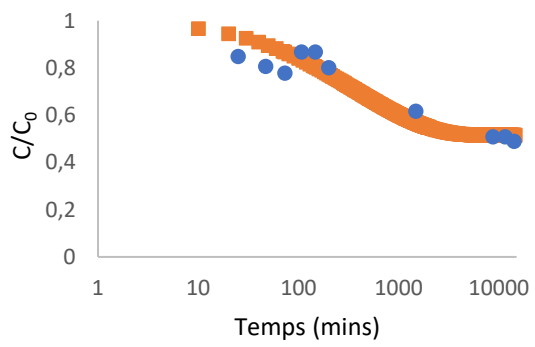


### Ofloxacin

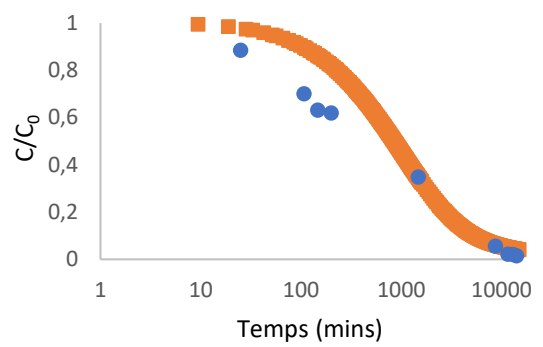


Ofloxacin : pas de points cinétiques disponibles.

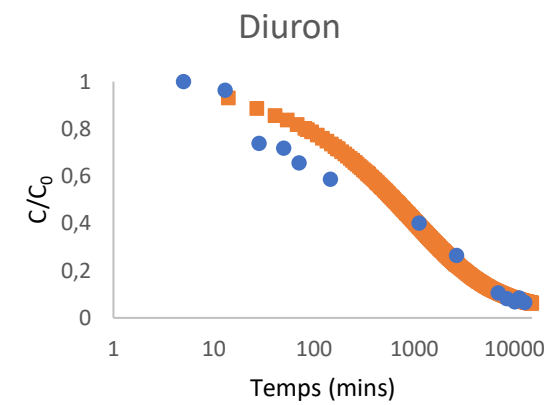
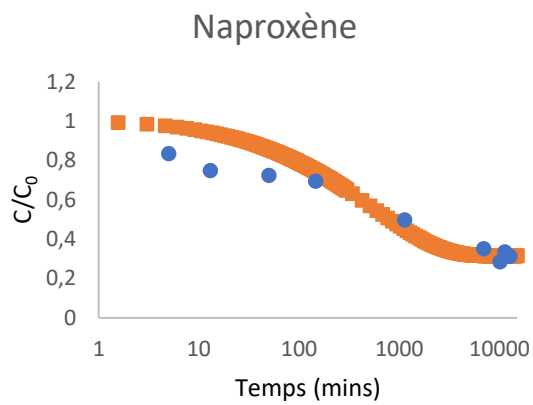
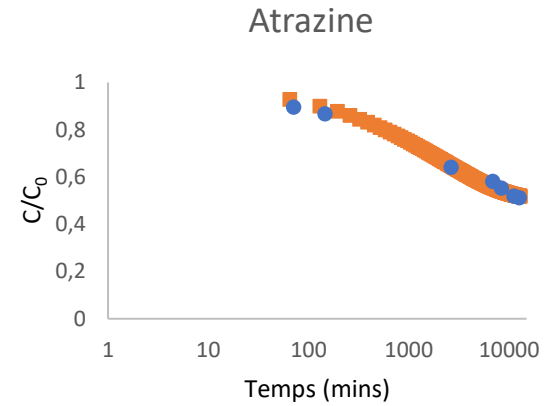
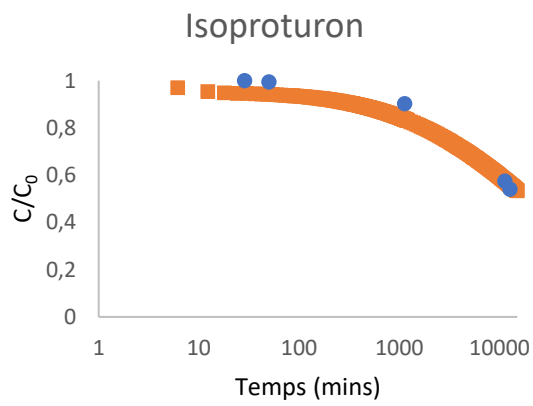
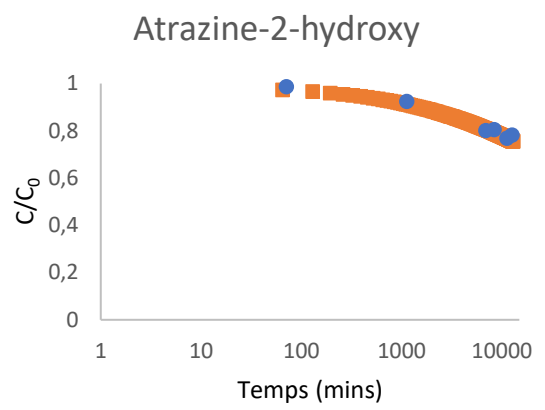
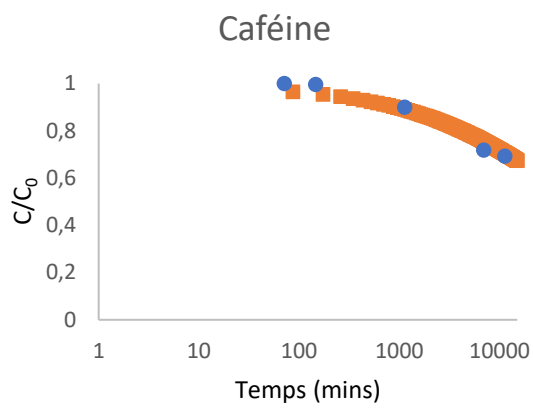
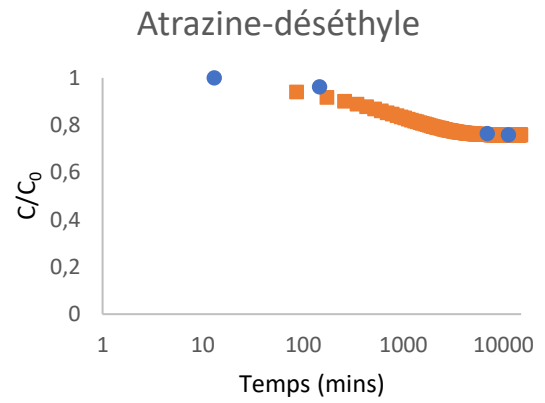
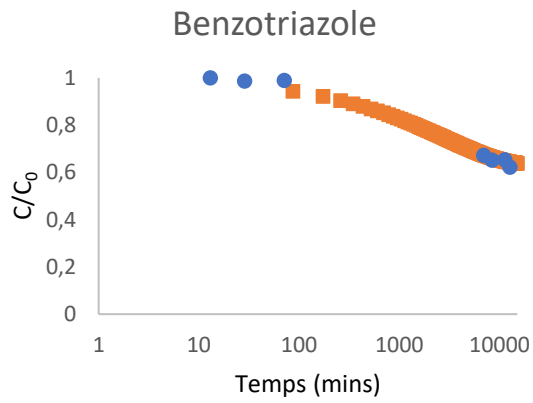
### Lincomycine



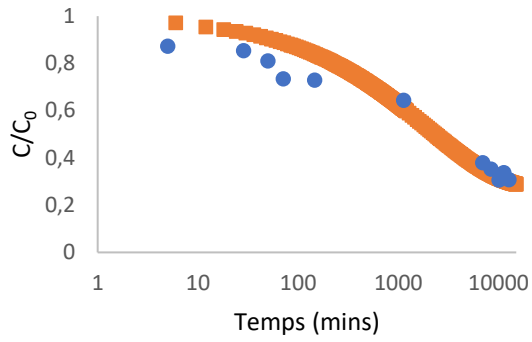
### Nicosulfuron



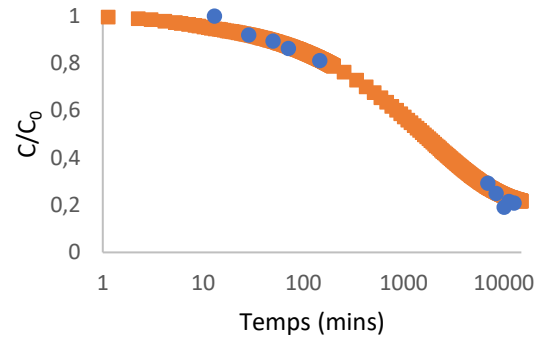
Annexe 5.5. – DC-BO en EDM-R



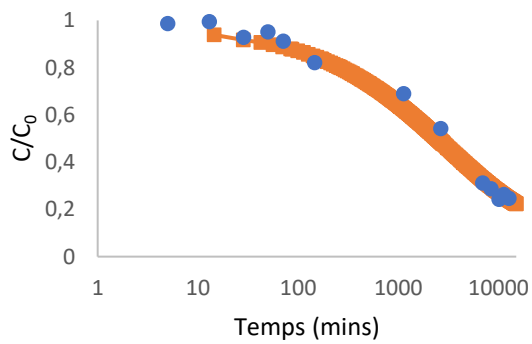
Carbamazépine



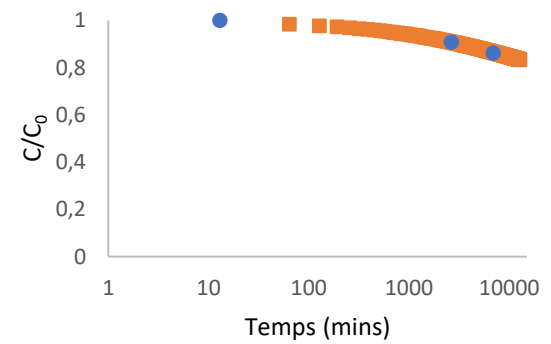
Kétoprofène



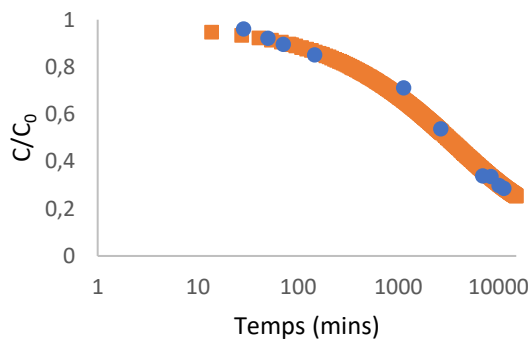
Propyzamide



Métolachlore-OA

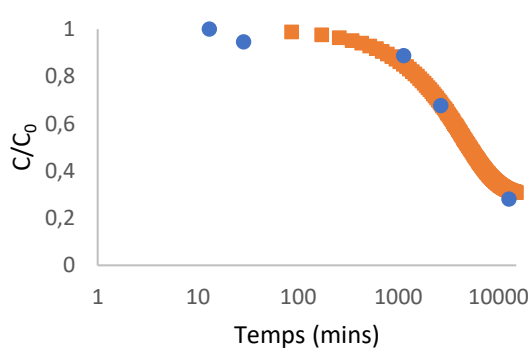


Métolachlore

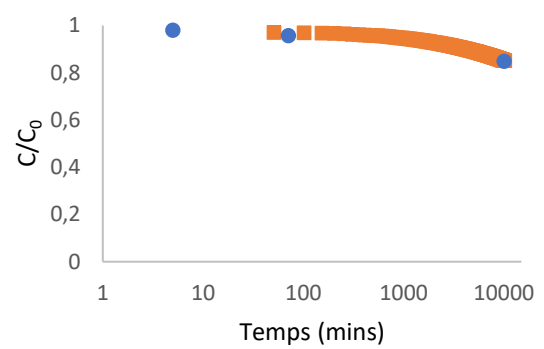


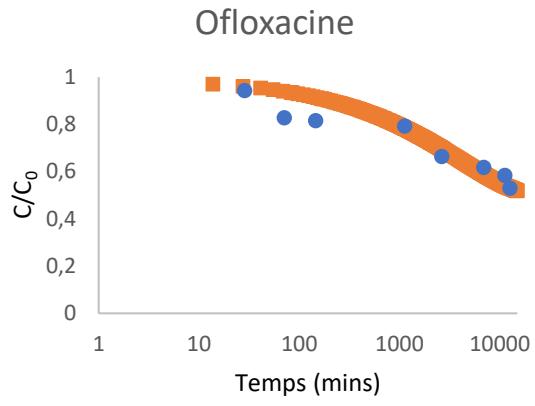
TBT : pas de points cinétiques disponibles.

Diclofénac

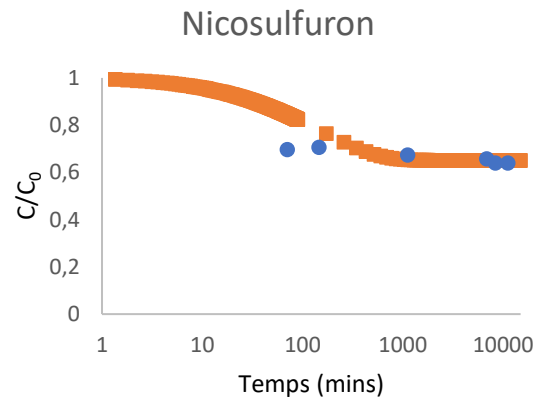
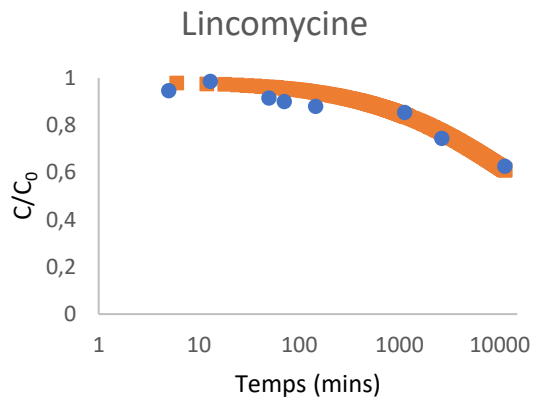


Métolachlore-ESA

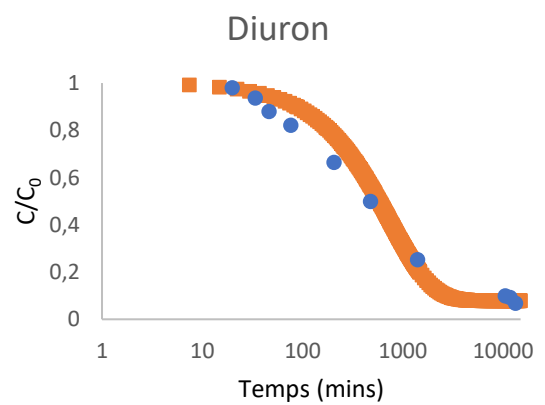
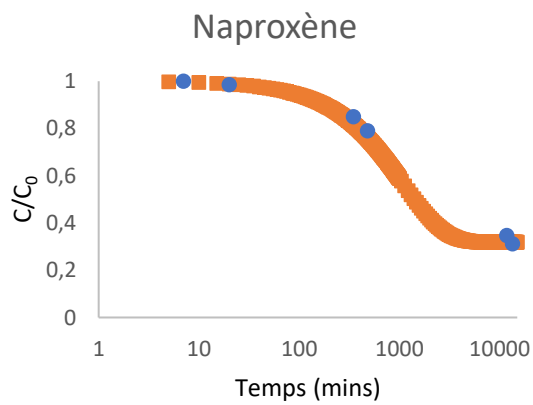
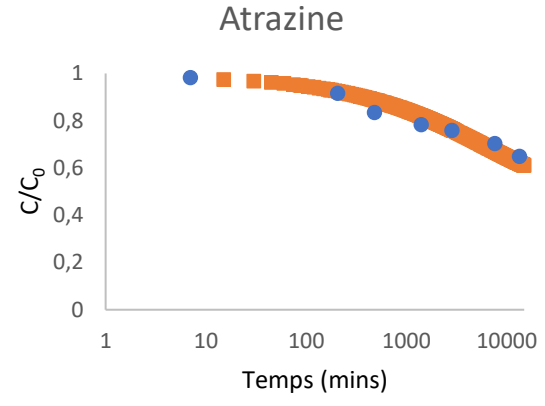
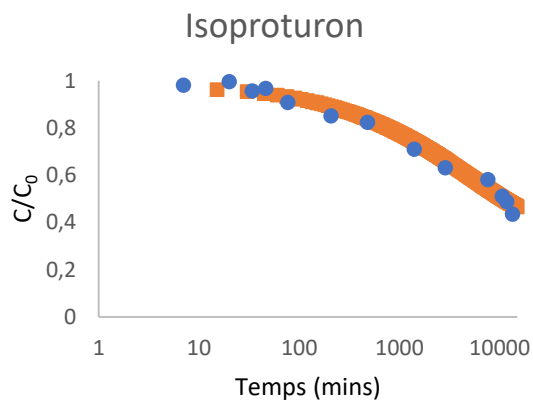
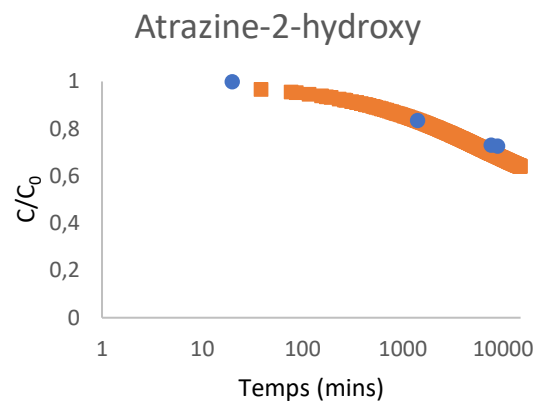
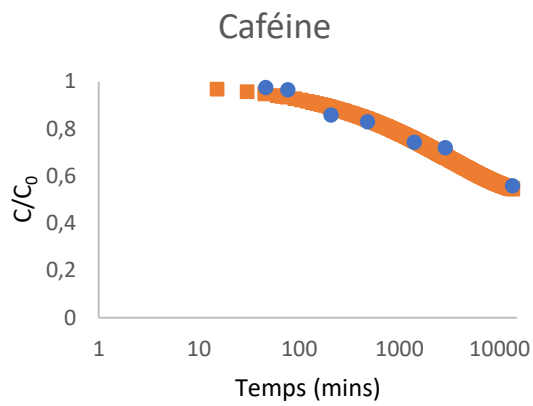
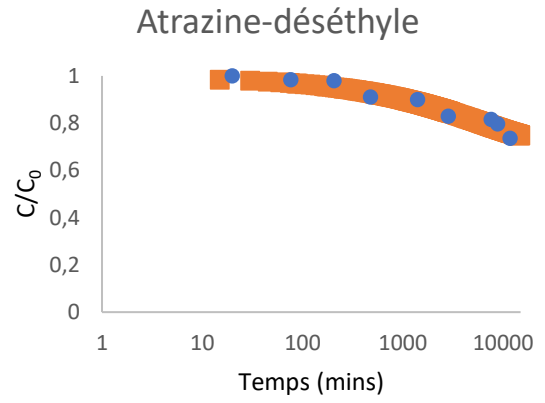
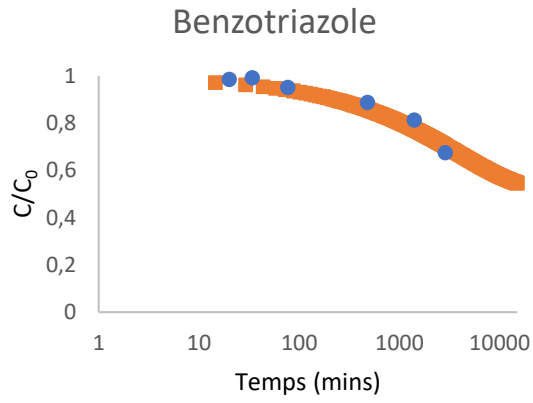




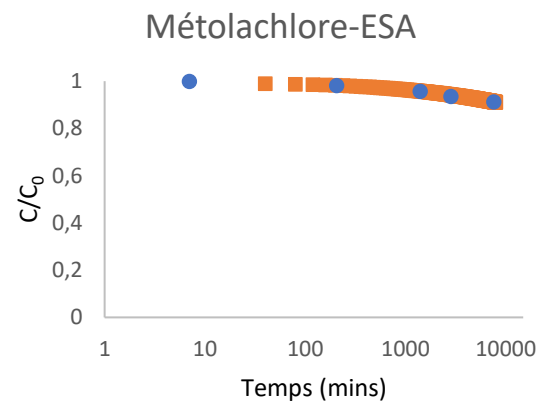
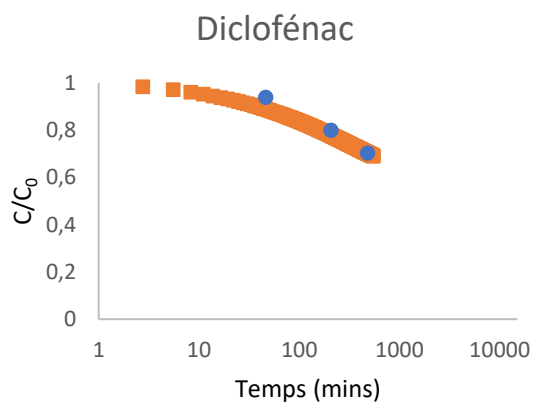
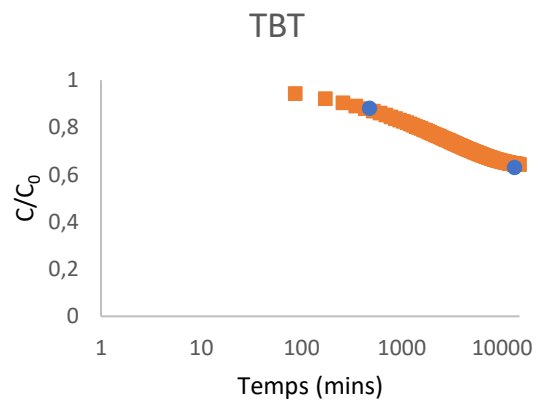
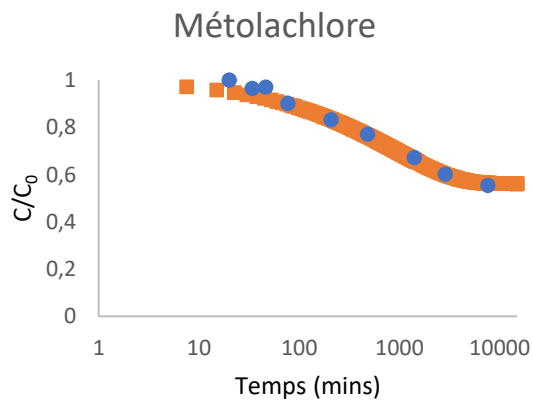
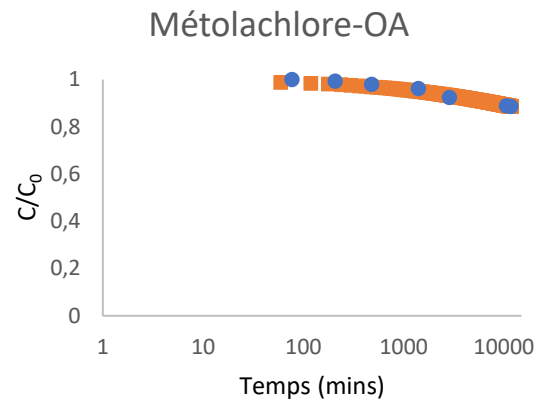
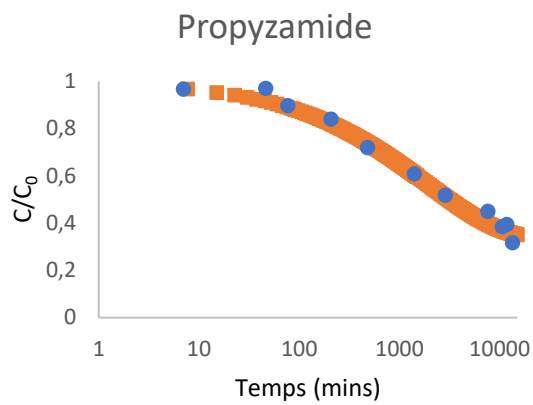
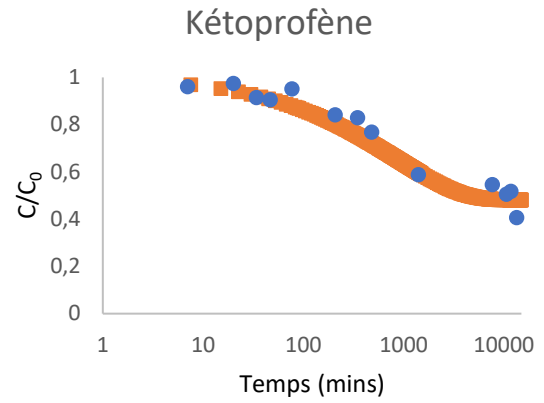
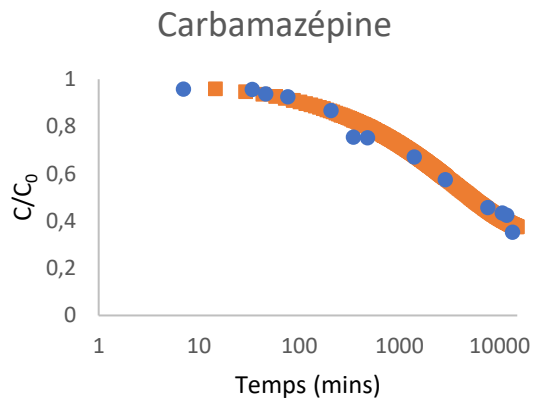
Difénoconazole : pas de points cinétiques disponibles.

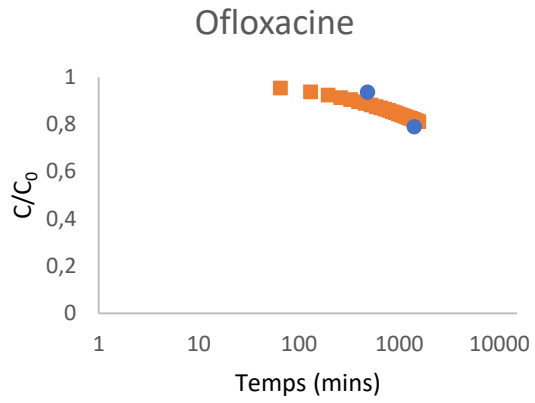


Annexe 5.6. – DC-BO en EDM

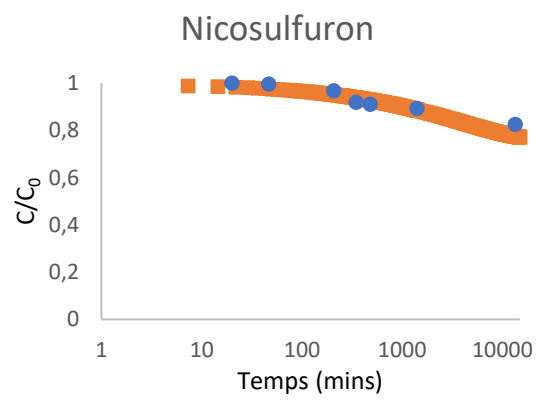
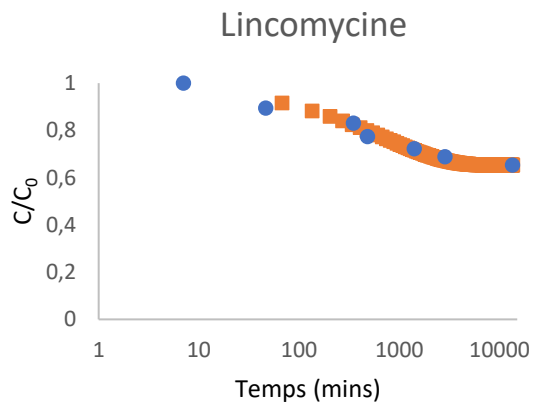




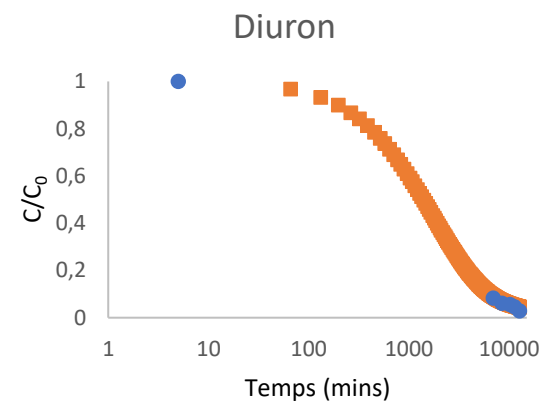
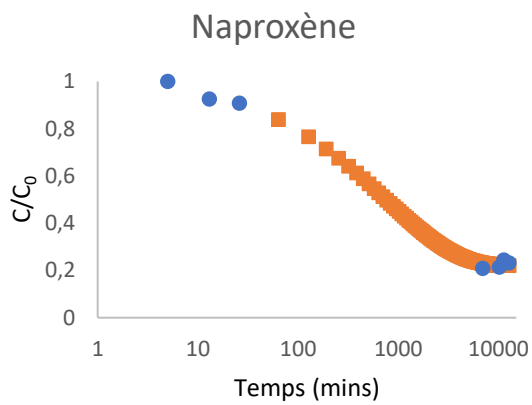
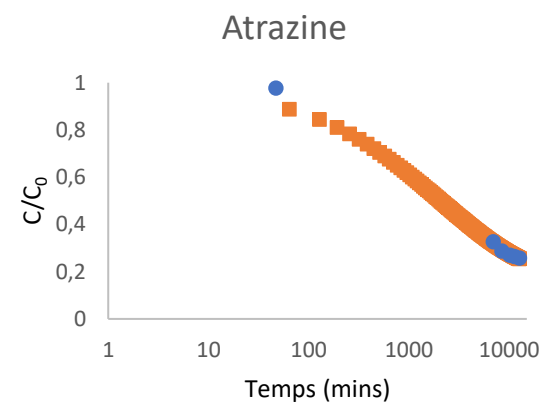
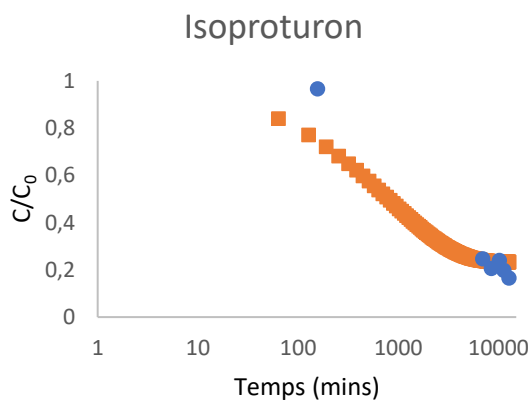
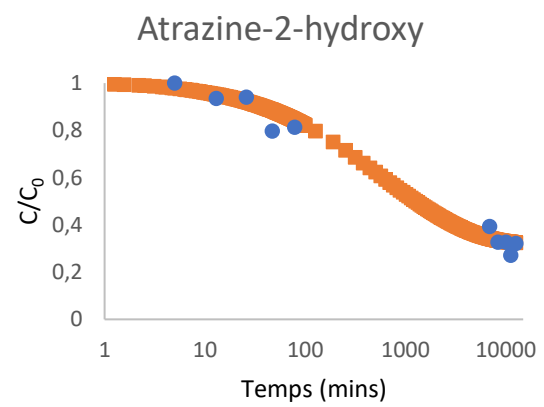
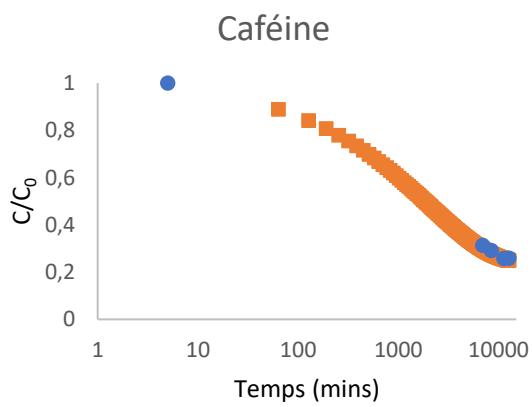
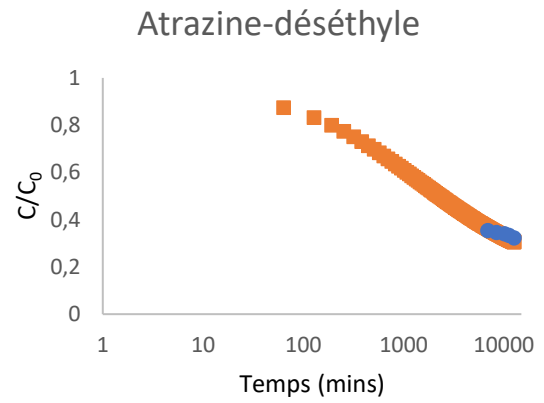
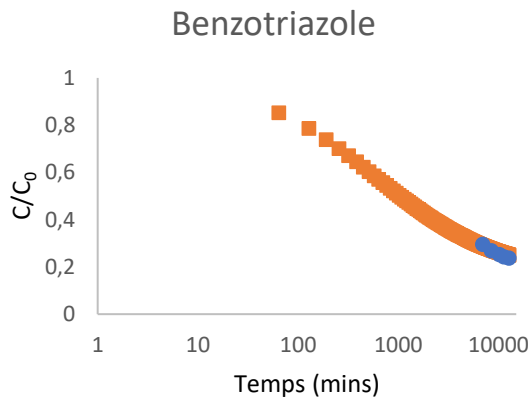


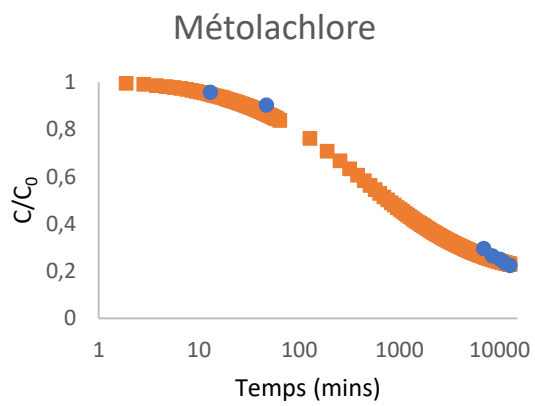
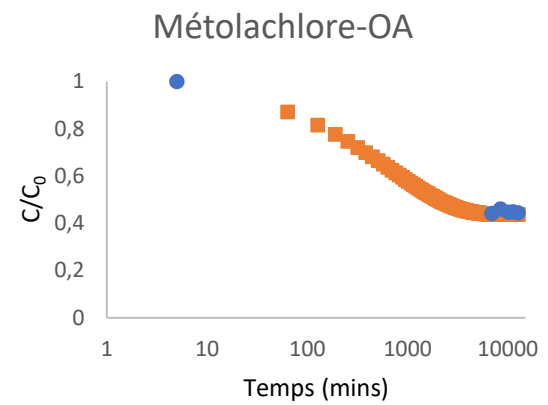
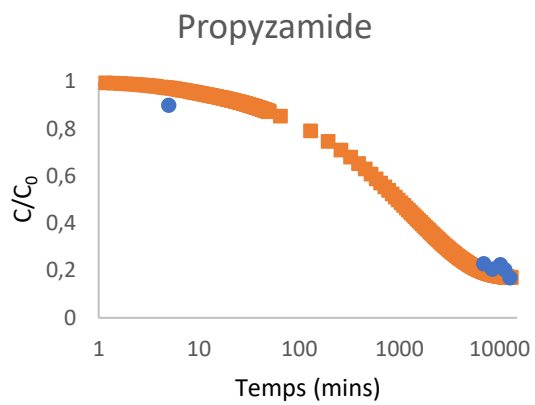
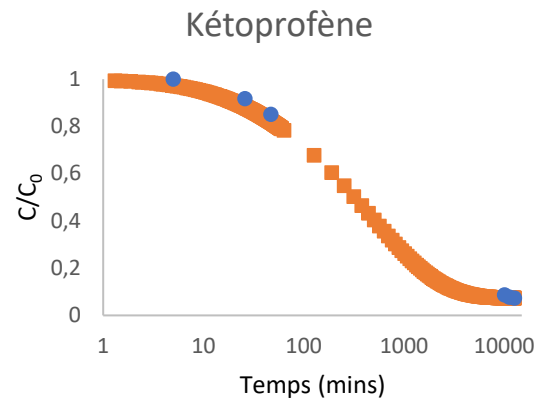
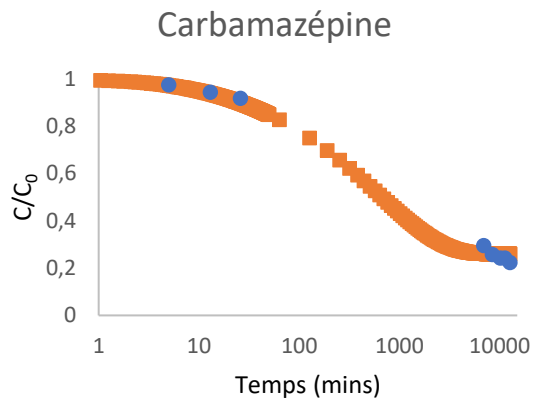


Difénoconazole : pas de points cinétiques disponibles.

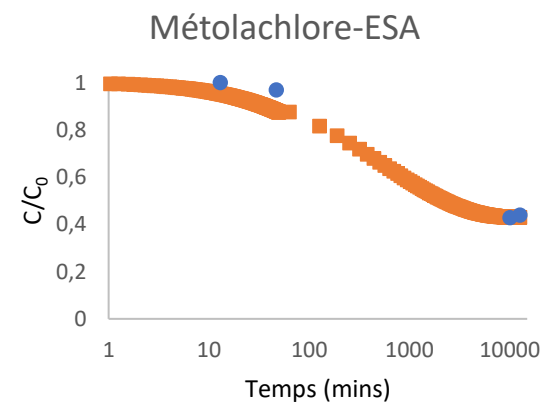
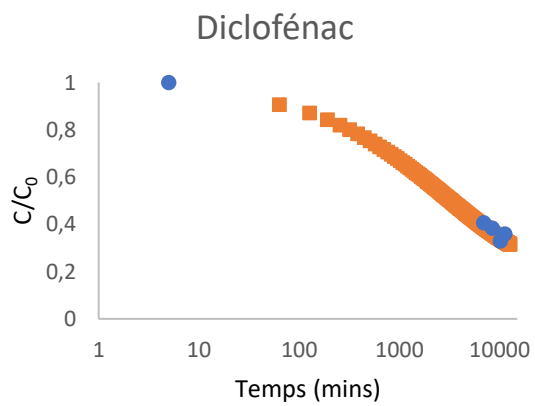


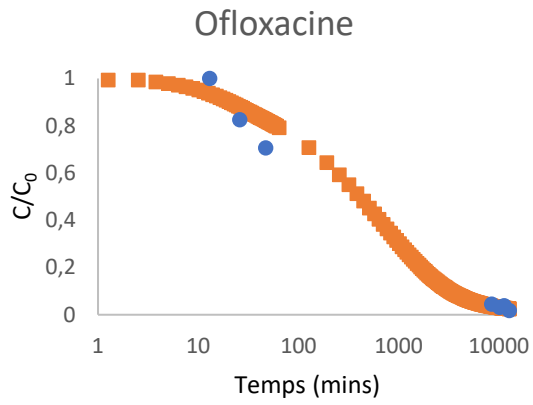
Annexe 5.7. – DC-NC en EUP



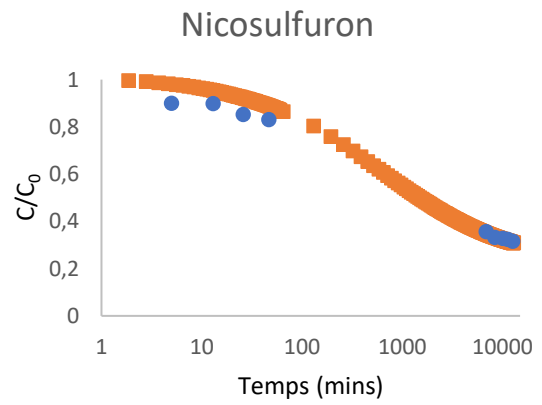
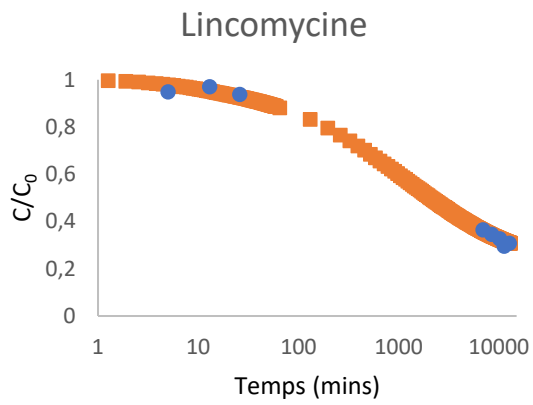


TBT : pas de points cinétiques disponibles.

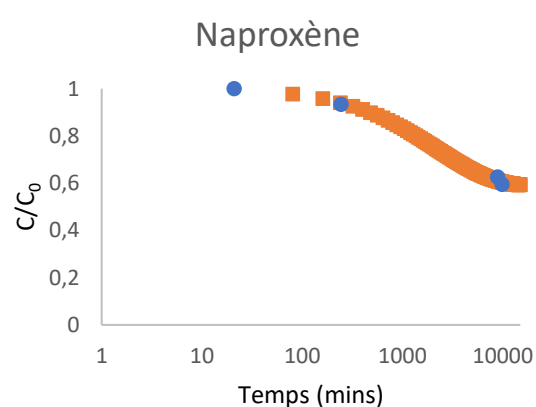
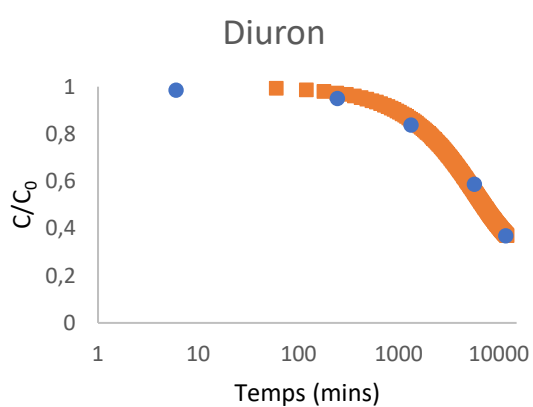
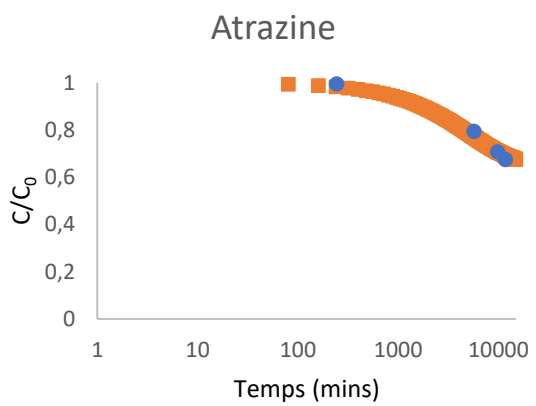
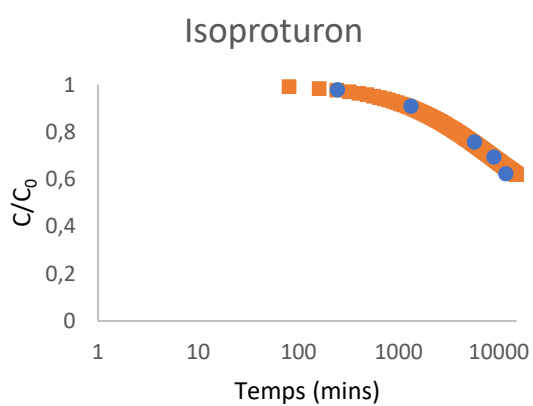
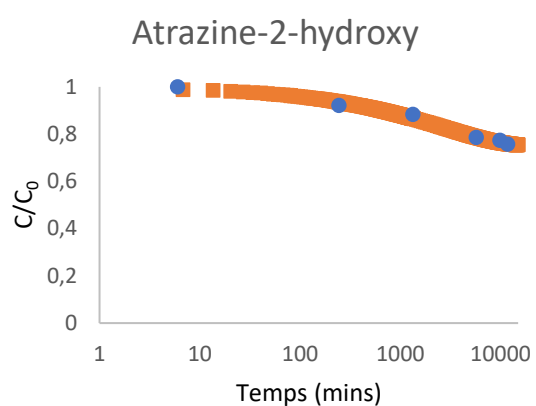
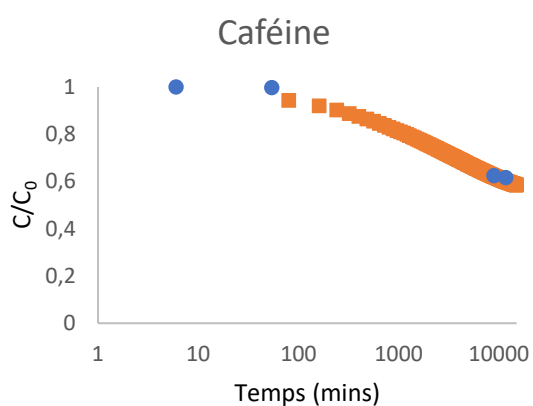
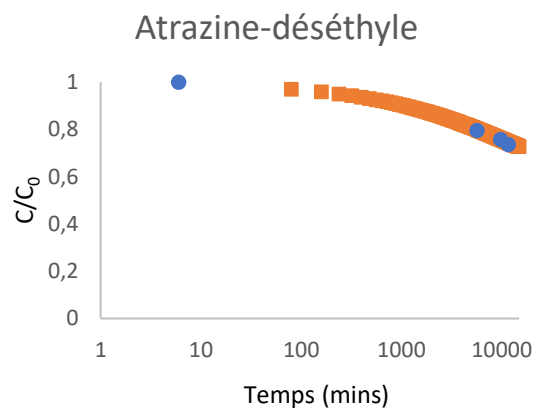
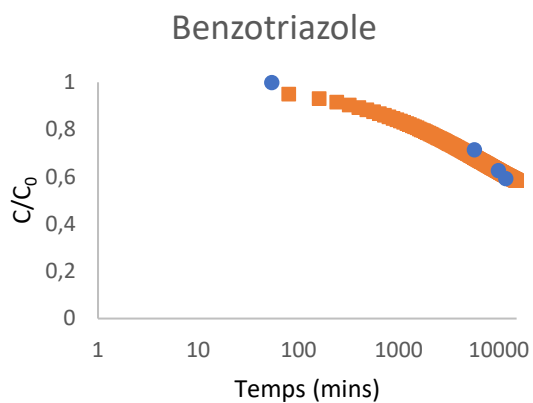


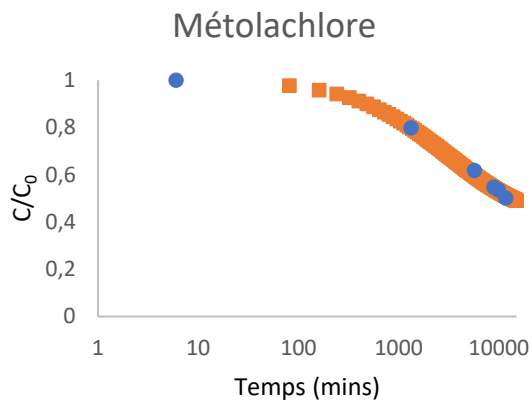
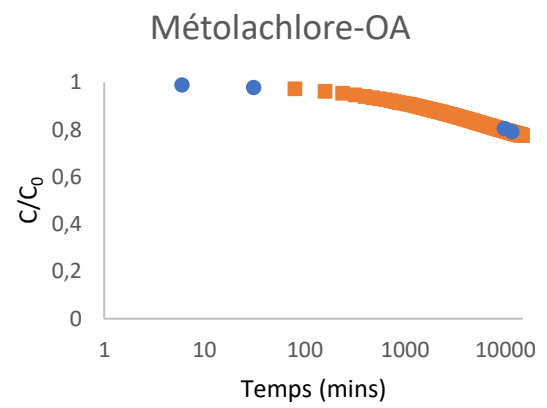
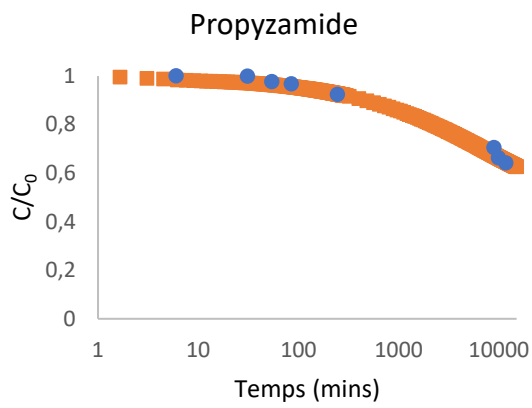
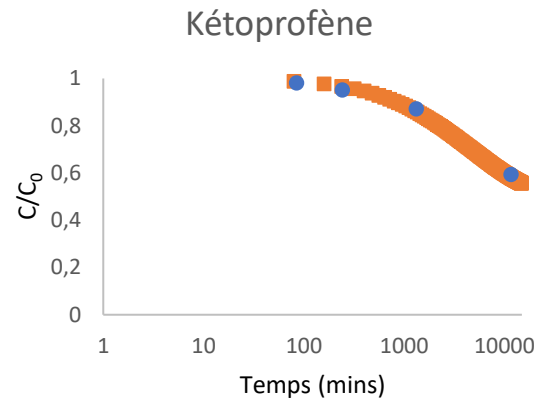
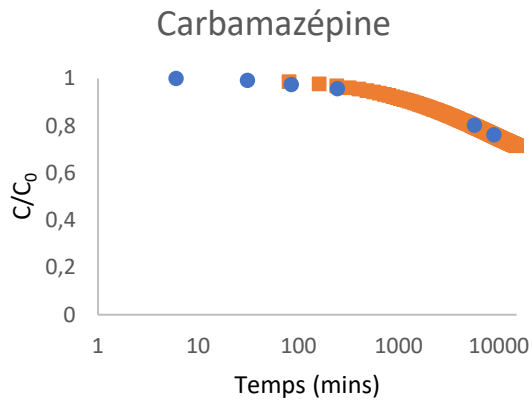


Difénoconazole : pas de points cinétiques disponibles.

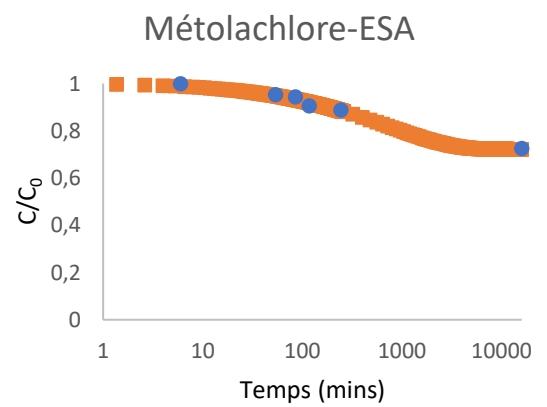
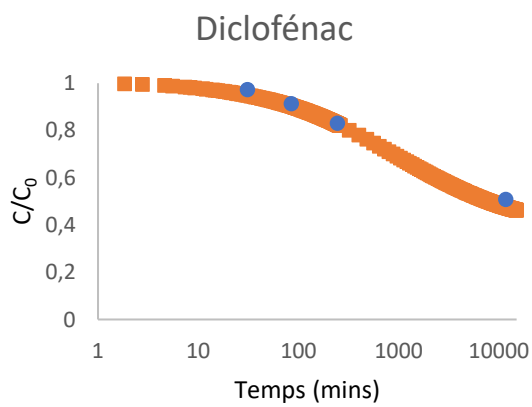


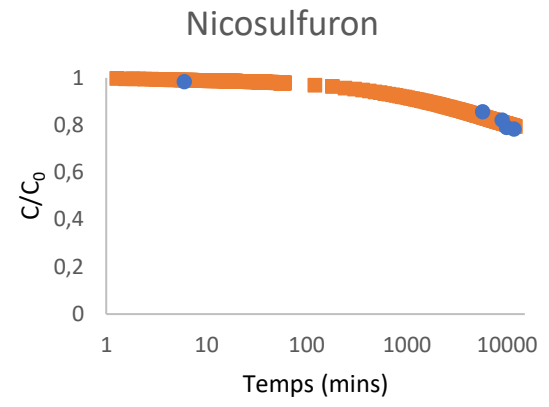
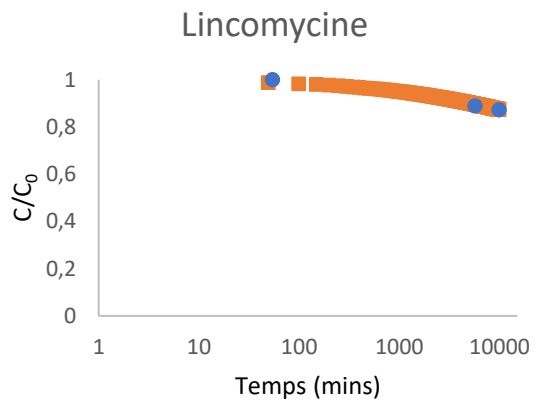
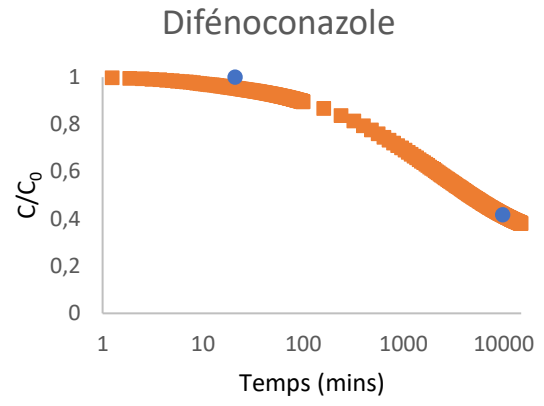
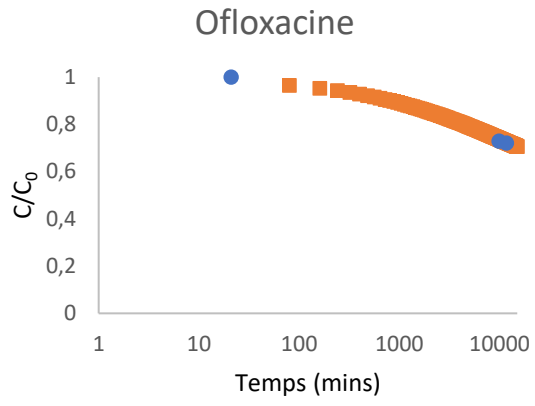
Annexe 5.8. – DC-NC en EDM-R





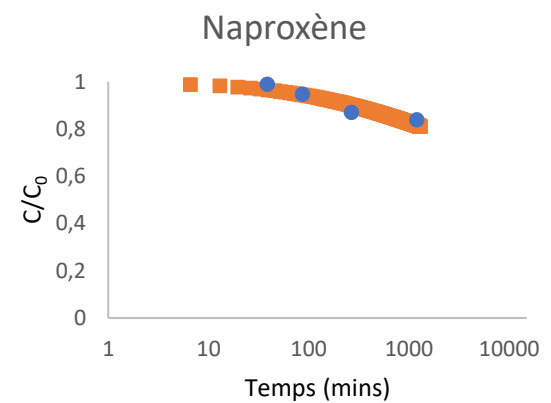
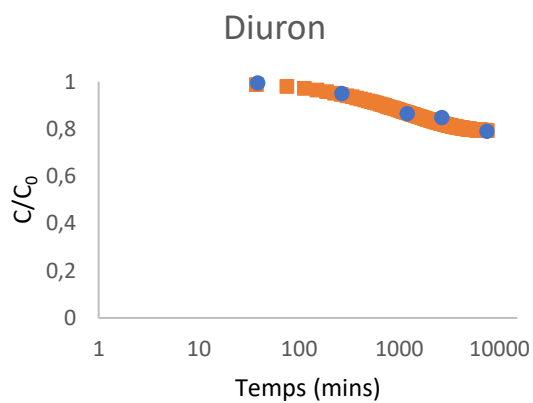
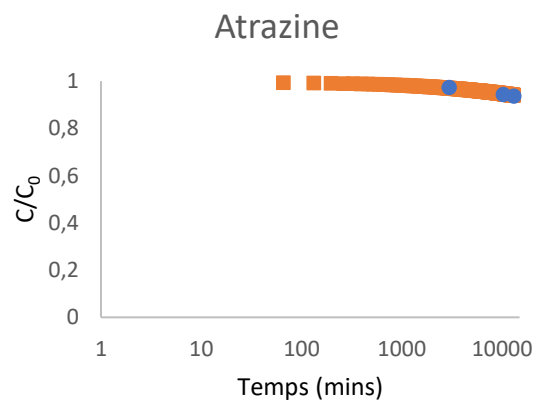
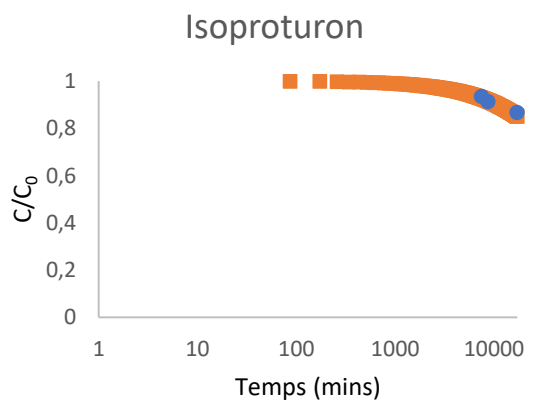
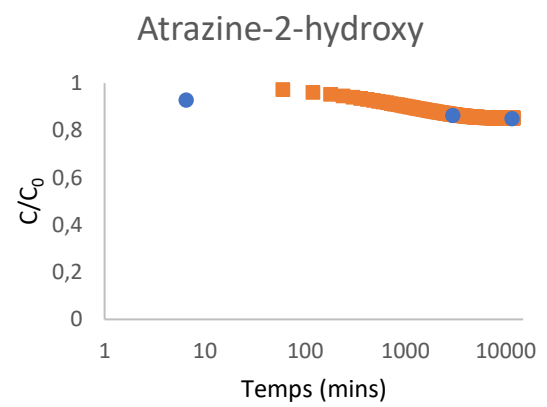
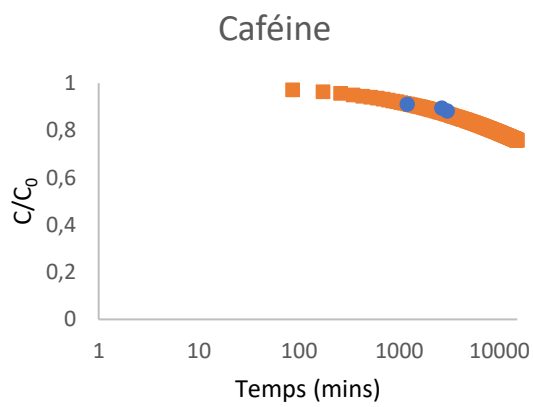
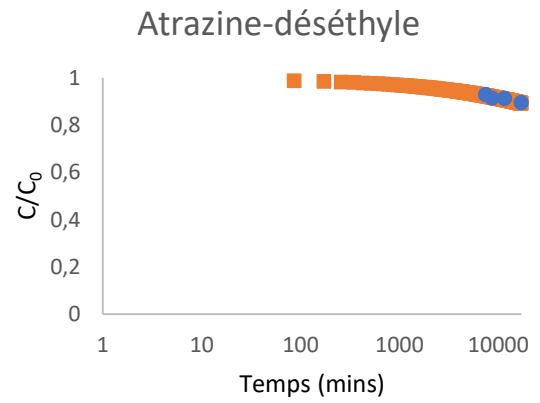
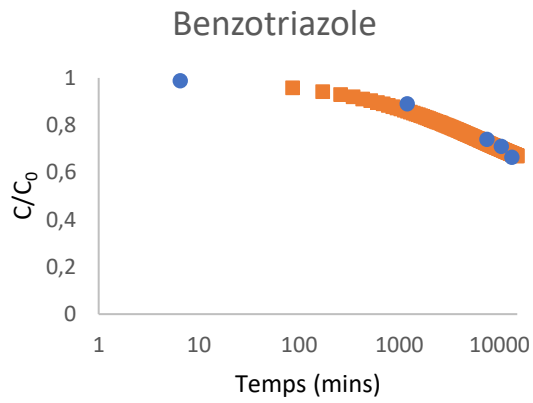
TBT : pas de points cinétiques disponibles.

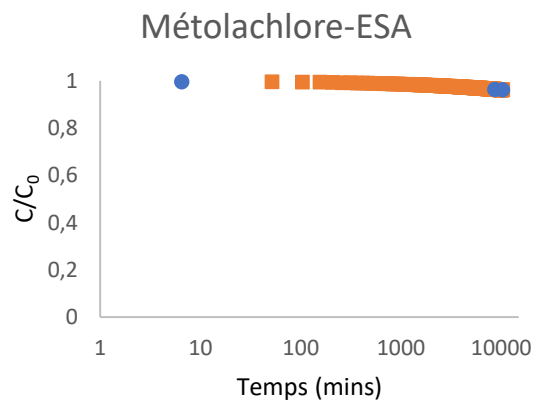
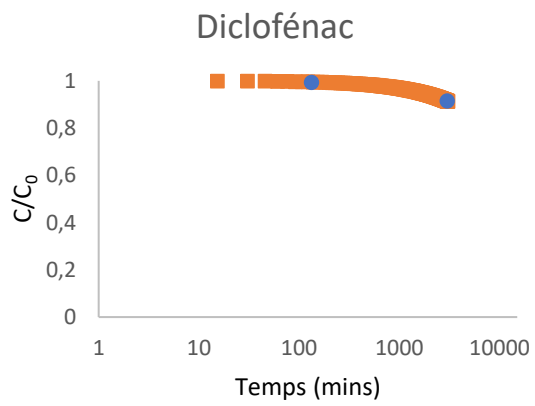
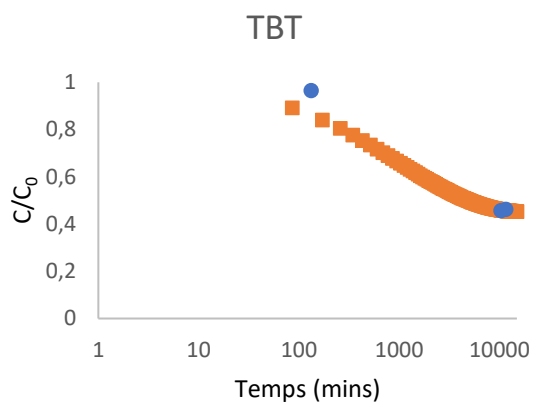
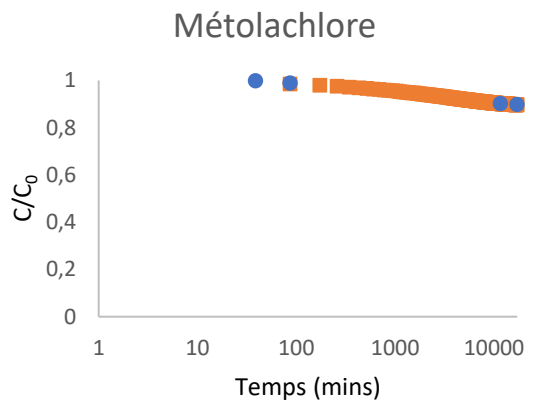
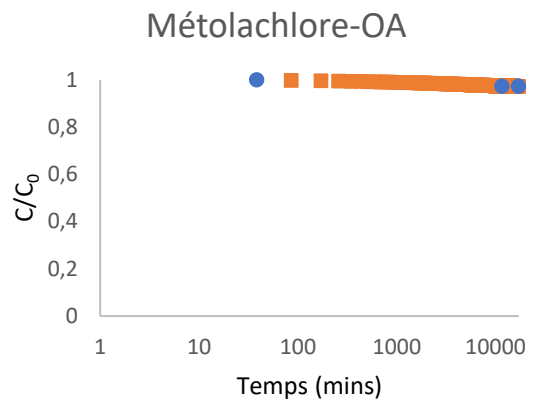
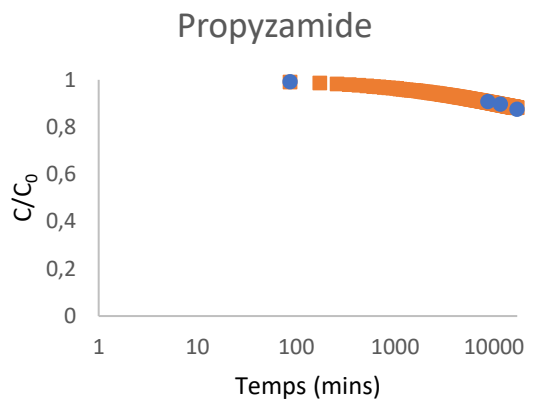
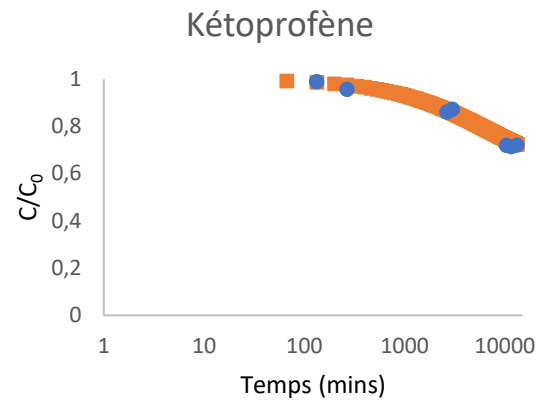
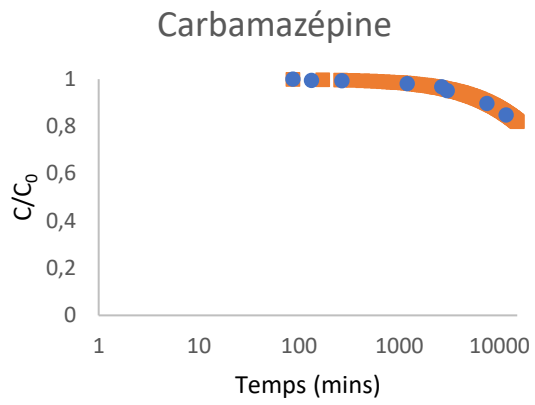


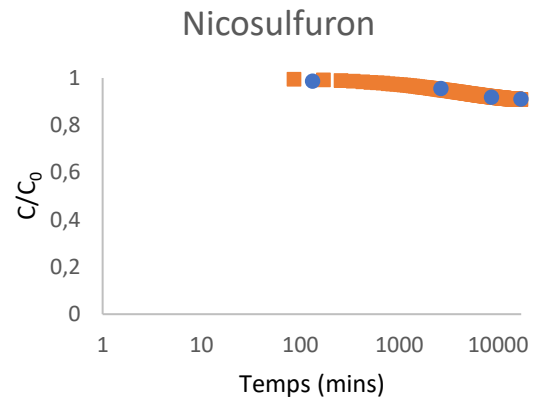
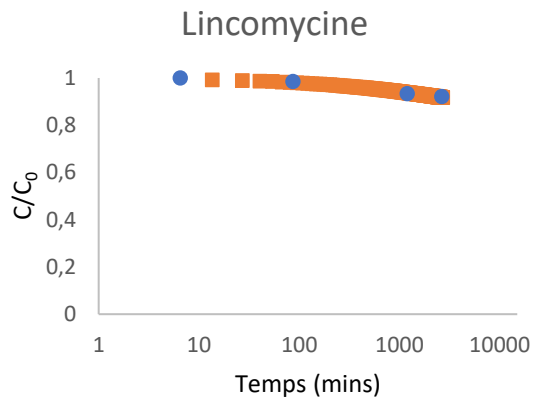
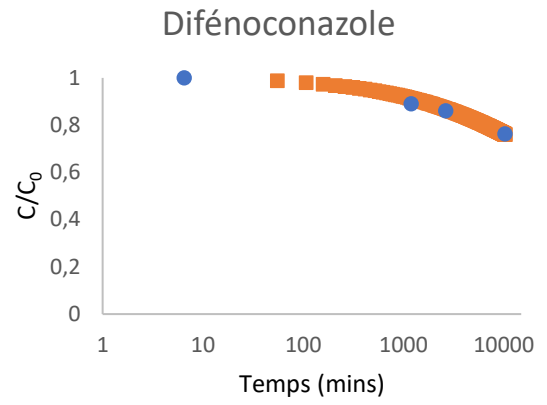
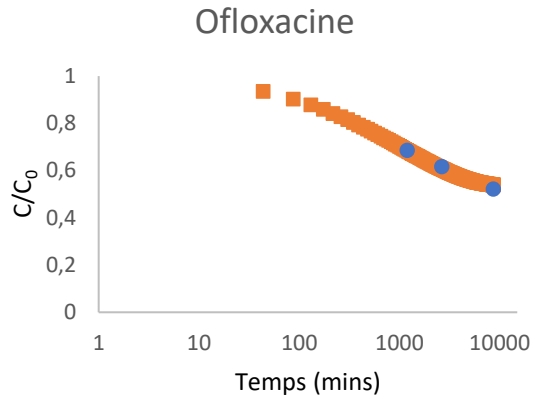




Annexe 5.9. – DC-NC en EDM

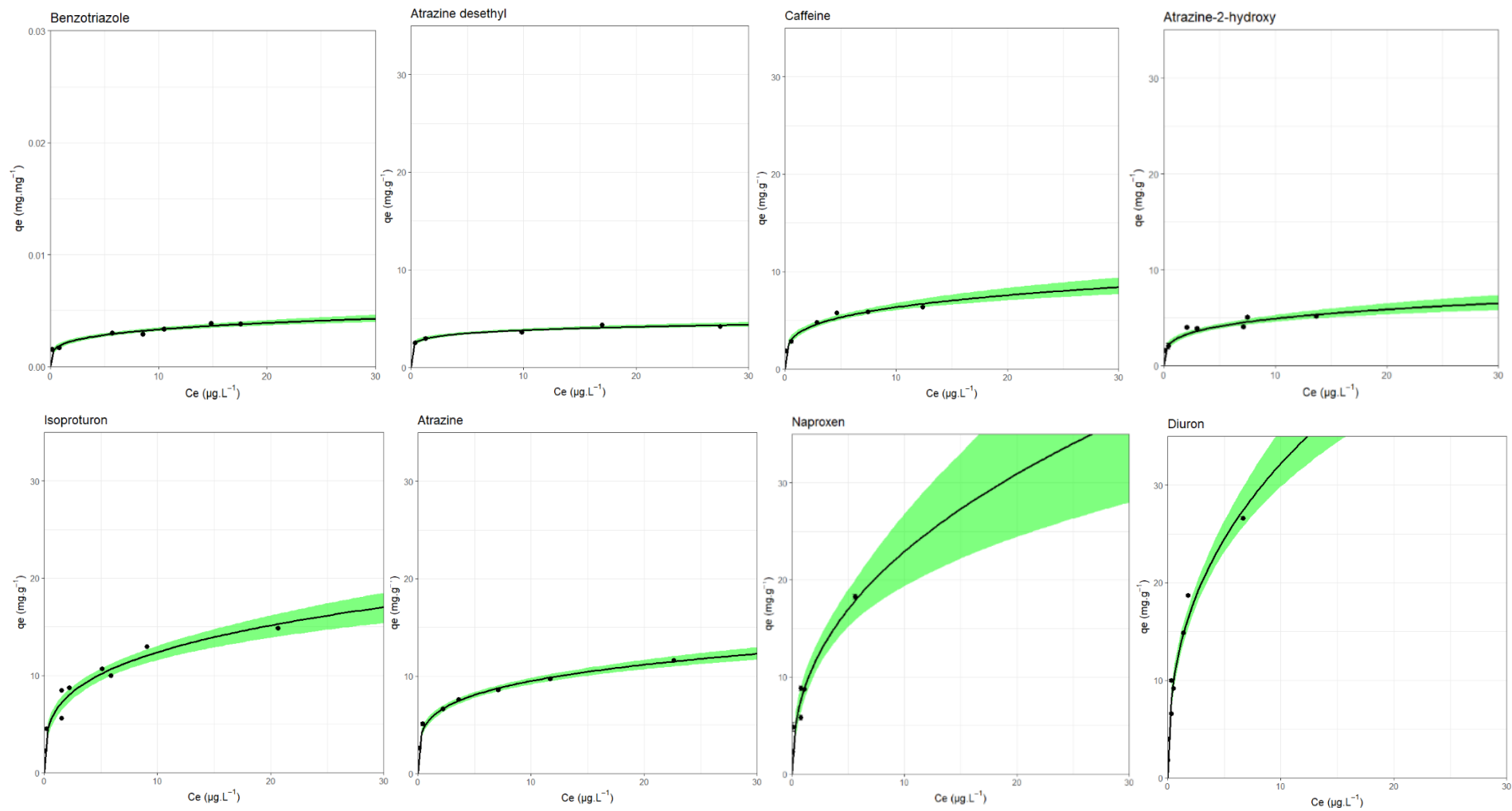


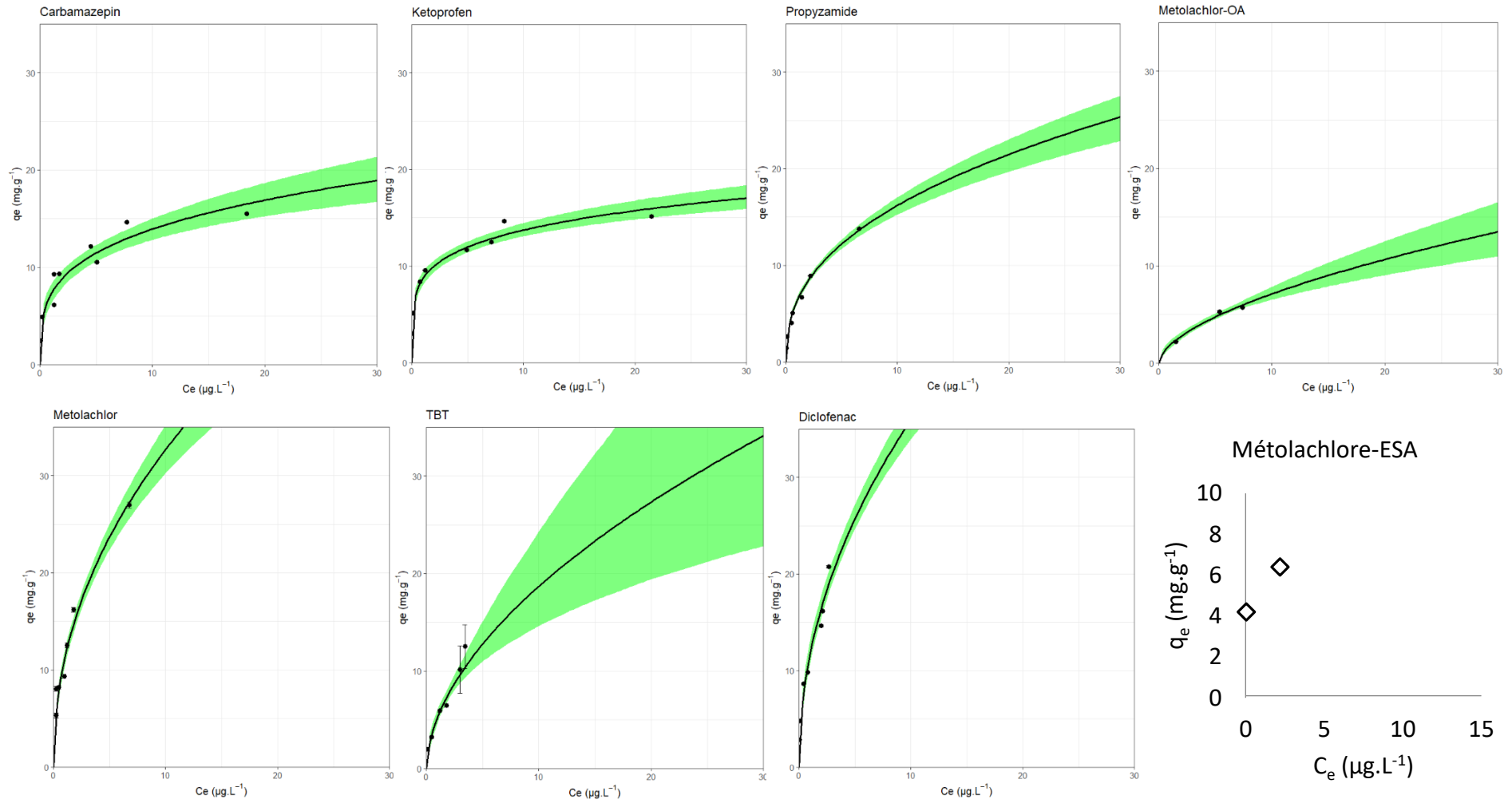


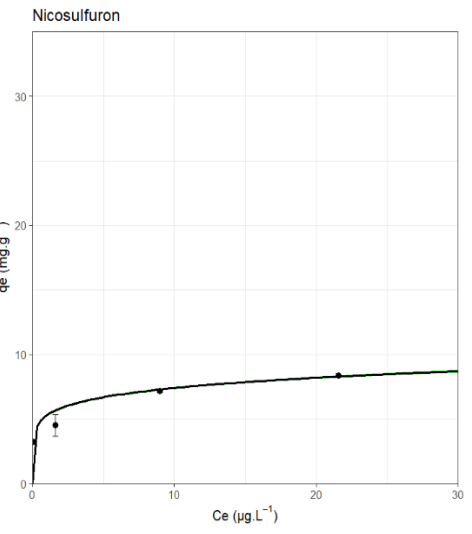
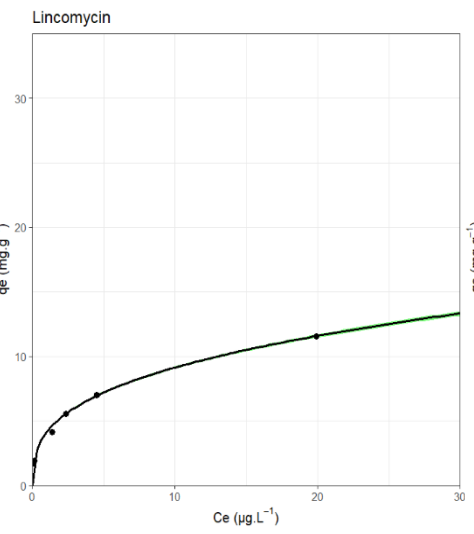
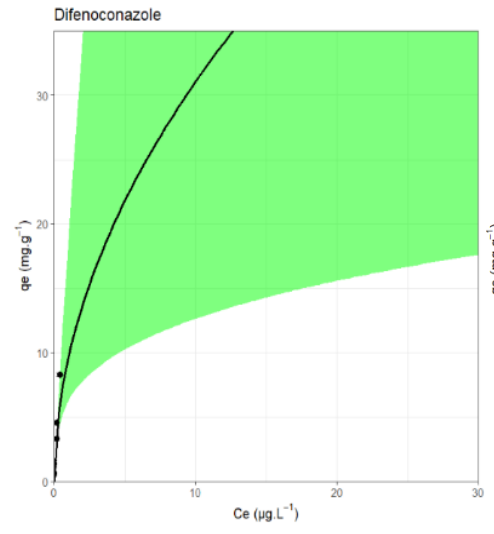
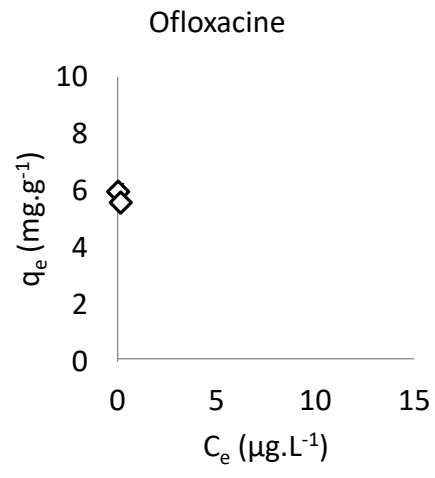


## Annexe 6 – Courbes isothermes des CAG avec modélisation non-linéaire

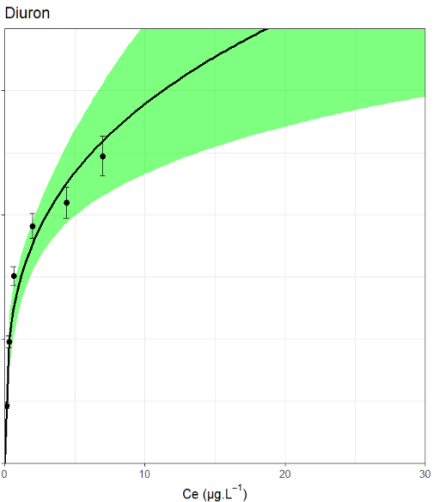
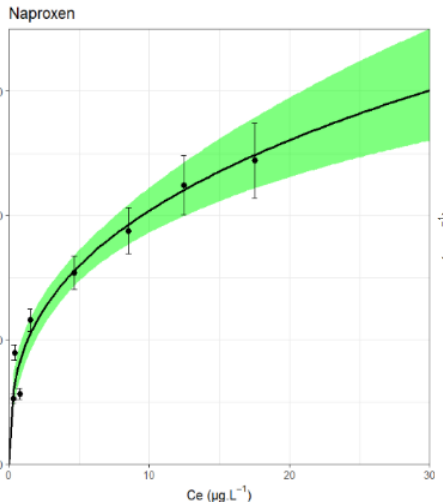
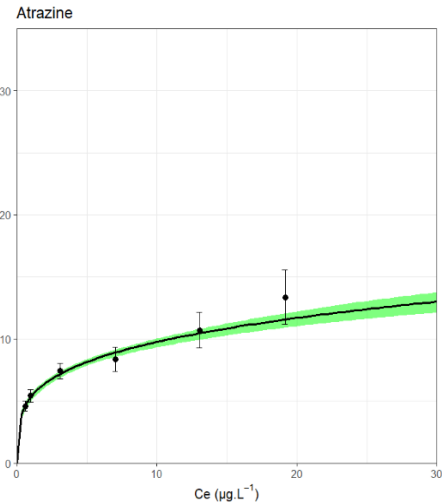
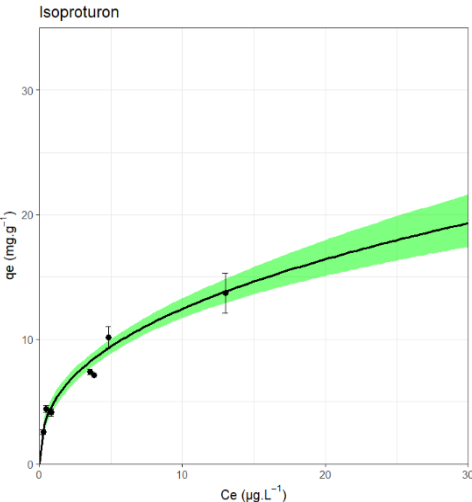
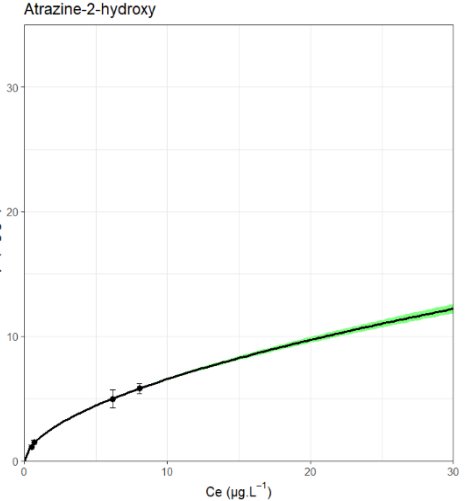
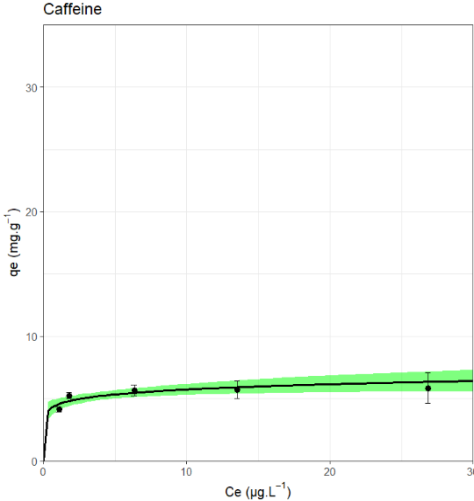
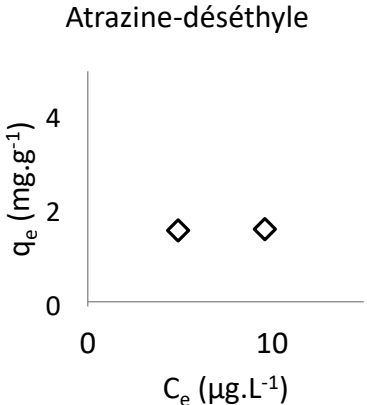
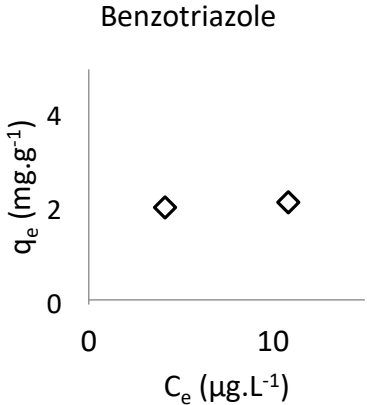
### Annexe 6.1. – CB-HB en EUP

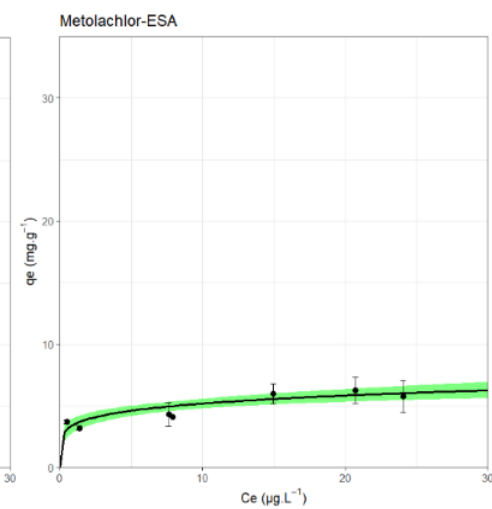
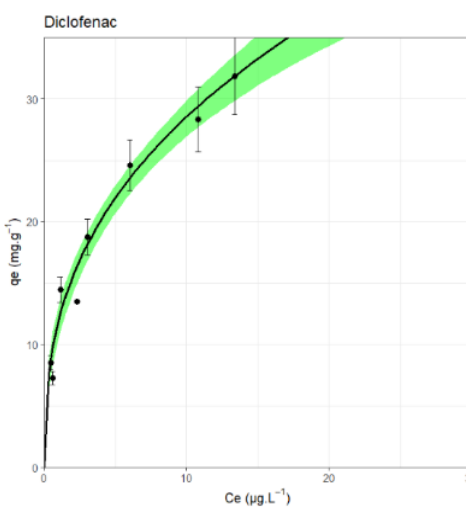
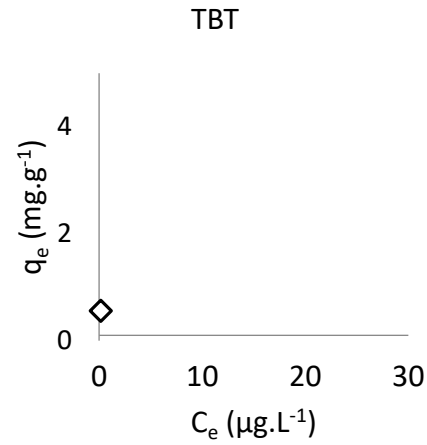
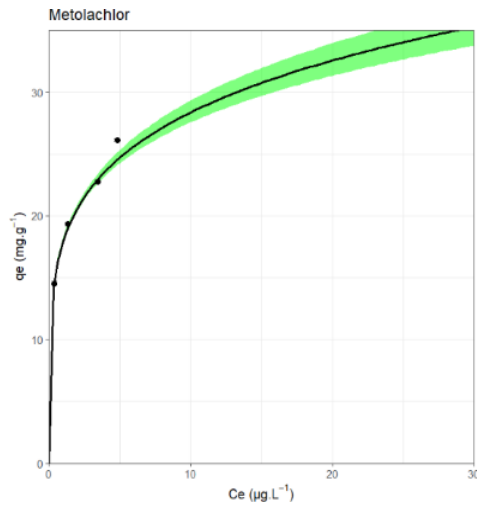
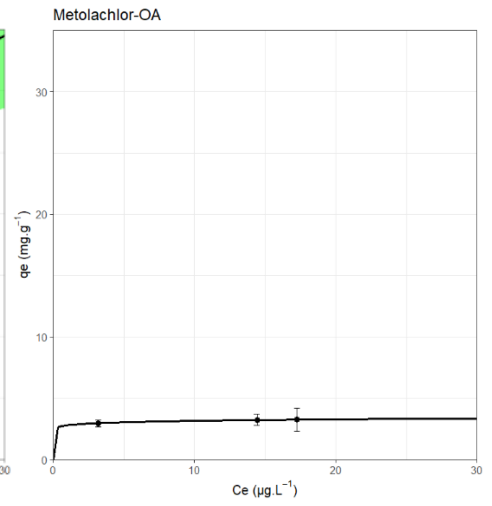
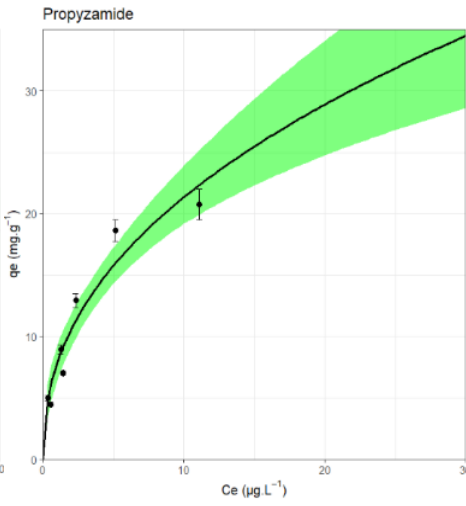
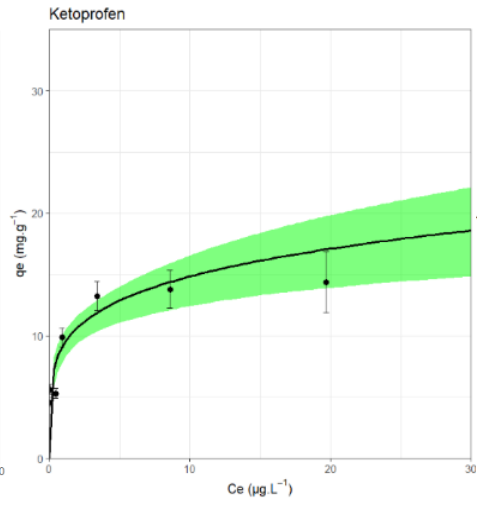
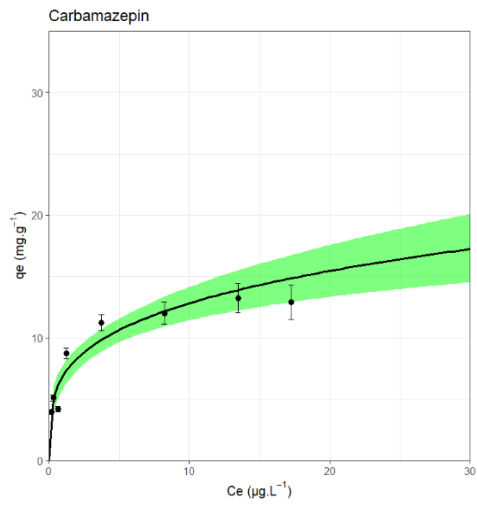




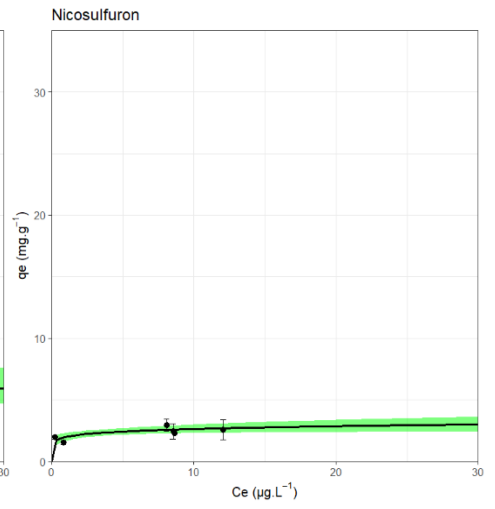
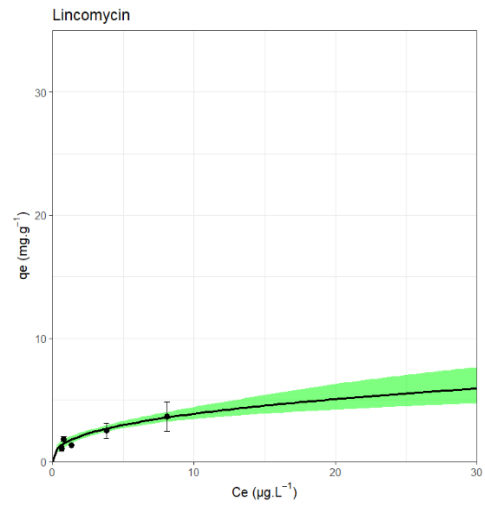
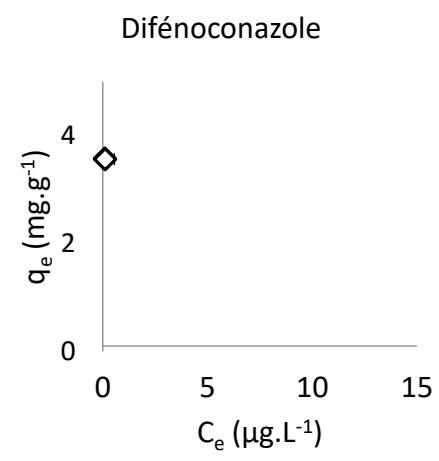
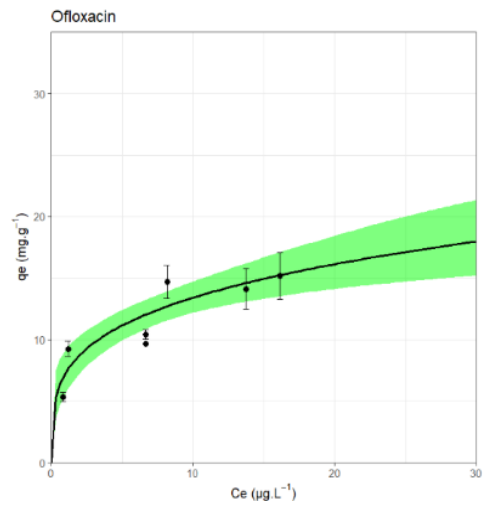


Annexe 6.2. – CB-HB en EDM-R

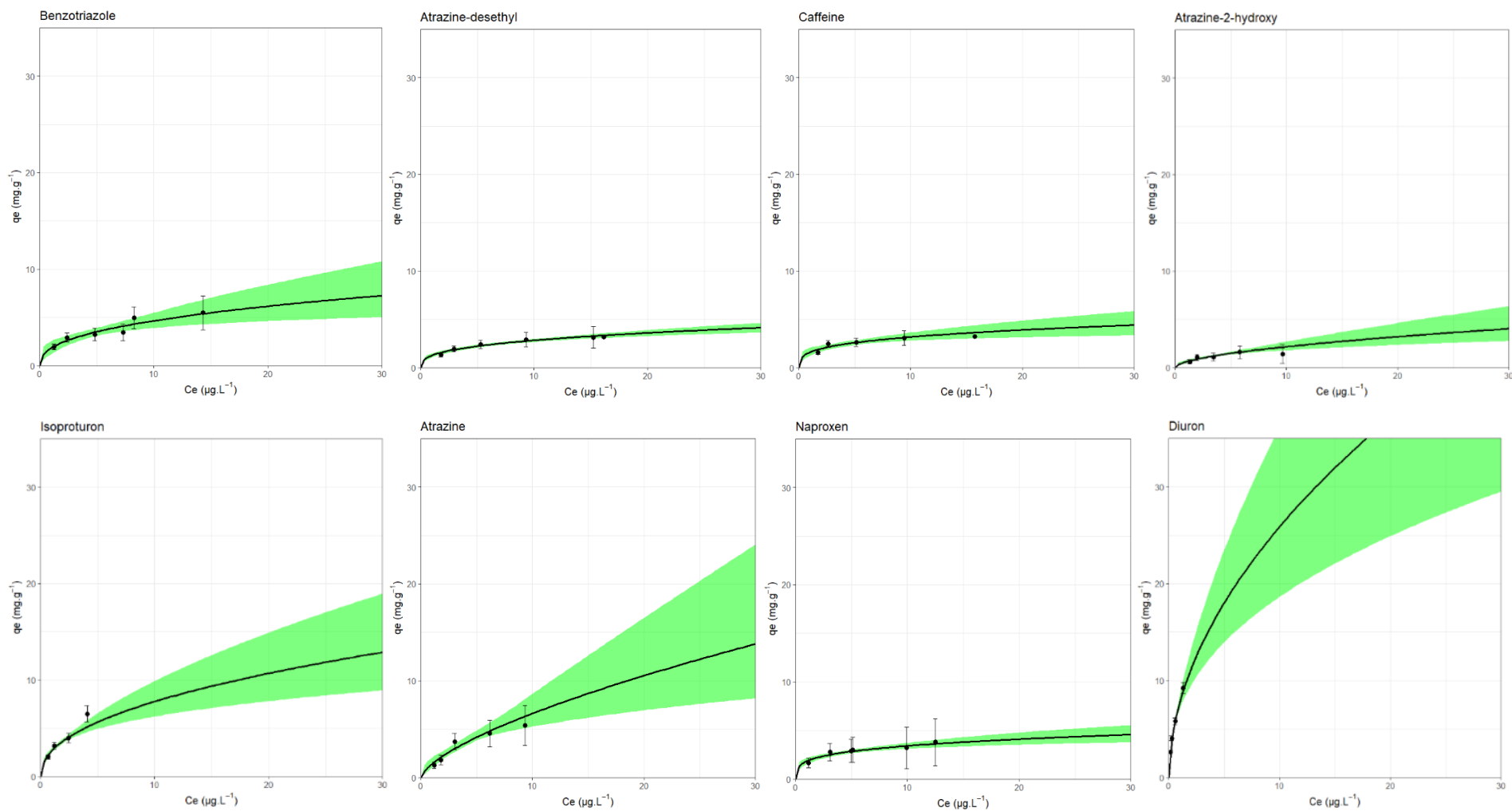


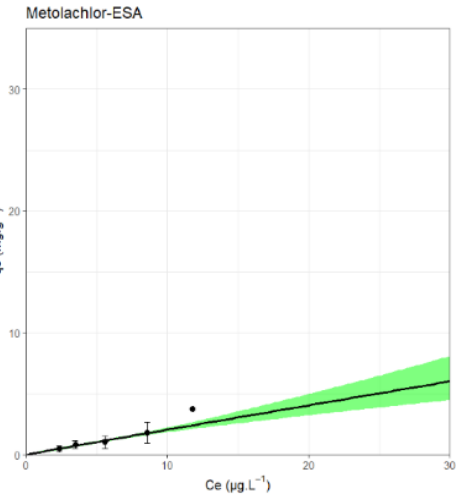
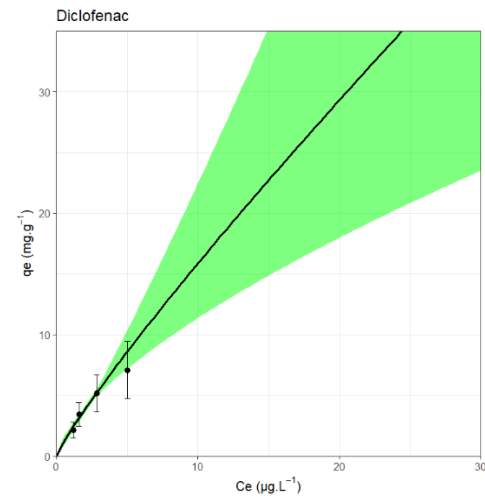
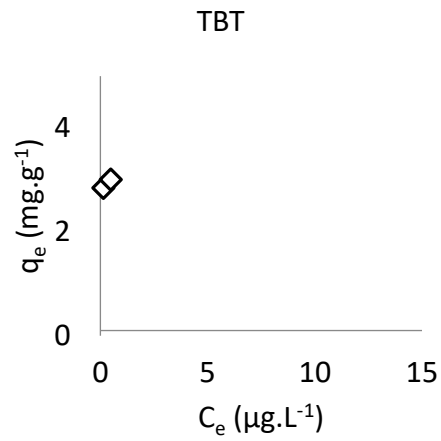
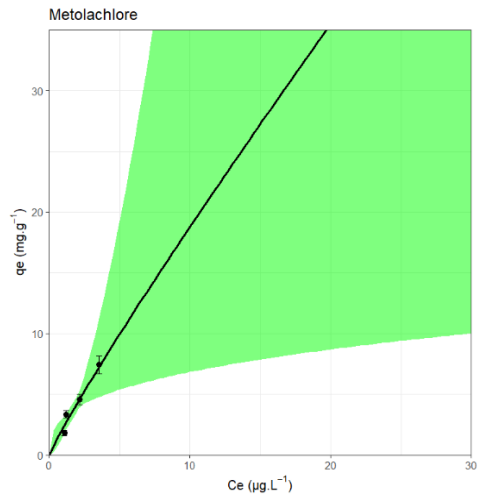
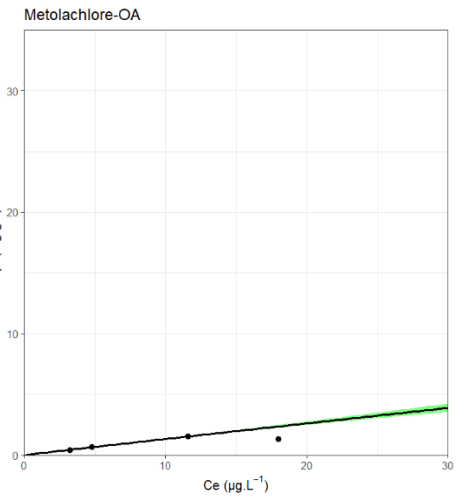
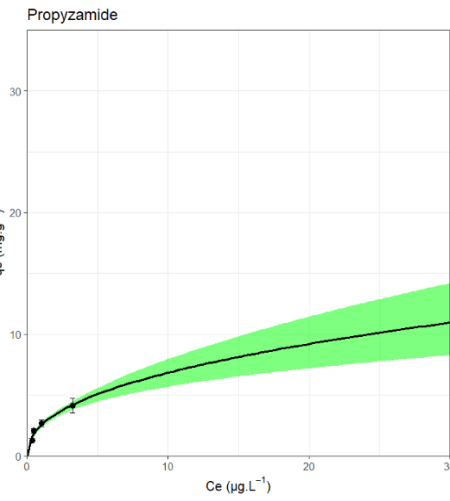
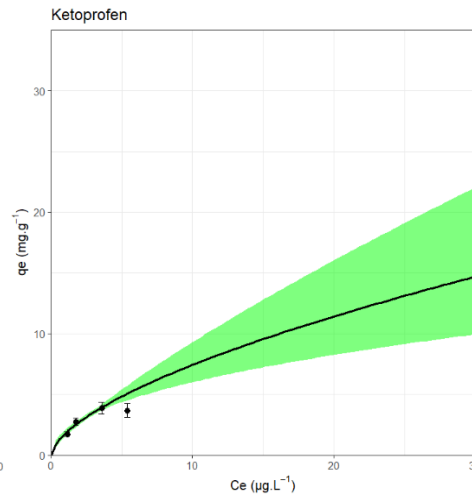
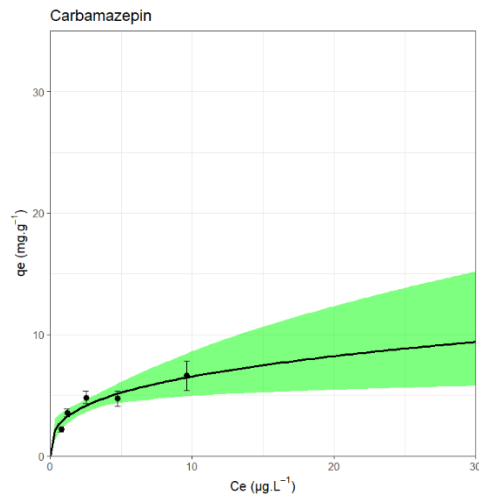


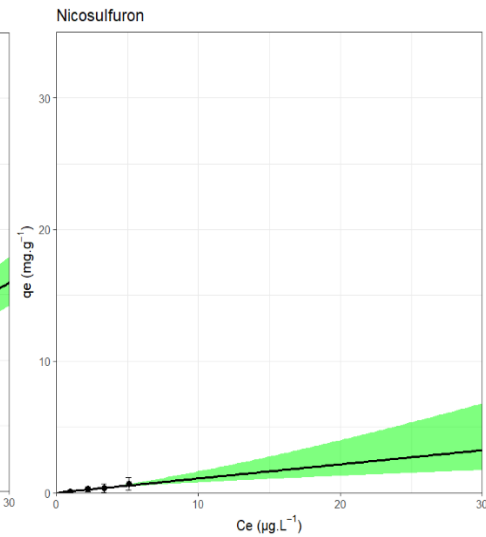
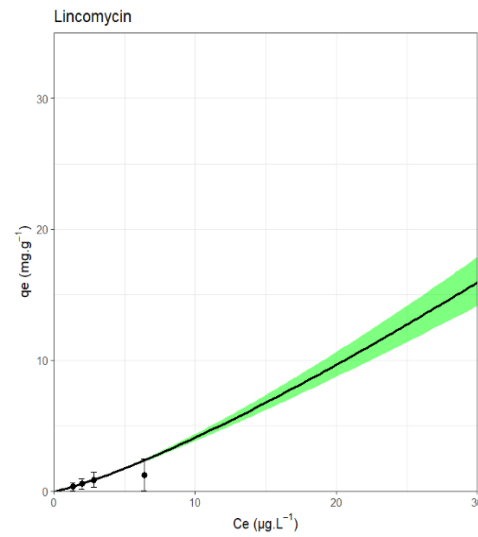
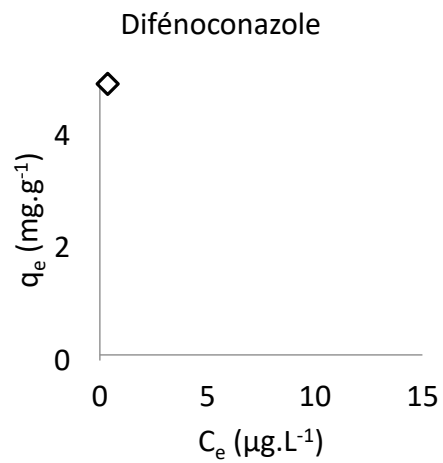
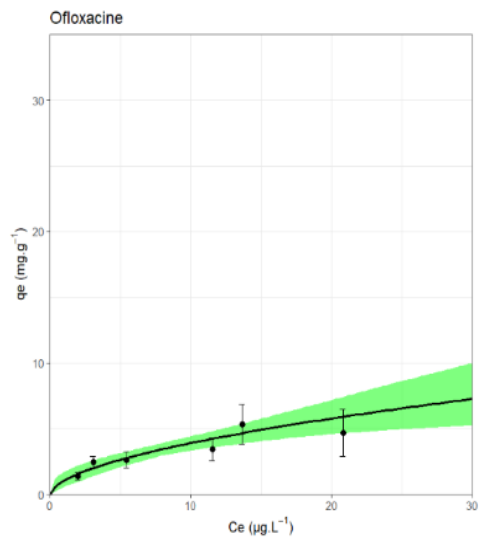




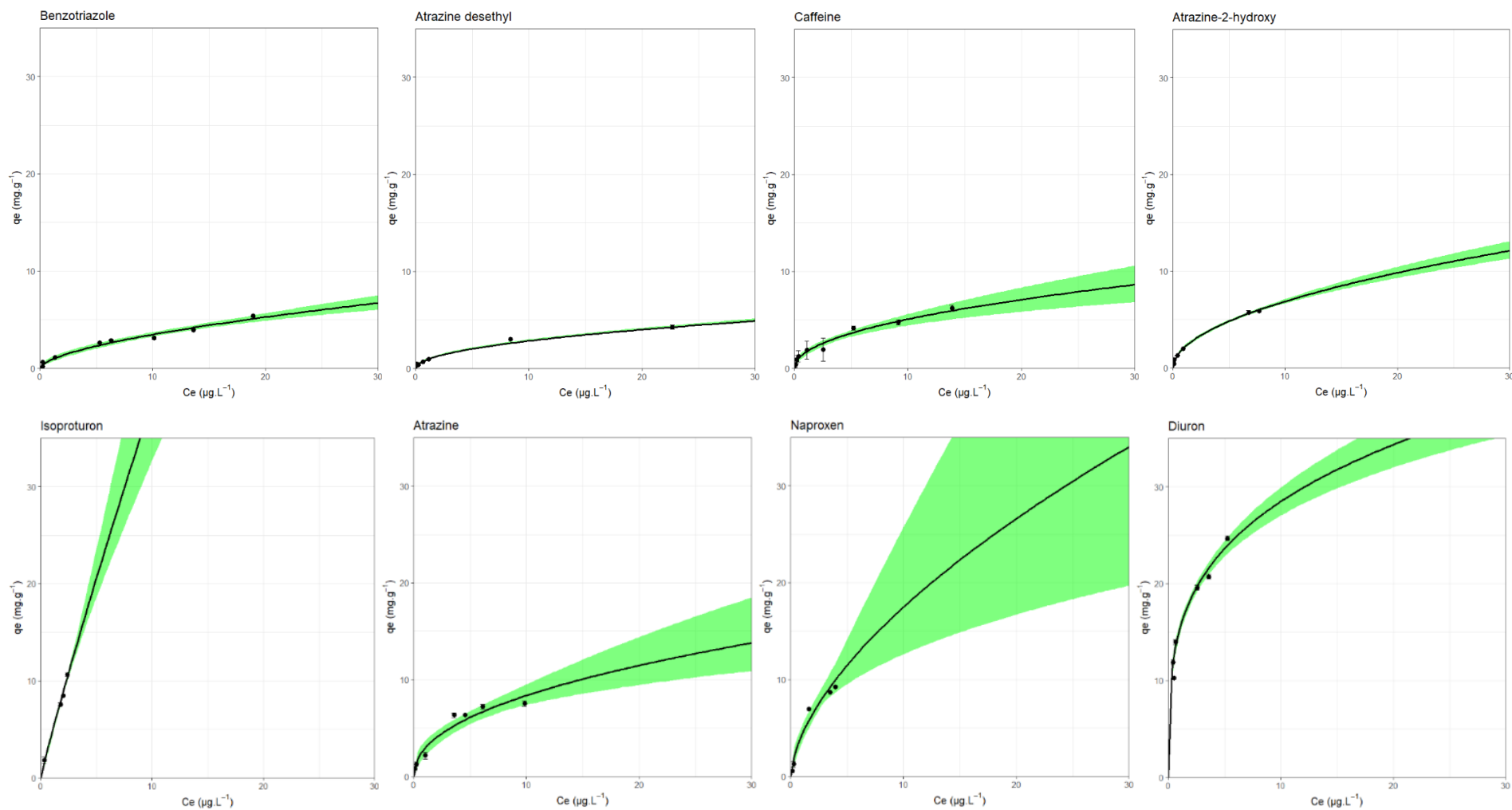
### Annexe 6.3. – CB-HB en EDM

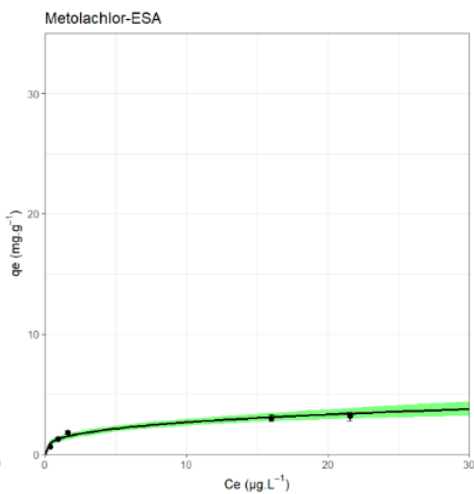
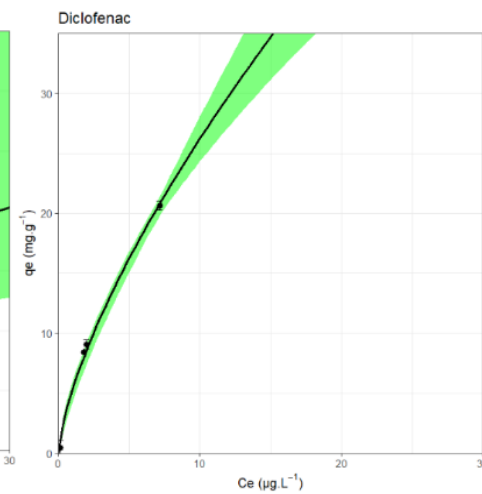
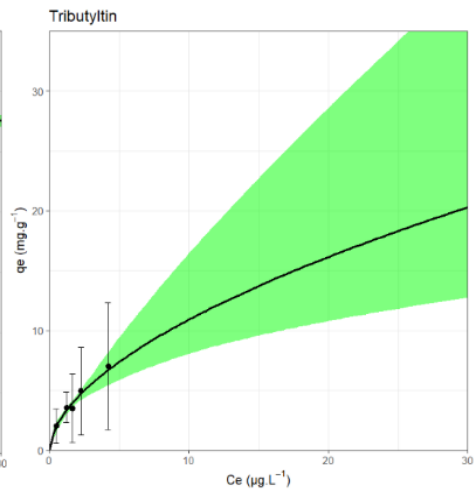
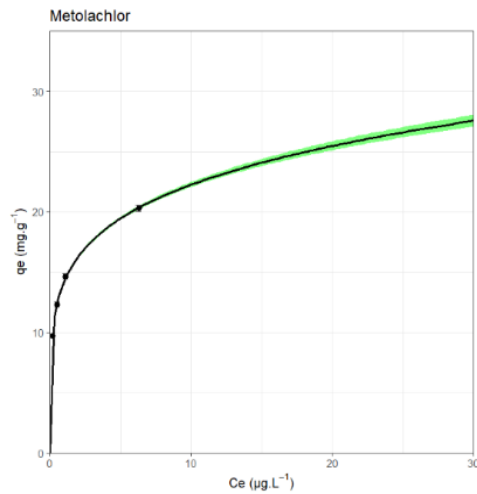
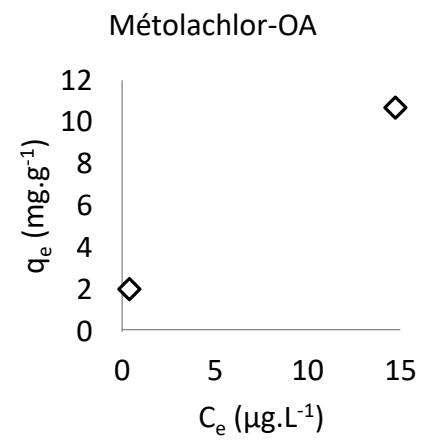
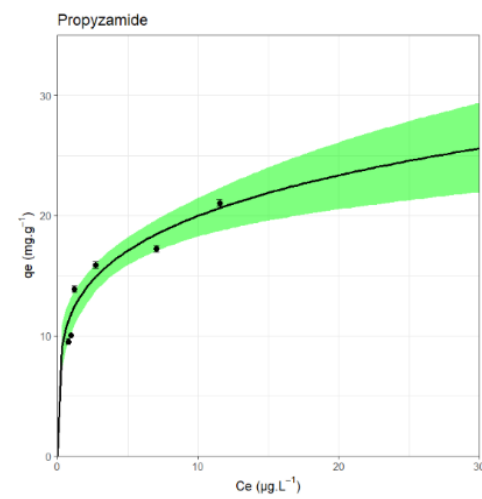
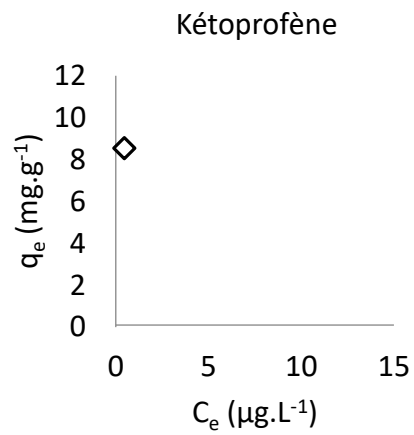
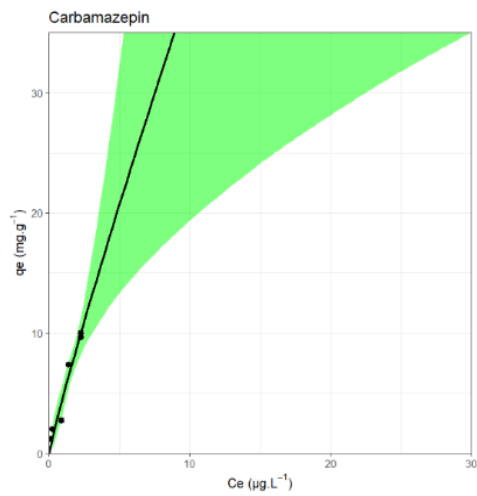


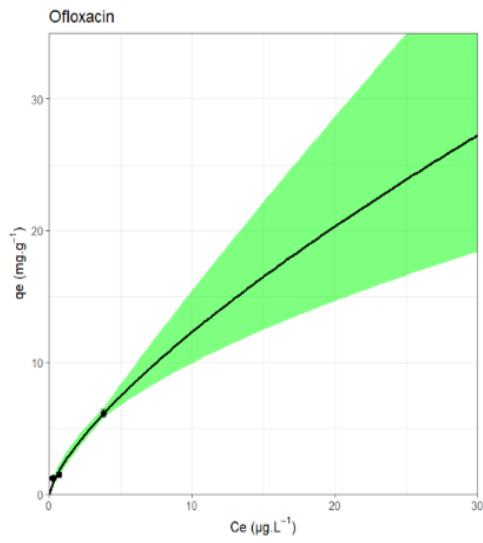




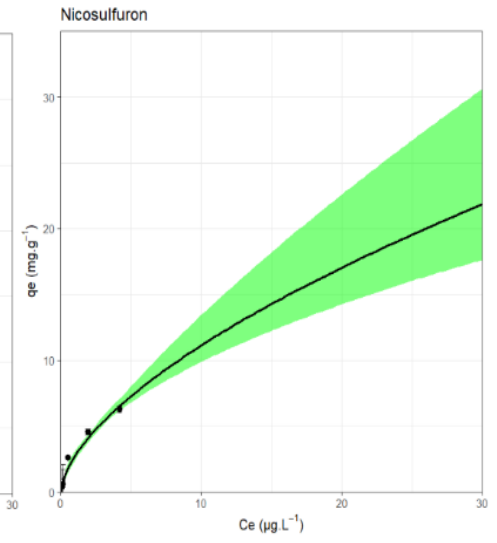
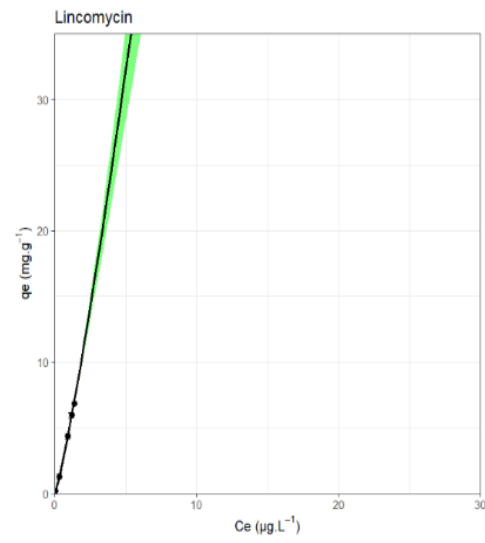
## Annexe 6.4. – DC-BO en EUP



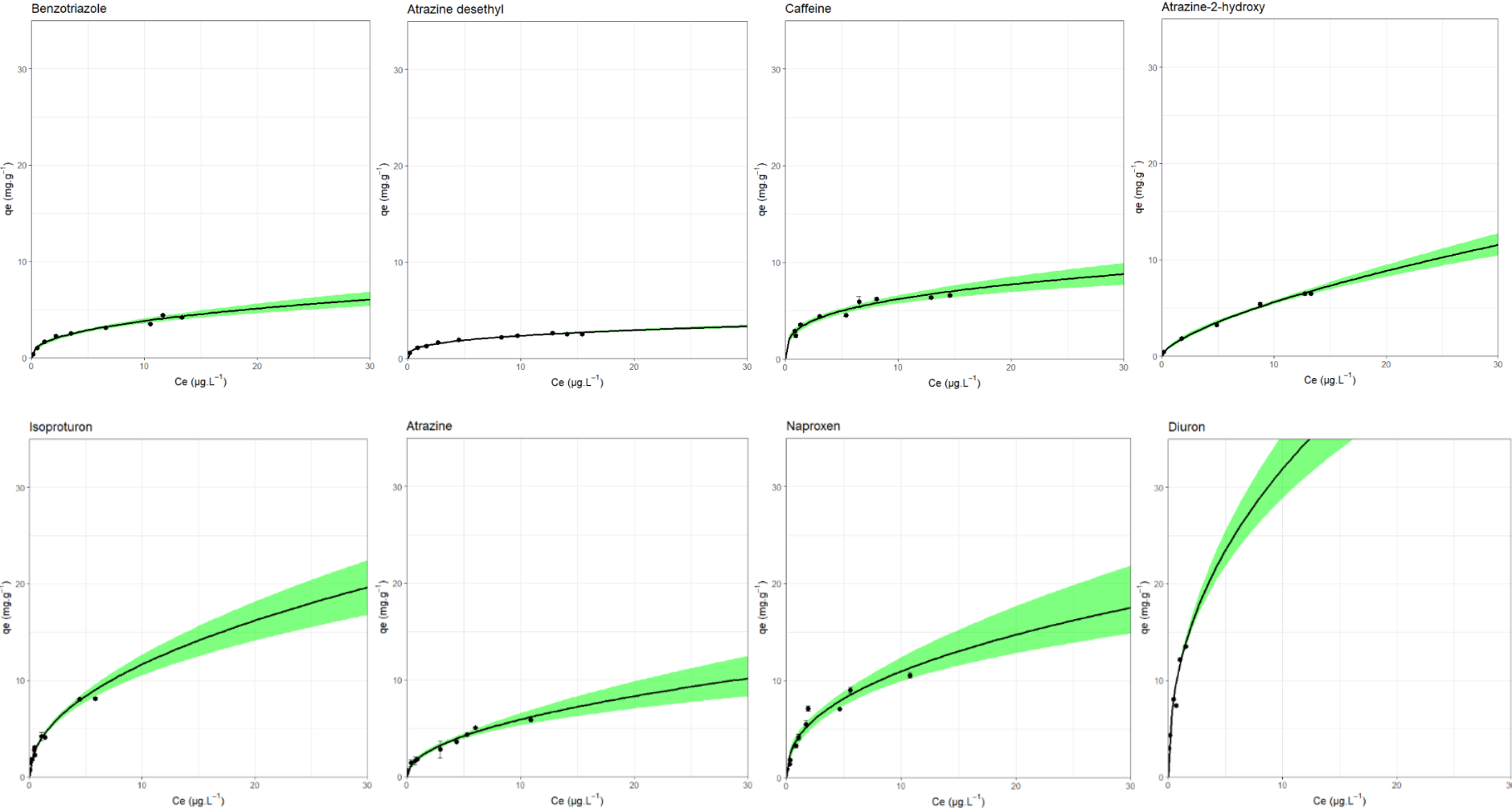




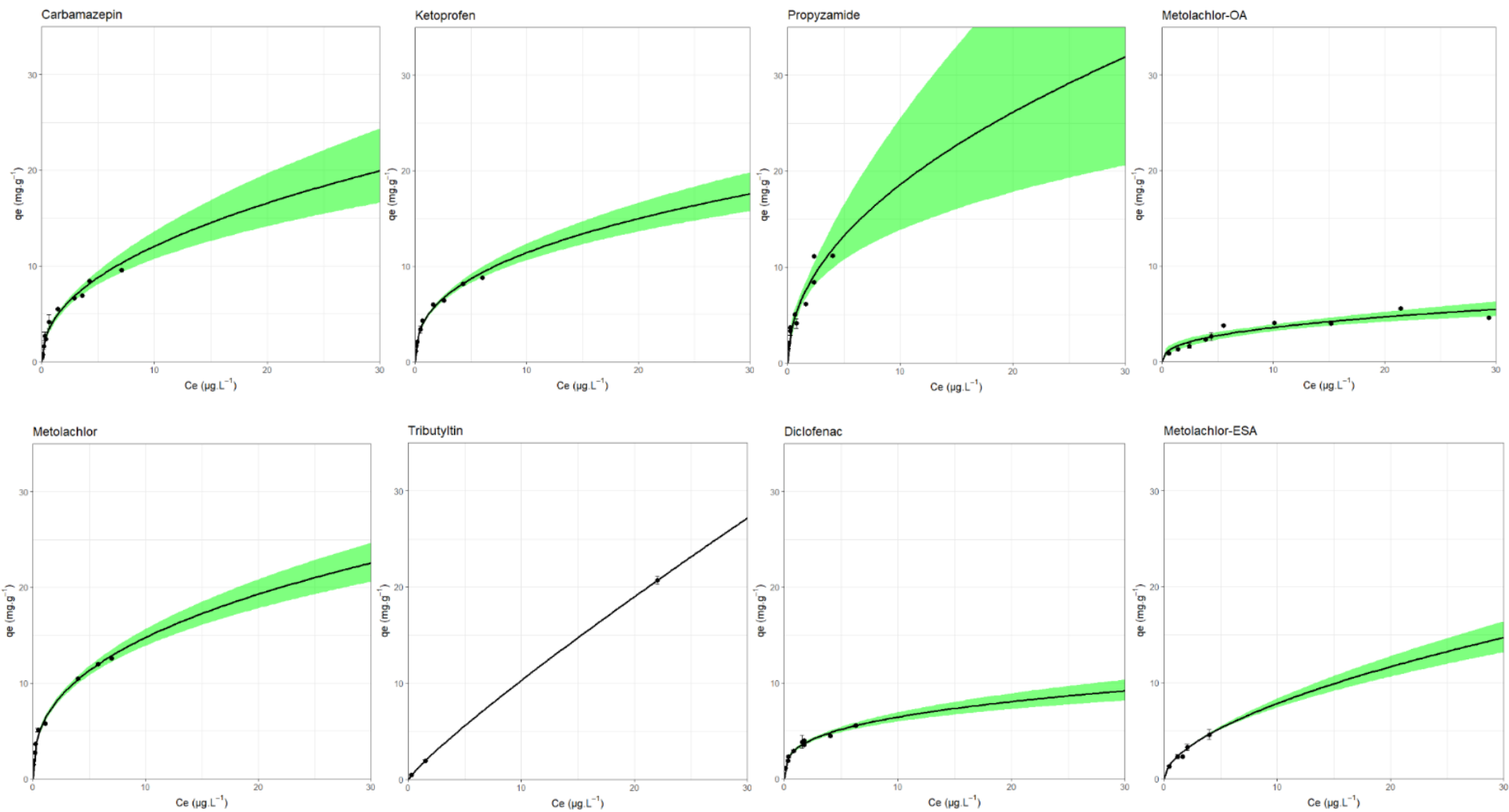
Aucun point isotherme déterminé pour le difénoconazole.

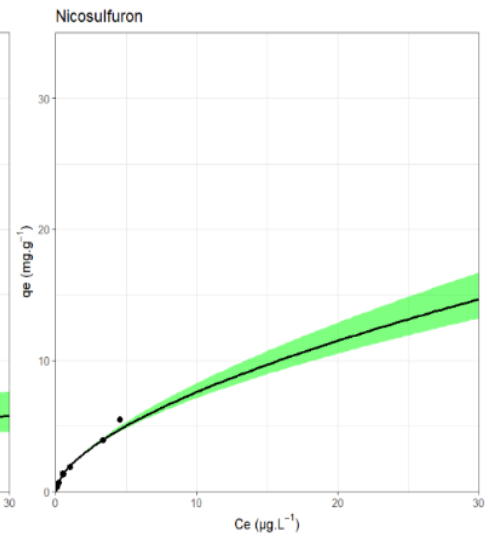
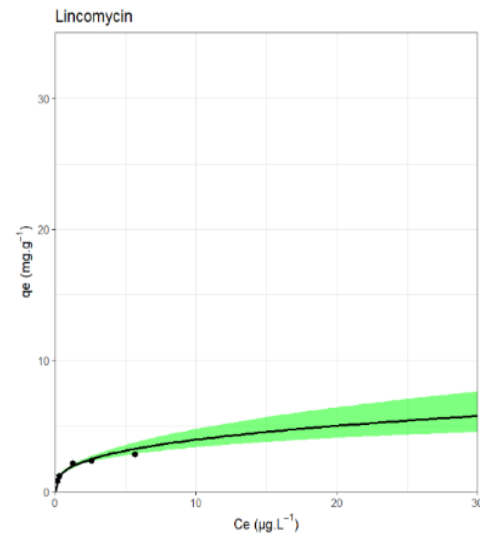
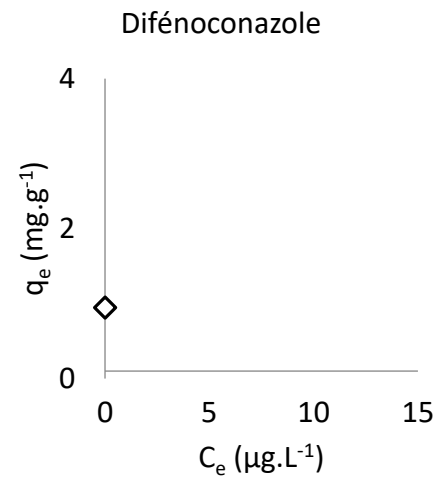
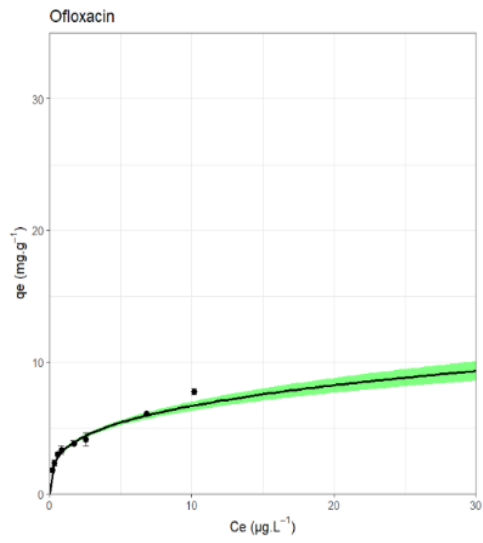


Annexe 6.5. – DC-BO en EDM-R

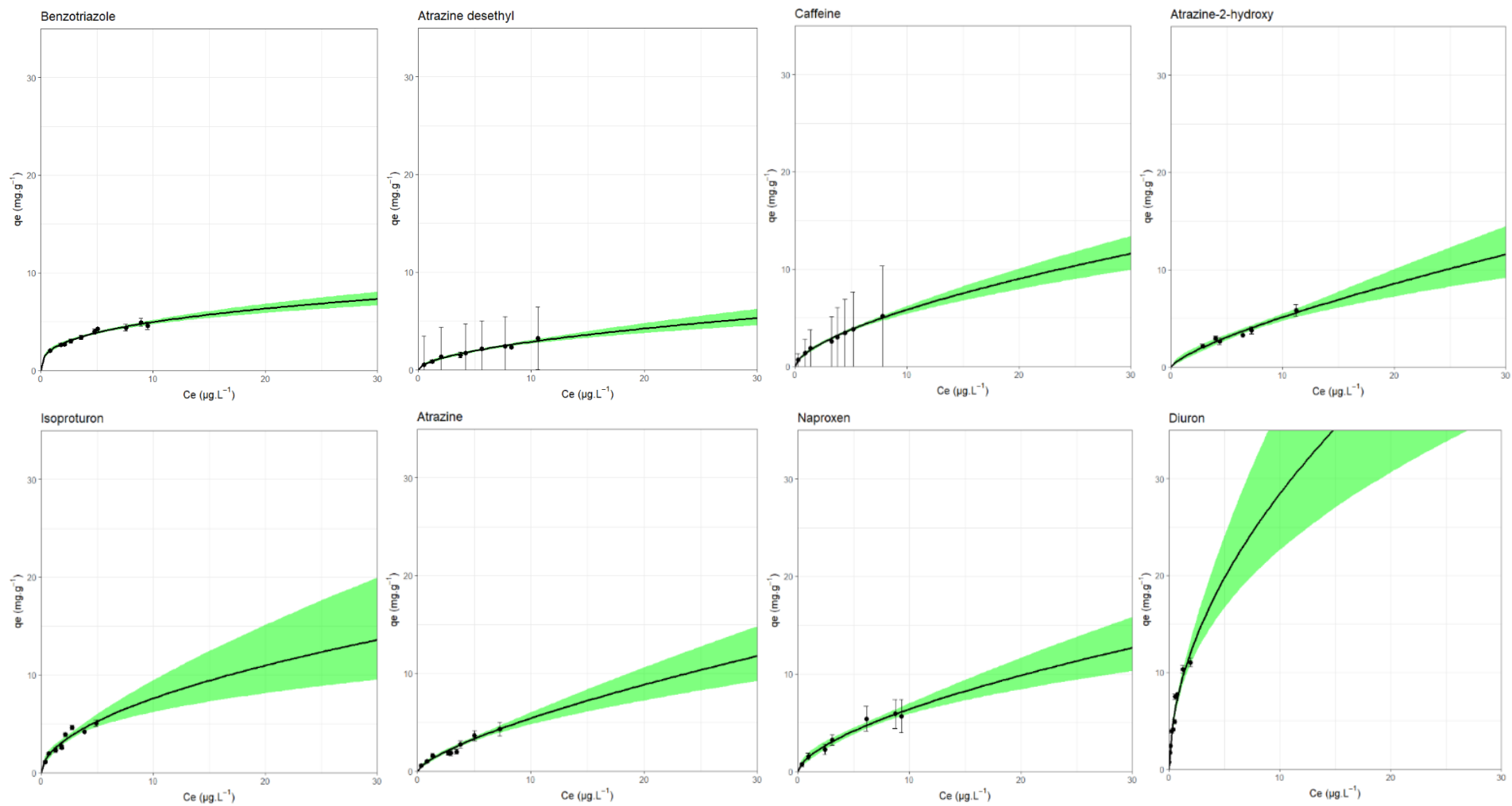


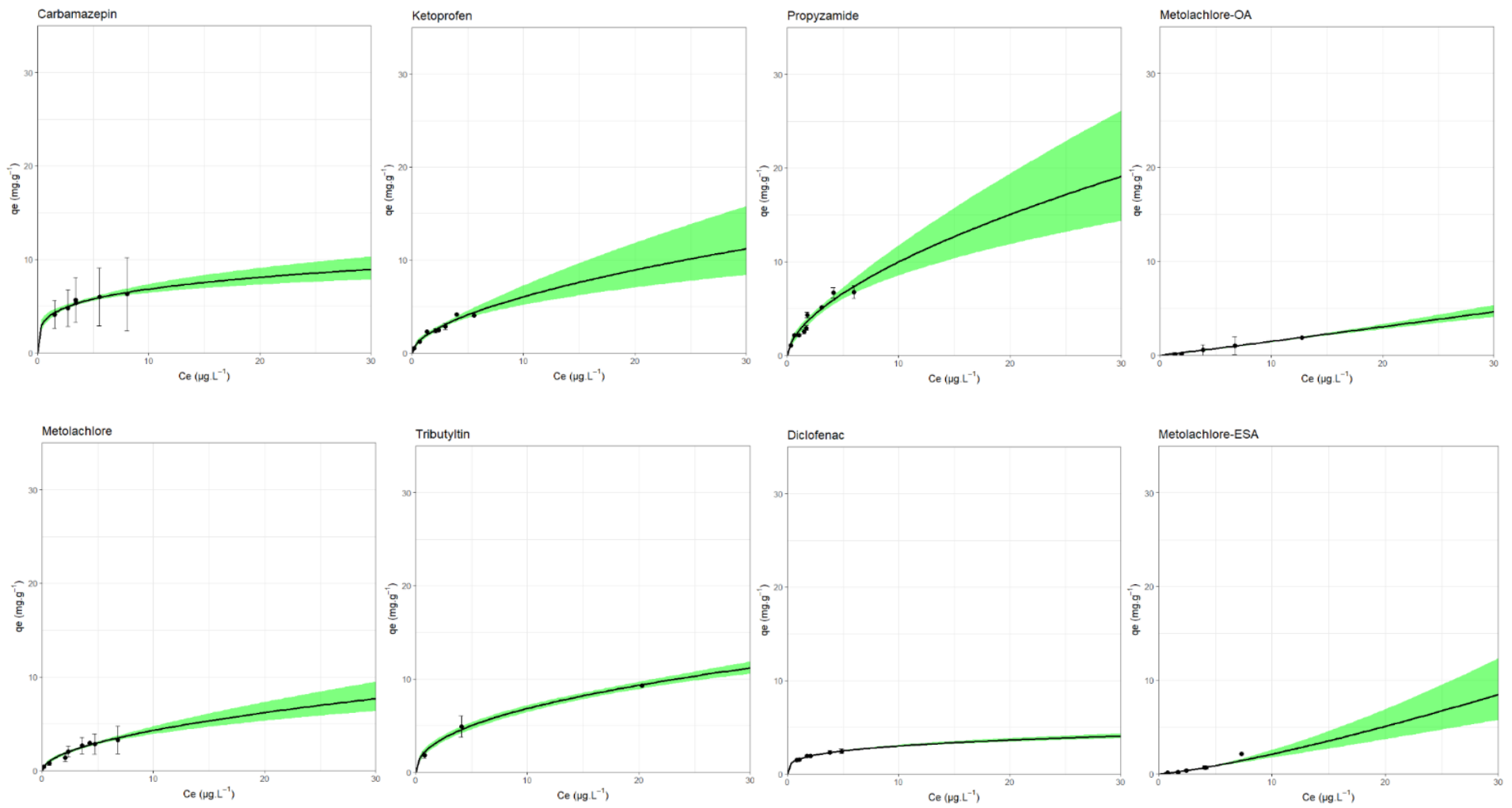


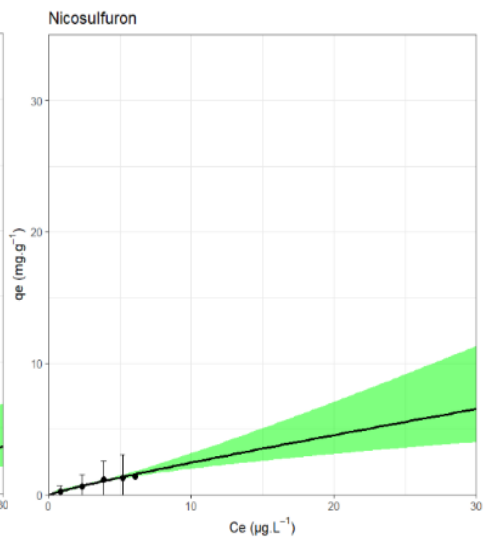
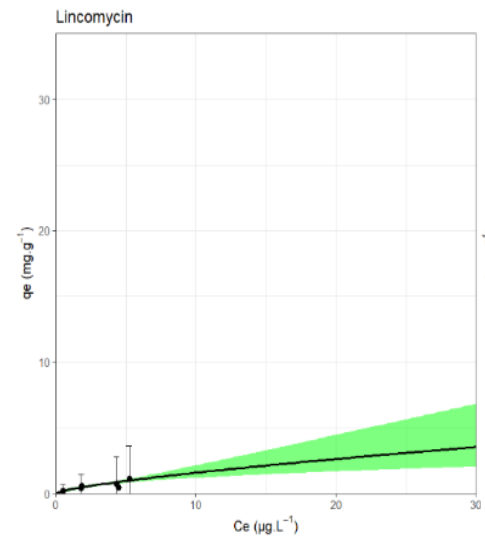
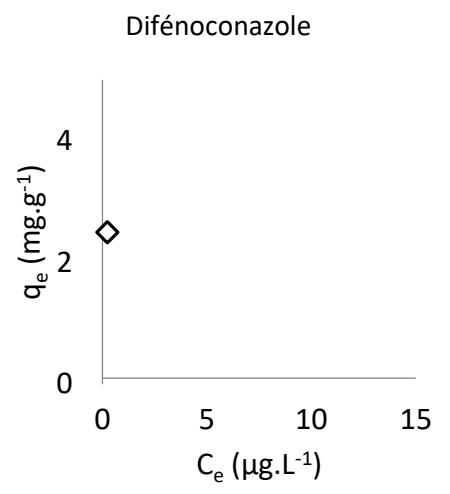
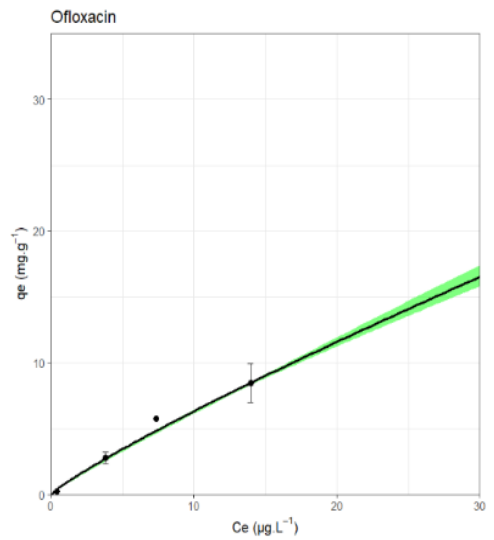




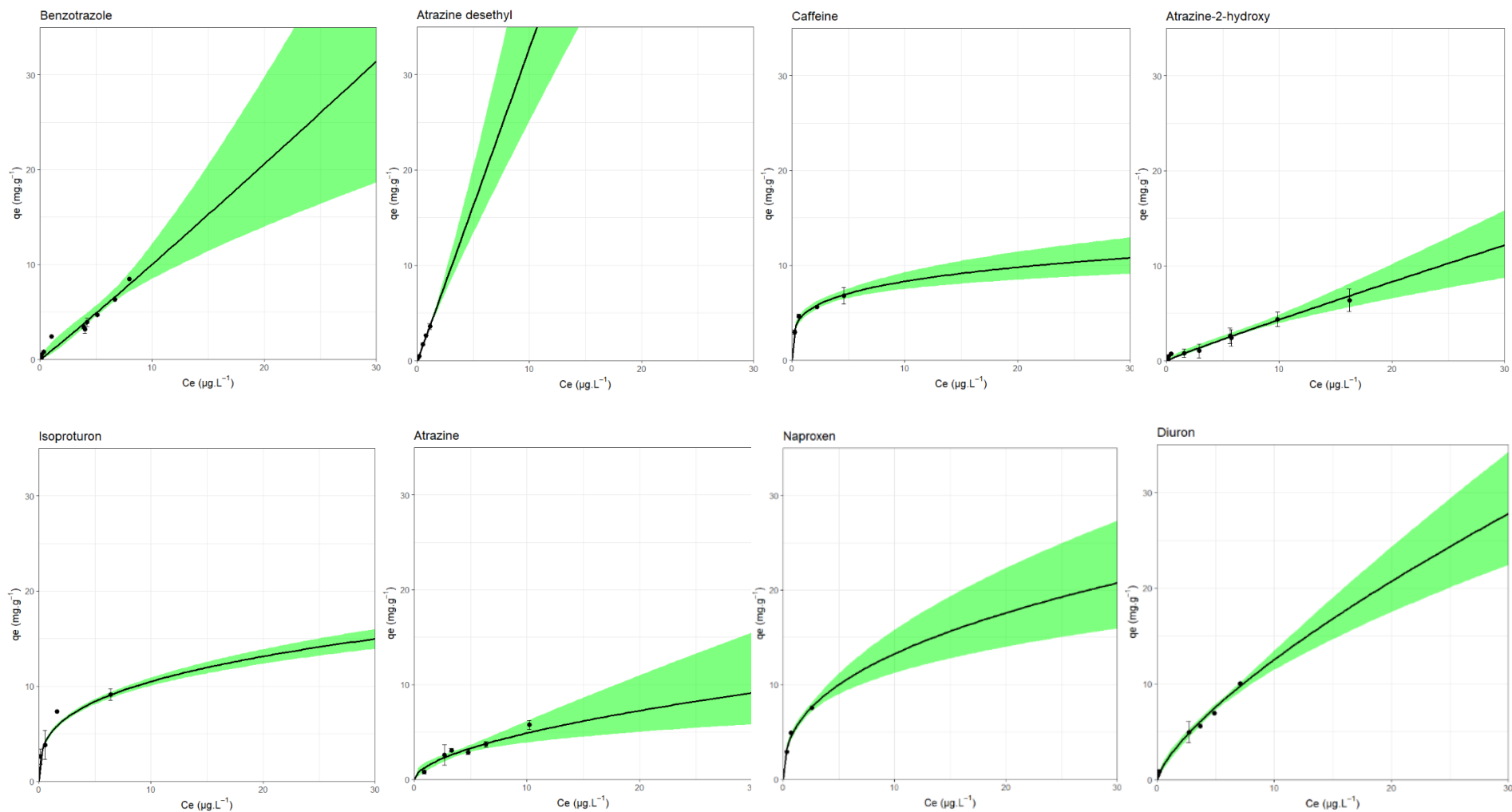
## Annexe 6.6. – DC-BO en EDM

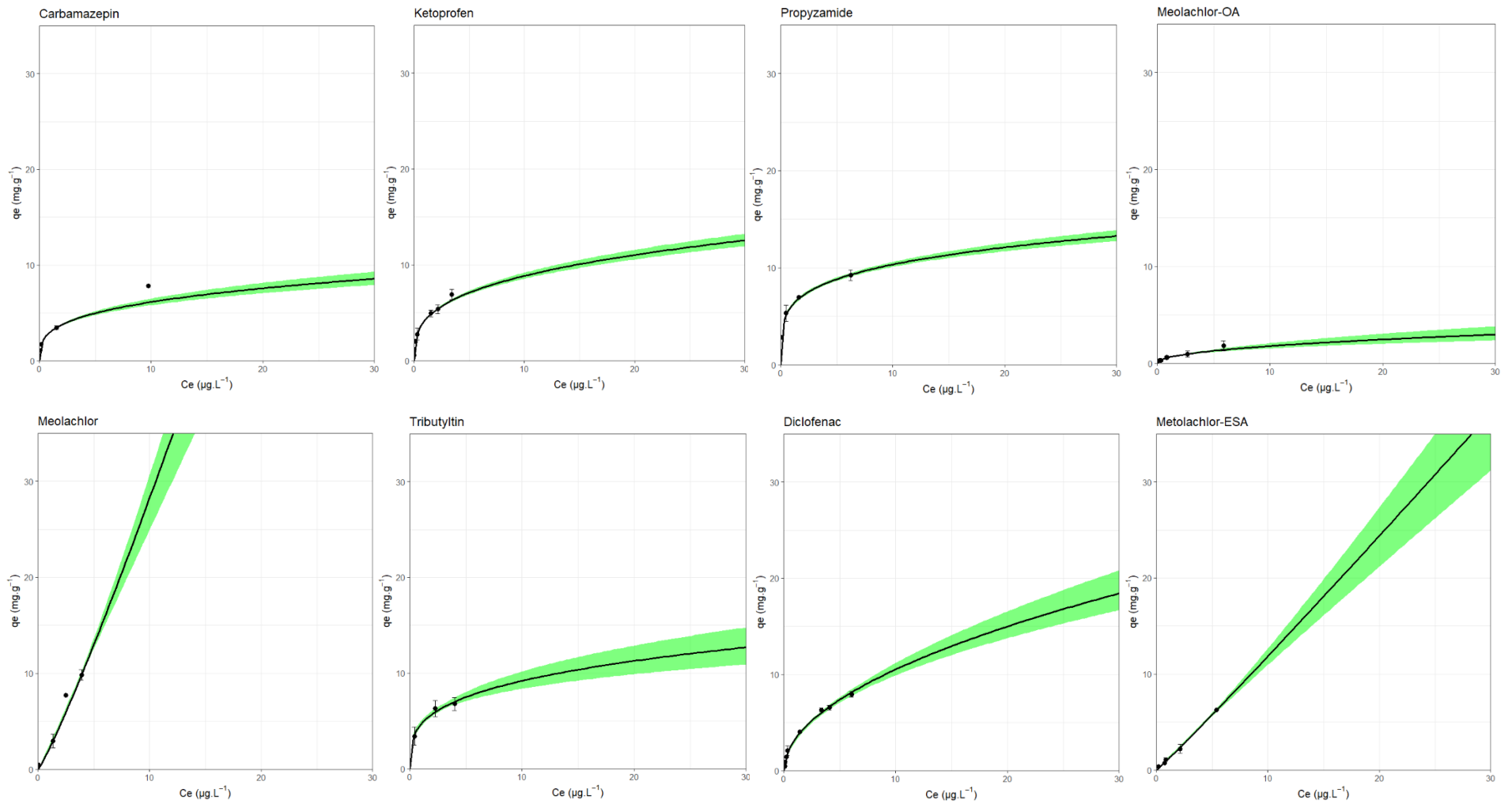


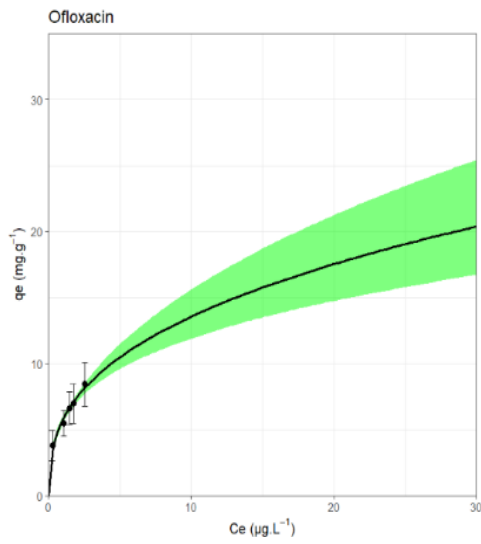




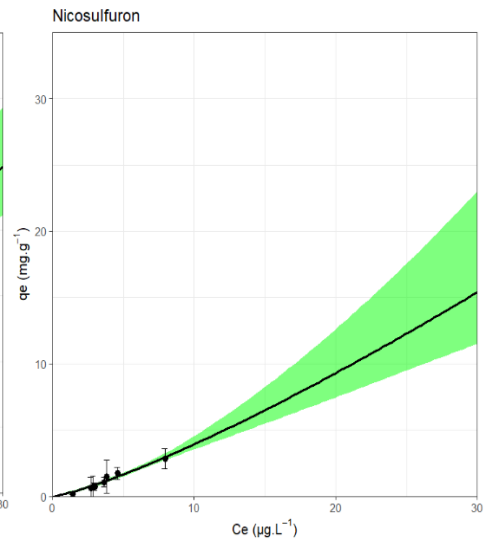
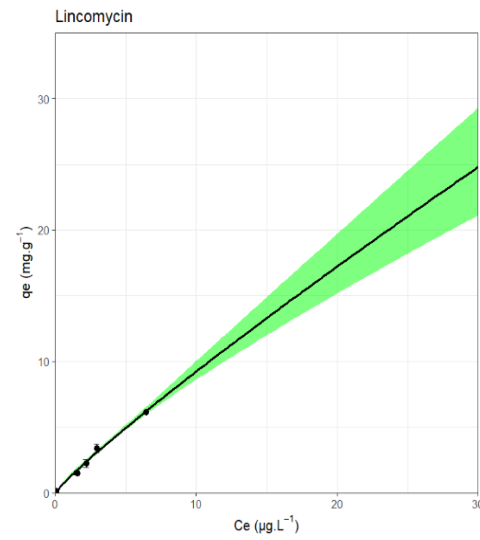
## Annexe 6.7. – DC-NC en EUP





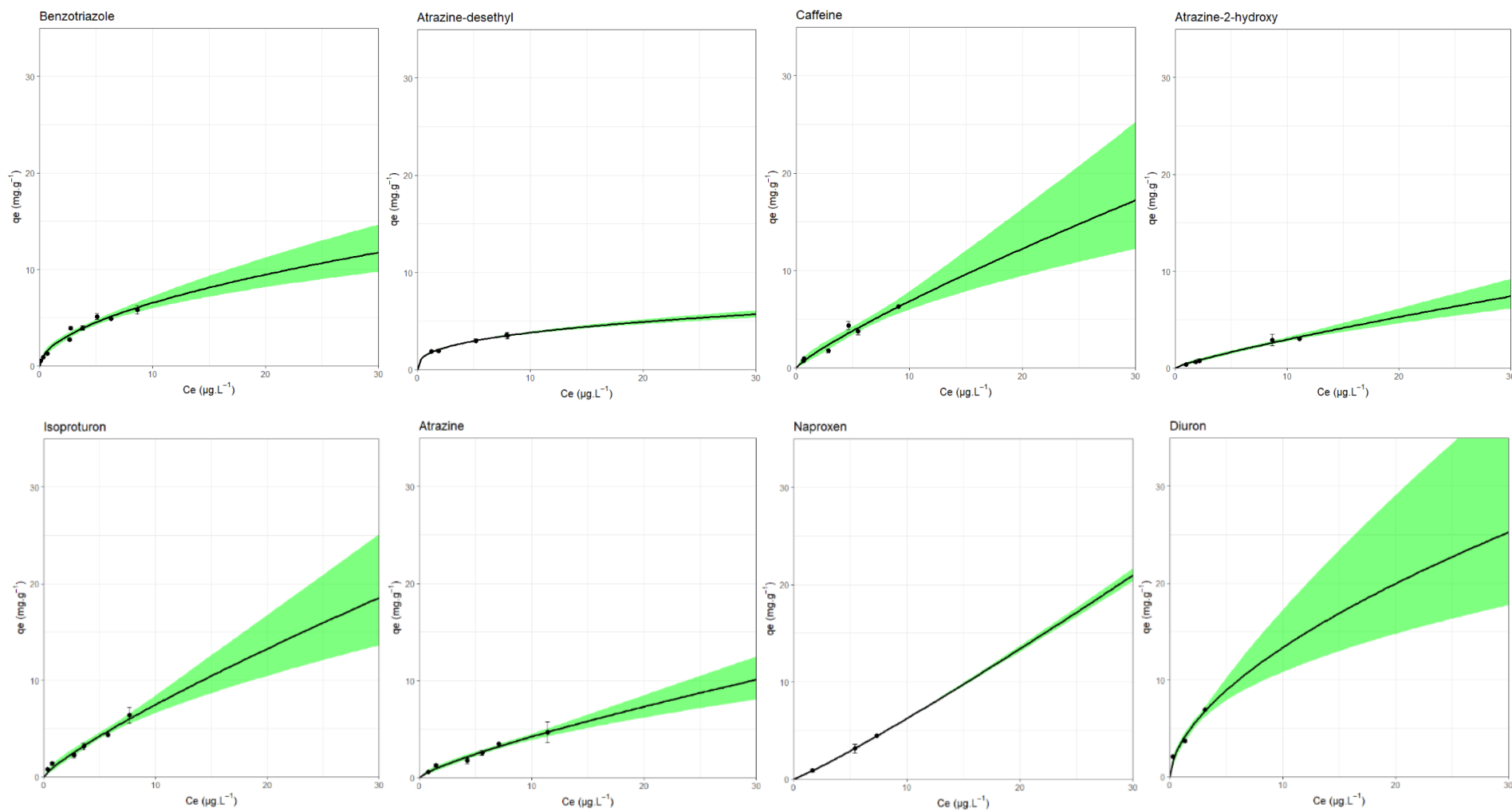


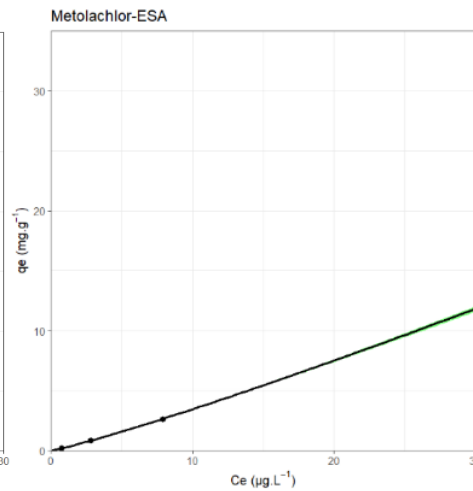
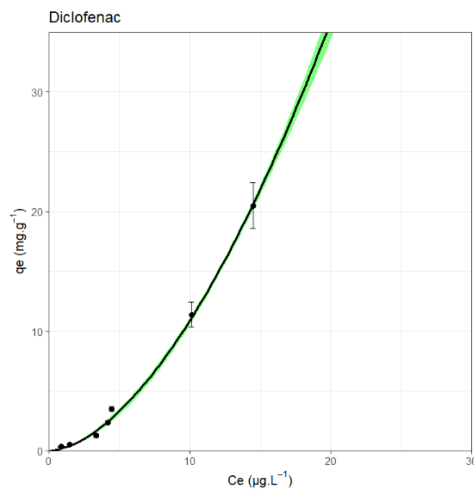
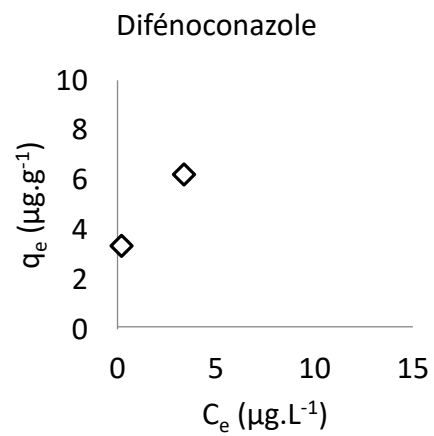
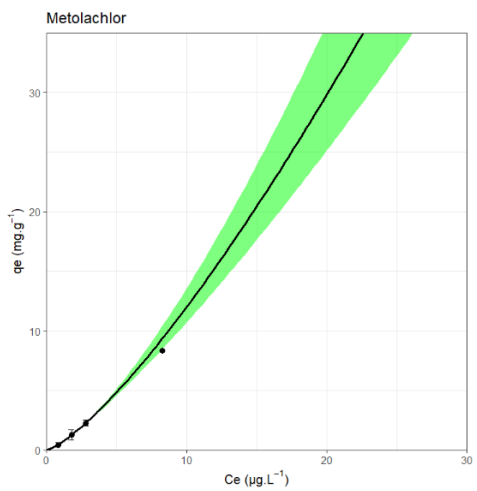
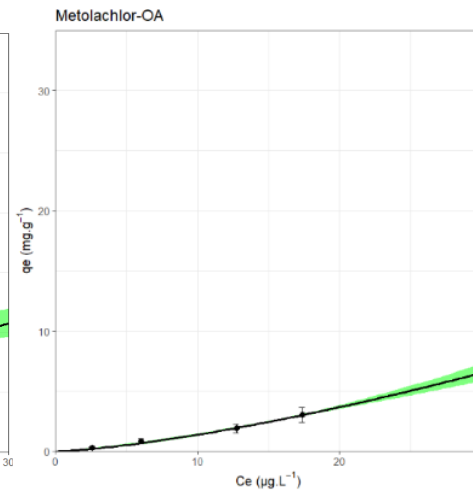
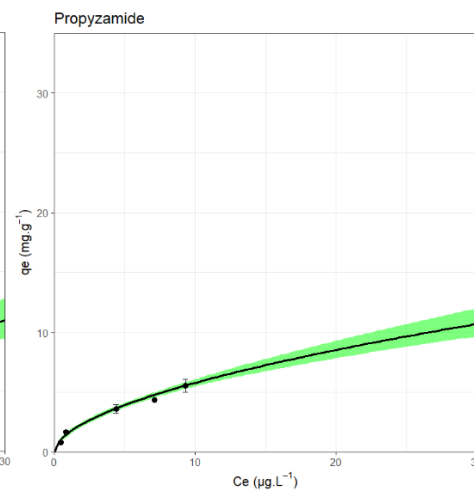
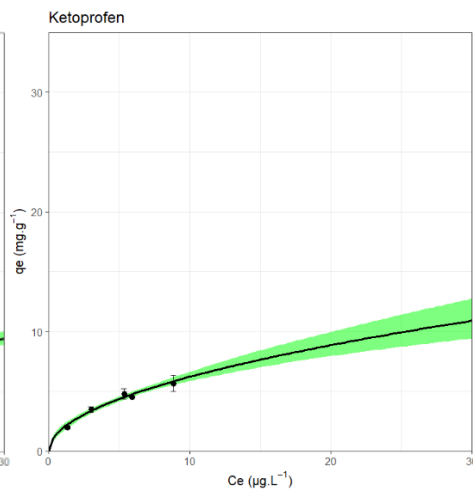
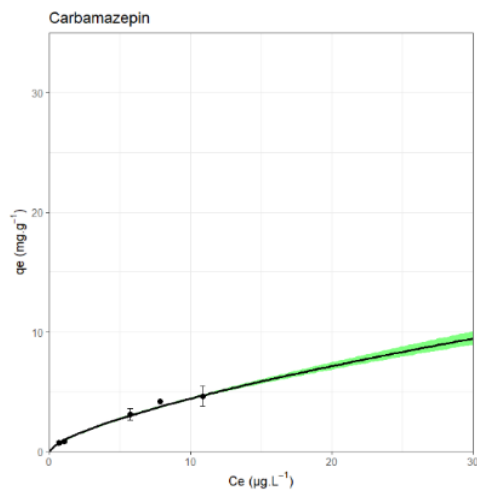
Aucun point isotherme déterminé pour le difénoconazole.

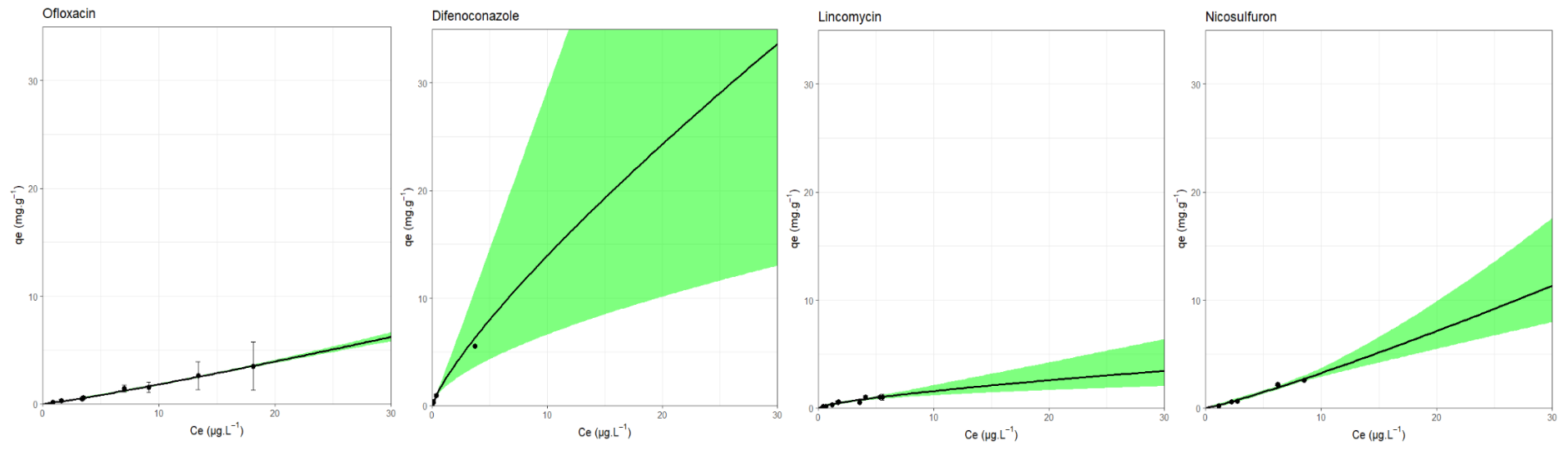




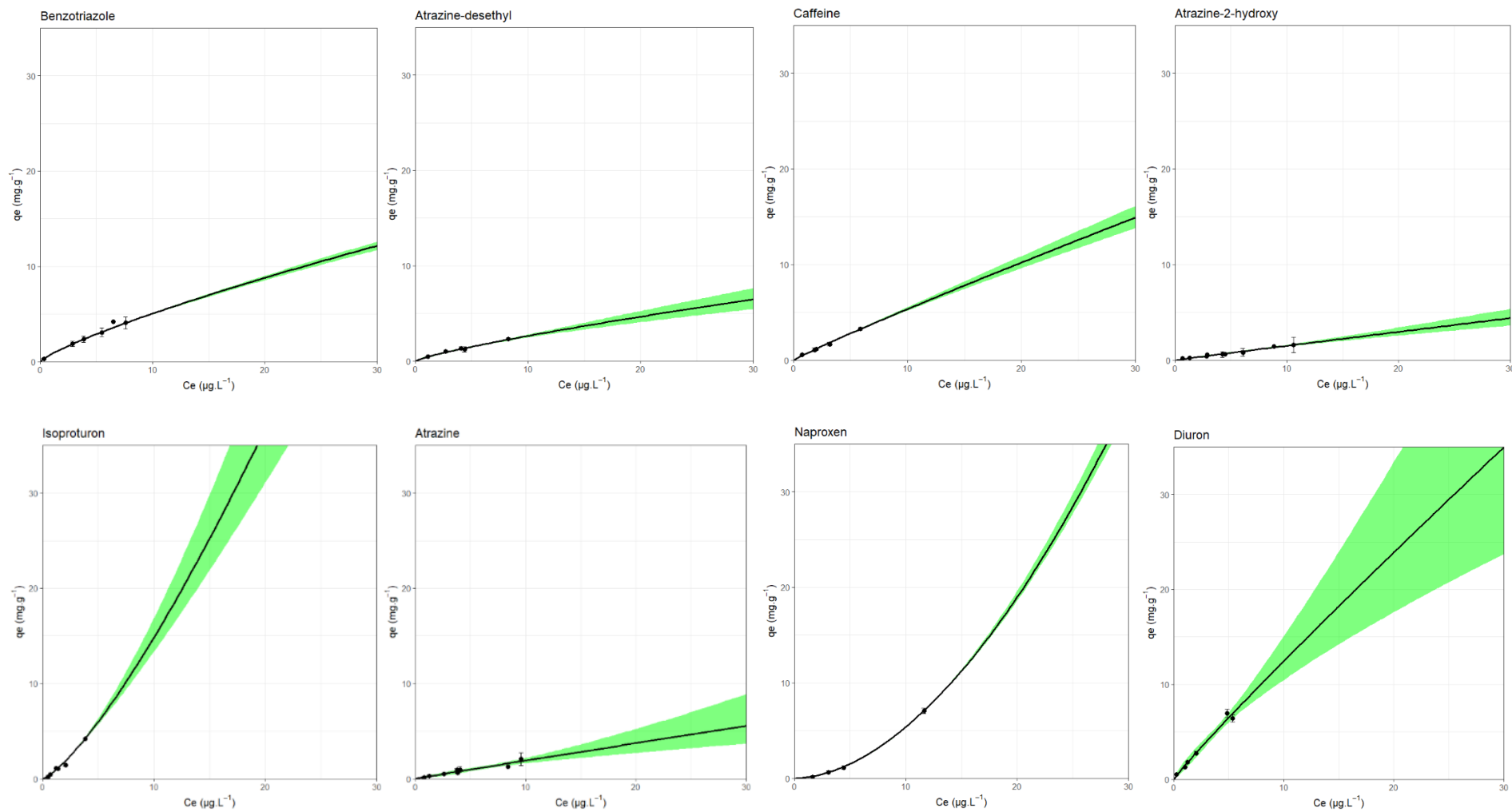
Annexe 6.8. – DC-NC en EDM-R

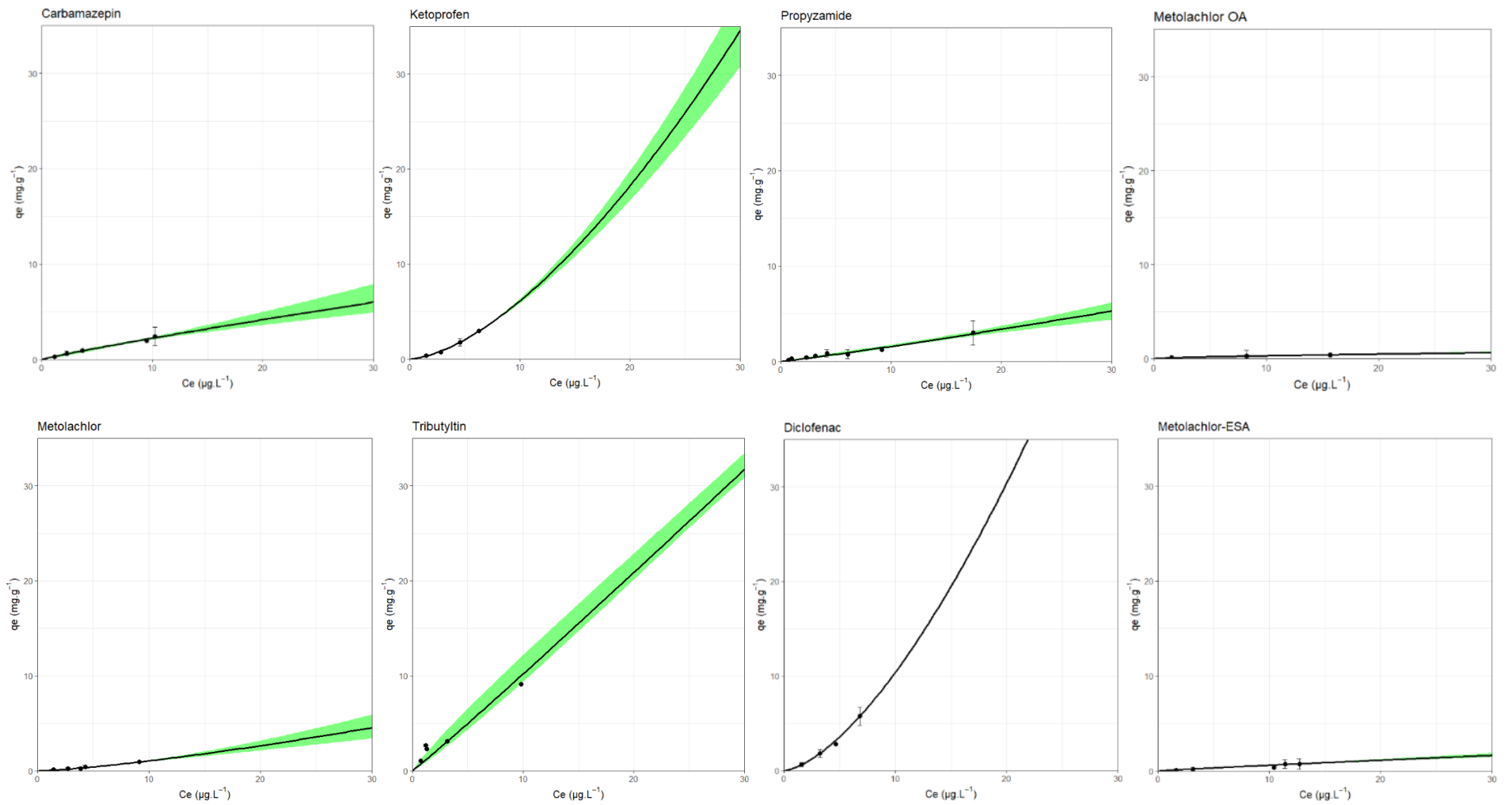


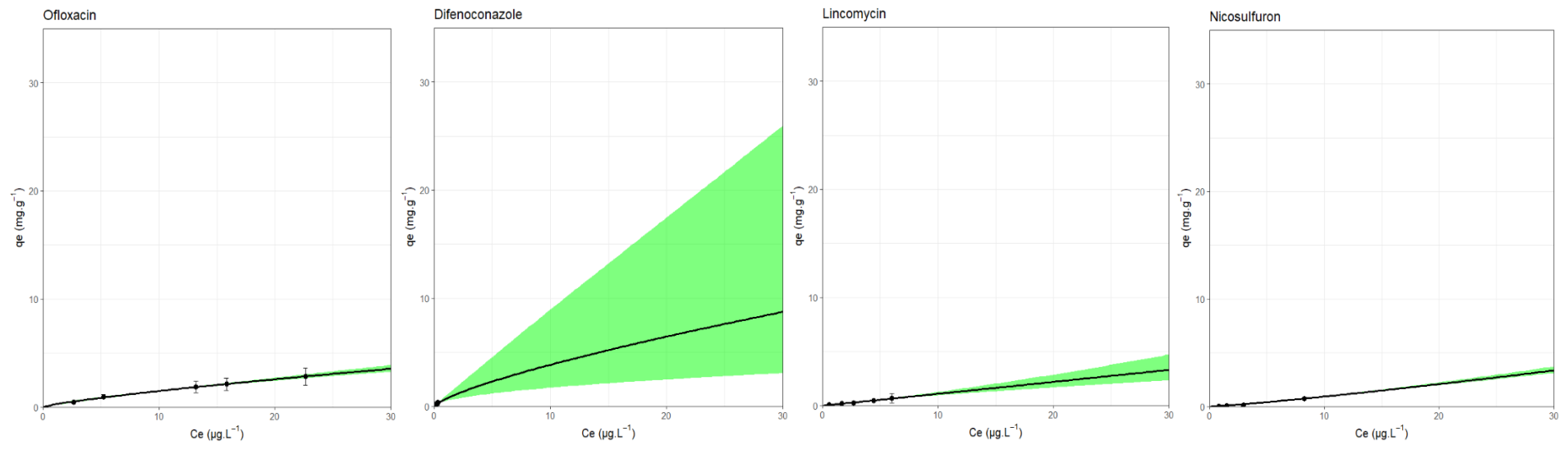




## Annexe 6.9. – DC-NC en EDM







## Annexe 7 – Coefficients d'équilibres et de cinétiques

Molécule	Matrice	CAG	Modélisation de Freundlich		Modèle non-linéaire et erreur standard			Fitting cinétique				
			$k_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.µg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	1/n	$k_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.µg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	Erreur standard $k_f$	1/n	Erreur standard 1/n	$k_i$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_s$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	RMSE	Biot
Benzotriazole	EUP	CB-HB	1,8566	0,2516	1,9472	0,1225	0,2320	0,0256	0,00050	5,00E-14	0,0232	51,1
	EUP	DC-BO	0,6410	0,7227	0,8632	0,1328	0,6027	0,0589	0,00020	6,00E-14	0,0539	6,7
	EUP	DC-NC	1,1737	0,8414	0,9106	0,2996	1,0411	0,1533	0,00100	1,00E-15	0,0095	3,4
	EDM-R	CB-HB	2,0068	0,0206	1,8000	0,0000	0,2600	0,0000	0,00100	1,00E-14	0,0225	292,5
	EDM-R	DC-BO	1,3513	0,4410	1,4679	0,1094	0,4159	0,0372	0,00100	3,00E-15	0,0164	279,8
	EDM-R	DC-NC	1,6715	0,5844	1,9061	0,1828	0,5348	0,0558	0,00100	1,00E-15	0,0245	97,0
	EDM	CB-HB	1,7669	0,4245	1,8287	0,3481	0,4051	0,1087	0,00100	8,00E-14	0,0314	341,4
	EDM	DC-BO	2,1543	0,3540	2,1841	0,1045	0,3554	0,0266	0,00100	2,00E-15	0,0320	11,9
	EDM	DC-NC	0,8552	0,7430	0,7975	0,0149	0,8011	0,0106	0,00100	1,00E-15	0,0163	529,6
Atrazine-déséthyle	EUP	CB-HB	2,8272	0,1207	2,8454	0,1053	0,1260	0,0143	0,09000	6,00E-14	0,0194	787,3
	EUP	DC-BO	0,8601	0,5116	0,8968	0,0534	0,4979	0,0193	0,00020	1,00E-13	0,0438	205,6
	EUP	DC-NC	2,3761	0,8244	3,1962	0,0820	1,0106	0,0623	0,00100	4,00E-16	0,0123	2,5
	EDM-R	CB-HB	1,5700	0,0200		modélisation non-linéaire impossible			pas de cinétique			
	EDM-R	DC-BO	1,0455	0,3544	1,1349	0,0374	0,3165	0,0153	0,00100	1,00E-14	0,0178	495,4
	EDM-R	DC-NC	1,6161	0,3682	1,6252	0,0524	0,3684	0,0179	0,00100	1,00E-15	0,0053	148,8
	EDM	CB-HB	1,3177	0,3539	1,2773	0,1155	0,3455	0,0423	0,00100	1,50E-13	0,0168	4383,3
	EDM	DC-BO	1,3177	0,3539	0,7857	0,0799	0,5613	0,0514	0,00100	1,50E-15	0,0199	806,3
	EDM	DC-NC	0,4150	0,8074	0,3995	0,0396	0,8190	0,0537	0,00100	1,50E-16	0,0040	9,6
	EUP	CB-HB	3,3376	0,2575	3,5084	0,1871	0,2569	0,0260	0,00100	3,00E-14	0,0857	60,2
Caféine	EUP	DC-BO	1,7728	0,4757	1,6554	0,1668	0,4852	0,0562	0,00100	4,00E-14	0,0500	10,1
	EUP	DC-NC	4,5094	0,2768	4,7859	0,2027	0,2389	0,0310	0,00100	3,00E-15	0,0116	9,4
	EDM-R	CB-HB	5,0587	0,0436	4,5191	0,2655	0,1029	0,0330	0,00050	8,00E-15	0,0702	177,7
	EDM-R	DC-BO	3,0621	0,2862	2,9931	0,1960	0,3162	0,0352	0,00100	4,00E-16	0,0305	29,3
	EDM-R	DC-NC	1,0716	0,7562	0,9820	0,2180	0,8421	0,1150	0,00100	1,50E-15	0,0194	1501,7
	EDM	CB-HB	2,3150	0,0741	1,5944	0,2130	0,2987	0,0775	0,00030	3,00E-13	0,0229	1064,1
	EDM	DC-BO	1,4424	0,5858	1,3782	0,0913	0,6262	0,0392	0,00100	2,00E-15	0,0241	282,7
	EDM	DC-NC	0,6768	0,7861	0,6204	0,0201	0,9348	0,0201	0,00100	3,00E-16	0,0117	1,3
	EUP	CB-HB	2,6130	0,2605	2,7152	0,1815	0,2569	0,0326	0,00900	6,00E-14	0,0860	132,3
Atrazine-2-hydroxy	EUP	DC-BO	2,0478	0,5384	2,0979	0,0972	0,5153	0,0236	0,00100	8,00E-15	0,0159	58,0
	EUP	DC-NC	0,9888	0,5114	0,4941	0,1153	0,9419	0,1007	0,00100	3,00E-15	0,0393	48,1
	EDM-R	CB-HB	2,5000	0,3500	1,7867	0,0300	0,5648	0,0085	0,00100	5,00E-15	0,0218	2128,4
	EDM-R	DC-BO	1,3549	0,6049	1,2179	0,1118	0,6610	0,0402	0,00100	3,00E-16	0,0491	203,3
	EDM-R	DC-NC	0,3602	0,9615	0,4193	0,0754	0,8444	0,0805	0,00100	3,00E-15	0,0112	96,3
	EDM	CB-HB	0,6772	0,3740	0,5771	0,0860	0,5700	0,1038	0,00100	3,00E-14	0,0133	655,2
	EDM	DC-BO	1,1328	0,6064	0,9274	0,1644	0,7419	0,0852	0,00100	1,00E-15	0,0260	140,3
	EDM	DC-NC	0,1908	0,7977	0,1590	0,0249	0,9761	0,0730	0,00100	8,00E-15	0,0029	42,7

Molécule	Modélisation de Freundlich				Modèle non-linéaire et erreur standard				Fitting cinétique			
	Matrice	CAG	$k_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.µg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	1/n	$k_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.µg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	Erreur standard $k_f$	1/n	Erreur standard 1/n	$k_t$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_s$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	RMSE	Biot
Isoproturon	EUP	CB-HB	5,9384	0,3033	6,3624	0,3863	0,2894	0,0272	0,00900	9,00E-15	0,0397	195,6
	EUP	DC-BO	4,7572	0,8145	4,6686	0,2721	0,9208	0,0755	0,00010	1,00E-15	0,0851	26,4
	EUP	DC-NC	5,0403	0,3203	4,9813	0,1222	0,3234	0,0135	0,00100	6,00E-15	0,0880	8,6
	EDM-R	CB-HB	4,4160	0,3280	4,9417	0,3120	0,4008	0,0310	0,01000	3,00E-15	0,0351	847,6
	EDM-R	DC-BO	3,5775	0,4627	3,8993	0,1201	0,4752	0,0257	0,00100	1,50E-16	0,0455	1619,0
	EDM-R	DC-NC	1,4854	0,5948	1,1138	0,1882	0,8270	0,0917	0,00030	9,00E-16	0,0124	76,0
	EDM	CB-HB	2,6283	0,6411	2,6859	0,1288	0,4609	0,0693	0,00100	1,00E-13	0,0387	4,5
	EDM	DC-BO	1,9693	0,5934	2,2515	0,2067	0,5285	0,0776	0,00100	1,00E-15	0,0212	414,3
	EDM	DC-NC	0,5763	1,4801	0,7253	0,0463	1,3103	0,0509	0,00000	1,00E-15	0,0095	0,3
Atrazine	EUP	CB-HB	5,1461	0,2606	5,5233	0,2031	0,2351	0,0153	0,00900	2,00E-14	0,0266	388,3
	EUP	DC-BO	2,7285	0,5351	2,9289	0,4087	0,4555	0,0748	0,00010	3,00E-15	0,0408	100,9
	EUP	DC-NC	0,8557	0,8203	1,3055	0,2538	0,5719	0,1300	0,00100	9,00E-16	0,0232	14,2
	EDM-R	CB-HB	5,4175	0,2655	5,3437	0,1740	0,2614	0,0167	0,01000	2,00E-14	0,0292	190,3
	EDM-R	DC-BO	2,0997	0,3687	1,8995	0,1436	0,4932	0,0494	0,00100	3,00E-15	0,0180	190,2
	EDM-R	DC-NC	0,6861	0,7877	0,6771	0,1135	0,7943	0,0792	0,00002	6,00E-15	0,0185	1,4
	EDM	CB-HB	1,1681	0,7484	1,4198	0,2922	0,6685	0,1320	0,00100	1,00E-14	0,0166	883,2
	EDM	DC-BO	1,1707	0,6300	1,0593	0,1074	0,7082	0,0627	0,00100	1,00E-15	0,0333	590,5
	EDM	DC-NC	1,1707	0,6300	0,2048	0,0620	0,9695	0,1553	0,00010	1,00E-16	0,0026	46,6
Naproxène	EUP	CB-HB	8,4294	0,3885	8,4650	0,6762	0,4322	0,0533	0,00100	4,00E-15	0,0546	22,5
	EUP	DC-BO	3,1661	0,8045	4,3108	0,5399	0,6074	0,1173	0,00060	5,00E-14	0,0753	2,3
	EUP	DC-NC	4,8868	0,4576	5,1871	0,1973	0,4074	0,0436	0,00100	5,00E-15	0,0229	27,1
	EDM-R	CB-HB	8,1720	0,3880	9,0254	0,7067	0,3539	0,0388	0,01000	1,50E-15	0,0546	993,0
	EDM-R	DC-BO	3,6260	0,5287	4,0945	0,3237	0,4273	0,0444	0,00100	9,00E-15	0,0879	38,8
	EDM-R	DC-NC	0,4989	1,0965	0,4896	0,0102	1,1047	0,0111	0,00010	4,00E-15	0,0106	6,6
	EDM	CB-HB	1,5994	0,3417	1,8517	0,1734	0,2659	0,0546	0,00100	3,00E-13	0,0038	3,1
	EDM	DC-BO	1,4090	0,6946	1,5149	0,2186	0,6247	0,0712	0,00010	8,00E-14	0,0264	0,4
	EDM	DC-NC	0,0660	1,9015	0,0808	0,0048	1,8217	0,0251	0,00100	3,00E-15	0,0202	109,8
Diuron	EUP	CB-HB	12,4622	0,4448	12,9777	0,5500	0,3943	0,0280	0,00600	4,00E-15	0,0286	118,7
	EUP	DC-BO	15,1362	0,2750	15,2995	0,3295	0,2698	0,0168	0,00100	2,00E-15	0,0886	64,6
	EUP	DC-NC	2,8330	0,5664	2,3604	0,2516	0,7249	0,0607	0,00010	1,00E-16	0,0085	7,2
	EDM-R	CB-HB	12,4022	0,3553	14,3414	0,9681	0,3046	0,0568	0,10000	1,50E-15	0,0556	7937,7
	EDM-R	DC-BO	11,3174	0,4422	11,5178	0,1866	0,4424	0,0209	0,00100	7,00E-16	0,0793	141,8
	EDM-R	DC-NC	3,8544	0,4942	3,5027	0,2655	0,5808	0,0772	0,00003	6,00E-14	0,0203	0,1
	EDM	CB-HB	6,5096	0,3427	7,7733	0,4352	0,5220	0,0509	0,00100	7,00E-15	0,0295	18,3
	EDM	DC-BO	7,5634	0,5695	8,4747	0,3446	0,5259	0,0536	0,00020	1,00E-11	0,0523	7,6
	EDM	DC-NC	1,5577	0,7975	0,2815	0,0611	0,8999	0,1009	0,00010	1,00E-14	0,0108	0,0



Molécule	Modélisation de Freundlich				Modèle non-linéaire et erreur standard				Fitting cinétique				
	Matrice	CAG	$k_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.µg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	1/n	$k_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.µg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	Erreur standard $k_F$	1/n	Erreur standard 1/n	$k_L$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_s$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	RMSE	Biot	
Carbamazépine	EUP	CB-HB	6,4240	0,3051	7,3205	0,5176	0,2793	0,0338	0,10000	9,00E-15	0,0564	1987,4	
	EUP	DC-BO	5,6303	0,6718	4,7652	0,6639	0,9120	0,2023	0,00100	6,00E-16	0,0886	145,2	
	EUP	DC-NC	3,0115	0,3188	3,0389	0,0398	0,3045	0,0102	0,00100	9,00E-15	0,0195	19,4	
	EDM-R	CB-HB	6,3662	0,2814	6,8935	0,5007	0,2694	0,0370	pas de cinétique				
	EDM-R	DC-BO	3,4791	0,6147	4,2131	0,1876	0,4568	0,0367	0,00100	2,00E-15	0,0738	148,9	
	EDM-R	DC-NC	0,9226	0,6938	0,9013	0,0424	0,6906	0,0218	0,00005	1,00E-15	0,0074	20,5	
	EDM	CB-HB	2,4607	0,4371	3,0679	0,3479	0,3288	0,1011	0,00100	4,00E-14	0,0208	240,9	
	EDM	DC-BO	3,6641	0,2854	3,8758	0,2105	0,2454	0,0348	0,00100	2,00E-15	0,0311	15,9	
	EDM	DC-NC	0,2503	0,9744	1,4257	0,2470	0,9407	0,1102	0,00000	1,00E-15	0,0065	0,5	
Kétoprofène	EUP	CB-HB	7,9085	0,2314	8,7141	0,3545	0,1969	0,0179	0,00030	4,00E-15	0,0426	13,0	
	EUP	DC-BO	pas de points isothermes			modélisation non-linéaire impossible				pas de cinétique			
	EUP	DC-NC	4,1740	0,3291	4,2438	0,0378	0,3187	0,0075	0,00100	5,00E-15	0,0224	18,4	
	EDM-R	CB-HB	8,7941	0,1643	9,2473	0,5794	0,2053	0,0340	0,00100	2,50E-15	0,0313	847,6	
	EDM-R	DC-BO	4,5175	0,4041	4,6290	0,1087	0,3922	0,0200	0,00100	2,00E-15	0,0247	131,7	
	EDM-R	DC-NC	1,6774	0,5598	1,9076	0,1571	0,5125	0,0456	0,00004	2,00E-15	0,0112	76,0	
	EDM	CB-HB	1,5875	0,6689	1,7783	0,1473	0,6205	0,0798	0,00100	4,00E-14	0,0385	10,7	
	EDM	DC-BO	1,4174	0,6464	1,6612	0,1520	0,5613	0,0699	0,00100	7,00E-15	0,0437	74,8	
	EDM	DC-NC	0,1784	1,5036	0,1611	0,0091	1,5785	0,0318	0,00004	1,00E-15	0,0146	11,4	
Propyzamide	EUP	CB-HB	6,2003	0,3841	6,3353	0,1804	0,4076	0,0190	0,00100	1,00E-15	0,0819	97,4	
	EUP	DC-BO	10,1944	0,2689	11,8889	0,7793	0,2253	0,0368	0,00020	2,00E-15	0,0954	18,8	
	EUP	DC-NC	6,1336	0,2466	6,1059	0,0878	0,2281	0,0079	0,00100	4,00E-15	0,0365	39,0	
	EDM-R	CB-HB	7,7143	0,4112	7,8135	0,7469	0,4365	0,0525	0,00070	1,50E-15	0,0403	61,3	
	EDM-R	DC-BO	5,7932	0,4428	6,0052	0,3854	0,4908	0,0757	0,00100	5,00E-16	0,0318	346,7	
	EDM-R	DC-NC	1,3056	0,6481	1,5821	0,1093	0,5619	0,0351	0,00100	1,00E-15	0,0191	317,1	
	EDM	CB-HB	2,2369	0,5288	2,7014	0,2164	0,5359	0,1346	0,00100	5,00E-14	0,0419	5,5	
	EDM	DC-BO	2,1389	0,6431	2,5519	0,2371	0,5919	0,0683	0,00100	2,00E-15	0,0399	161,4	
	EDM	DC-NC	0,2003	0,8103	0,1234	0,0365	1,1039	0,1014	0,00010	8,00E-16	0,0033	133,9	
Métolachlore-OA	EUP	CB-HB	1,7069	0,6208	1,8486	0,2479	0,5845	0,0730	0,00010	3,00E-15	0,0055	12,8	
	EUP	DC-BO	3,1402	0,4554	modélisation non-linéaire impossible				pas de cinétique				
	EUP	DC-NC	0,6069	0,4778	0,6036	0,0227	0,4683	0,0422	0,00100	9,00E-15	0,0124	26,1	
	EDM-R	CB-HB	2,7703	0,0602	2,7903	0,0085	0,0543	0,0013	0,00100	5,00E-14	0,0351	29,7	
	EDM-R	DC-BO	1,0678	0,4823	1,4432	0,2177	0,3915	0,0573	0,00100	1,00E-15	0,0026	1619,0	
	EDM-R	DC-NC	0,0846	1,2535	0,0531	0,0123	1,4138	0,0787	0,00100	1,00E-15	0,0044	483,2	
	EDM	CB-HB	0,1756	0,7027	0,1400	0,0106	0,9770	0,0331	0,00100	2,00E-14	0,0380	96,2	
	EDM	DC-BO	0,0605	1,3495	0,1337	0,0183	1,0419	0,0613	0,00100	9,00E-16	0,0093	2465,5	
	EDM	DC-NC	0,0469	0,7995	modélisation non-linéaire impossible				0,00100	2,00E-15	0,0013	228425,9	

Molécule	Modélisation de Freundlich				Modèle non-linéaire et erreur standard				Fitting cinétique			
	Matrice	CAG	$k_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.µg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	1/n	$k_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.µg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	Erreur standard $k_f$	1/n	Erreur standard 1/n	$k_L$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_s$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	RMSE	Biot
Métolachlore	EUP	CB-HB	10,6201	0,4868	11,2216	0,4351	0,4643	0,0264	0,00100	5,00E-13	0,0923	0,1
	EUP	DC-BO	12,4607	0,1478	14,2221	0,0708	0,1944	0,0036	0,00100	2,00E-15	0,0821	78,2
	EUP	DC-NC	3,8141	0,6931	2,1367	0,1709	1,1214	0,0574	0,00100	1,00E-15	0,0189	40,6
	EDM-R	CB-HB	18,0605	0,2211	17,9292	0,1673	0,1990	0,0096	0,00500	7,00E-16	0,1060	767,1
	EDM-R	DC-BO	5,9313	0,3866	6,0825	0,1557	0,3851	0,0170	0,00100	8,00E-16	0,0220	300,1
	EDM-R	DC-NC	0,5518	1,2859	0,5862	0,0224	1,3120	0,0406	0,00010	1,00E-15	0,0115	11,8
	EDM	CB-HB	1,7413	1,1422	2,2658	0,3974	0,9183	0,2823	pas de cinétique			
	EDM	DC-BO	1,2049	0,5529	1,2677	0,1003	0,5297	0,0520	0,00100	8,00E-15	0,0255	639,4
	EDM	DC-NC	0,0679	1,1861	0,0488	0,0104	1,3329	0,1006	0,00100	2,50E-15	0,0037	86,1
Tributylétain	EUP	CB-HB	5,3468	0,5822	5,2652	0,3537	0,5496	0,0758	pas de cinétique			
	EUP	DC-BO	3,0396	0,5791	2,9665	0,1785	0,5652	0,0952	0,00100	2,00E-15	0,0423	8611,7
	EUP	DC-NC	4,4937	0,2979	4,6621	0,1822	0,2944	0,0337	pas de cinétique			
	EDM-R	CB-HB	0,0000	0,0000	modélisation non-linéaire impossible				pas de cinétique			
	EDM-R	DC-BO	1,3889	0,8734	1,3399	0,0095	0,8850	0,0023	pas de cinétique			
	EDM-R	DC-NC	0,0000	0,0000	modélisation non-linéaire impossible				pas de cinétique			
	EDM	CB-HB	0,6359	0,7017	modélisation non-linéaire impossible				pas de cinétique			
	EDM	DC-BO	2,0772	0,4982	2,4243	0,1939	0,4496	0,0298	0,00100	3,00E-15	0,0086	7292,5
	EDM	DC-NC	1,3400	0,8386	0,9399	0,2244	1,0346	0,0596	0,00100	3,00E-15	0,0509	5717,0
Diclofénac	EUP	CB-HB	11,9198	0,4093	11,7867	0,6225	0,4845	0,0291	0,00100	2,00E-15	0,0471	34,0
	EUP	DC-BO	2,9556	0,9881	5,3299	0,5104	0,6918	0,0546	0,00100	1,00E-16	0,0239	1638,6
	EUP	DC-NC	3,0216	0,5520	3,2459	0,1201	0,5105	0,0255	0,00100	1,00E-15	0,0192	124,3
	EDM-R	CB-HB	11,5638	0,3908	11,9383	0,6882	0,3784	0,0274	0,00100	1,50E-15	0,0646	98,6
	EDM-R	DC-BO	2,9289	0,3641	3,0554	0,0925	0,3233	0,0224	0,00003	1,00E-11	0,0328	81,6
	EDM-R	DC-NC	0,2807	1,5992	0,2071	0,0225	1,7212	0,0428	0,00100	1,00E-15	0,0192	0,0
	EDM	CB-HB	2,8675	0,3509	2,0623	0,1966	0,8859	0,1088	0,00100	1,00E-15	0,0389	160,8
	EDM	DC-BO	1,5854	0,2682	1,5849	0,0216	0,2764	0,0127	0,00100	3,00E-14	0,0272	31,4
	EDM	DC-NC	0,2987	1,5147	0,2916	0,0010	1,5511	0,0019	0,00001	1,00E-14	0,0008	0,2
Métolachlore-ESA	EUP	CB-HB	4,2279	0,0020	modélisation non-linéaire impossible				0,00010	2,00E-15	0,0585	6,0
	EUP	DC-BO	1,2235	0,3078	1,2915	0,1309	0,3144	0,0455	0,00100	1,00E-15	0,0640	310,9
	EUP	DC-NC	1,2398	0,7612	1,0729	0,0745	1,0426	0,0426	0,00100	9,00E-15	0,0578	15,6
	EDM-R	CB-HB	2,9951	0,2052	3,4856	0,3208	0,1720	0,0358	0,00100	1,00E-14	0,0463	564,9
	EDM-R	DC-BO	2,0244	0,5906	2,1023	0,0499	0,5720	0,0214	0,00100	5,00E-17	0,0108	9020,1
	EDM-R	DC-NC	0,2731	1,0997	0,2614	0,0034	1,1208	0,0065	0,00100	9,00E-15	0,0087	53,8
	EDM	CB-HB	0,2168	0,9904	0,2181	0,0401	0,9760	0,0973	0,00100	2,00E-13	0,0238	6,2
	EDM	DC-BO	0,1214	1,1988	0,1141	0,0146	1,2667	0,0946	0,00100	3,00E-16	0,0030	5263,4
	EDM	DC-NC	0,0665	0,9663	0,0766	0,0122	0,9004	0,0655	0,00100	6,00E-16	0,0020	4653,2

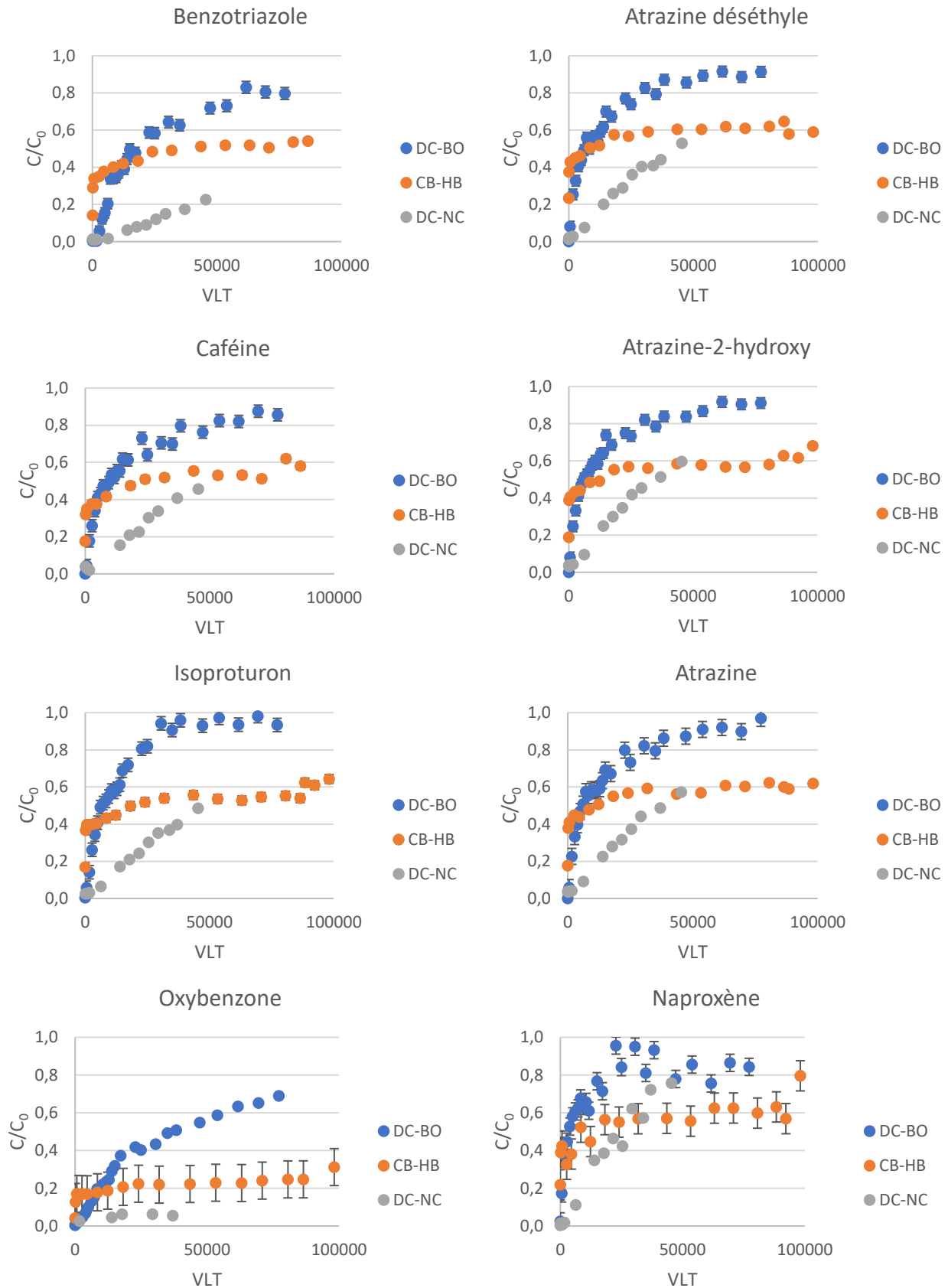
Molécule	Matrice	CAG	Modélisation de Freundlich		Modèle non-linéaire et erreur standard			Fitting cinétique				
			$k_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.μg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	1/n	$k_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )[L.μg <sup>-1</sup> ] <sup>n</sup>	Erreur standard $k_f$	1/n	Erreur standard 1/n	$k_i$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_s$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	RMSE	Biot
Ofloxacin	EUP	CB-HB	pas de points isothermes		modélisation non-linéaire impossible			pas de cinétique				
	EUP	DC-BO	1,6074	0,2383	2,3236	0,2507	0,7238	0,0822	0,00200	1,00E-12	0,0368	0,5
	EUP	DC-NC	5,8529	0,3140	5,7758	0,1443	0,3708	0,0360	0,00100	7,00E-16	0,0549	57,2
	EDM-R	CB-HB	5,6677	0,3218	7,2546	0,9395	0,2666	0,0569	0,00100	6,00E-15	0,0491	54,7
	EDM-R	DC-BO	3,3276	0,3132	3,3318	0,0679	0,3027	0,0151	0,00100	2,00E-15	0,0500	310,5
	EDM-R	DC-NC	0,1522	1,0807	0,1350	0,0158	1,1259	0,0426	0,00100	5,00E-16	0,0077	571,1
	EDM	CB-HB	1,1479	0,4634	1,0623	0,3044	0,5653	0,1275	0,00100	1,50E-14	0,0095	59,9
	EDM	DC-BO	0,6133	1,0933	0,8478	0,0524	0,8731	0,0253	0,00100	9,00E-16	0,0336	610,0
Difénoconazole	EDM	DC-NC	0,1850	0,8816	0,2413	0,0291	0,7904	0,0474	0,00100	5,00E-15	0,0100	242,6
	EUP	CB-HB	5,5319	0,4614	modélisation non-linéaire impossible			pas de cinétique				
	EUP	DC-BO	pas de points isothermes		modélisation non-linéaire impossible			pas de cinétique				
	EUP	DC-NC	pas de points isothermes		modélisation non-linéaire impossible			pas de cinétique				
	EDM-R	CB-HB	pas de points isothermes		modélisation non-linéaire impossible			pas de cinétique				
	EDM-R	DC-BO	pas de points isothermes		modélisation non-linéaire impossible			pas de cinétique				
	EDM-R	DC-NC	1,9432	0,6828	2,1965	0,3121	0,8025	0,0970	0,00100	1,00E-15	0,0267	9714,8
	EDM	CB-HB	8,1462	0,4812	modélisation non-linéaire impossible			pas de cinétique				
Lincomycine	EDM	DC-BO	pas de points isothermes		modélisation non-linéaire impossible			pas de cinétique				
	EDM	DC-NC	0,6481	0,7498	0,6874	0,1177	0,7472	0,1137	0,00008	2,50E-16	0,0120	10504,6
	EUP	CB-HB	4,0766	0,3484	4,1409	0,0449	0,3437	0,0044	0,00050	1,00E-14	0,0800	9,5
	EUP	DC-BO	4,6813	0,9478	4,8592	0,0425	1,1749	0,0359	0,00100	1,00E-14	0,0546	4,9
	EUP	DC-NC	1,4060	0,7772	1,1647	0,0816	0,8991	0,0429	0,00100	1,00E-15	0,0146	79,8
	EDM-R	CB-HB	1,3162	0,4875	1,5896	0,1619	0,3871	0,0602	0,00100	2,00E-15	0,0514	128,6
	EDM-R	DC-BO	1,6570	0,3737	1,7960	0,0733	0,3427	0,0424	0,00100	8,00E-16	0,0355	703,0
	EDM-R	DC-NC	0,2449	0,8447	0,3015	0,0540	0,7153	0,1353	0,00100	1,00E-15	0,0086	952,6
Nicosulfuron	EDM	CB-HB	0,2786	0,6018	0,2361	0,0050	1,2385	0,0235	0,00100	1,00E-14	0,0203	60,4
	EDM	DC-BO	0,2715	0,6711	0,2939	0,0605	0,7302	0,1493	0,00100	1,00E-14	0,0219	85,4
	EDM	DC-NC	0,1471	0,7358	0,1053	0,0180	1,0131	0,1019	0,00100	4,50E-15	0,0038	348,1
	EUP	CB-HB	5,2580	0,1433	5,2760	0,0523	0,1469	0,0036	0,05000	9,00E-15	0,0776	1860,2
	EUP	DC-BO	2,3382	0,6912	2,7109	0,1948	0,6136	0,0585	0,00020	2,00E-16	0,1256	31,8
	EUP	DC-NC	0,1148	1,6954	0,2235	0,0412	1,2446	0,1036	0,00100	1,00E-15	0,0428	54,0
	EDM-R	CB-HB	2,1589	0,0648	1,9959	0,1732	0,1202	0,0435	0,00100	5,00E-14	0,0333	22,7
	EDM-R	DC-BO	1,8573	0,5926	1,9041	0,0407	0,6001	0,0202	0,00100	6,00E-14	0,0595	14,5
Nicosulfuron	EDM-R	DC-NC	0,1642	1,3926	0,2340	0,0614	1,1407	0,1307	0,00100	1,00E-15	0,0126	532,2
	EDM	CB-HB	0,0890	1,2494	0,1105	0,0183	0,9922	0,1555	0,00030	1,00E-14	0,0302	1,0
	EDM	DC-BO	0,2880	0,8746	0,3123	0,0597	0,8935	0,1303	0,00100	2,00E-15	0,0237	661,4
	EDM	DC-NC	0,0518	1,2614	0,0630	0,0042	1,1685	0,0325	0,00002	3,00E-15	0,0040	12,3

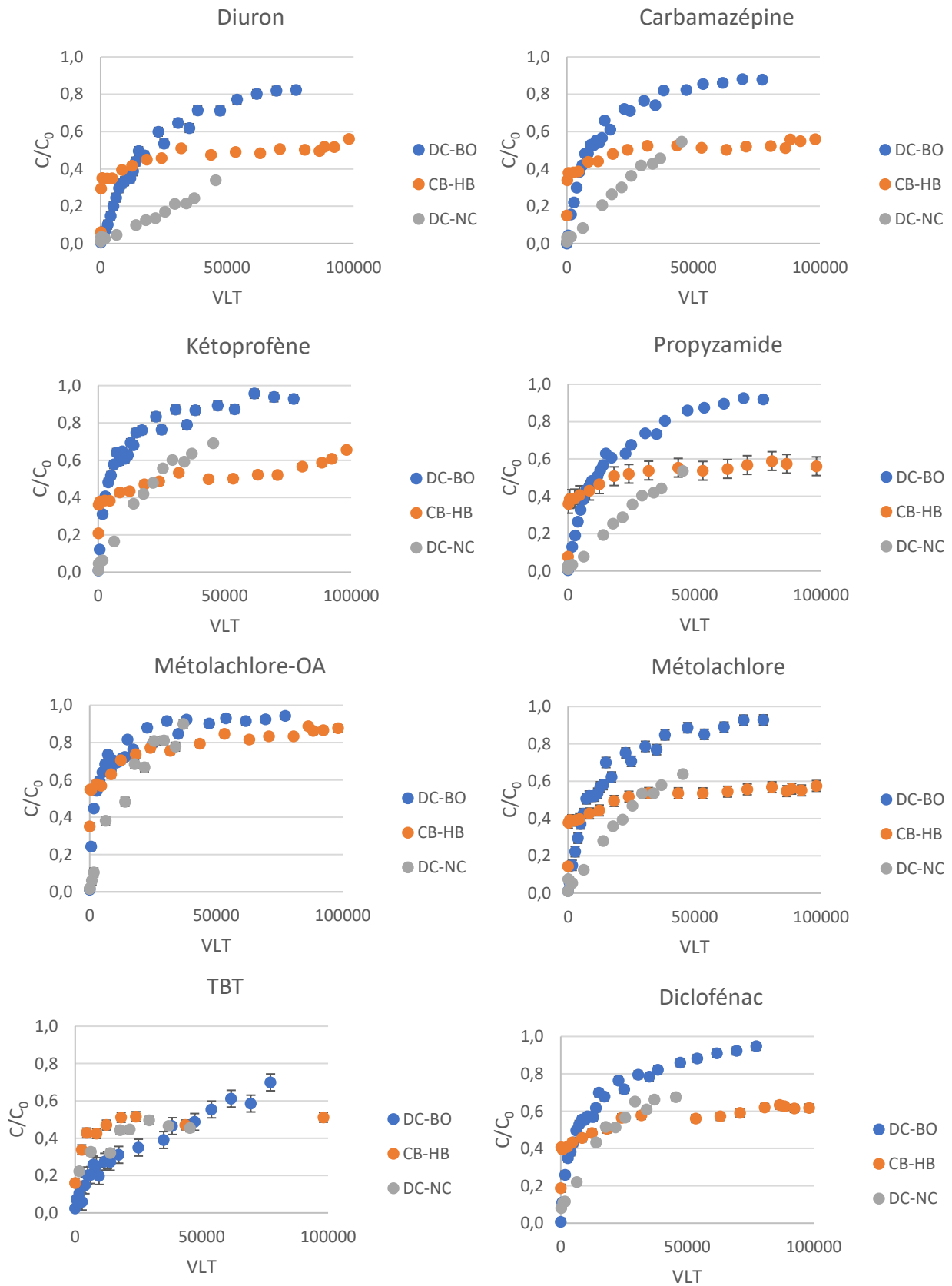
## Annexe 8 – Complément d’affichage sur l’analyse de corrélation sur l’ensemble des données matrices, CAG et molécules

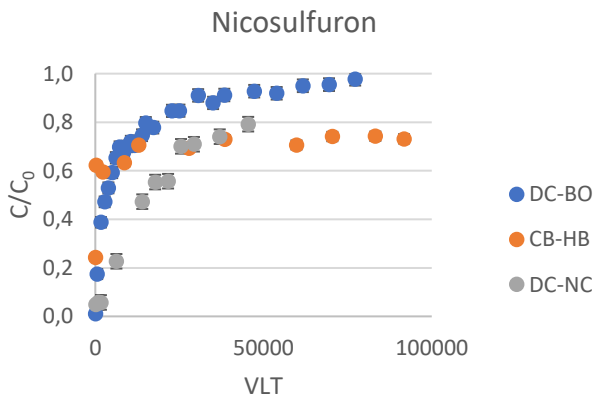
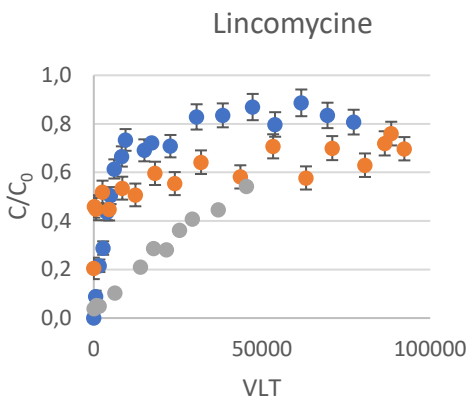
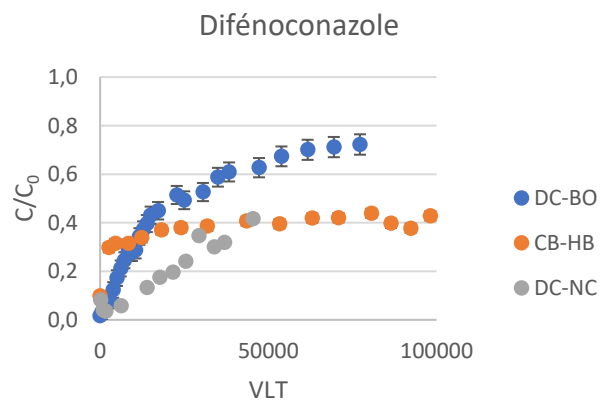
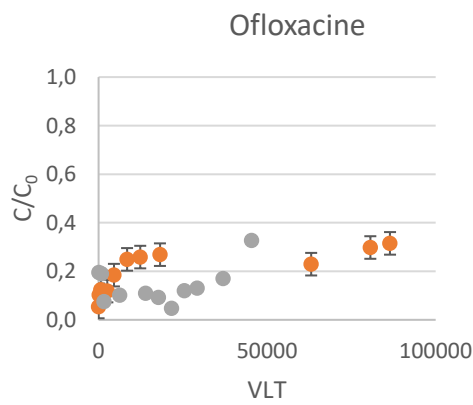
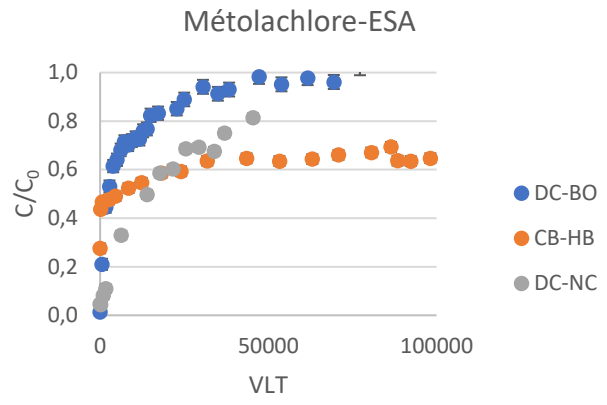
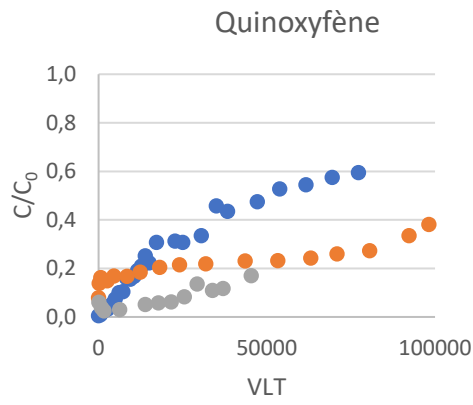
Variables	Conductivité	CO T	M M	Log D	pKa 1	ChargElec	Polarisabilité	Vmolaire	Vmolaire_liquide	Porosité	Masse Volumique	BET	Vol_méso_macro	Vol_micro	PZC	Carboxylique	Lactone	Phénolique	Surf_acide	Surf_basique	Cendres	C	H	N	O	Cu	Fe	Pb	Zn
Conductivité	1,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
COT	0,6	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MM	0,0	0,0	1,0	-0,3	-0,2	0,1	1,0	0,9	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
LogD	0,0	0,0	-0,3	1,0	0,5	0,3	-0,3	-0,4	-0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pKa1	0,0	0,0	-0,2	0,5	1,0	0,2	-0,2	-0,2	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ChargElec	0,0	0,0	0,1	0,3	0,2	1,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Polarisabilité	0,0	0,0	1,0	-0,3	-0,2	0,1	1,0	0,8	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Vmolaire	0,0	0,0	0,9	-0,4	-0,2	0,1	0,8	1,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Vmolaire_liquide	0,0	0,0	1,0	-0,3	-0,1	0,1	1,0	0,9	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Porosité	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	0,7	-1,0	-0,5	0,8	1,0	-0,2	-0,1	0,9	0,8	-0,7	0,9	0,8	1,0	0,9	0,1	0,2	1,0	1,0
Masse Volumique	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	0,7	-1,0	-0,5	0,8	1,0	-0,2	-0,1	0,9	0,8	-0,7	1,0	0,8	0,9	0,9	0,1	0,2	0,9	1,0
BET	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,7	-0,7	1,0	0,8	1,0	1,0	-0,6	0,9	-0,7	-0,2	-1,0	0,0	0,9	0,1	0,4	0,9	0,7	0,6	0,4	0,5
Vol_méso_macro	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-1,0	-1,0	0,8	1,0	0,7	0,9	-0,9	0,5	-0,2	-0,7	-0,9	0,5	1,0	0,6	0,8	1,0	0,2	0,1	0,8	0,9
Vol_micro	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,5	-0,5	1,0	0,7	1,0	0,9	-0,5	0,9	-0,8	-0,1	-1,0	-0,2	0,8	0,1	0,2	0,8	0,8	0,7	0,3	0,4
PZC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,8	-0,8	1,0	0,9	0,9	1,0	-0,8	0,8	-0,5	-0,4	-1,0	0,2	0,9	0,3	0,6	1,0	0,5	0,4	0,6	0,7
Carboxylique	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	0,6	-0,9	-0,5	0,8	1,0	-0,2	-0,2	0,9	0,7	-0,8	0,9	0,8	1,0	0,9	0,2	0,2	1,0	1,0
Lactone	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,2	-0,2	0,9	0,5	0,9	0,8	-0,2	1,0	-0,9	0,2	-0,8	-0,5	0,5	0,4	0,1	0,6	0,9	0,9	0,1	0,1
Phénolique	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	0,7	-0,2	-0,8	0,5	-0,2	-0,9	1,0	-0,5	0,6	0,8	0,2	0,7	0,4	0,3	1,0	1,0	0,4	0,3
Surf_acide	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,9	0,2	-0,7	-0,1	0,4	0,9	0,2	-0,5	1,0	0,4	-1,0	0,7	1,0	1,0	0,6	0,5	0,6	1,0	1,0
Surf_basique	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,8	1,0	-0,9	-1,0	1,0	0,7	-0,8	0,6	0,4	1,0	-0,1	0,9	0,2	0,5	1,0	0,6	0,5	0,5	0,7
Cendres	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,7	-0,7	0,0	0,5	-0,2	0,2	-0,8	-0,5	0,8	-1,0	-0,1	1,0	0,5	1,0	0,9	0,4	0,8	0,8	0,9	0,8
C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,9	-1,0	0,9	1,0	0,8	0,9	-0,9	0,5	-0,2	-0,7	-0,9	0,5	1,0	0,6	0,8	1,0	0,2	0,1	0,8	0,9
H	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,8	0,1	-0,6	0,1	0,3	0,8	0,4	-0,7	1,0	0,2	-1,0	0,6	1,0	0,9	0,5	0,7	0,7	0,9	0,9
N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,9	0,4	-0,8	-0,2	0,6	1,0	0,1	-0,4	1,0	0,5	-0,9	0,8	0,9	1,0	0,7	0,4	0,5	1,0	1,0
O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,9	0,9	-1,0	-0,8	1,0	0,9	-0,6	0,3	0,6	1,0	-0,4	1,0	0,5	0,7	1,0	0,3	0,2	0,8	0,8
Cu	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	0,7	-0,2	-0,8	0,5	-0,2	-0,9	1,0	-0,5	0,6	0,8	0,2	0,7	0,4	0,3	1,0	1,0	0,4	0,2
Fe	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,2	-0,2	0,6	-0,1	-0,7	0,4	-0,2	-0,9	1,0	-0,6	0,5	0,8	0,1	0,7	0,5	0,2	1,0	1,0	0,5	0,3
Pb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-1,0	-0,9	0,4	0,8	0,3	0,6	-1,0	-0,1	0,4	-1,0	-0,5	0,9	0,8	0,9	1,0	0,8	0,4	0,5	1,0	1,0
Zn	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	0,5	-0,9	-0,4	0,7	1,0	-0,1	-0,3	1,0	0,7	-0,8	0,9	0,9	1,0	0,8	0,2	0,3	1,0	1,0

## Annexe 9 – Courbes de percée obtenues par RSSCT

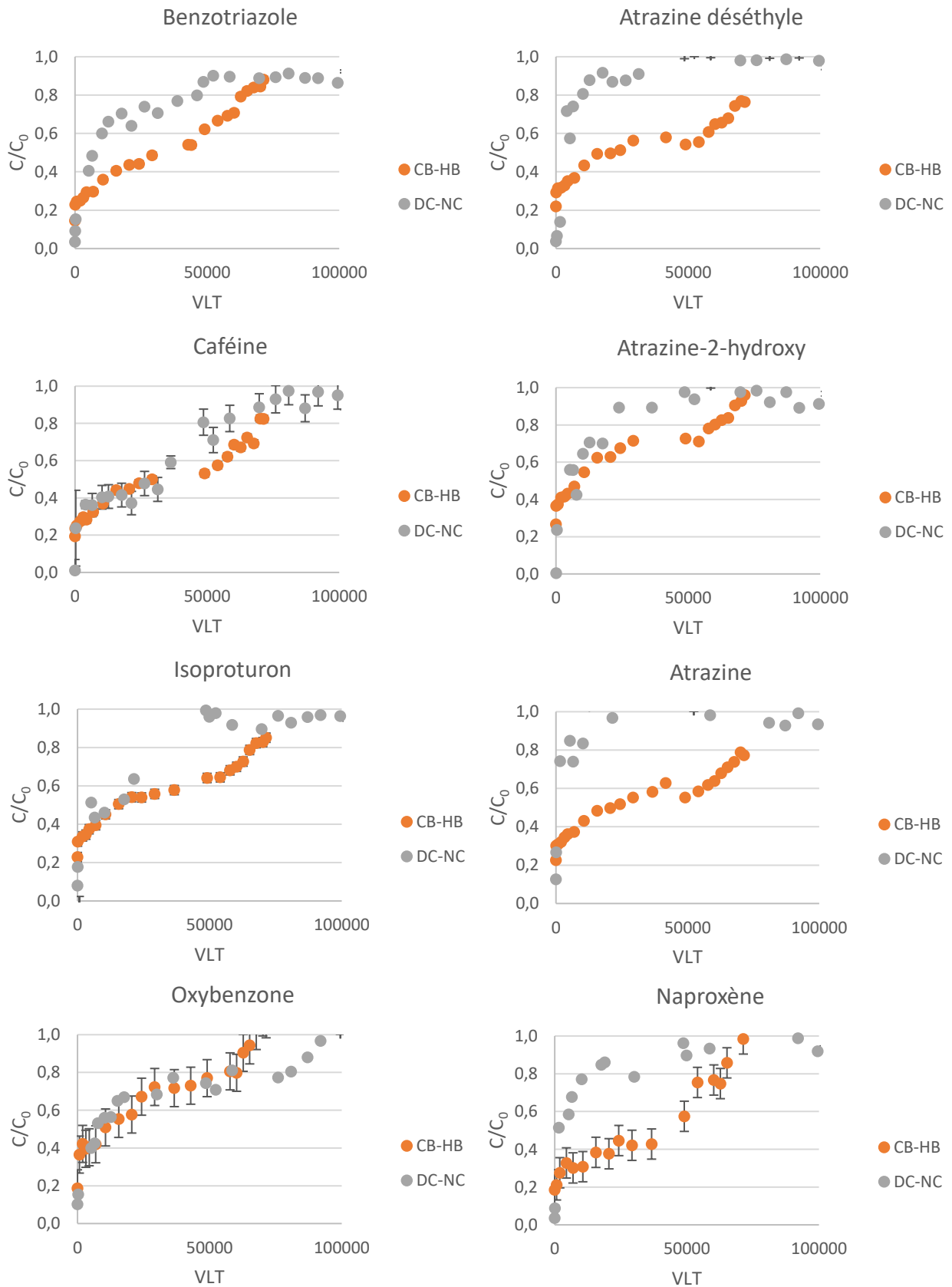
### Annexe 9.1. – Courbes de percées en EUP



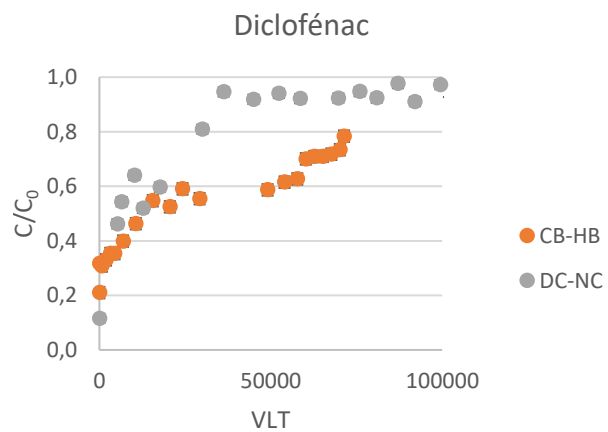
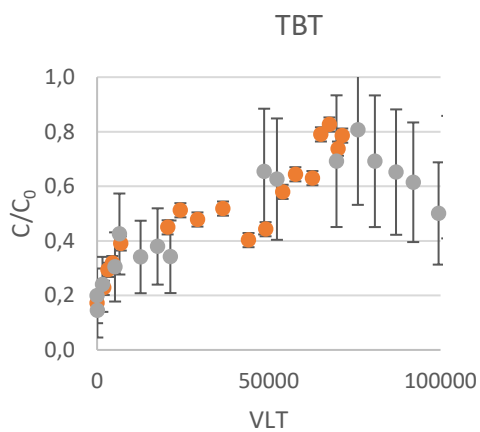
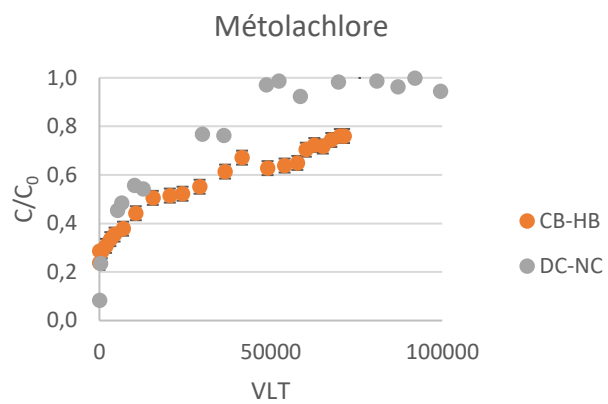
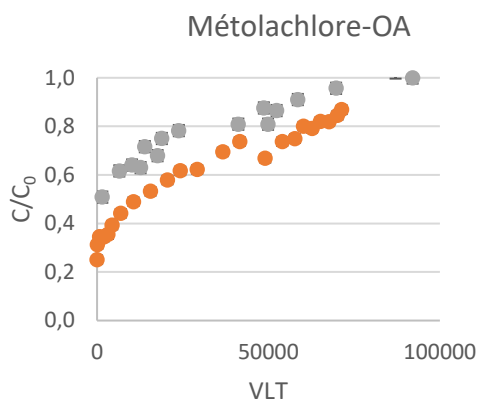
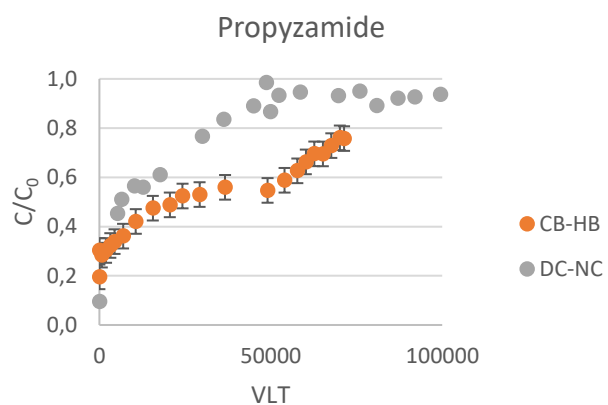
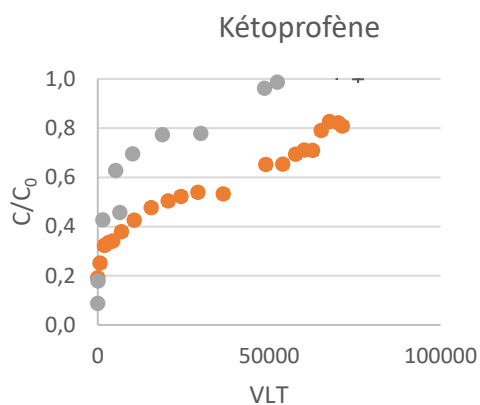
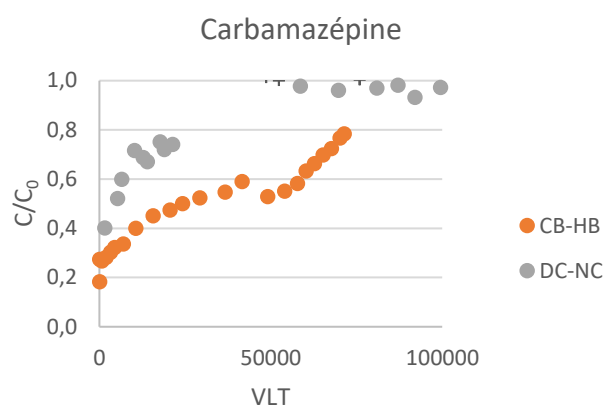
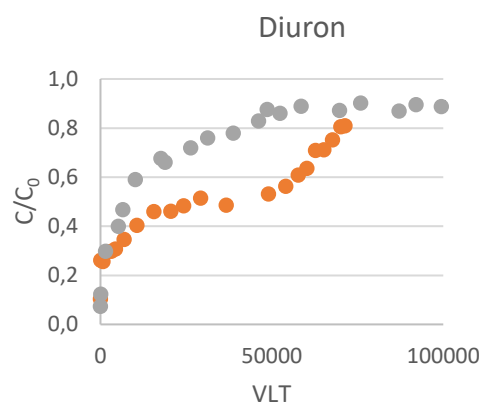


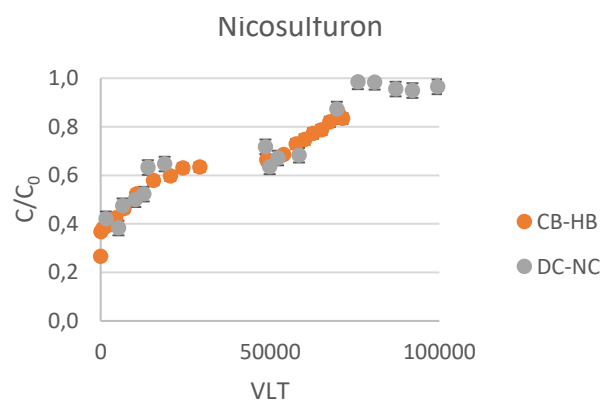
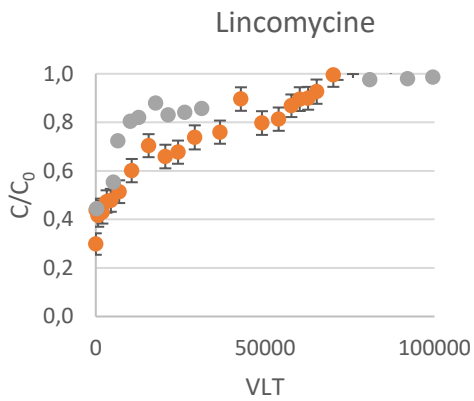
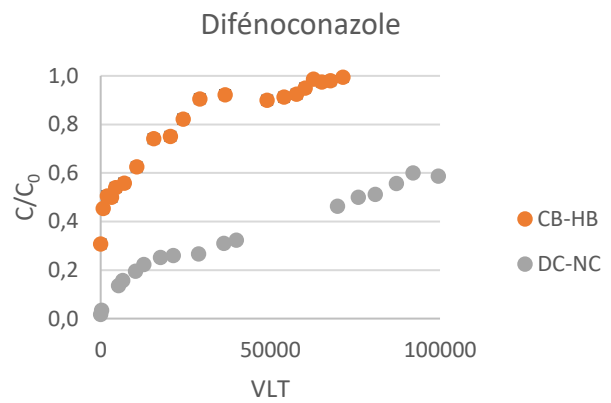
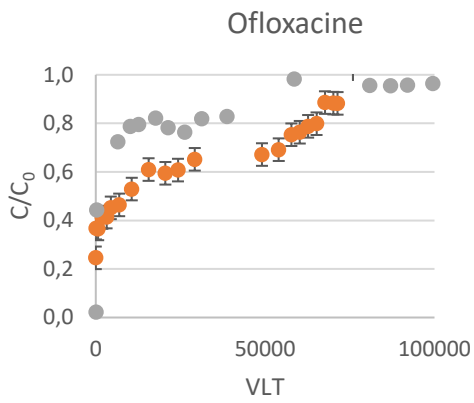
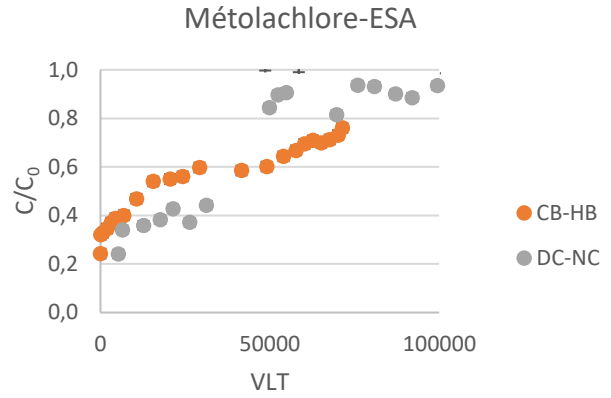
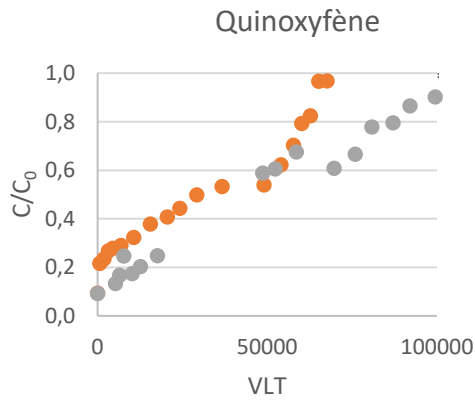


Annexe 9.2. – Courbes de percée en EDM-R

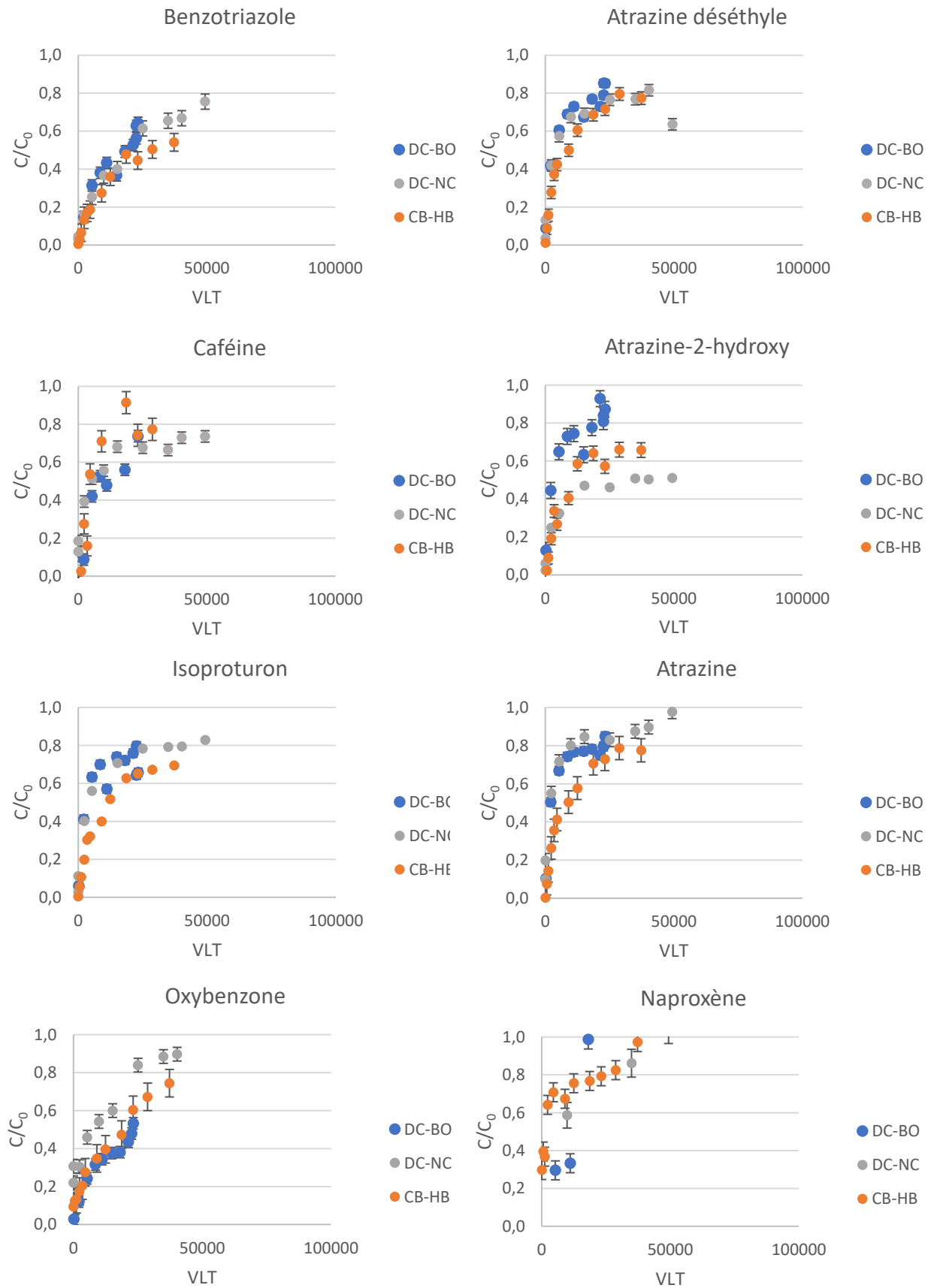


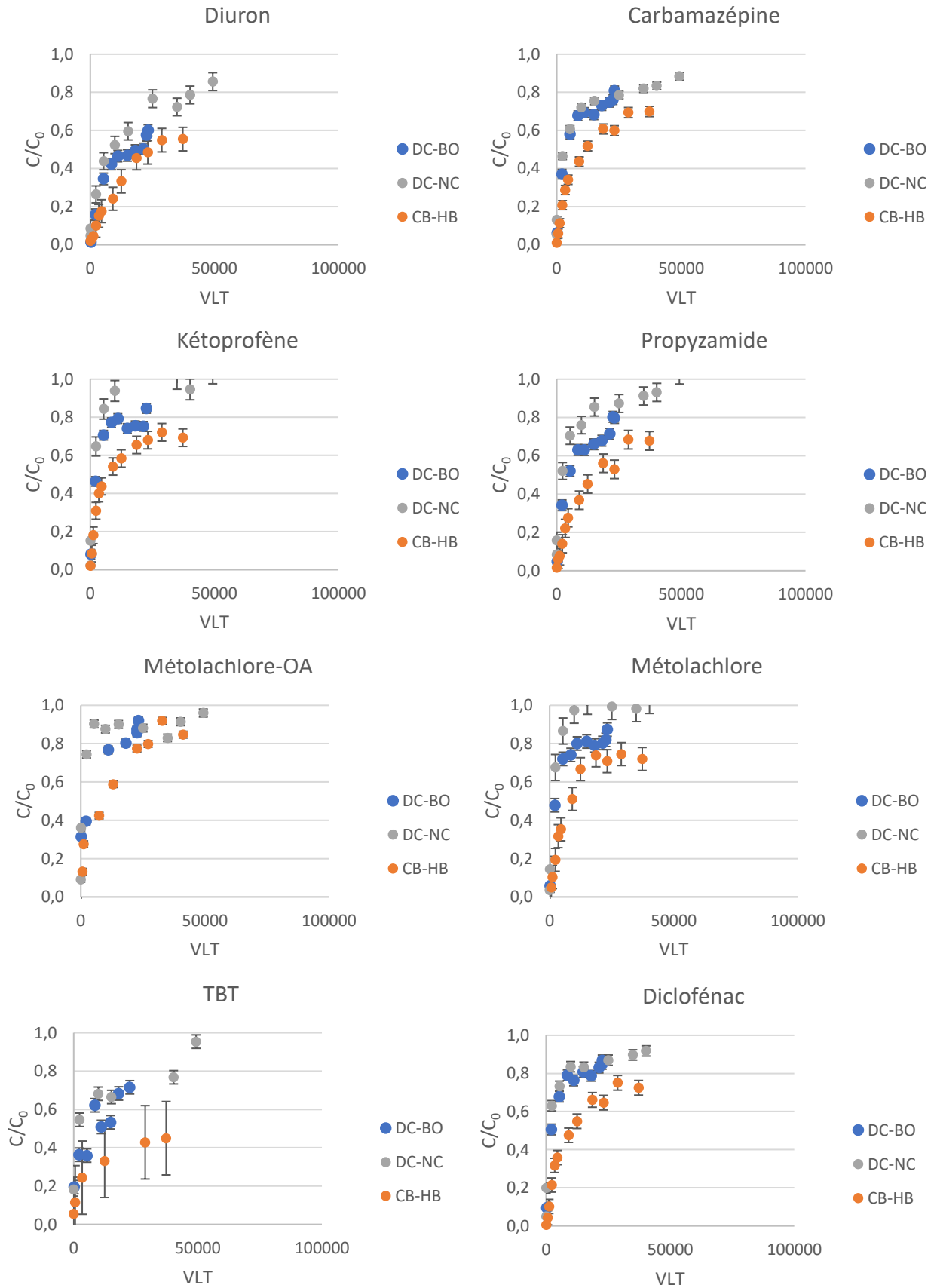


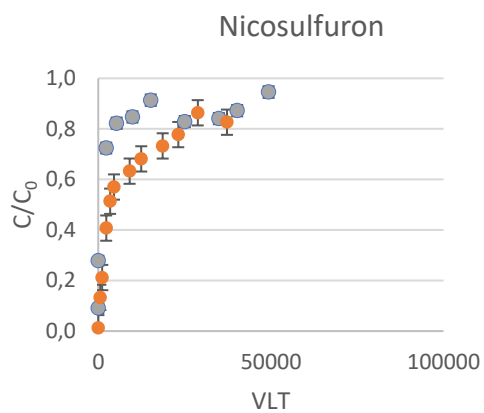
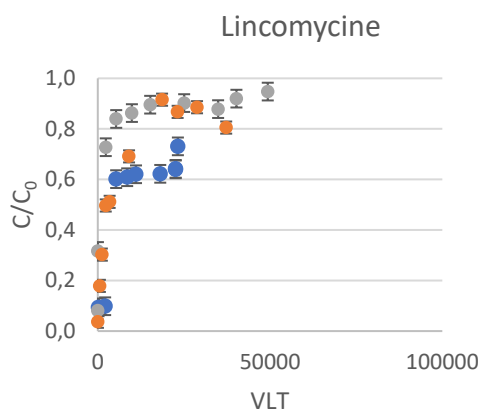
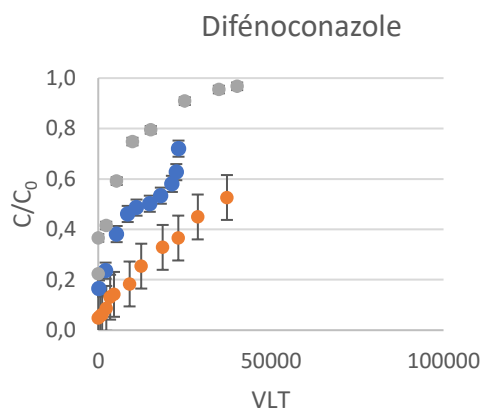
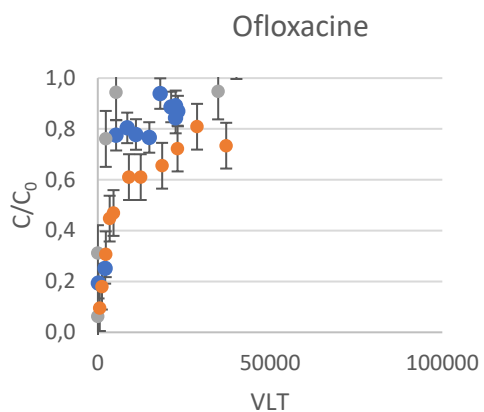
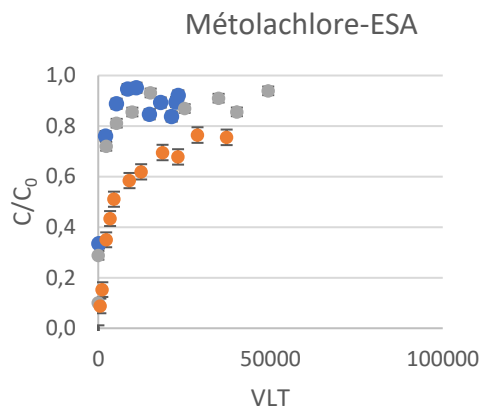
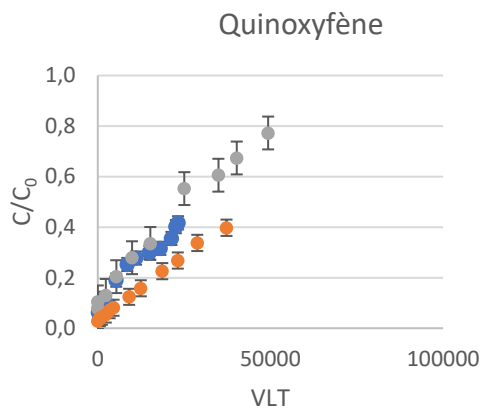




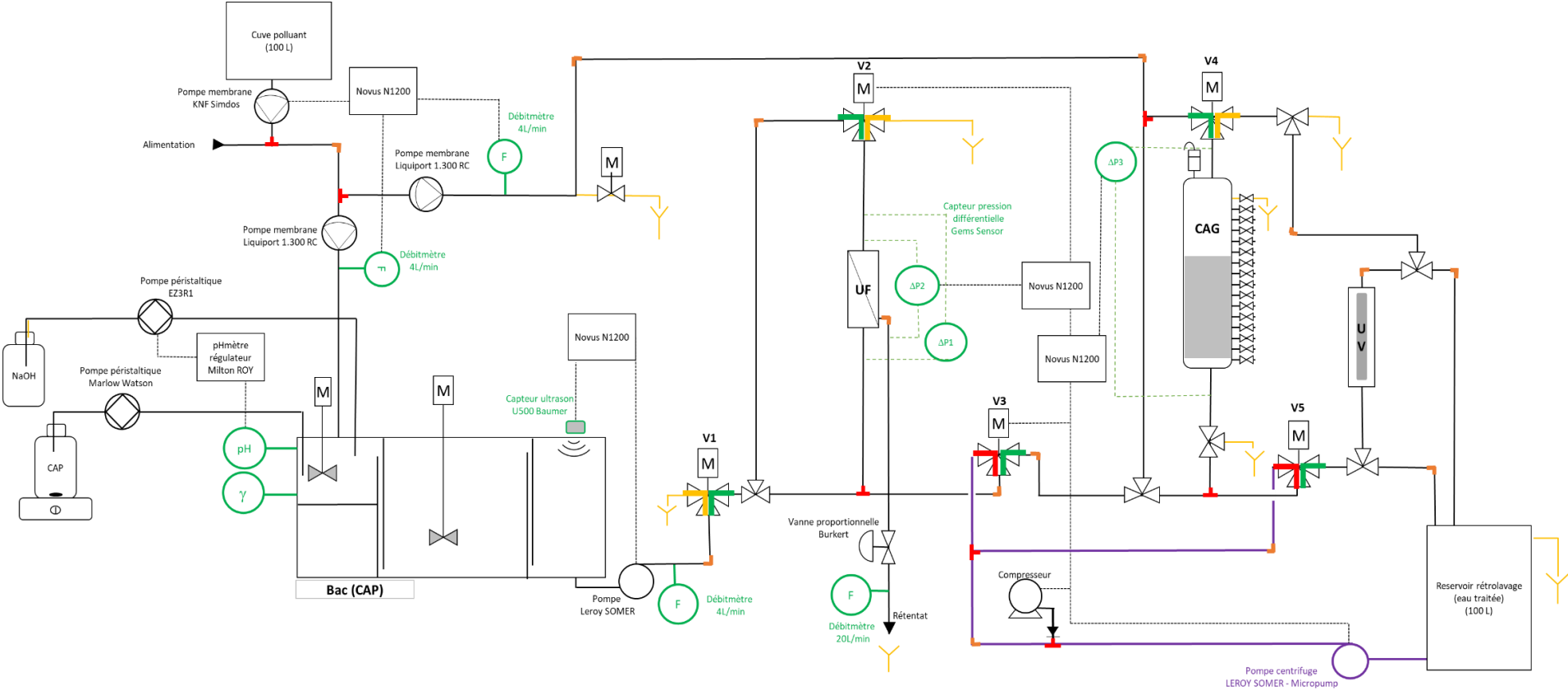
Annexe 9.3. – Courbes de percée en EDM



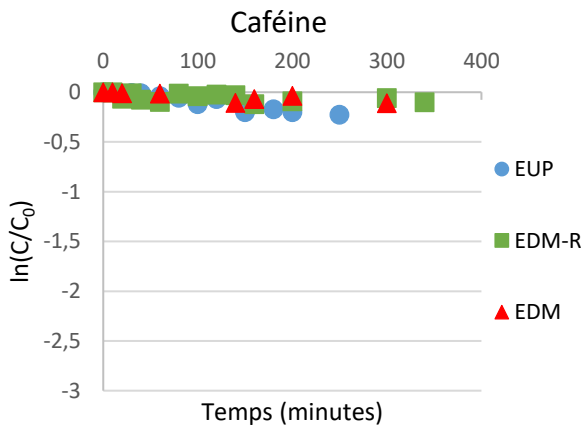
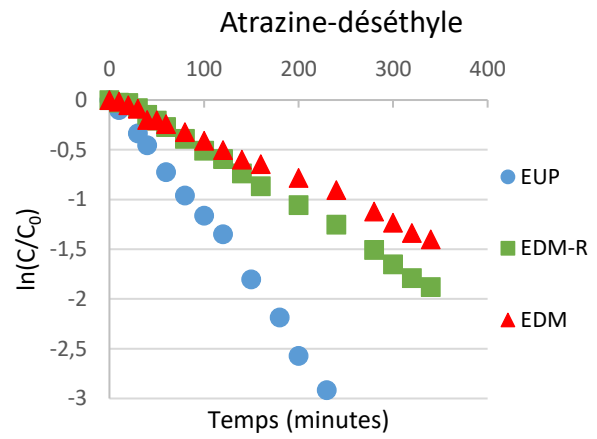
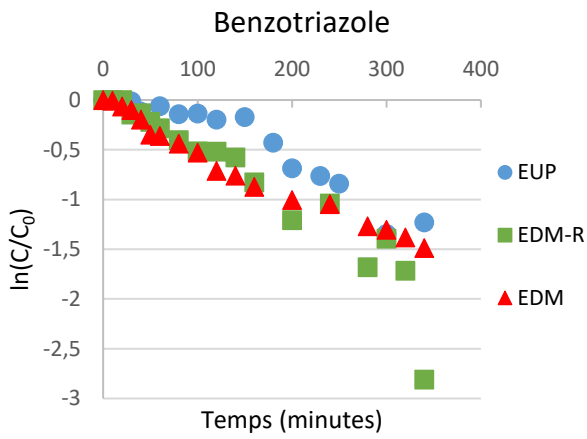




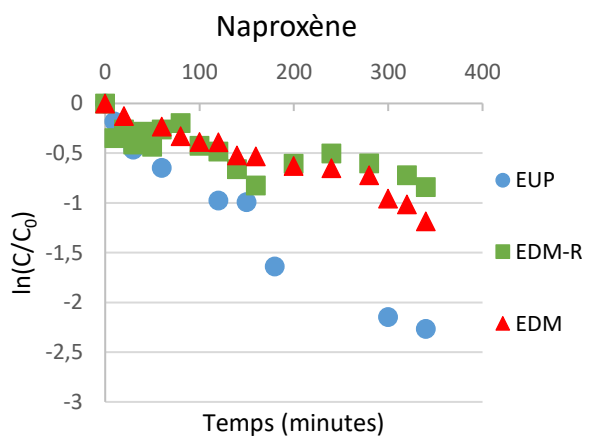
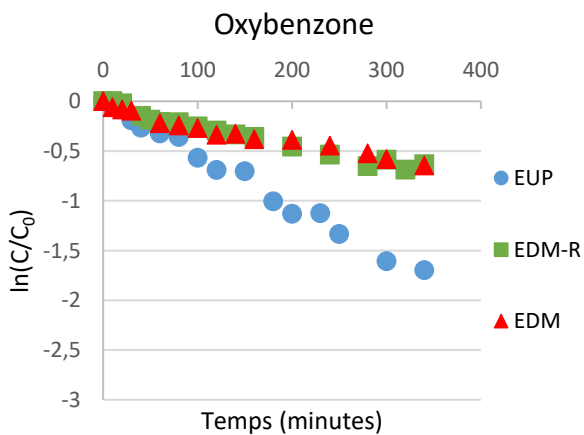
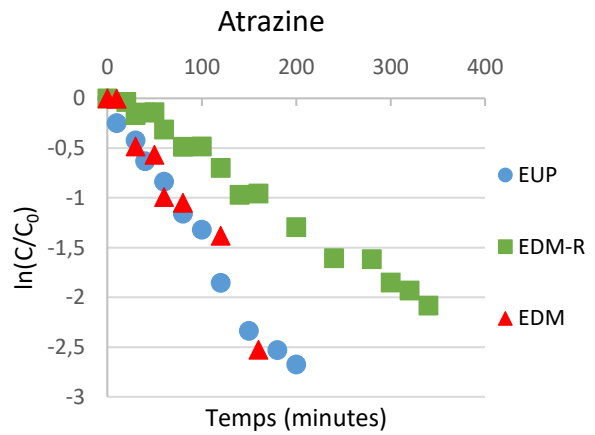
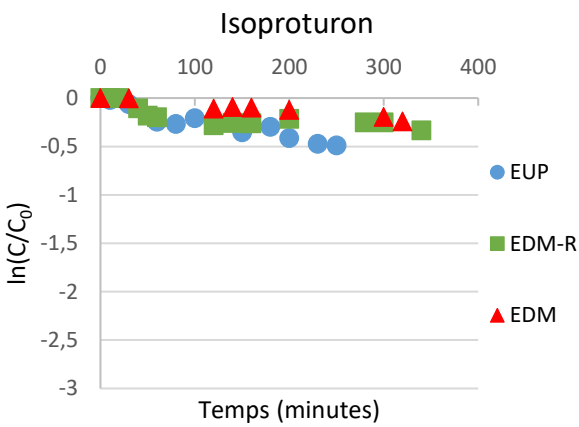
# Annexe 10 – Schéma hydraulique général du pilote

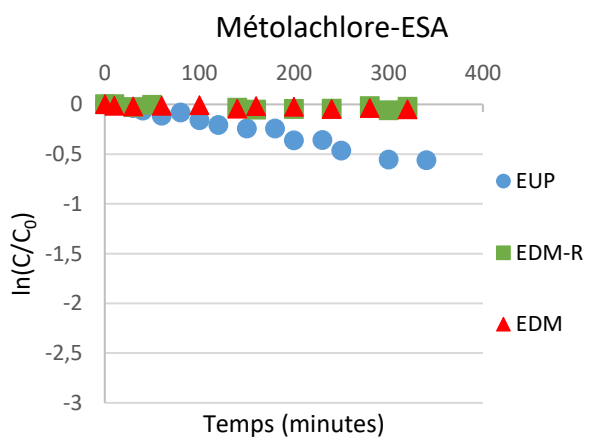
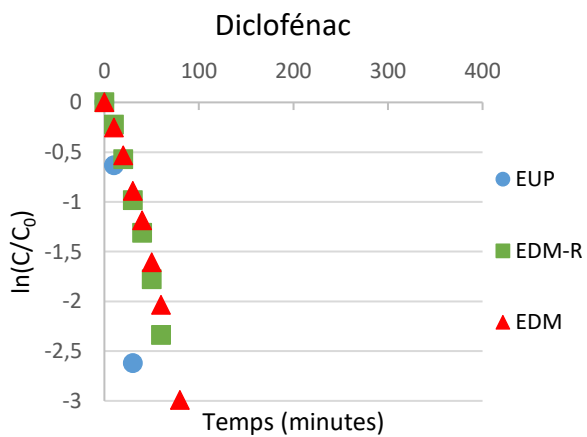
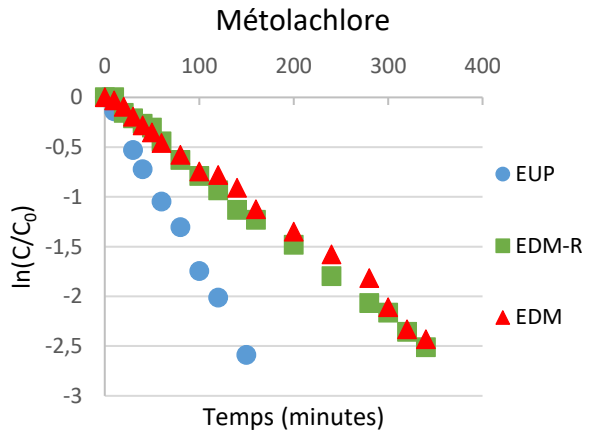
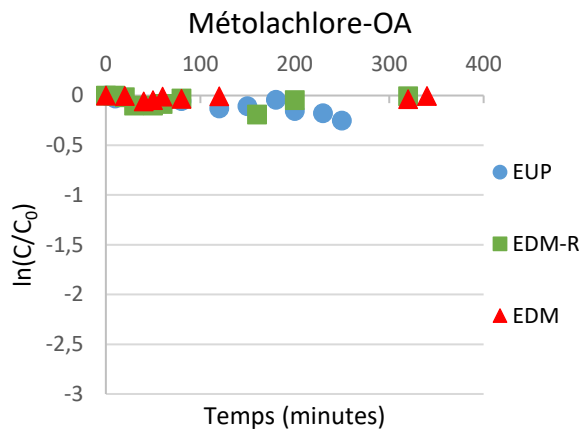
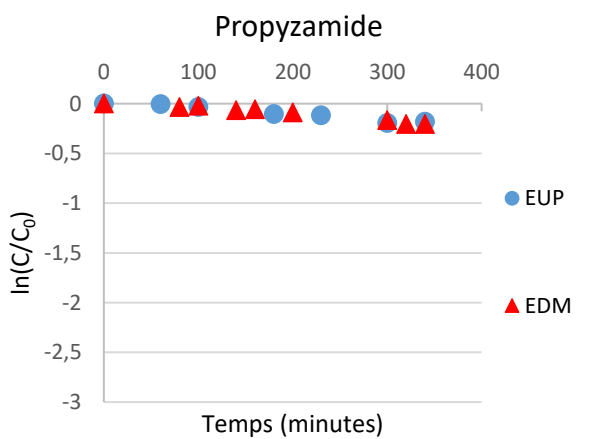
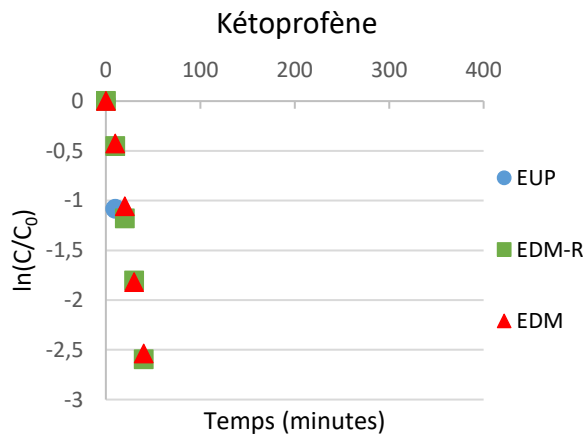
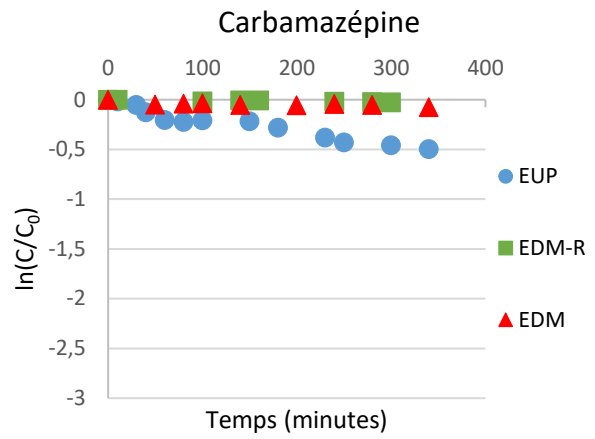
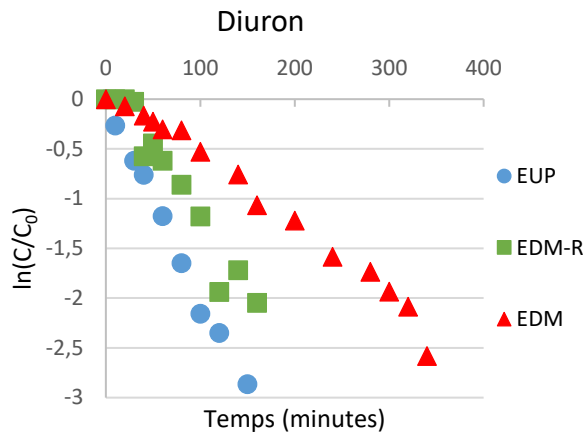


Annexe 11 – Suivi cinétique de la photolyse des micropolluants organiques en EUP, EDM-R et EDM

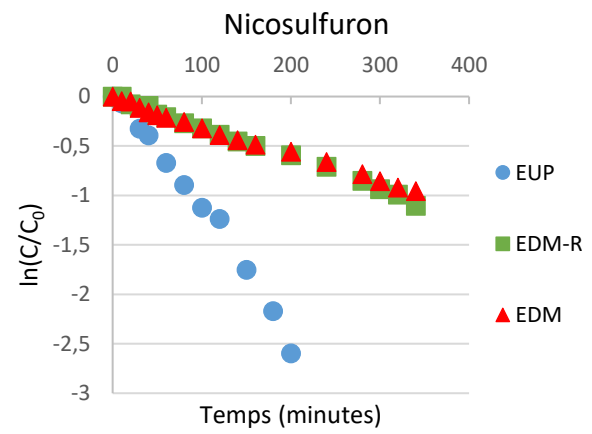
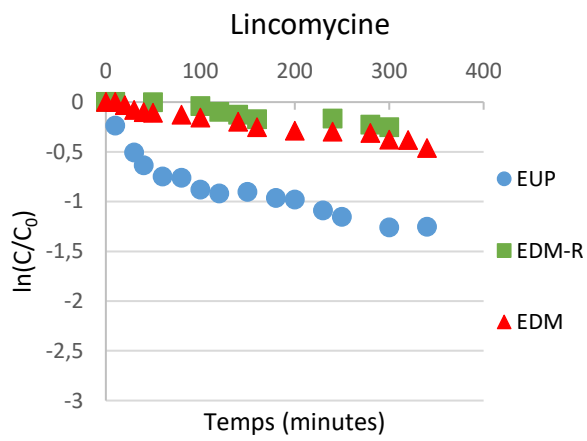
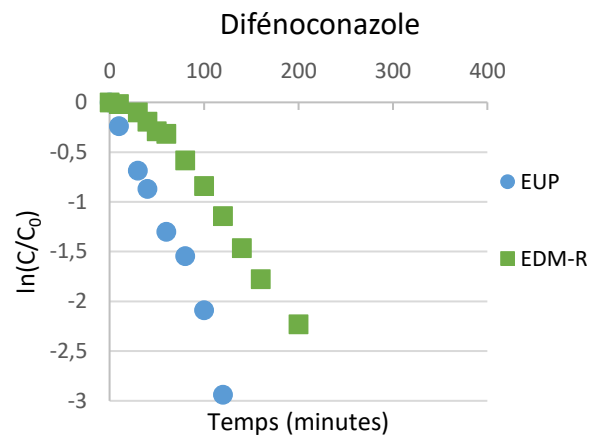
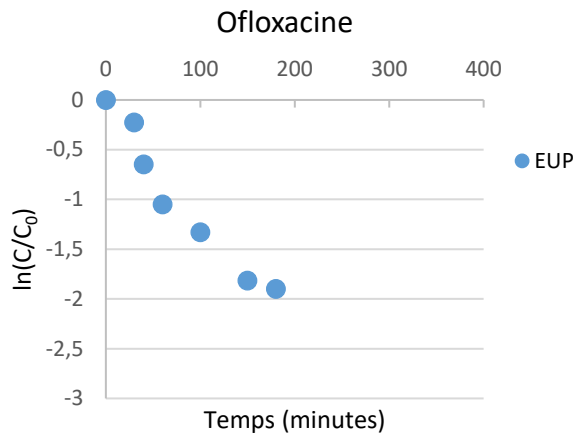


Atrazine-2-hydroxy : pas de points cinétiques disponibles.

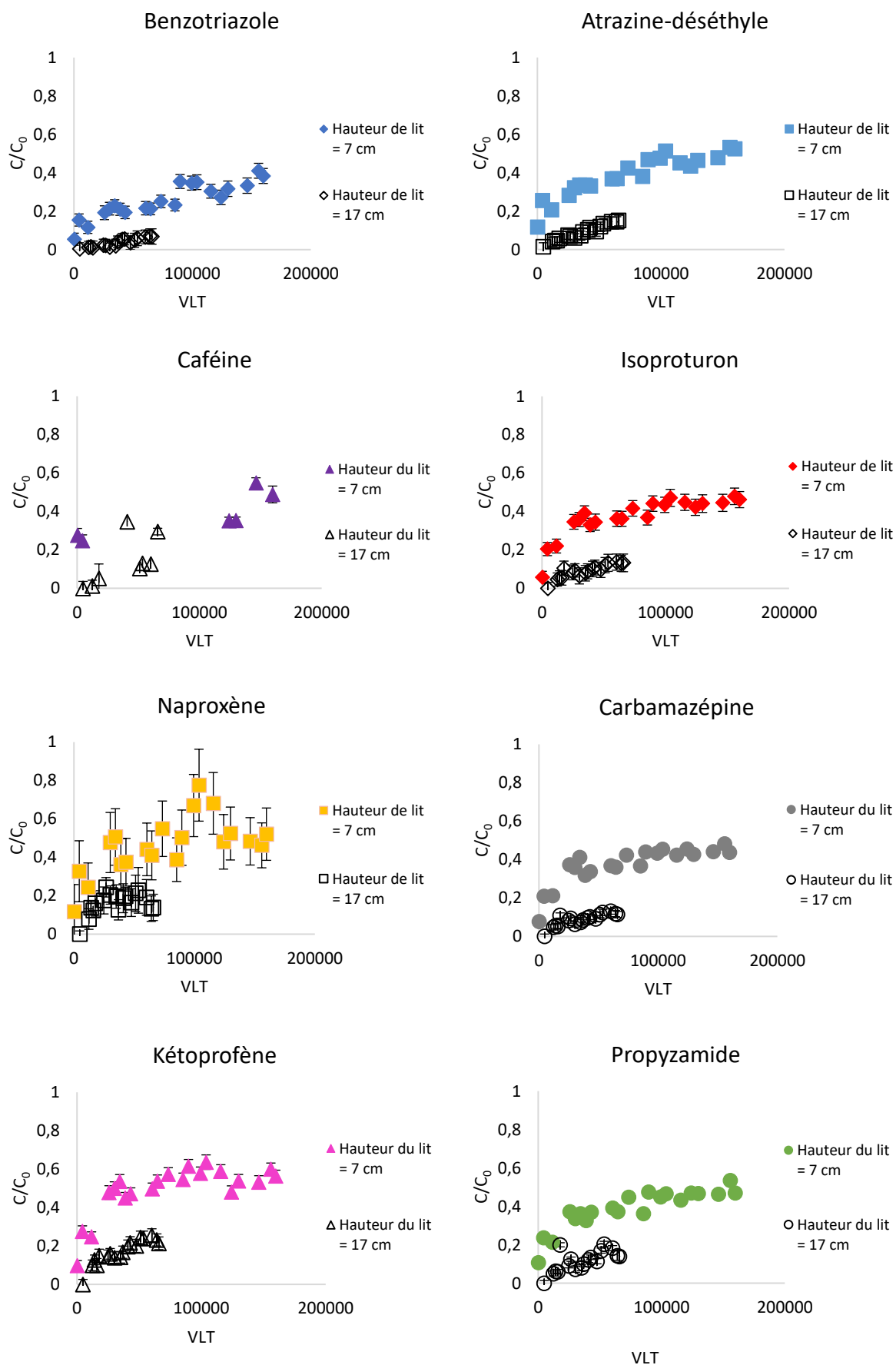


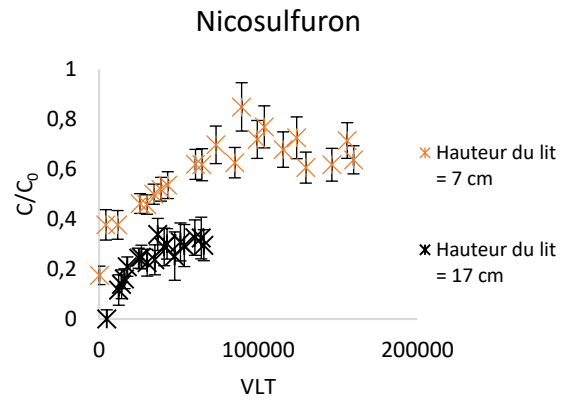
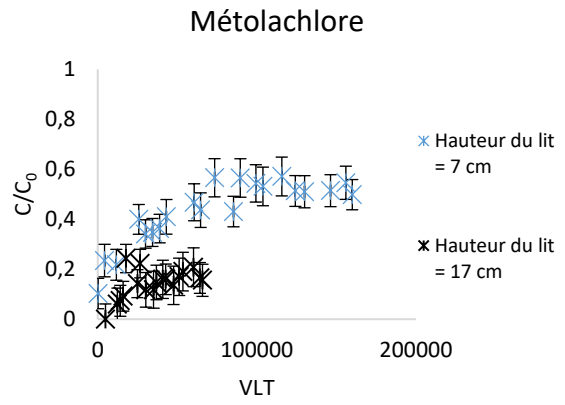




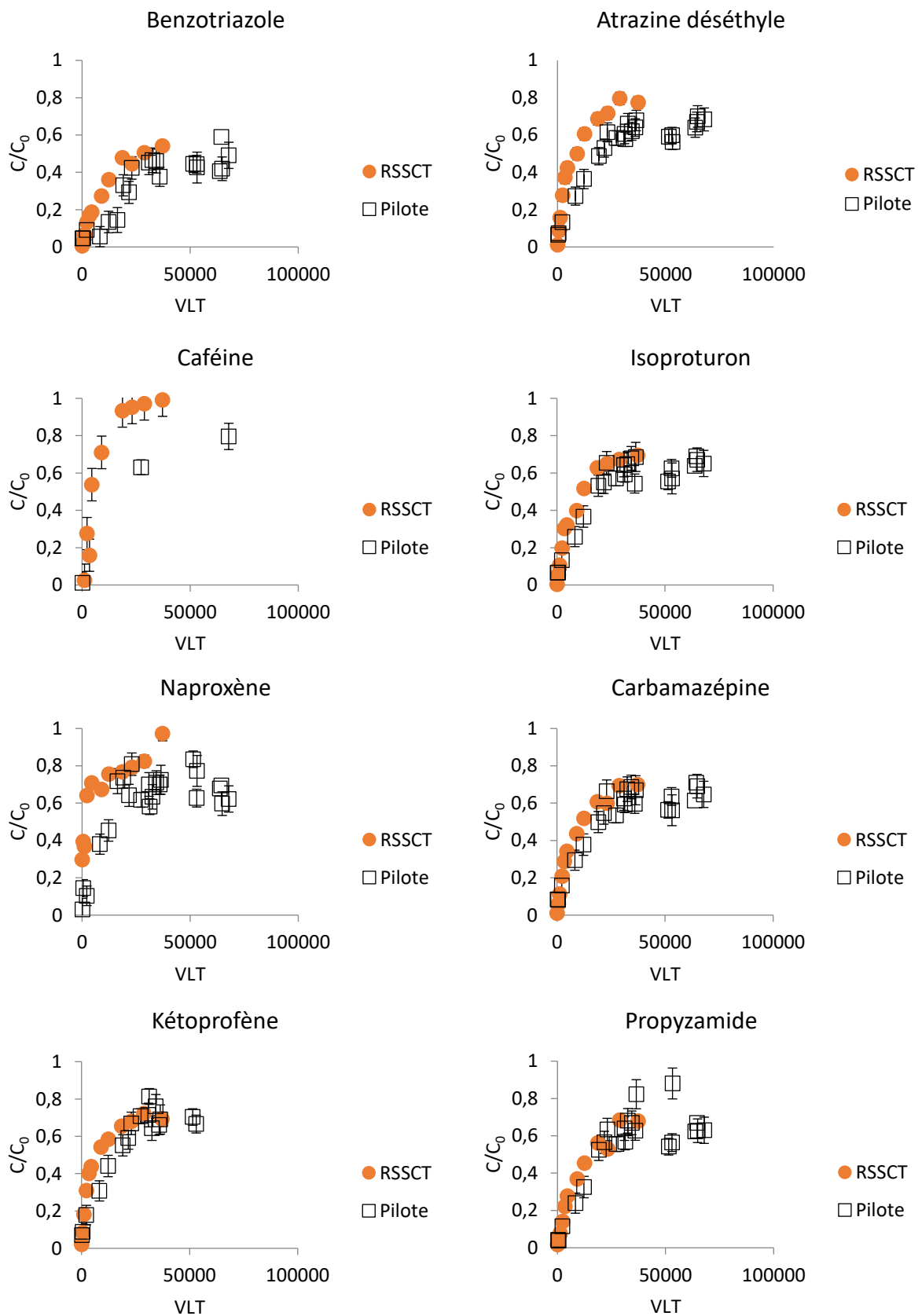


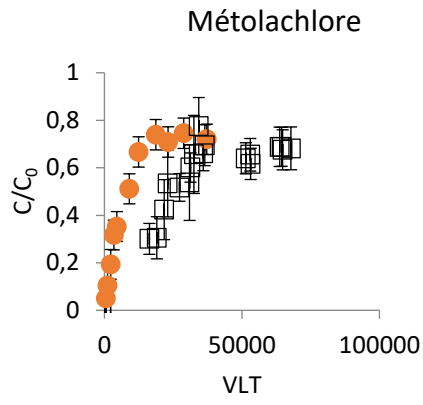
## Annexe 12 – Courbes de percée en EDCH obtenues avec le pilote



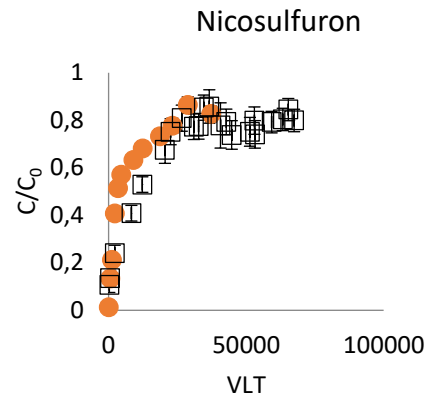


*Annexe 13 – Comparaison des courbes de percée en EDM obtenues par RSSCT et avec le pilote*



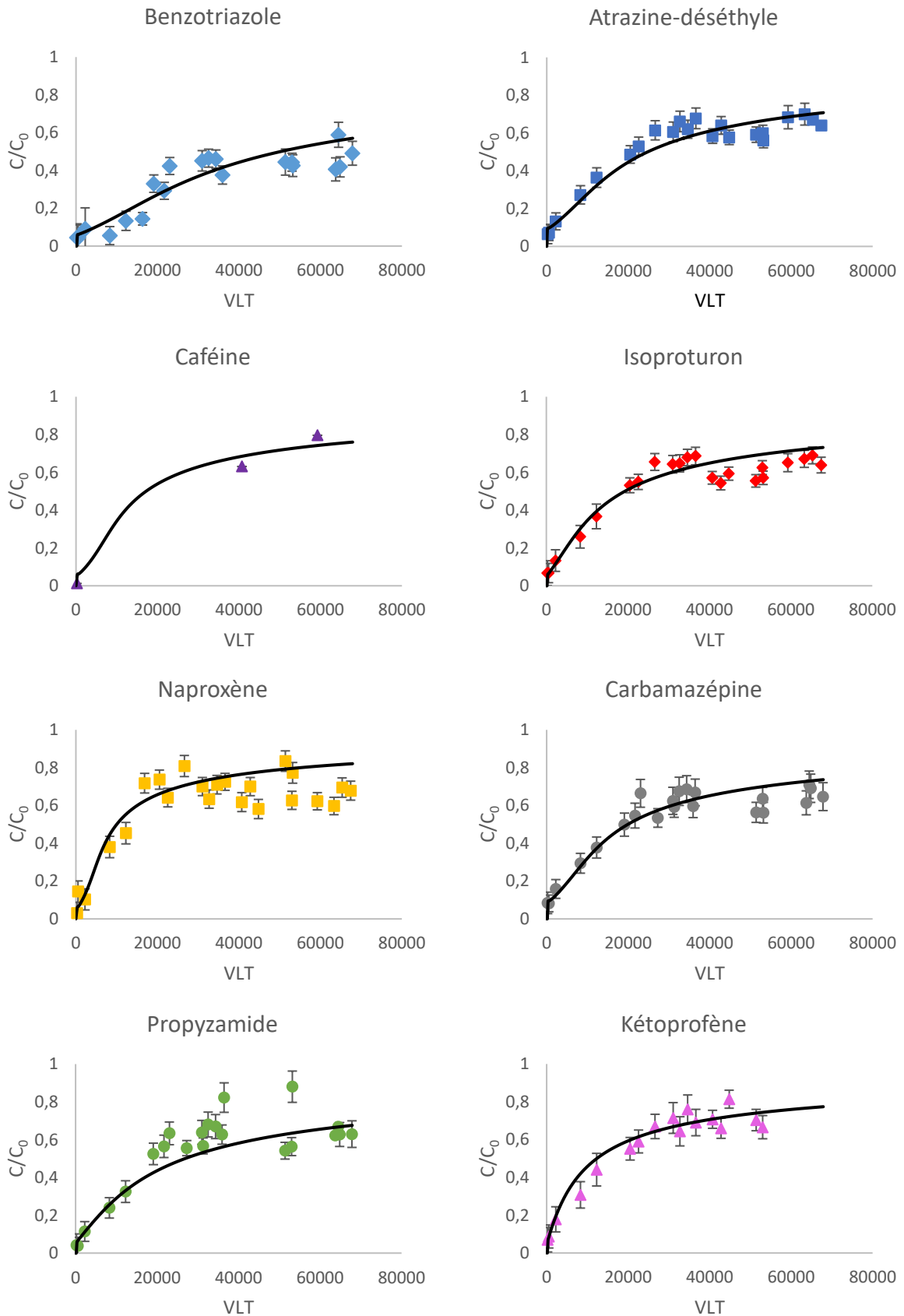


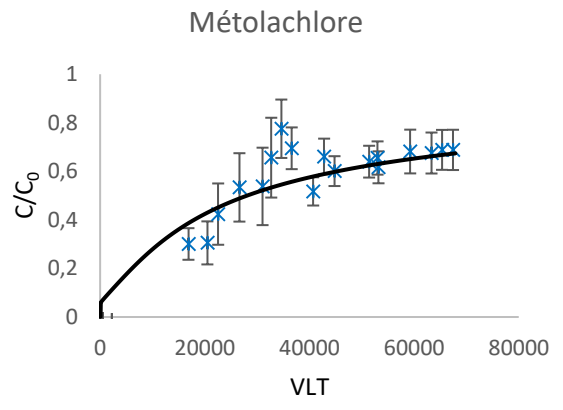
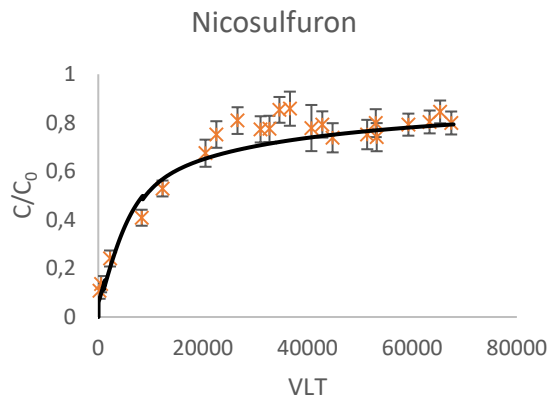
● RSSCT  
□ Pilote



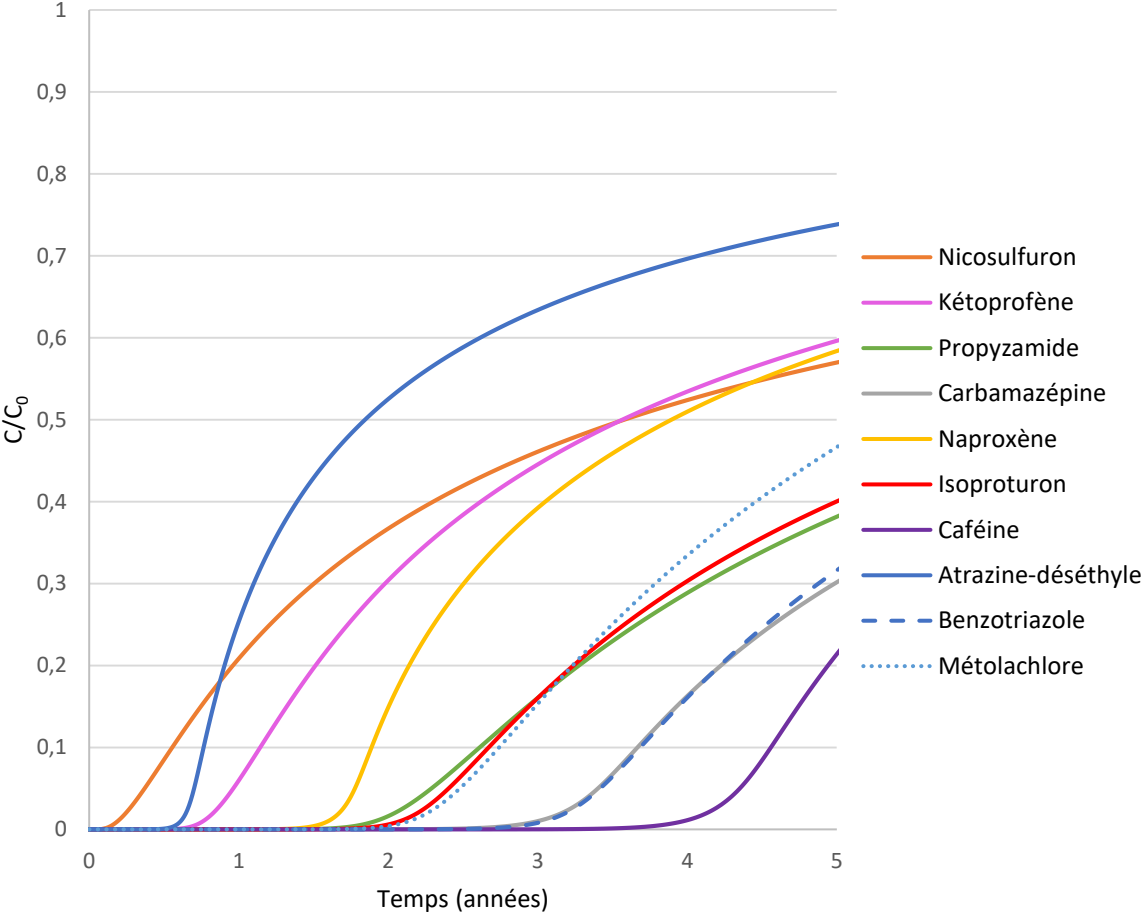
● RSSCT  
□ Pilote

**Annexe 14 – Modélisation HSDM des courbes de percées en EDM pour le filtre CAG du pilote semi-industriel**





Annexe 15 – Simulation de la percée du filtre CAG industriel de Novostrea Bretagne





## Annexe 16 – Concentrations des micropolluants organiques dans les eaux utilisées pour les tests de fécondation

Concentration en $\mu\text{g.L}^{-1}$	Benzotriazole	Atrazine-déséthyle	Caféine	Kétoprofène	Métolachlore	Lincomycine	Nicosulfuron	Total (cocktail)
EDM + FAS + UV	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	-
EDM + FAS + UV + $\mu\text{P}$	3,726	4,243	2,585	4,259	2,697	4,106	2,852	24,47
EDM + FAS	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	-
EDM + FAS + $\mu\text{P}$	5,509	6,005	4,073	5,408	4,562	4,527	3,363	33,45
EDM + FAS + CAP + UF	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	-
EDM + FAS + $\mu\text{P}$ + CAP + UF	0,080	0,380	0,196	0,427	0,485	1,620	1,199	4,39
EDM + FAS + $\mu\text{P}$ + CAG	< LD	0,073	< LD	0,083	< LD	0,355	0,247	0,76
EDM + FAS + CAG	1,310	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,31
EDM + FAS + UF + CAG	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	-
EDM + FAS + $\mu\text{P}$ + UF + CAG	< LD	0,083	0,055	0,110	< LQ	0,444	0,267	0,96
LQ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0,072	0,098	0,134	0,074	0,025	0,034	0,029	
LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0,032	0,031	0,078	0,003	0,010	0,09	0,008	

**Titre :** Procédés d'élimination de micropolluants organiques en eau de mer : application aux écloséries conchyliques.

**Mots clés :** adsorption ; micropolluants organiques ; charbon actif ; eau de mer ; *Crassostrea gigas* ; UV-C

**Résumé :** L'eau de mer (EDM) utilisée dans les écloséries pour l'élevage des mollusques contient des substances biologiques et chimiques. Certaines nuisent à la croissance des mollusques et augmentent la mortalité des larves. Cette étude porte sur la pollution chimique de l'EDM alimentant les écloséries et évalue les procédés de traitement. Une analyse ciblée a montré la présence récurrente du kétoprofène, du naproxène, de la caféine, du métolachlore, et du métolachlore-ESA. Les procédés d'adsorption en réacteur fermé et sur lit de charbon actif (CA) ont été étudiés. La capacité d'adsorption diminue avec la présence de matière organique marine (MOM) et dépend des caractéristiques des molécules et des CA utilisés. La cinétique diminue du fait de la présence de MOM mais pas par la salinité.

Au contraire, le transfert d'adsorption à travers un lit de CA est ralenti par la salinité et non par la MOM. La percée d'un lit de CA industriel a été simulée. La photolyse des micropolluants organiques a également été étudiée. La salinité ralentit la photolyse et certains polluants identifiés, comme le kétoprofène et, génèrent des sous-produits de dégradation. Enfin, cette étude porte sur l'impact de la présence de micropolluants organiques lors de la fécondation et sur le développement des larves d'huîtres creuses. Il a été démontré que l'utilisation de procédés UF et CAG est compatible avec l'élevage en éclosérie.

**Title :** Elimination processes for organic micropollutants in seawater: application to shellfish hatcheries.

**Keywords :** adsorption; organic micropollutants; activated carbon; seawater; *Crassostrea gigas*; UV-C

**Abstract :** The seawater (SW) used in hatcheries for mollusk cultivation is contaminated with both biological and chemical substances. This adversely affects mollusk growth and increases larval mortality. This study focuses on the chemical pollution of SW supplied to hatcheries and evaluates treatment processes. Targeted analysis has shown the recurrent presence of ketoprofen, naproxen, caffeine, metolachlor, and metolachlor-ESA. Adsorption processes in closed reactors and on activated carbon (AC) beds were investigated. The adsorption capacity decreases in the presence of marine organic matter (MOM) and depends on the characteristics of the molecules and the AC used.

The transfer is affected by the presence of MOM but not by salinity. Conversely, the adsorption kinetics through an AC bed are slowed by salinity and not by MOM. The simulation of breakthrough in an industrial AC bed has been performed. Photolysis of organic micropollutants was also studied. Salinity retards photolysis, and some identified pollutants, such as ketoprofen and, generate degradation byproducts. Finally, the impact of the presence of organic micropollutants during fertilization and on the development of Pacific oyster larvae were examined. The use of UF and CAG processes has been shown to be compatible with hatchery culture.