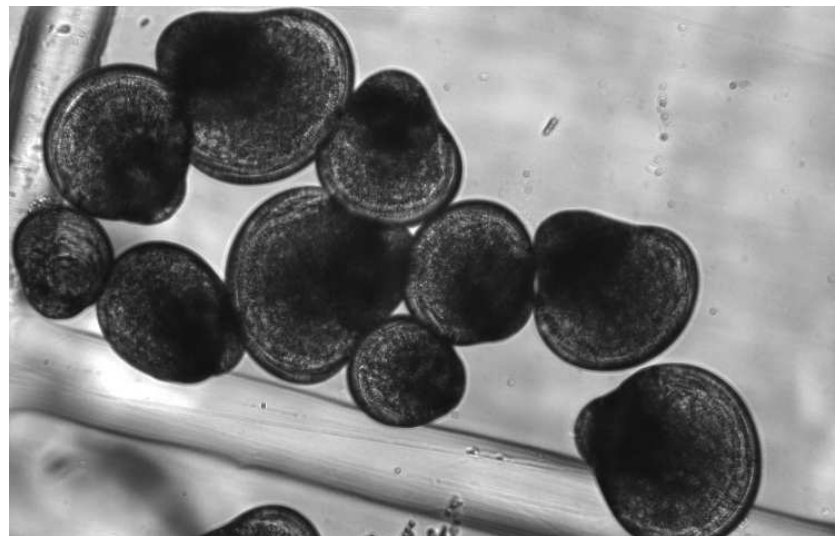




# Adsorption sur charbon actif pour une amélioration de la qualité de l'eau en aquaculture ADAQUA Application aux écloseries conchylicoles



Convention Région Pays de la Loire - IFREMER 2015-04376





**Adsorption sur charbon actif pour une  
amélioration de la qualité de l'eau en  
aquaculture –  
ADAQUA**

**Application aux écloséries  
conchylicoles**

**Rapport scientifique final de l'étude ADAQUA  
Convention Région Pays de la Loire-Ifremer  
2015-04376**



## Fiche documentaire

<b>Numéro d'identification du rapport :</b> <b>Diffusion :</b> libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/> <b>Validé par :</b> Sylvie Lapègue Adresse électronique : sylvie.lapegue@ifremer.fr		<b>date de publication :</b> 2017 <b>nombre de pages :</b> 76 <b>bibliographie :</b> oui <b>illustration(s) :</b> 60 figures et 20 tableaux <b>langue du rapport :</b> français
<b>Titre de l'article</b> Contrat n° 15/5210431/F Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>		
<b>Auteur(s) principal(aux) :</b> Christophe STAVRAKAKIS Béatrice DUPUY  Valérie HEQUET	<b>Organisme / Direction / Service, laboratoire</b> Ifremer / Département Ressources Biologiques et Environnement / Unité Santé, Génétique et Microbiologie des Mollusques / Laboratoire Sécurisation des Productions en Conchyliculture  IMT Atlantique Département Systèmes Energétiques et Environnement Laboratoire GEPEA – UMR CNRS 6144	
<b>Contributeur(s) :</b> Vincent BUCHET Karen RIOU Christian PENISSON Morgan OFFRET Mathias PAPIN  Jean-Yves LE GOFF	Ifremer / Département Ressources Biologiques et Environnement / Unité Santé, Génétique et Microbiologie des Mollusques  SODABO	
Encadrement(s) :		
Cadre de la recherche : Action : A070225 – ADAQUA		
Destinataire : SMIDAP – Région Pays de la Loire		

## Résumé

En écloserie conchylicole, comme dans le milieu ouvert, une bonne qualité d'eau est indispensable aux différentes étapes des élevages, de la fécondation jusqu'à la fixation du naissain. Or, malgré les traitements mis en place en amont des différents établissements du polder de Bouin (filtration fine et désinfection par rayonnements Ultra-Violet), la non-atteinte du stade de larves D dans les éclosiers d'huîtres ou le mauvais développement des larves en élevage ont pu être constatés depuis 2008, parfois de façon simultanée dans plusieurs établissements.

Ceci reflète une détérioration ponctuelle de la qualité de l'eau. Une pollution de type biologique ayant pu être écartée, l'influence d'une contamination chimique sur ces dérèglements est suspectée.

L'adsorption sur charbon actif est un procédé de traitement de l'eau couramment utilisé en traitement d'affinage des eaux potables ou des eaux industrielles. En aquaculture, cette technique est déjà utilisée pour préserver les élevages de divers contaminants chimiques présents dans l'environnement et c'est pourquoi l'adsorption sur charbon actif apparaît comme une solution intéressante pour les nombreux établissements conchylicoles présents sur le polder de Bouin. Ainsi les objectifs du projet ADAQUA sont :

- Evaluer les affinités entre le(s) contaminant(s) d'intérêt, particulièrement le métolachlore (projet Insev3i, 2015) et les charbons actifs sélectionnés pour définir les conditions optimales d'adsorption en système dynamique lors d'une mise en œuvre dans des colonnes d'adsorption.
- Réaliser des essais sur deux colonnes contenant du charbon actif à la station Ifremer de Bouin pour des volumes d'élevage en bacs de 30 L et à la SODABO (éclosier privé), pour des élevages en bacs de 300 L. Chaque élevage larvaire réalisé avec une eau traitée sur Charbon Actif en Grains (« CAG ») est mené en même temps qu'un élevage en eau de mer « standard ». En parallèle, des capteurs passifs (POCIS) sont mis en place pour détecter la présence de molécules chimiques en amont des élevages pour les deux qualités d'eau de mer.

Sur le premier volet, des modèles sont utilisés pour déterminer les paramètres de fonctionnement tels que la capacité maximale d'adsorption. Par exemple, pour le métolachlore, les tests en réacteur batch ont montré des capacités d'adsorption de l'ordre de 300 mg/g de charbon et les tests en dynamique ont permis d'estimer des temps de percée, pour une teneur en pesticides de plus de 5 mg/L, de l'ordre du mois. Pour des teneurs environnementales généralement inférieures à 1 µg/L, le charbon testé pourra assurer la rétention de ces substances pendant plusieurs années de fonctionnement, limitant ainsi le coût lié au renouvellement du charbon.

Pour la réalisation d'élevages larvaires d'huîtres creuses *Crassostrea gigas*, plusieurs lots de géniteurs ont été soumis aux conditions requises de maturation tout au long de la période d'étude (2016-2017). En 2016, les fécondations ont été réalisées sur la station Ifremer puis les embryons répartis entre l'Ifremer et la SODABO afin de mener des élevages larvaires dans deux qualités d'eau. Lors des 3 fécondations réunissant de bonnes conditions (notamment la qualité des gamètes et le pH de l'eau de mer), les tendances suivantes ont pu être observées à l'Ifremer et à la SODABO :

- des taux d'éclosion (atteinte du stade larve D) plus faibles en eau CAG,
- des croissances généralement plus lentes en eau CAG, ce qui a pu ensuite être confirmé lors du suivi des lots de naissain 3 mois après fécondation.

En 2017, un nouveau charbon a été mis en œuvre pour des tests sur la station Ifremer de Bouin. En effet, certains charbons actifs possèdent un taux de cendres non négligeable, c'est-à-dire un taux de particules inorganiques et des résidus de métaux potentiellement toxiques pour les larves d'huîtres. Un charbon actif très similaire au premier mais avec un taux de cendres proche de zéro a donc été sélectionné (CECACARBON GAC 1240 PLUS). Par ailleurs, l'eau de mer préalablement chauffée à plus de 20°C (avant entrée dans la colonne de charbon) favorisait le développement de populations bactériennes, elles aussi potentiellement toxiques pour les larves, malgré la présence d'un système UV en sortie. Il a donc été décidé de ne pas dépasser la température de 18°C en entrée de colonne et de chauffer l'eau de mer juste avant la distribution aux larves. Ces nouvelles règles de fonctionnement ont permis de réduire, voire éliminer, les effets négatifs du CAG observés durant les tests de 2016.

**Mots-clés – *Crassostrea gigas*, élevage larvaire, contamination chimique, adsorption sur charbon actif, capteurs passifs**

## **TABLE DES MATIERES**

<b>Liste des figures</b>	<b>9</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>11</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>12</b>
<b>II. Détermination des capacités d'adsorption de polluants représentatifs</b>	<b>14</b>
<b>II.1 Objectifs</b>	<b>14</b>
<b>II.2 Sélection de polluants représentatifs</b>	<b>14</b>
II.2.1 La simazine	14
II.2.2 Le métolachlore	15
II.2.3 Le glyphosate	16
<b>II.3 Les méthodes d'analyse</b>	<b>17</b>
II.3.1 Eléments bibliographiques	17
II.3.2 Méthodes appliquées dans le cadre de l'étude	20
<b>II.4 Capacités d'adsorption à l'équilibre</b>	<b>22</b>
II.4.1 Modèle de Langmuir	22
II.4.2 Matériel et méthodes	24
II.4.3 Détermination des capacités maximales d'adsorption	25
<b>II.5 Capacités d'adsorption en dynamique</b>	<b>28</b>
II.5.1 Modèle d'Adams-Bohart	28
II.5.2 Matériel et méthodes	29
II.5.3 Obtention des courbes de percée sur colonnes de laboratoire	30
II.5.4 Essais complémentaires d'adsorption en eau de mer	35
<b>II.6 Recommandations et perspectives</b>	<b>39</b>
<b>III. Mise en place du procédé et évaluation de son impact sur les propriétés physico-chimiques et microbiologiques de l'eau de mer</b>	<b>42</b>
<b>III.1 Description des installations</b>	<b>42</b>
III.1.1 Les colonnes de charbon actif	42
III.1.2 L'écloserie expérimentale de la station Ifremer	43
III.1.3 L'écloserie expérimentale de la SODABO	45
<b>III.2 Le suivi de la qualité de l'eau</b>	<b>46</b>
III.2.1 Les paramètres physico-chimiques	46
III.2.2 La qualité microbiologique de l'eau de mer	49
<b>III.3 Conclusion</b>	<b>50</b>
<b>IV. Application en élevage larvaire</b>	<b>51</b>
<b>IV.1 Matériel biologique</b>	<b>51</b>
IV.1.1 Les géniteurs	51
IV.1.2 Les souches micro-algales	51
<b>IV.2 Méthodes d'analyse</b>	<b>52</b>
IV.2.1 La cytométrie en flux	52
IV.2.2 La spectrophotométrie	53

IV.2.3	La microscopie	53
IV.2.4	Les capteurs passifs (POCIS)	53
<b>IV.3</b>	<b>La gestion des élevages larvaires</b>	<b>54</b>
IV.3.1	L'étape de fécondation	54
IV.3.2	Le suivi des élevages larvaires	56
IV.3.3	Fixation et micronurserie	57
IV.3.4	Le suivi du naissain	57
<b>IV.4</b>	<b>Résultats</b>	<b>57</b>
IV.4.1	Introduction	57
IV.4.2	Elevage n°3	58
IV.4.3	Elevage n°4	59
IV.4.4	Elevage n°5	62
IV.4.5	Analyses POCIS	63
IV.4.6	Conclusion	65
<b>V.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>67</b>
<b>VI.</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>69</b>
<b>VII.</b>	<b>Annexes</b>	<b>72</b>



## Liste des figures

Figure 1 Molécule de simazine .....	15
Figure 2 Molécule de métolachlore .....	15
Figure 3 Molécule de glyphosate .....	16
Figure 4 Dégradation de glyphosate (Monsanto, 2012).....	17
Figure 5 Schéma de principe de l'HPLC (d'après ATEM chimie, 2016)].....	18
Figure 6 Molécule de FMOCCCL.....	19
Figure 7 Photographie du spectrophotomètre UV-vis Shimadzu, UV-1800.....	20
Figure 8 Spectre d'adsorption UV-vis du Métolachlore .....	21
Figure 9 Spectre d'adsorption UV-vis de la Simazine .....	21
Figure 10 Courbe d'étalonnage du métolachlore .....	21
Figure 11 Courbe d'étalonnage de la simazine.....	22
Figure 12 Mise en œuvre pour la détermination des capacités d'adsorption en réacteur batch .....	23
Figure 13 Isotherme type selon le modèle de Langmuir.....	24
Figure 14 Schéma du dispositif expérimental d'adsorption en réacteur batch .....	25
Figure 15 Photographie du dispositif expérimental d'adsorption en réacteur batch.....	25
Figure 16 Cinétique d'adsorption de la simazine .....	26
Figure 17 Cinétique d'adsorption du métolachlore .....	26
Figure 18 Isotherme d'adsorption du métolachlore .....	27
Figure 19 Isotherme d'adsorption de la simazine .....	27
Figure 20 Schéma de la colonne remplie (gauche) et de la courbe de percée (droite) (INRS, 2005).....	28
Figure 21 Schéma du dispositif expérimental de la colonne d'adsorption .....	30
Figure 22 Photographie du dispositif expérimental des essais sur colonnes remplies.....	30
Figure 23 Courbe de percée du métolachlore avec $Z=0,5\text{cm}$ .....	31
Figure 24 Courbe de percée du métolachlore avec $Z=1\text{ cm}$ .....	31
Figure 25 Courbe de percée du métolachlore avec $Z=1,5\text{cm}$ .....	32
Figure 26 Relation entre $Z$ et $t_p$ .....	33
Figure 27 Relation entre de $Z$ et $N_0$ .....	33
Figure 28 Courbe non percée de la simazine avec $Z = 2\text{ cm}$ .....	34
Figure 29 : Absorbance corrigée en sortie de colonne en fonction du temps, colonne 1, expérience 1 .....	36
Figure 30 : Absorbance corrigée en sortie de colonne en fonction du temps, colonne 2, expérience 1 .....	37
Figure 31 : Absorbance en sortie de colonne en fonction du temps, colonne 1, expérience 2 .....	38
Figure 32 : Absorbance en sortie de colonne en fonction du temps, colonne 2, expérience 2 .....	38
Figure 33 : Intérieur de la colonne d'adsorption IFREMER .....	42
Figure 34 : Colonne d'adsorption IFREMER .....	42
Figure 35 : Colonne d'adsorption .....	43
Figure 36 : Colonne d'adsorption SODABO avec filtre cartouche $5\text{ }\mu\text{m}$ en amont et .....	43
Figure 37 : Principe de l'écloserie expérimentale IFREMER et points de prélèvements.....	44
Figure 38 : Aménagement retenu pour l'alimentation des bacs (à gauche).....	45
Figure 39 : Suivi du pH de l'eau de mer avec et sans traitement par adsorption sur charbon actif... ..	46
Figure 40 : Suivi de la salinité (g/l) de l'eau de mer avec et sans traitement par adsorption .....	47
Figure 41 : Suivi de la saturation en oxygène dissous (%) de l'eau de mer avec traitement.....	47
Figure 42 : Suivi de la concentration en COD de l'eau de mer avec traitement par adsorption.....	48
Figure 43 : Effet du traitement sur la couleur de l'eau de mer .....	48

Figure 44 : Suivi de la flore totale pour quatre points de prélèvement du circuit de production d'eau de mer traitée par adsorption sur charbon actif.....	49
Figure 45 : Maturation des huîtres <i>Crassostrea gigas</i> .....	51
Figure 46 : Production de microalgues en petits volumes au LSPC de Bouin .....	52
Figure 47 : Analyse simultanée de trois micro-algues par cytométrie en flux.....	53
Figure 48 : POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) : vue éclatée.....	54
Figure 49 : Systèmes POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) mis en œuvre durant les élevages larvaires ADAQUA .....	54
Figure 50 : Protocole d'extraction et de répartition des gamètes/embryons dans les deux qualités d'eau et pour les deux écloséries.....	55
Figure 51 : Les premiers stades de développement des œufs (Helm et Bourne, 2006).....	56
Figure 52 : Larves D (élevage SODABO en eau de mer).....	57
Figure 53 : Larves en fixation .....	57
Figure 54 : Suivi des effectifs à l'Ifremer lors de l'expérimentation n° 3 .....	58
Figure 55 : Caractérisation du naissain obtenu dans les deux écloséries et les deux conditions d'eau lors de l'expérimentation n°3 .....	59
Figure 56 : Suivi de la salinité dans l'éclosérie de l'Ifremer durant l'expérimentation n°4.....	60
Figure 57 : Caractérisation du naissain obtenu dans les deux écloséries et les deux conditions d'eau lors de l'expérimentation n°4.....	61
Figure 58 : Caractérisation du naissain obtenu dans les deux écloséries et les deux conditions d'eau lors de l'expérimentation n°5 .....	62
Figure 59 : Résultats des analyses des POCIS pour les élevages 3, 4 et 5 dans les.....	64
Figure 60 : Estimation de la taille des larves pour deux élevages en eaux CAG et EDM (J21).....	66

## Liste des tableaux

---

Tableau 1 Pesticides sélectionnés et leurs concentrations détectées dans les cours d'eau du bassin versant en 2013-2014 (issue de l'annexe I) .....	14
Tableau 2 Propriétés physico-chimiques de la simazine.....	15
Tableau 3 Propriétés physico-chimiques du métolachlore.....	16
Tableau 4 Propriétés physico-chimiques du glyphosate .....	17
Tableau 5 Exemples de conditions analytiques en HPLC pour l'analyse de pesticides .....	19
Tableau 6 Informations relatives à l'analyse par spectrophotométrie du métolachlore et de la simazine .....	21
Tableau 7 Concentrations et masse du charbon actif des essais d'isothermes .....	24
Tableau 8 Conditions initiales des essais des isothermes d'adsorption .....	25
Tableau 9 Données des essais d'adsorption en colonne .....	29
Tableau 10 Résultats de temps de percée $t_p$ et la hauteur de la zone de transfert de masse $Z_0$ .....	32
Tableau 11 Capacités d'adsorption en dynamique pour le métolachlore (mg/g) .....	33
Tableau 12 Conditions expérimentales de l'expérience pour les courbes de percées en eau de mer	35
Tableau 13 Valeurs expérimentales des paramètres d'entrée de l'expérience 1 .....	35
Tableau 14 Valeurs expérimentales des paramètres d'entrée de l'expérience 2 .....	37
Tableau 15 Caractéristiques des deux colonnes à Ifremer et à l'EMN .....	40
Tableau 16 Capacité d'adsorption en mg/g .....	40
Tableau 17 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation n°3 .....	58
Tableau 18 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation n°4 .....	60
Tableau 19 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation n°5 .....	62
Tableau 20 : Liste des substances détectées sur les POCIS au cours des élevages Ifremer.....	63

## I. Introduction

---

Le Laboratoire de Sécurisation des Productions en Conchyliculture (LSPC) est localisé sur la station Ifremer de Bouin, située dans le polder ostréicole où sont implantées plusieurs écloseries et nurseries. Depuis 2012, grâce aux financements de la Région Pays de la Loire, du FEDER et du Département de Vendée, un nouveau bâtiment a vu le jour pour la mise en œuvre de projets des professionnels de la conchyliculture et des équipes de recherche, dans le cadre de la Plateforme Régionale pour l'Innovation Biosécurisation de Mollusques Bivalves d'Intérêt Commercial.

Le projet ADAQUA, financé par le SMIDAP et soutenu par les professionnels du polder conchylicole, est mené conjointement par Ifremer (LSPC – Station de Bouin), Mines-Nantes, aujourd'hui IMT-Atlantique (Département Systèmes Energétiques et Environnement) et la SODABO, écloserie privée située sur le polder.

Il vise l'étude du procédé d'adsorption utilisé en amont d'établissements conchylicoles pour protéger les élevages de toute contamination chimique éventuellement présente dans l'eau de mer. En effet, que ce soit en écloserie ou en milieu ouvert, une bonne qualité d'eau de mer est indispensable aux différentes étapes d'un élevage, de la fécondation jusqu'à la fixation du naissain (soit 21 jours environ).

La présence de contaminants chimiques dans les huîtres et les moules du littoral français est avérée depuis de nombreuses années (<http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/parammaps/contaminants-chimiques/>). Elle est due à l'intensification des activités humaines qui engendrent des rejets en mer issus par exemple de l'industrie et de stations d'épuration, mais aussi des sols lessivés lors d'épisodes pluvieux. En l'occurrence le polder de Bouin connaît une activité agricole mitoyenne des activités ostréicoles, et la présence ponctuelle de certains produits phytosanitaires a été mise en évidence par des analyses réalisées lors de projets de recherche tels que INSEV3i ("Utilisation d'INCubateurs *in situ* pour l'évaluation de la QUALité chimique des eaux côtières et de son impact sur le développement et la survie des huîtres", Akcha *et al.*, 2014) mené par la Laboratoire d'Ecotoxicologie du centre IFREMER de Nantes en 2013-2014 et soutenu financièrement par le SMIDAP (présence par exemple de métolachlore dans le canal alimentant la station Ifremer de Bouin).

Par ailleurs quelques établissements du polder (conchyliculture et algoculture) ont constaté depuis quelques années des perturbations dans les élevages larvaires d'huîtres et les cultures d'algues. La seule mise en cause des produits phytosanitaires ne peut pas être retenue mais la certitude de leur présence au sein de l'écosystème du polder de Bouin incite à identifier des mesures permettant de préserver cette activité importante pour la région.

L'adsorption sur charbon actif est un procédé éprouvé pour retenir divers contaminants chimiques dans l'eau et elle est très utilisée dans les usines de production d'eau potable. Pour le traitement de l'eau de mer et plus particulièrement en aquaculture, l'efficacité d'un tel traitement pour délivrer une qualité d'eau adéquate aux élevages d'huîtres reste à démontrer. En effet, si la capacité du charbon actif à retenir des contaminants chimiques tels que les pesticides n'est plus à prouver, son impact sur des paramètres physico-chimiques (pH, salinité, carbone organique dissous, oxygène dissous, etc.) et biologiques doit être étudié sur des périodes de fonctionnement longues.

En aquaculture, cette technique est déjà utilisée (Aitcheson *et al.*, 2000 ; Aitcheson *et al.*, 2001 ; Ramirez-Godinez *et al.*, 2013) pour préserver les élevages de divers contaminants chimiques présents dans l'environnement. C'est pourquoi l'adsorption sur charbon actif apparaît comme une solution intéressante pour les nombreux établissements conchylicoles présents sur le polder de Bouin.

## ADAQUA

Le projet ADAQUA prévoit donc plusieurs volets distincts qui consistent à déterminer :

- i. une typologie de charbon adapté à l'adsorption de contaminants chimiques (pesticides) dans l'eau de mer à des concentrations environnementales ;
- ii. les règles de fonctionnement (entretien et maintenance) pour une utilisation sur l'eau de mer ;
- iii. les moyens complémentaires à mettre en œuvre pour délivrer une qualité d'eau constante et adaptée aux élevages ;
- iv. la possibilité de mettre en œuvre techniquement ce type de procédé de traitement en amont d'écloseries voire de nurseries si les résultats sont satisfaisants.

## II. Détermination des capacités d'adsorption de polluants représentatifs

### II.1 Objectifs

Cette partie a pour objectif la détermination des capacités d'adsorption de polluants représentatifs sur un adsorbant choisi pour cette étude. Il s'agit d'apporter des éléments pour le dimensionnement et l'utilisation de colonnes d'adsorption sur charbon actif dans les conditions d'intérêt. Pour répondre à cet objectif, les travaux sont divisés en 3 sous-parties qui correspondent aux :

1) Choix des polluants organiques modèles. Une revue rapide des polluants modèles les plus couramment rencontrés dans les eaux de surface à proximité d'activités agricoles est réalisée. Les données fournies par Ifremer en particulier permettent de focaliser rapidement sur certaines familles de polluants et de choisir 3 molécules d'intérêt. La revue bibliographique aboutit à la proposition de méthodes analytiques appropriées pour cette étude.

2) Tests en réacteurs de laboratoire. Les essais en laboratoire fournissent des informations sur les capacités d'adsorption des molécules sur l'adsorbant choisi. Des modèles classiques de détermination des capacités d'adsorption en mode statique (à l'équilibre) ainsi qu'en mode dynamique sont mis en œuvre.

3) Recommandations pour le pilote en conditions réelles. Les données obtenues en laboratoire apportent des éléments concernant le dimensionnement ainsi que des recommandations pour le fonctionnement de l'unité de pilote mise en œuvre par les partenaires du projet. Des perspectives sont proposées en vue de la poursuite du projet.

Ces trois parties ont été réalisées d'une part dans le cadre du stage du Master Recherche mené par Jihui XIAO (Xiao, 2016) et d'autre part dans le cadre du projet réalisé par Pierre HAGENBURG et Maelle COULON-DECORZENS (Hagenburg et Coulon-Decorzens, 2017), élèves-ingénieurs en fin de formation de l'Ecole des Mines de Nantes (aujourd'hui IMT-Atlantique). Les travaux sont menés au GEPEA sur le site de l'Ecole des Mines de Nantes au Département Systèmes Énergétiques et Environnement.

### II.2 Sélection de polluants représentatifs

Suite à l'identification des principaux pesticides présents dans les cours de l'eau du bassin de la baie de Bourgneuf (Akcha *et al.*, 2014), nous avons sélectionné les trois pesticides les plus couramment détectés. Les pesticides sélectionnés sont classés dans le Tableau 1. Les trois molécules viennent séparément de 3 grandes familles de produits chimiques. Ce sont toutes les trois des herbicides.

Tableau 1 Pesticides sélectionnés et leurs concentrations détectées dans les cours d'eau du bassin versant en 2013-2014 (issue de l'annexe I)

Pesticide	Concentration détectée maximale (µg/L)	Fréquence de détection
Simazine	0,08	75%
Métolachlore	0,06	69%
Glyphosate	0,59	25%

#### II.2.1 La simazine

La simazine est un produit phytosanitaire de la famille des triazines (Figure 1). Les triazines ont été utilisées comme herbicides sélectifs pour la lutte contre les mauvaises herbes dans de nombreuses cultures agricoles et leur activité est basée sur leur capacité à inhiber la photosynthèse

des plantes. L'herbicide atrazine, très utilisé depuis sa commercialisation en 1960 jusqu'à son interdiction en 2003 dans l'union européenne, est aussi une substance appartenant à la famille chimique des triazines.

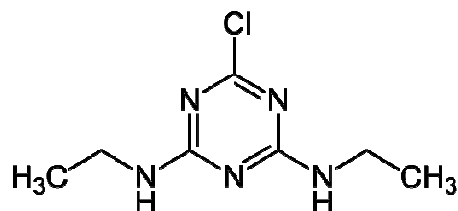


Figure 1 Molécule de simazine

La simazine est un herbicide sélectif et à action systémique, qui a été développé par la société *Geigy* (aujourd'hui *Novartis*) et commercialisé la première fois en 1956. La simazine a été utilisée contre les mauvaises herbes à feuilles larges et les graminées et particulièrement utilisée dans la culture du maïs. Elle convient en effet comme herbicide dans les cultures de plantes à racines profondes. Sur les surfaces non agricoles, elle a servi d'herbicide total. Quelques propriétés physico-chimiques sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 Propriétés physico-chimiques de la simazine

	<b>Simazine</b>
Nom IUPAC	2-chloro-4,6-diéthylamine-1,3,5-triazine
Formule moléculaire	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>
Masse moléculaire (g/mol)	201, 66
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,33
Solubilité dans l'eau (mg/L)	6,2 mg/L (22°C) (Vencill, 2002)

Cette substance active est interdite par la décision 2004/247/CE (CEE, 2004) du 10 mars 2004 à la suite de l'examen relatif à l'inscription à l'annexe de la directive 91/414/CEE (CEE, 1991). En France, cette substance active n'est pas autorisée dans la composition de préparations bénéficiant d'une autorisation de mise sur le marché. Par l'avis publié au Journal Officiel du 27 novembre 2001, la date limite d'écoulement des stocks a été fixée à la distribution au 30 septembre 2002, et à l'utilisation au 30 septembre 2003. Précédemment, par l'arrêté du 15 février 1997, l'utilisation de la simazine avait été interdite dans les zones non agricoles, et sa dose d'emploi avait été réduite à 1000 g/ha/an en zone agricole.

## II.2.2 Le métolachlore

Le métolachlore est un pesticide organochloré, et plus précisément un désherbant du maïs (Figure 2). Il n'est normalement pas utilisé en jardinage urbain ou dans les parcs et espaces publics, ou pour l'entretien des bords de routes, néanmoins, il peut y être apporté par l'air, les pluies ou la brume. Il est considéré par l'USGS (United States Geological Survey) comme étant un perturbateur endocrinien potentiel.

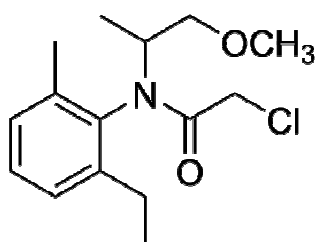


Figure 2 Molécule de métolachlore

Le métolachlore, dont certaines propriétés physico-chimiques sont données Tableau 3, est interdit en France depuis 2003. Il est remplacé par un produit très proche, le S-métolachlore. Depuis l'interdiction de l'atrazine, un herbicide de la famille de triazines, le S-métolachlore est devenu l'un des produits les plus vendus pour le désherbage chimique du maïs.

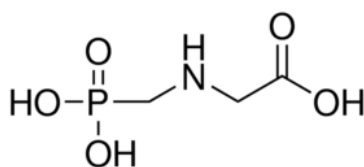
*Tableau 3 Propriétés physico-chimiques du métolachlore*

	<b>Métolachlore</b>
Nom IUPAC	(RS)-2-chloro-N-(2-éthyl-6-méthylphényl)-N-(1-méthoxypropan-2-yl) acétamide
Formule moléculaire	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>
Masse moléculaire (g/mol)	283,79
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,12
Solubilité dans l'eau (mg/L)	490 mg/L (25°C) (Rivard, 2003)

### II.2.3 Le glyphosate

Le glyphosate, de la famille des organophosphorés (Figure 3), est un désherbant total foliaire systémique, c'est-à-dire un herbicide efficace sur pratiquement toutes les mauvaises herbes annuelles ou vivaces et non sélectif des cultures. Il agit par blocage de la biosynthèse des acides aminés aromatiques. Cette substance se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore non volatil soluble dans l'eau. Quelques propriétés physico-chimiques sont données Tableau 4. Le produit principal de dégradation du glyphosate, l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) (Figure 4) est aussi détecté dans les cours d'eau de la baie de Bourgneuf selon le projet INSEV3I, avec une concentration maximale de 1,10 µg/L.

Sur le plan de la réglementation des produits phytopharmaceutiques, le glyphosate est inscrit à la Directive n°91/414/CE du 15 juillet 1991 (CEE, 1991), l'incorporation de cette substance active est donc autorisée dans les produits phytosanitaires. Le glyphosate est l'herbicide le plus diffusé à l'échelle mondiale (Bonney, 2012). Son innocuité sanitaire (comme perturbateur endocrinien) et environnementale (toxicité et écotoxicité sur les poissons) est cependant de plus en plus mise en doute. Le renouvellement de l'autorisation de mise sur le marché par la Commission européenne (pour la période juillet 2016-2031) fait l'objet d'intenses discussions, avec en arrière-plan un désaccord entre l'EFSA, l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (dont l'étude a cependant exclu les additifs ou les co-formulants du pesticide mis sur le marché) et l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) quant au classement du glyphosate comme substance cancérigène (Canto, 2016, a). La Commission européenne a en effet décidé, le 28 juin 2016, de renouveler pour 18 mois l'Autorisation de Mise sur le Marché (AMM) de cet herbicide afin d'organiser la sortie définitive du glyphosate (Canto, 2016, b).



*Figure 3 Molécule de glyphosate*



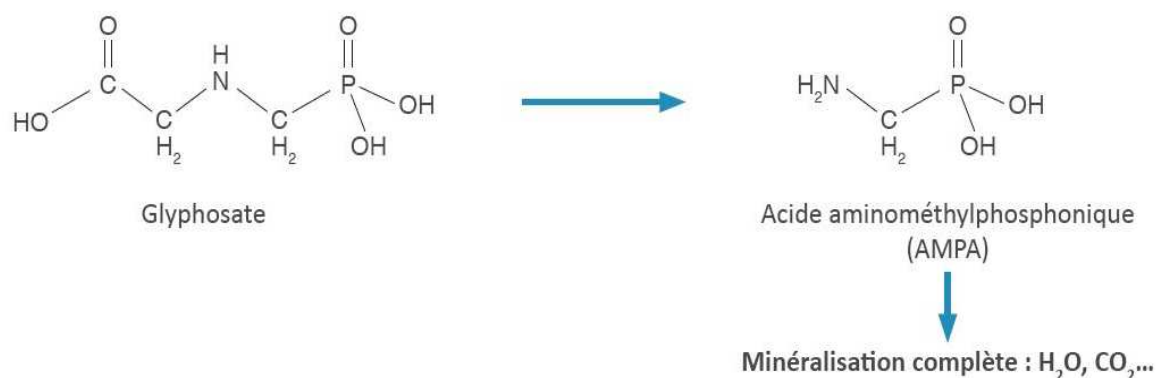


Figure 4 Dégradation de glyphosate (Monsanto, 2012)

Tableau 4 Propriétés physico-chimiques du glyphosate

	<b>Glyphosate</b>
Nom IUPAC	N-phosphonométhylglycine
Formule moléculaire	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> P
Masse moléculaire (g/mol)	169, 07
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,7
Solubilité dans l'eau (g/L)	12 g/L (25°C) (Gosciny et Hanot, 2012; Kirchoff, 1994)

## II.3 Les méthodes d'analyse

### II.3.1 Eléments bibliographiques

Les méthodes analytiques sont un élément important pour les essais expérimentaux qui nécessitent des mesures soit qualitatives soit quantitatives des échantillons, ou les deux. Dans le cadre de cette étude, pour les essais en laboratoire, une méthode rapide et facile de mise en œuvre a été recherchée. Les molécules testées devant être à relativement faibles concentrations (ici au mg/L), la sensibilité des méthodes et leur limite de détection sont aussi un critère. De nombreuses études scientifiques sont réalisées dans le domaine de l'adsorption de pesticides par le charbon actif et utilisent des méthodes analytiques variées. En résumé d'une revue bibliographique, il est identifié quatre méthodes les plus utilisées : la chromatographie liquide haute performance avec pour détecteur des spectromètres de masse en tandem (HPLC-MS/MS), la chromatographie liquide haute performance avec un détecteur spectroscopique ultraviolet-visible (HPLC-UV), la spectroscopie dans l'ultraviolet-visible (UV-vis) et des méthodes de dérivatisation telles que celle au chlorure de fluorénylméthoxycarbone (FMOCCL).

La chromatographie liquide à haute performance, appelée plus fréquemment sous l'abréviation anglaise HPLC (High Performance Liquid Chromatography), est une méthode de séparation des constituants d'un mélange qui emploie un solvant comme phase mobile et un solide ou un liquide supporté par un solide comme phase stationnaire. Cette forme de chromatographie est beaucoup utilisée en biochimie, ainsi qu'en chimie analytique.

Un système HPLC est souvent composé de 4 éléments (Figure 5), la pompe qui entraîne l'éluant (la phase mobile) sous pression dans la colonne ; la boucle d'injection par laquelle les analytes sont introduits ; la colonne chromatographique qui permet la séparation ; le détecteur qui est utilisé pour identifier et quantifier les molécules.

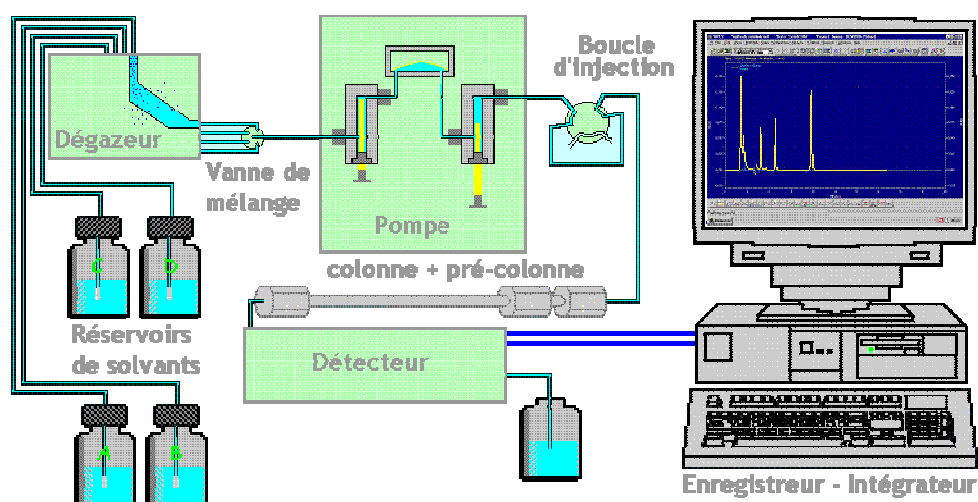


Figure 5 Schéma de principe de l'HPLC (d'après ATEM chimie, 2016)]

Les équipements HPLC-MS/MS utilisent pour la détection une spectrométrie de masse. La spectrométrie de masse permet l'identification des substances chimiques. La combinaison en tandem de deux spectrométries MS/MS permet d'atteindre une meilleure sensibilité et sélectivité pour différentes classes de composés chimiques à l'état de trace en milieu complexe.

L'HPLC-MS/MS est une technique utilisée pour analyser les pesticides à faibles concentrations dans les milieux aquatiques. Différentes études en sont un exemple telles que celles concernant l'analyse de pesticides, acétamipride, diméthoate, nicosulfuron, carbofuran et atrazine, par HPLC-MS/MS pour l'évaluation des performances d'adsorption de charbons actifs produits par déchets de chanvre (Knappe *et al.*, 1997). Une étude concernant l'adsorption de 15 pesticides différents dont l'atrazine, le diazinon, l'oxyamyl, par un bio-char et du charbon du bois utilise également cette méthode pour le suivi des concentrations (Neng *et al.*, 2011). Aussi, le s-métolachlore, remplaçant du métolachlore depuis son interdiction en 2003, est analysé par HPLC-MS/MS dans les travaux de recherche concernant ses effets délétères sur les gamètes et les embryons de l'huître creuse du Pacifique (Vrysas *et al.*, 2007). L'HPLC-MS/MS est également la technique retenue dans la plupart de méthodes développées par les laboratoires d'analyse.

Un système HPLC-UV utilise un détecteur à spectrophotométrie UV-vis (ultraviolet-visible), dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm). La méthode HPLC-UV s'emploie beaucoup pour l'analyse de pesticides. Matsui *et al.* utilisent le système HPLC-UV pour analyser la simazine dans les essais d'adsorption en colonne par charbon actif en grain (Matsui *et al.*, 1994). L'atrazine est aussi analysée par cette méthode dans l'étude de l'adsorption sur CAG en colonne remplie dans les travaux de Knappe *et al.*. En outre, Neng *et al.* utilisent cette technique pour surveiller les concentrations de l'atrazine et de la simazine pendant leurs travaux de recherche concernant l'adsorption par charbon actif en poudre. Le métolachlore peut être aussi analysé par HPLC-UV (Vrysas *et al.*, 2007 ; Kochany et Maguire, 1994).

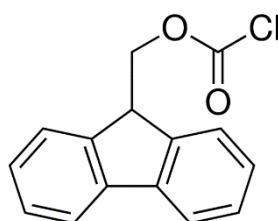
Il est aussi possible d'utiliser simplement une spectrophotométrie UV-vis pour analyser des pesticides. L'atrazine est analysée par cette méthode dans l'étude de Llado *et al.* concernant la cinétique et l'équilibre d'adsorption en mode statique par charbon actif (Llado *et al.*, 2015). Salman analyse le s-métolachlore en utilisant l'UV-vis dans des études concernant l'optimisation du processus d'adsorption selon les conditions de préparation de charbons actifs (Salman, 2014). De plus, d'autres pesticides, comme les produits thérapeutiques et l'herbicide fluroxypyr, peuvent aussi être quantifiés par un UV-vis [Aicheson *et al.*, 2000; Aicheson *et al.*, 2001, Pastrana-Martinez *et al.*,

2009 ; Pastrana-Martinez *et al.*, 2010 ; Salman, 2014). Evidemment, cette méthode analytique est une méthode simple à mettre en œuvre, rapide et peu coûteuse par rapport aux méthodes HPLV-UV et HPLC-MS/MS. Les longueurs d'onde utilisées pour détecter et analyser les pesticides ciblés, simazine et métolachlore, sont indiquées dans le tableau 7.

*Tableau 5 Exemples de conditions analytiques en HPLC pour l'analyse de pesticides*

	<b>Métolachlore</b>	<b>Simazine</b>	<b>Atrazine</b>	
Référence	(Mai et al., 2013)	(Matsui et al., 1994)	(Taha et al., 2014)	(Vukcevic et al, 2015)
Colonne HPLC	Kinetex C18	Wakosil-II 5 C18	ZORBAX Eclipse XDB C18	Zorbax Eclipse XDB C18
longueur diamètre	100 mm ×2.1 mm	250 mm ×4.6mm	150 mm ×4.6 mm	75 mm ×4.6 mm
Vitesse injection	0.5ml/min eau (5 mM	0.4ml/min	0.3ml/min	0.5 ml/min
Phase mobile A	ammonium acetate+0.1% acide acétique)	eau (30%)	eau (10 mM ammonium formate)	méthanol
Phase mobile B	méthanol (100%/0%-0%/100%)	Acétonitrile (70%)	méthanol	eau
Phase mobile C	-	-	-	Solution d'eau (10% acide acétique)
Longueur d'onde	265 nm [63]	220 nm [53]	225 nm [58]	-

La molécule du glyphosate est un composé très polaire et ionique et elle ne possède pas de groupes chromophores pour permettre la détection de fluorescence ou d'absorption ultraviolet (Gosciny et Hanot, 2012). Le glyphosate est donc difficile à détecter et à analyser directement par les méthodes mentionnées au-dessus. Plusieurs techniques analytiques pour la quantification du glyphosate ont été développées ces dernières années (Waiman *et al.*, 2012). Cependant, la plupart des méthodes d'analyse nécessitent des équipements coûteux, spécialisés et sont hors de portée économique pour de nombreux laboratoires. La méthode analytique la plus répandue consiste en la dérivation directe d'un échantillon aqueux avec chlorure de fluorénylméthoxycarbonyle (FMOCCl), suivi d'une séparation par HPLC et d'un détecteur fluorimétrique ou d'une spectrophotométrie UV-vis. De la même façon, une analyse en chromatographie gazeuse (GC) ne peut être utilisée qu'après avoir procédé à une dérivation de glyphosate (Waiman *et al.*, 2012). D'un point de vue économique et pratique, l'utilisation de l'UV-vis suite à une dérivation au FMOCCl est la méthode préconisée pour quantifier le glyphosate. Le FMOCCl, chlorure de fluorénylméthoxycarbonyle, est un ester de chloroformiate utilisé en synthèse organique pour introduire des groupes protecteurs pour les amines, notamment lors de synthèses de peptides. Il peut être utilisé dans les méthodes de dérivation pour préparer les solutions avant de les analyser.



*Figure 6 Molécule de FMOCCl*

### II.3.2 Méthodes appliquées dans le cadre de l'étude

#### Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Suite à la revue bibliographique concernant les méthodes analytiques, la spectroscopie UV-vis est choisie en raison de la simplicité et de l'efficacité d'utilisation. Le spectrophotomètre utilisé pendant cette étude (*Shimadzu, UV-1800*) a une gamme de longueurs d'onde de 190 nm à 1100 nm.



Figure 7 Photographie du spectrophotomètre UV-vis Shimadzu, UV-1800

Avant de réaliser les courbes d'étalonnage nécessaires à la quantification des échantillons, un spectre d'adsorption ultraviolet-visible est réalisé pour les deux molécules pour déterminer la longueur d'onde de plus haute absorbance. Les spectres d'adsorption UV-vis du métolachlore et de la simazine sont donnés Figure 8 et Figure 9. Puis, les courbes d'étalonnage du métolachlore et de la simazine sont réalisées en procédant à la mesure d'absorbance  $Abs$  de solutions de concentrations connues  $C$  pour une longueur d'onde donnée (Figure 10 et Figure 11). Les valeurs d'absorbance sont reliées à la concentration selon la loi de Beer-Lambert:

$$Abs = \epsilon \cdot l \cdot C, \quad \text{Equation 1}$$

Avec,  $A$  l'absorbance de la solution considérée (sans unité),

$\epsilon$ , le coefficient d'extinction molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), qui dépend de la nature de la molécule, de la longueur d'onde considérée et de la température,

$l$  (cm) la longueur du trajet optique à travers la solution, en pratique il s'agit de l'épaisseur de la cuve,

$C$  ( $mol \cdot L^{-1}$ ) la concentration molaire de la solution.

Cette loi indique une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration ce qui implique que la courbe d'étalonnage peut être modélisée par une fonction affine. On trace donc la courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance de solutions de concentrations connues.

$$Abs = k_a \cdot C \quad \text{Equation 2}$$

La limite de détection (LD) du spectrophotomètre UV-vis est déterminée, elle correspond à la plus petite concentration de l'échantillon de pesticides pouvant être détectée. La méthode de calcul de la LD utilise souvent la formule  $LD = 3b$ , la valeur  $b$  correspondant au bruit de fond d'une méthode analytique,  $b$  étant ici issu de la droite  $y = ax + b$ . Le Tableau 6 présente l'ensemble des informations mentionnées au-dessus.

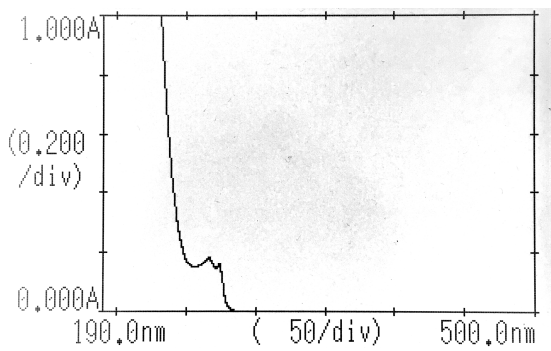


Figure 8 Spectre d'adsorption UV-vis du Métolachlore

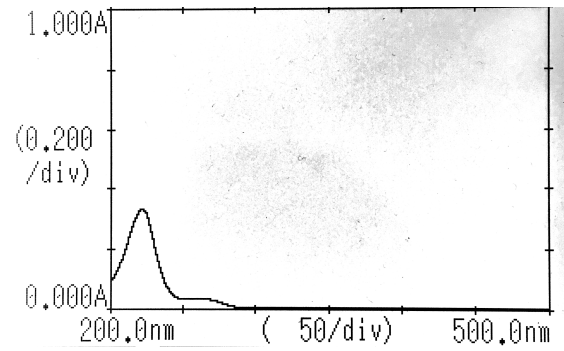


Figure 9 Spectre d'adsorption UV-vis de la Simazine

Tableau 6 Informations relatives à l'analyse par spectrophotométrie du métolachlore et de la simazine

Molécule	Longueur d'onde $\lambda$	Coefficient d'absorption.l	Relation $y = ax+b$	Limite de détection mg/L
Métolachlore	266 nm	Abs=0,0021.C	$y=0,0020x+0,0017$	0,005
Simazine	220 nm	Abs=0,1592.C	$y=0,1572x+0,0058$	0,017

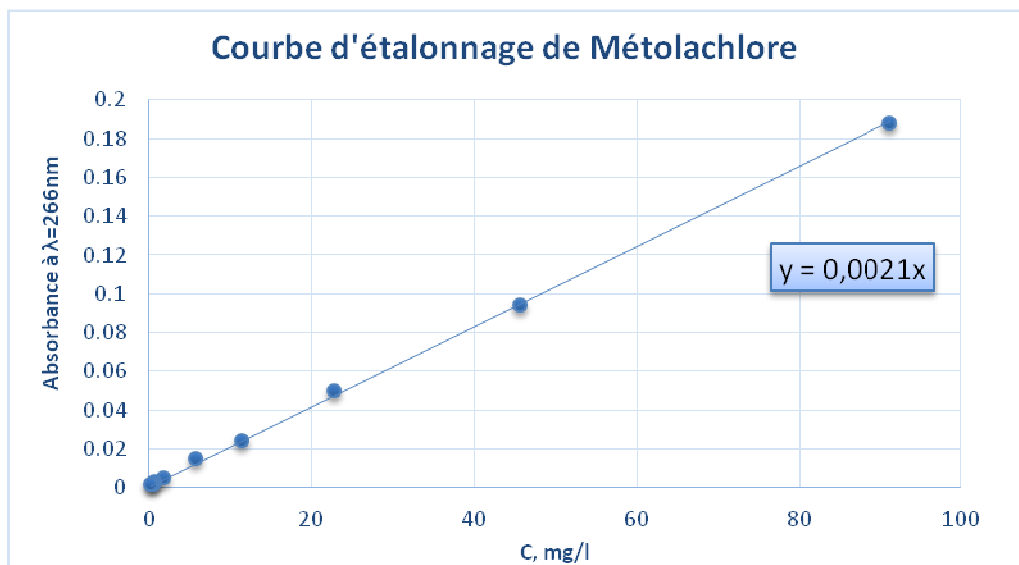


Figure 10 Courbe d'étalonnage du métolachlore

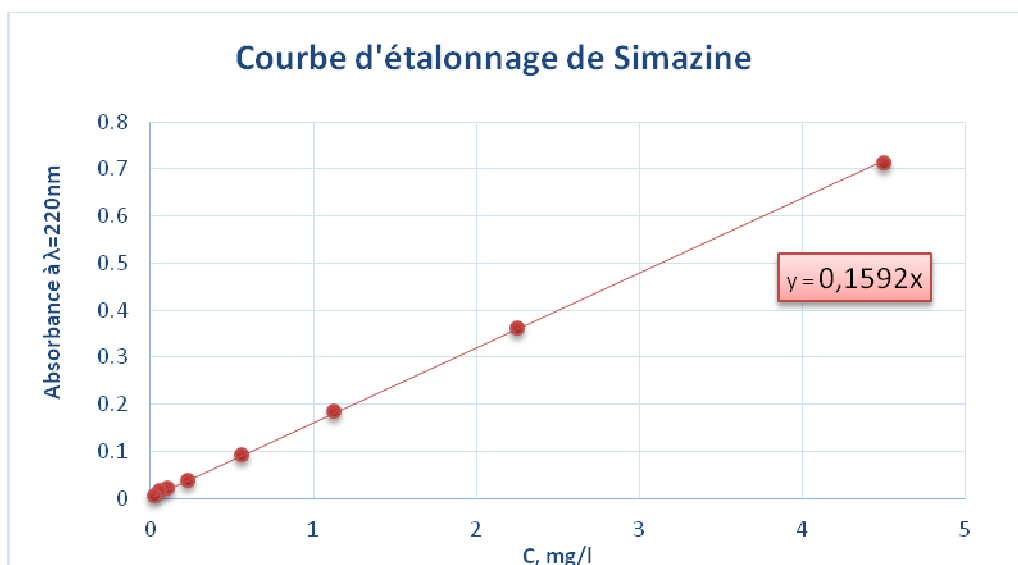


Figure 11 Courbe d'étalonnage de la simazine

### Protocole pour l'analyse de glyphosate

Comme identifié dans la partie bibliographique, le glyphosate est un composé très polaire et ionique et ne possède pas de groupes chromophores permettant la détection par fluorescence ou absorption ultraviolette. Le glyphosate est donc difficilement détecté et analysé directement par spectrométrie UV-vis. La méthode de dérivation au FMOCCL du glyphosate est proposée pour permettre l'analyse en UV-vis. **Un protocole expérimental a été déterminé ainsi que le matériel spécifique associé, cependant le développement de cette méthode n'a pu être réalisé dans le temps imparti. Le développement de la méthode est envisagé dans les perspectives de ce projet.**

## II.4 Capacités d'adsorption à l'équilibre

### II.4.1 Modèle de Langmuir

Les capacités d'adsorption d'un matériau vis-à-vis de composés solubles correspondent à la quantité de molécules qui peut être retenue par le matériau. Elles peuvent être déterminées de plusieurs façons. Il a été décidé de déterminer dans un premier temps les capacités d'adsorption maximales. Pour ce faire il s'agit de réaliser des isothermes (réalisées à température constante) d'adsorption en réacteur fermé parfaitement agité. L'isotherme d'adsorption est un moyen pour déterminer les capacités d'adsorption maximales. Différents modèles peuvent être appliqués aux isothermes pour pouvoir déterminer les capacités d'adsorption. Il a été décidé d'utiliser le modèle de Langmuir. Ces données sont essentielles pour connaître les propriétés d'équilibre adsorbant-adsorbant et pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Une adsorption en mode statique, également appelée adsorption en réacteur batch, se produit dans un système fermé contenant une quantité souhaitée d'adsorbant en contact avec un certain volume de solution de concentration donnée en adsorbant. Il s'agit alors d'atteindre l'équilibre entre la concentration en phase liquide et la quantité en phase adsorbée. La détermination de la quantité adsorbée se fait par la différence de concentrations entre le temps initial et le temps à l'équilibre. Ainsi sont déterminées les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre. Le principe de mise en œuvre en réacteur fermé est présenté Figure 12.

L'isotherme d'adsorption d'un adsorbant est décrit sous la forme d'une courbe ayant pour l'axe y, la quantité absorbée  $q_e$  et pour l'axe x, la concentration d'adsorbant à l'équilibre  $C_e$  (Figure

13). Une courbe isotherme peut être modélisée par le modèle de Langmuir (Langmuir, 1916). Le modèle de Langmuir suppose que (Xu *et al.*, 2013):

- le processus d'adsorption se produit en une seule couche, appelée aussi monocouche,
- chaque site d'adsorption est énergiquement équivalent et ne peut contenir qu'une seule molécule,
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir est devenue l'un des modèles les plus fréquemment utilisés dans les études d'adsorption par charbon actif (Aicheson *et al.*, 2000 ; Pastrana-Martinez *et al.*, 2010 ; Llado *et al.*, 2015).

Le modèle peut être décrit comme suit :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Equation 3}$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equation 4}$$

où,  $q_e$  est déterminé selon la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M_{CA}} \quad \text{Equation 5}$$

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre, mg/g,

$q_m$  : capacité d'adsorption maximale, mg/g,

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbate dans la solution, mg/L,

$C_e$  : concentration de l'adsorbate à l'équilibre dans la solution, mg/L,

$b$  : constante d'équilibre de Langmuir,

$V$  : volume de la solution, L,

$M_{ca}$  : masse du charbon actif, g.

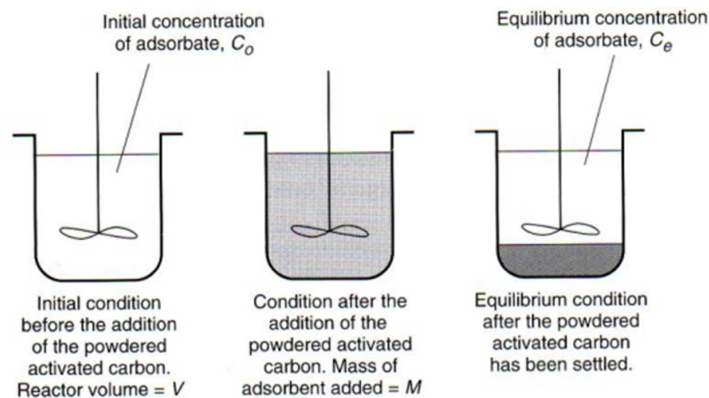


Figure 12 Mise en œuvre pour la détermination des capacités d'adsorption en réacteur batch

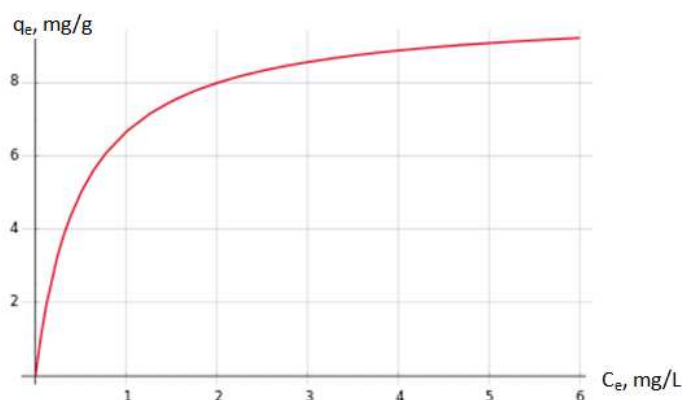


Figure 13 Isotherme type selon le modèle de Langmuir

## II.4.2 Matériel et méthodes

Les essais sont réalisés en utilisant des pesticides de grande pureté (97,6% à 99,9%), *PESTANAL*<sup>®</sup>, fourni par *Sigma-Aldrich*. L'adsorbant étudié est un charbon actif en grain (CAG), CECARBON GAC 1240 L fourni par l'entreprise *CECA* dont les caractéristiques sont données en annexe II. Avant de commencer les essais expérimentaux, les grains de charbon actif sont dans un premier temps tamisés par un tamiseur vibrant (*Retsch AS 200 digit*), les grains ayant les granularités supérieures à 1 mm sont retenus. Ensuite, les grains tamisés sont lavés à l'eau de robinet de façon à enlever les poudres de charbon. Puis, les grains de charbon actif sont mis à sécher à l'étuve à une température de 70°C.

Il s'agit ici d'obtenir les isothermes d'adsorption, de modéliser ces isothermes par le modèle de Langmuir et de déterminer les paramètres  $q_m$ , la capacité maximale d'adsorption et  $b$ , la constante d'équilibre Langmuir. Pour ce faire, la solution de pesticide est mise en contact avec le CAG dans un réacteur fermé. Plusieurs réacteurs sont mis en place, chacun contenant une masse en CAG  $M_{ca}$  identique et un volume total  $V_i$  pour des concentrations  $C_0$  qui diffèrent selon le réacteur. Les conditions initiales des essais pour le métolachlore et la simazine sont données dans le Tableau 7 et Tableau 8. Le schéma du dispositif expérimental d'adsorption en réacteur fermé (batch) est présenté dans la Figure 14. Les réacteurs sont disposés dans un bain d'eau régulé en température ( $20 \pm 2$  °C) à l'aide d'un thermostat (*Yellowline ET basic*). Par ailleurs, les plaques d'agitation (*Variomag Electronicruhrer Multipoint HP 6*) se situent au-dessous du bain thermostatique et font tourner les barreaux aimantés pour atteindre une bonne homogénéité de la solution de pesticides pendant le processus d'adsorption. Les prélèvements sont effectués après 24 heures pour le métolachlore et 80 heures pour la simazine en raison de leurs cinétiques d'adsorption, puis les prélèvements sont analysés par UV-vis.

Tableau 7 Concentrations et masse du charbon actif des essais d'isothermes

Pesticide	Métolachlore				Simazine		
	Essai	N°1	N°2	N°3	N°4	N°1	N°2
$M_{ca}$ , mg		25	10	5	5	25	5
	1	2,9	1,8	18,1	98,1	0,106	0,106
	2	6,7	3,6	37,6	102,9	0,53	0,53
	3	10,5	7,3	56,2	127,6	0,742	0,742
$C_0$	4	17,6	10,9	75,2	141,9	1,06	1,06
mg/L	5	23,8	14,6	/	/	2,12	2,12
	6	/	18,2	/	/	3,18	3,18
	7	/	21,9	/	/	4,24	4,24
	8	/	/	/	/	5,3	5,3



Tableau 8 Conditions initiales des essais des isothermes d'adsorption

Condition initiale	Valeur
Température du bain de l'eau	$20 \pm 2$ °C
Volume totale de la solution	250 mL
Vitesse de rotation d'agitateur	500 rpm

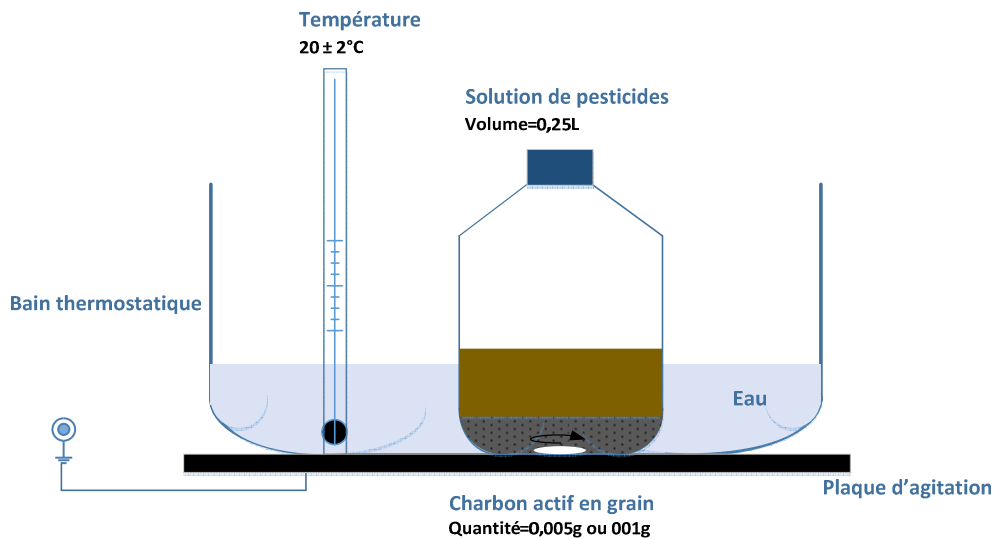


Figure 14 Schéma du dispositif expérimental d'adsorption en réacteur batch



Figure 15 Photographie du dispositif expérimental d'adsorption en réacteur batch

### II.4.3 Détermination des capacités maximales d'adsorption

#### Cinétiques d'adsorption en réacteur fermé

La cinétique d'adsorption doit être évaluée afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption du métolachlore et de la simazine sont réalisées avec la concentration initiale de 5,3 mg/L de simazine et de 98,1 mg/L de métolachlore en utilisant 5 mg du charbon actif en grain et 250 mL de la solution. La température est de  $20 \pm 2$  °C et l'agitateur fait tourner un barreau aimanté à une vitesse de 500 rotations par minute (rpm). Les cinétiques sont présentées sur les Figure 16 et Figure 17. On peut constater que

l'équilibre d'adsorption pour la simazine est atteint après 80 heures, soit 3 jours ; et l'équilibre d'adsorption du métolachlore est atteint après 24 heures, soit 1 jour. Ces ordres de grandeur sont cohérents avec ce qui est rencontré en littérature. Cependant il ne peut pas être conclu que la simazine est plus rapidement adsorbée que le métolachlore, les cinétiques dépendent également des concentrations initiales.

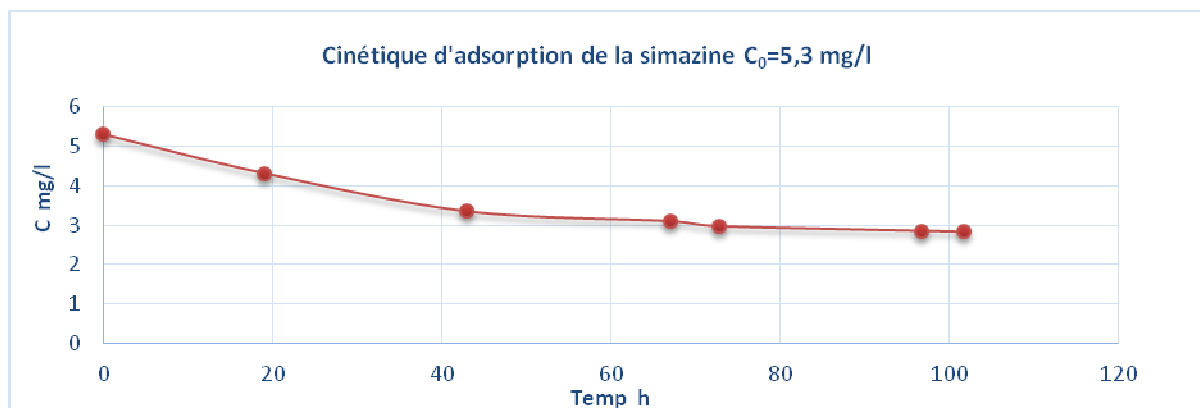


Figure 16 Cinétique d'adsorption de la simazine

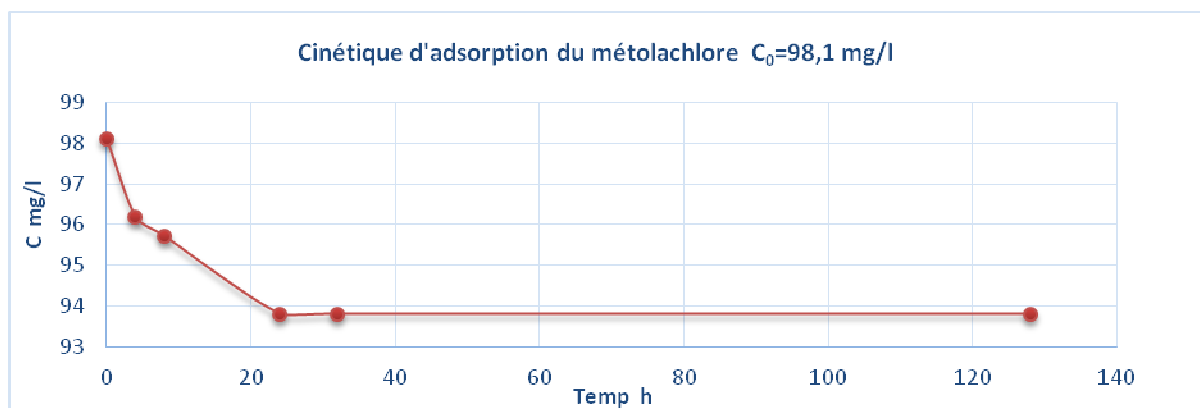


Figure 17 Cinétique d'adsorption du métolachlore

#### Isotherme d'adsorption pour le métolachlore

Une fois l'équilibre atteint, la concentration à l'équilibre  $C_e$  pour chaque concentration initiale  $C_0$  de pesticides peut être mesurée. La capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  pour chaque  $C_0$  est calculée par l'équation 5. Ensuite, la courbe isotherme est tracée à l'aide du logiciel Excel (Figure 18). La capacité d'adsorption maximale  $q_m$  et la constante d'équilibre de Langmuir  $b$  sont calculées.

Le  $q_m$  est estimé à  $338 \pm 38$  mg/g et le  $b$  à  $0,030 \pm 0,008$ .

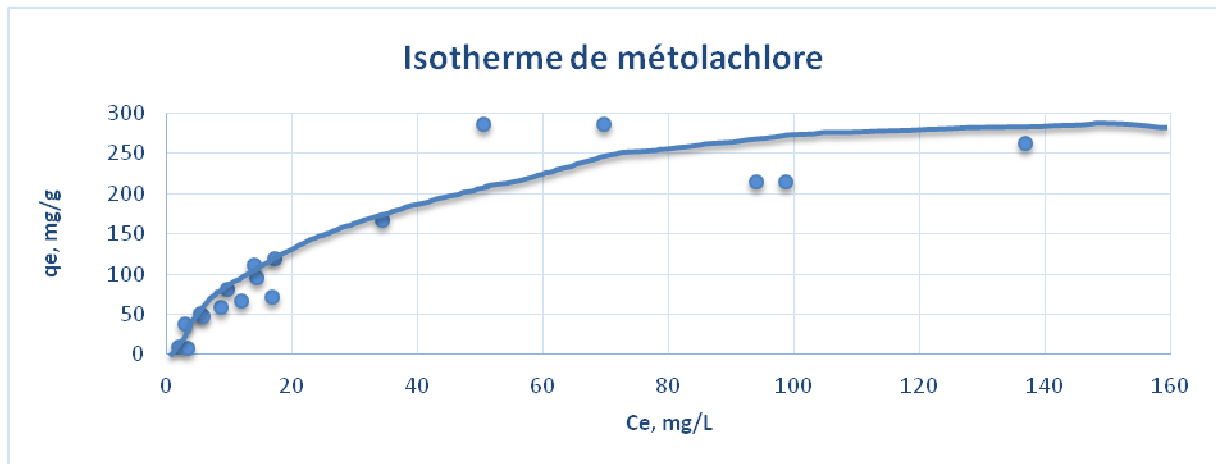


Figure 18 Isotherme d'adsorption du métolachlore

#### Isotherme d'adsorption pour la simazine

Une fois l'équilibre atteint, la concentration à l'équilibre  $C_e$  pour chaque concentration initiale  $C_0$  est mesurée. La capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  pour chaque  $C_0$  est donc calculée par l'équation 5. Ensuite, la courbe isotherme est tracée à l'aide de logiciel Excel (Figure 19). La capacité d'adsorption maximale  $q_m$  et les constantes d'isotherme Langmuir  $b$  sont calculées.

Le  $q_m$  est estimé à  $187 \pm 20$  mg/g et le  $b$  à  $0,779 \pm 0,008$ .

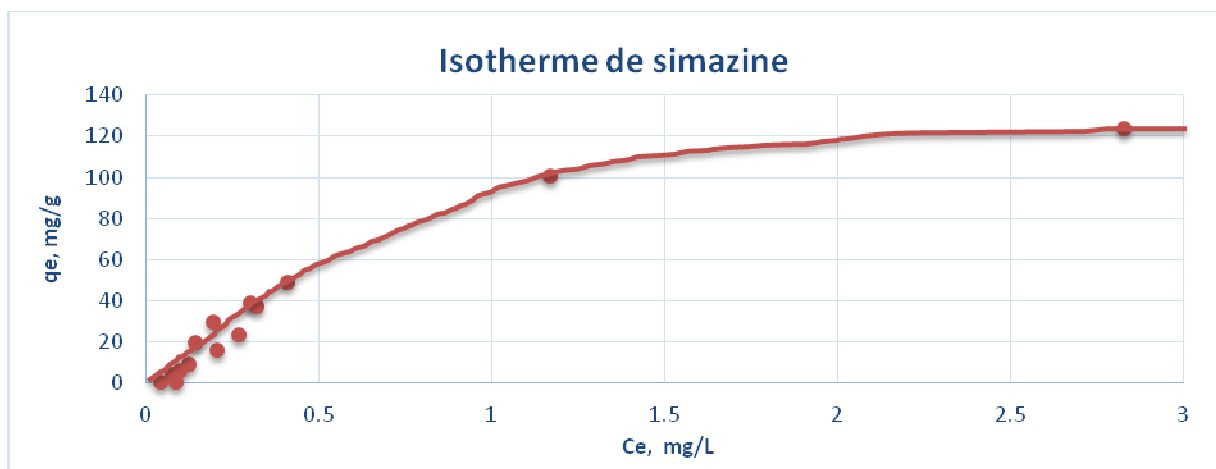


Figure 19 Isotherme d'adsorption de la simazine

La capacité maximale pour le métolachlore est plus élevée que celle pour la simazine, cependant les valeurs sont du même ordre de grandeur ; la centaine de mg/g de charbon actif. Par ailleurs ces valeurs indiquent une plutôt grande affinité entre les molécules de polluants modèles et le charbon actif, et confirme que le choix de ce charbon actif est judicieux pour ce type de molécules.

## II.5 Capacités d'adsorption en dynamique

### II.5.1 Modèle d'Adams-Bohart

En plus des capacités maximales d'adsorption, il est nécessaire de caractériser les phénomènes d'adsorption en mode dynamique, c'est-à-dire dans des conditions proches de la mise en œuvre des pilotes en conditions réelles. Pour ce faire, il s'agit de déterminer les capacités d'adsorption sur des colonnes remplies d'adsorbant à travers lesquelles la solution à traiter va circuler. La mise en œuvre de colonnes d'adsorption de laboratoire permet de déterminer les courbes de percée essentielles pour étudier le mécanisme du transfert en lit fixe. A partir de ces courbes de percée, les capacités d'adsorption en mode dynamique peuvent être déduites.

L'adsorption en mode dynamique se produit généralement dans un système ouvert dans lequel la solution d'adsorbant passe continuellement à travers une colonne remplie d'adsorbant (Zu *et al.*, 2013). La Figure 20 (gauche) montre un schéma de la colonne d'adsorption. Alors que le flux d'adsorbant se déplace à travers le lit d'adsorbant de hauteur  $Z$  dans la colonne, le transfert de masse (soit l'adsorption) se produit dans une zone appelée zone de transfert de masse,  $Z_0$ . Au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbant, cette zone va se déplacer vers l'extrémité du lit et l'adsorbant va ensuite se retrouver en sortie du lit, moment identifié comme étant le « temps de percée ». L'adsorbant est complètement saturé au temps appelé « temps de saturation », la totalité de l'adsorbant entrant va atteindre la sortie. La capacité d'adsorption dynamique  $N_0$  dépend de la concentration d'adsorbant  $C_0$ , la hauteur du lit  $Z$  et la vitesse de passage  $U_0$ . La capacité d'adsorption en dynamique peut être déterminée expérimentalement en traçant la courbe de percée (Figure 20 droite).

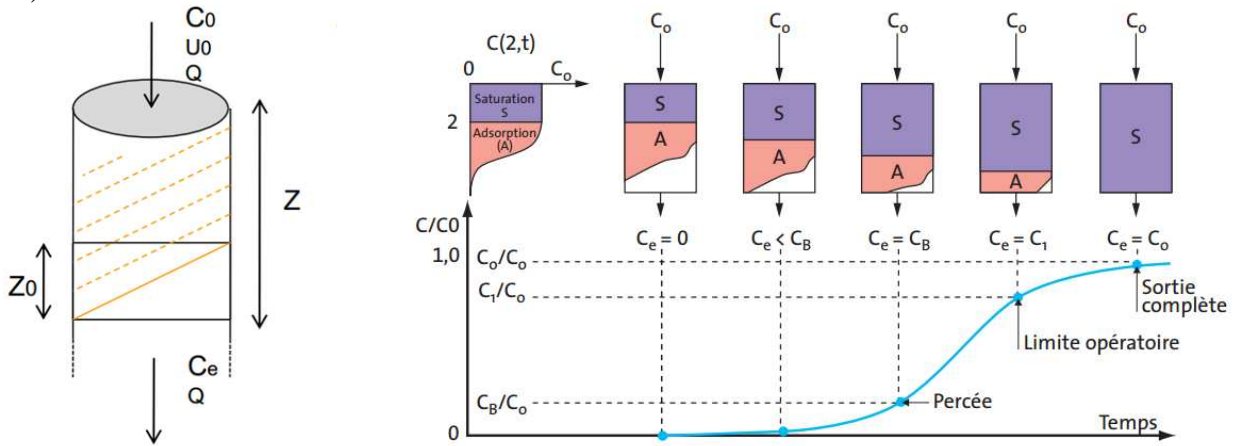


Figure 20 Schéma de la colonne remplie (gauche) et de la courbe de percée (droite) (INRS, 2005)

Le modèle d'Adam-Bohart (AB) peut être utilisé pour la modélisation de l'adsorption sur colonne remplie. Il est adapté pour décrire la courbe de percée (Cooney, 1998). Le modèle est mathématiquement décrit comme suit :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{KZN_0}{U_0} - KC_0t \quad \text{Equation 6}$$

Et,

$$t_p = \frac{N_0}{C_0U_0} (Z - Z_0) \quad \text{Equation 7}$$

où,

$C_0$  : concentration de la solution de l'adsorbat en entrée de la colonne, mg/L,

$C$  : concentration de la solution de l'adsorbat en sortie de la colonne, mg/L,

$Z$  : hauteur de la colonne remplie de charbon actif, m,

$Z_0$  : hauteur de la zone de transfert, m,

$N_0$  : capacité d'adsorption en dynamique, kg/m<sup>3</sup>,

$U_0$  : vitesse de passage de la solution de l'adsorbat, m/h,

$K$  : constante cinétique, L/g.h ou m<sup>3</sup>/kg.h,

$t$  : temps, h,

$t_p$  : temps de percée, h.

## II.5.2 Matériel et méthodes

Le schéma de principe des essais d'adsorption sur colonne remplie est montré Figure 21. Ces essais d'adsorption en colonne ont pour but d'acquérir la capacité d'adsorption en mode dynamique  $N_0$  d'un pesticide par le CAG choisi ainsi que la hauteur de la zone de transfert  $Z_0$ .

Premièrement, le CAG pesé est mis dans la colonne (*GE, XK 26/20*) de diamètre 26 mm et de hauteur 20 cm, puis la hauteur  $Z$  du lit de charbon actif est mesurée. Ensuite, à l'entrée de la colonne d'adsorption, la solution d'un pesticide de concentration  $C_0$  est introduite en flux ascendant à l'aide de la pompe (*Cole-parmer, Masterflex console drive 7519-06*) avec un débit  $Q$  ou une vitesse  $U_0$ . Un volume suffisant de solution en entrée est préparée ainsi qu'un réservoir pour recueillir la solution en sortie de colonne. Ces essais sont réalisés à la température du laboratoire  $20 \pm 3$  °C. Les conditions relatives aux essais expérimentaux sont présentées dans le Tableau 9. Les gammes de concentration et quantité du charbon actif ont été définies expérimentalement en réalisant plusieurs essais préliminaires. Les prélèvements sont effectués régulièrement, par exemple un prélèvement toutes les heures, puis sont analysés par UV-vis. Les installations du dispositif expérimental de la colonne d'adsorption sont présentées Figure 22.

Tableau 9 Données des essais d'adsorption en colonne

Pesticide	Métolachlore						Simazine
	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	N°1
Essai	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	N°1
$C_0$ , mg/l	5,24	5,24	5,24	5,24	5,24	5,24	5,0
$Z$ , cm	0,5	0,5	1	1	1,5	1,5	2
$M_{ca}$ , g	1,5	1,5	3	3	4,5	4,5	6
$Q$ , ml/min	8,54	8,41	8,50	8,43	8,56	8,53	17,7
$U_0$ , m/h	0,966	0,951	0,961	0,953	0,962	0,964	2,00
$t_s$ , s	18,6	18,9	37,5	37,8	55,8	56,0	8,99

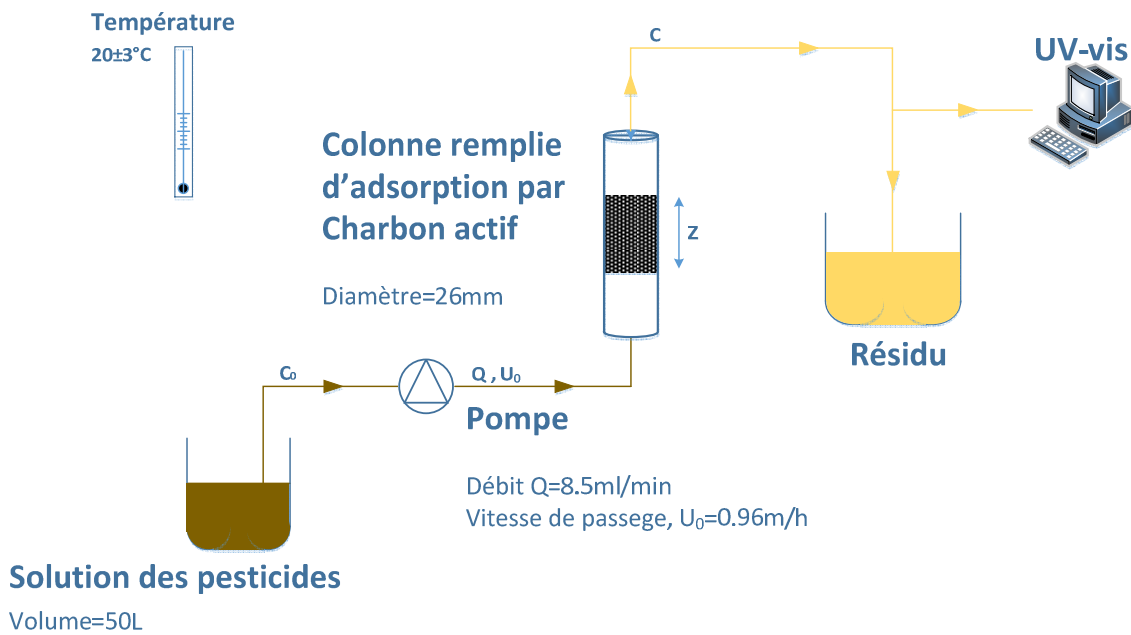


Figure 21 Schéma du dispositif expérimental de la colonne d'adsorption



Figure 22 Photographie du dispositif expérimental des essais sur colonnes remplies

### II.5.3 Obtention des courbes de percée sur colonnes de laboratoire

#### Courbes de percée pour le métalochlore

Les essais d'adsorption en mode dynamique sont réalisés avec la même concentration  $C_0$ , 5,24 mg/L de métalochlore et la même vitesse  $U_0$ , 1 m/h, en faisant varier la hauteur du lit de charbon actif  $Z$ ; 0,5 cm, 1,0 cm et 1,5 cm. Les essais pour chaque hauteur  $Z$  sont effectués deux fois afin de vérifier la répétitivité expérimentale. Le flux est conduit en continu et en mode ascendant au sein de la colonne d'adsorption. Les conditions sont données dans le Tableau 10. Les courbes de percée avec différentes hauteurs de lit  $Z$  sont tracées à l'aide du logiciel Excel. Elles sont présentées respectivement de la Figure 23 à la Figure 25.

La courbe de percée du métalochlore est décrite avec, pour l'axe y le rapport  $C/C_0$ , concentration en sortie de la colonne  $C$  sur la concentration en entrée  $C_0$ , appelé également la fuite en concentration et pour l'axe x, le temps  $t$ . Dès le début de l'essai, une fuite de la concentration est constatée et reste stable. Il semble qu'une partie des molécules de métalochlore n'ait pas le temps

de s'adsorber ce qui n'est pas surprenant car le temps de contact est ici assez court ( $t_s$  entre 18 et 56 s, Tableau 9) et les cinétiques d'adsorption peu rapides. Puis, la zone de transfert traverse le lit de charbon actif jusqu'à ce qu'il perce, la fuite commence donc à augmenter à partir du temps de percée. Ensuite, la zone de transfert dépasse définitivement le lit, on peut dire que le lit du charbon actif a atteint la saturation lorsque la fuite arrive à presque 100%.

Dans le cas des essais d'adsorption avec  $Z = 1,5$  cm (Figure 25), la courbe de percée est incomplète en raison du temps nécessaire pour atteindre la saturation, le suivi n'ayant pas pu être réalisé durant la nuit.

Le temps de percée est souvent défini quand la valeur de  $C/C_0 = 50\%$ . Pour le métolachlore, les rapports  $C/C_0$  initiaux des trois courbes de percée sont approximativement de 45 % pour une hauteur de lit  $Z = 0,5$  cm, 40 % pour  $Z = 1,0$  cm et 30 % pour  $Z = 1,5$  cm. Finalement il est choisi de comparer les temps de percée pour une valeur de  $C/C_0$  égale à 50 %.

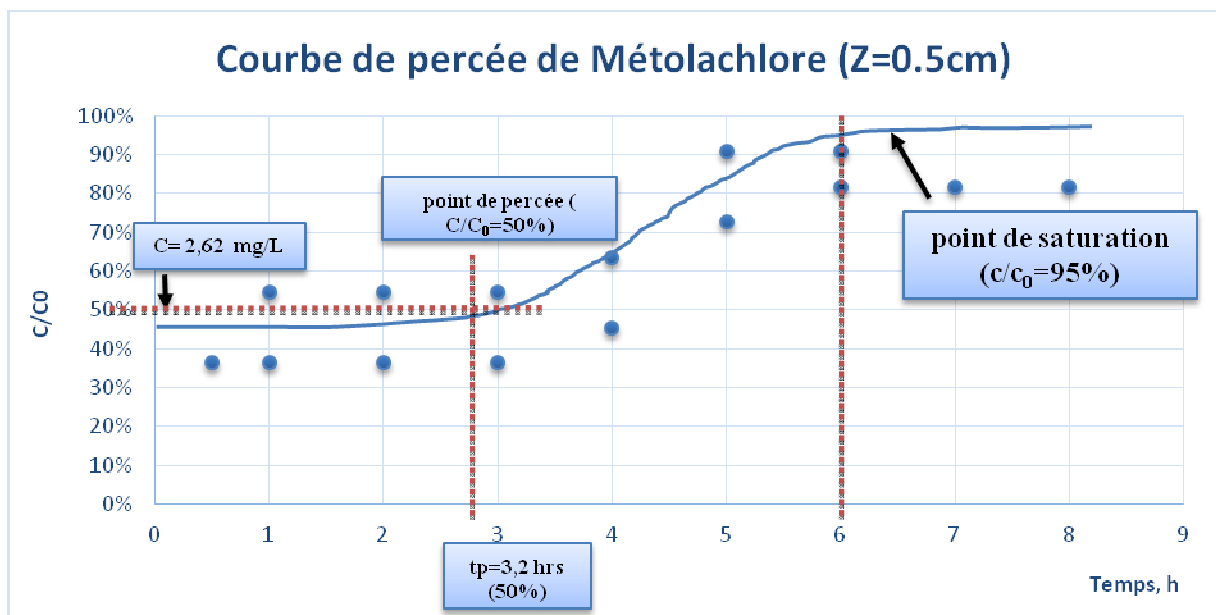


Figure 23 Courbe de percée du métolachlore avec  $Z=0,5$ cm

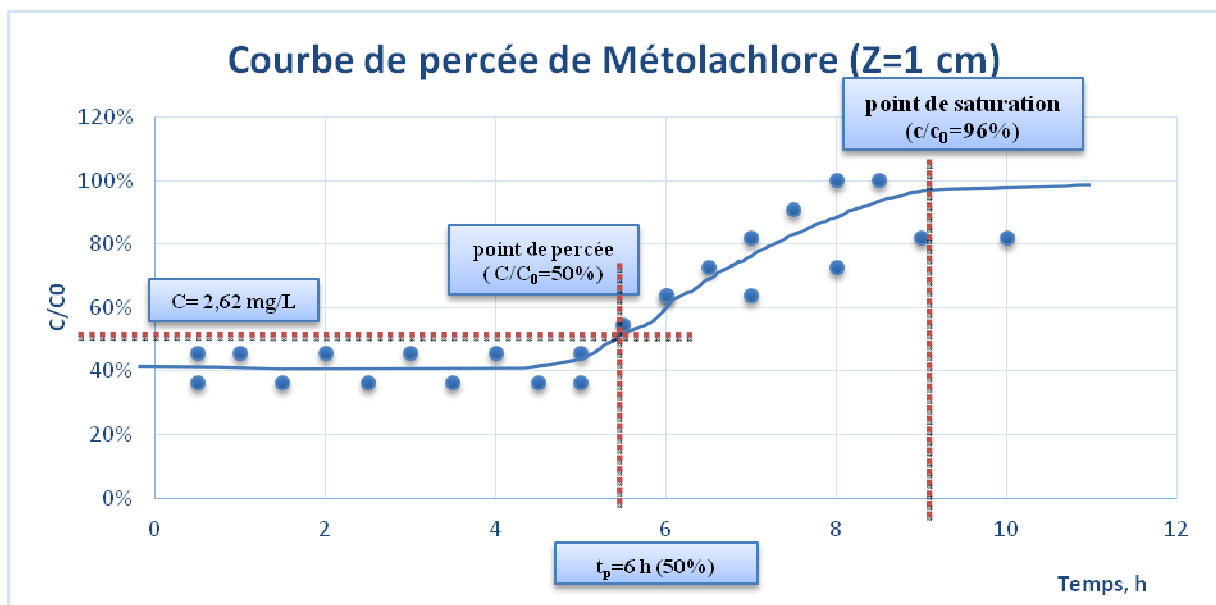


Figure 24 Courbe de percée du métolachlore avec  $Z=1$  cm

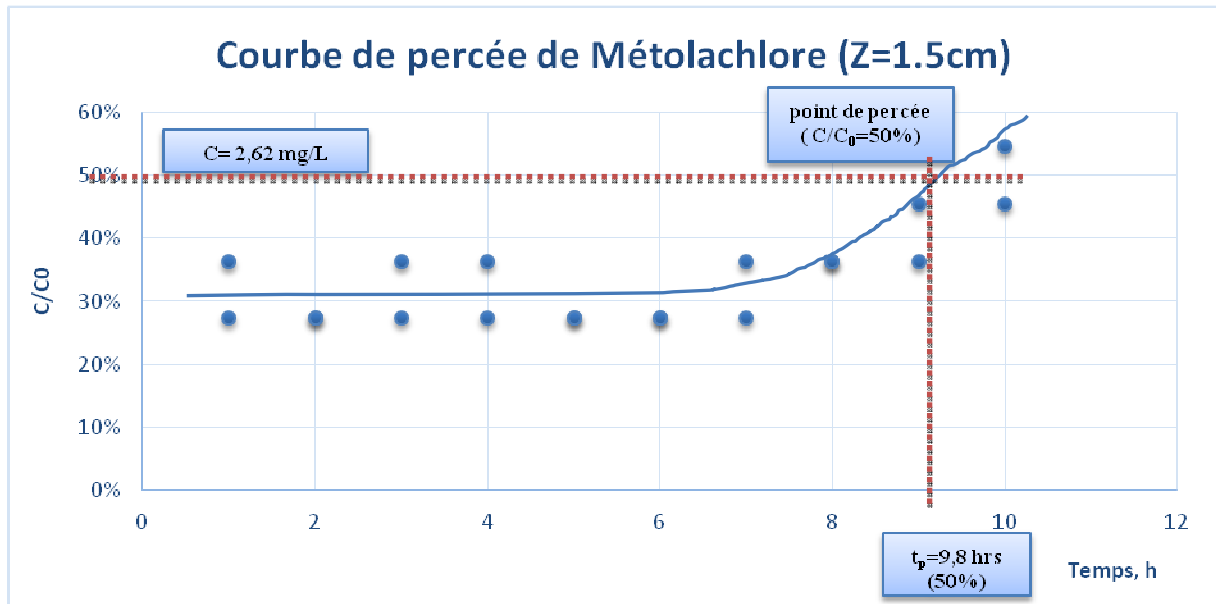


Figure 25 Courbe de percée du métolachlore avec  $Z=1,5\text{cm}$

D'après les trois courbes de percée, les temps de percée  $t_p$  sont déterminés pour  $C/C_0$  égale à 50%. Il est ensuite possible de calculer la constante  $K$  et la capacité d'adsorption en dynamique  $N_0$  grâce à l'équation 6. Ensuite, la hauteur de la zone de transfert de masse  $Z_0$  peut être aussi déterminée par l'équation 7. Les résultats sont présentés dans Tableau 10.

Tableau 10 Résultats de temps de percée  $t_p$  et la hauteur de la zone de transfert de masse  $Z_0$

$Z, \text{m}$	$U_0, \text{m/h}$	$C_0, \text{mg/l}$	$t_p, \text{h}$	$K, \text{m}^3/\text{kg.h}$	$N_0, \text{kg/m}^3$	$Z_0, \text{m}$
0,005	0,96	5,24	3,2	69,08	2,233	0,0006
0,01	0,96	5,24	6	92,94	1,61	0,00083
0,015	0,96	5,24	9,8	14,18	4,984	0,00027

Pour les trois courbes de percée, les hauteurs de la zone de transfert  $Z_0$  sont toutes inférieures aux valeurs de  $Z$ . Les valeurs de  $Z_0$  ne sont pas significatives dans nos essais, une partie des molécules de métolachlore traverse le lit de charbon actif (pourcentage de fuite), la zone de transfert ne peut être correctement déterminée. Aussi le temps de contact est un paramètre important sur les quantités adsorbées. Ceci est mis en évidence lorsque le temps de percée et les capacités d'adsorption sont tracés en fonction de la hauteur de la colonne. Comme le montre la Figure 26, le  $t_p$  augmente en fonction du  $Z$ . On peut également tracer la hauteur du lit du CAG  $Z$  et la capacité d'adsorption en dynamique  $N_0$  (Figure 27). On remarque que  $N_0$  augmente avec  $Z$  car le temps de séjour  $t_s$  de la solution de métolachlore (Tableau 9) augmente avec la hauteur du lit  $Z$  pour une même vitesse  $U_0$ . L'adsorption du métolachlore par les grains de charbon actif est favorisée. Ceci est explicité par le modèle d'Adam-Bohart ;  $N_0$  est proportionnellement lié à  $Z$ . Les résultats de la capacité d'adsorption en dynamique sont donc cohérents.



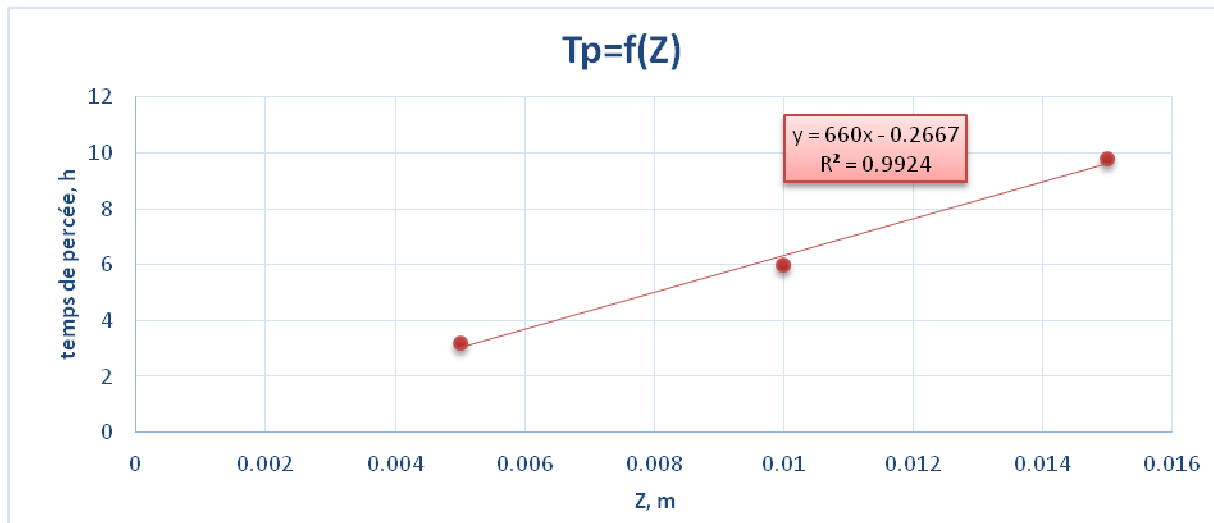


Figure 26 Relation entre Z et  $t_p$

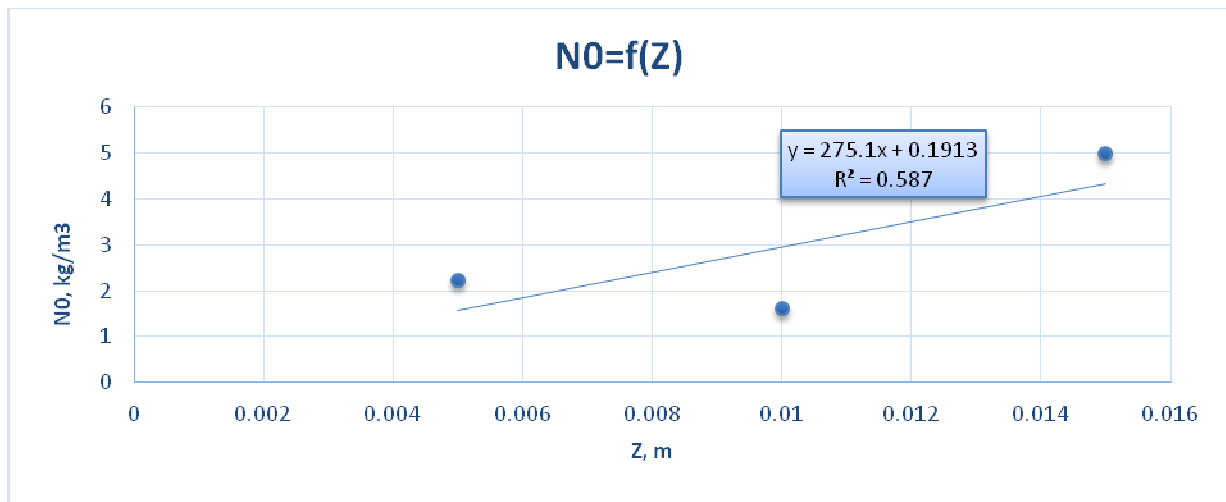


Figure 27 Relation entre de Z et  $N_0$

### Analyse des résultats pour le métolachlore

Afin de faciliter la comparaison des capacités d'adsorption en mode statique et en mode dynamique, les capacités d'adsorption en dynamique  $N_0$  sont exprimées en mg/g. La densité de CECARBON CAG 1240L est de  $430 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ , selon les données issues du fournisseur. Elle a été directement évaluée dans les conditions des essais réalisés pour cette étude ; la densité de lit de charbon actif est estimée à  $500 \text{ kg/m}^3$ . La densité de lit de charbon actif est calculée par la masse de CAG  $M_{ca}$  connue et le volume du lit de charbon actif connue. Par exemple, pour l'essai N°1,  $M_{ca} = 1,5\text{g}$  pour  $Z = 0,5 \text{ cm}$  et le diamètre de la colonne de  $2,6 \text{ cm}$ . Aussi les calculs des capacités d'adsorption en dynamique sont donnés dans le Tableau 11 en prenant ces deux valeurs de densité.

Tableau 11 Capacités d'adsorption en dynamique pour le métolachlore (mg/g)

	$N_1 (\rho_{ca} = 430 \text{ kg/m}^3)$	$N_2 (\rho_{ca} = 500 \text{ kg/m}^3)$
$N_0 (Z = 0,005\text{m}) = 2,233 \text{ kg/m}^3$	5,19 mg/g	4,47 mg/g
$N_0 (Z = 0,01\text{m}) = 1,61 \text{ kg/m}^3$	3,74 mg/g	3,22 mg/g
$N_0 (Z = 0,015\text{m}) = 4,984 \text{ kg/m}^3$	11,59 mg/g	9,97 mg/g

On peut remarquer que toutes les capacités en dynamique sont très inférieures à la capacité en statique,  $338 \pm 38 \text{ mg/g}$ . Ceci s'explique principalement par le temps de séjour dans les colonnes en mode dynamique. Pour les essais d'isotherme, la solution est en contact avec les grains du

charbon actif pendant au moins 24h tandis que le temps séjour de la solution dans la colonne est inférieur à la minute. **Aussi le temps de contact entre la solution à traiter et l'adsorbant est un critère très important.**

#### Courbes de percée pour la simazine

L'essai d'adsorption sur colonne remplie pour la simazine est effectué avec une concentration initiale  $C_0 = 5\text{mg/l}$ , une hauteur du lit de charbon actif  $Z = 2\text{ cm}$ , une masse du charbon actif  $M_{ca}=6\text{ g}$ , et la vitesse de passage  $U_0 = 2\text{ m/h}$ . L'essai est réalisé avec un fonctionnement discontinu, c'est-à-dire qu'il est arrêté la nuit et relancé le matin. La percée n'a pas été atteinte même après 50 heures de fonctionnement et l'essai a été stoppé ensuite.

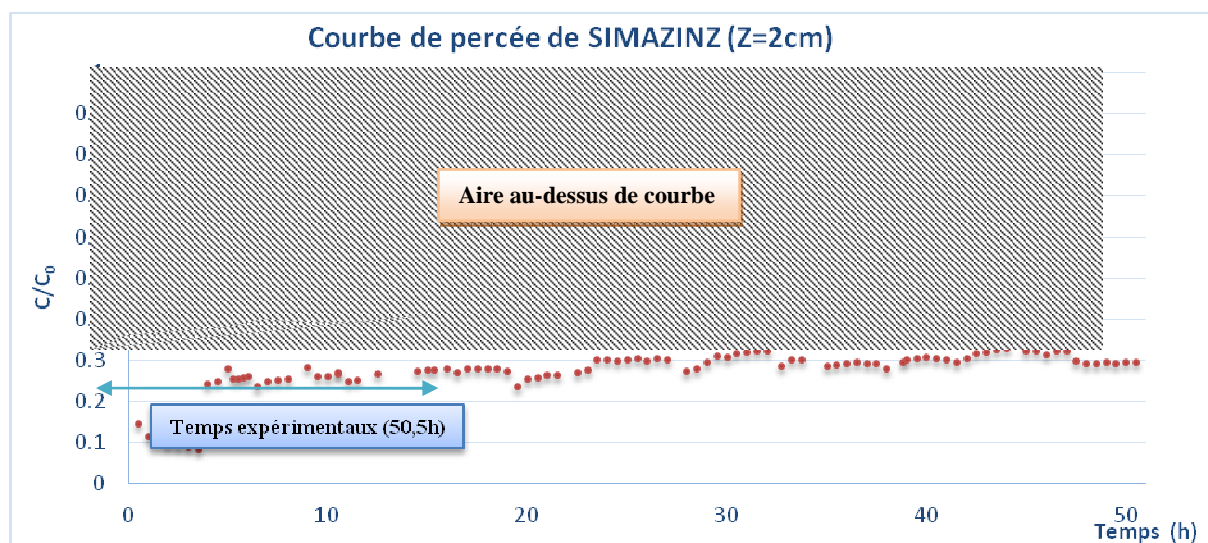


Figure 28 Courbe non percée de la simazine avec  $Z = 2\text{ cm}$

Il est possible que l'arrêt la nuit de la colonne puisse affecter la détermination de la capacité d'adsorption en dynamique. Néanmoins, on peut estimer approximativement la quantité de simazine absorbée par le charbon actif selon la relation suivante :  $Q_{ad}=C_0.Q.A$ , où  $A$  est l'aire au-dessus de la courbe de percée;  $C_0$  est la concentration en entrée de la colonne,  $5\text{ mg/L}$ ; et le débit  $Q$ ,  $17,7\text{ mL/min}$ . Durant l'expérience, la quantité de simazine adsorbée par charbon actif en colonne d'adsorption  $Q_{ad}$  est estimée à  $187,7\text{ mg}$ , soit  $31,3\text{ mg/g}$  de charbon actif. Cette valeur, bien que se rapprochant, reste inférieure à la quantité maximale d'adsorption déterminée à l'équilibre qui est de  $187 \pm 20\text{ mg/g}$ . Ce résultat laisse à penser que la simazine est mieux retenue que le métolachlore pour une même concentration initiale de  $5\text{ mg/L}$ . En effet la constante de Langmuir,  $b$ , montre que la simazine est plus facilement adsorbée. Aussi en mode dynamique même avec des temps de contact courts, la simazine est facilement retenue par le charbon actif. **Ceci peut également signifier que dans le dimensionnement d'une colonne en conditions réelles, l'adsorption de la simazine et de molécules de même structure moléculaire ne sera pas un élément contraignant. Il est préférable de faire des estimations de temps de fonctionnement des colonnes en fonctionnement réel en prenant en compte les résultats issus des essais avec le métolachlore.**

### II.5.4 Essais complémentaires d'adsorption en eau de mer

Afin de se rapprocher d'avantage des conditions réelles de mise en œuvre, des essais complémentaires ont été menés pour déterminer une courbe de percée du métolochlore en solution dans de l'eau de mer. Les protocoles expérimentaux mis en place dans cette partie sont élaborés à partir des protocoles expérimentaux précédents afin de pouvoir comparer les résultats. La différence majeure réside dans le fait que l'eau distillée est remplacée par de l'eau de mer provenant de la station Ifremer de Bouin, où elle est prélevée et filtrée. Les essais rapportés dans cette partie mettent en œuvre le même charbon actif. Deux hauteurs de lit ont été testées,  $Z= 1$  cm et  $Z = 1,5$  cm. Les conditions des expériences sont rappelées dans Tableau 12.

*Tableau 12 Conditions expérimentales de l'expérience pour les courbes de percées en eau de mer*

Caractéristiques	Expérience 1		Expérience 2	
	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 1	Colonne 2
Hauteur de colonne Z (cm)	1	1,5	1	1,5
Masse de charbon actif MCA (g)	3	4,5	3	4,5
Débit Q (ml/min)			8,5	
Vitesse de passage $U_0$ (m/h)			1	
Concentration initiale $C_0$ (mg/L)		5		10
Volume de solution initiale dans chaque bidon (L)		25		15
Temps entre chaque prélèvement		1h		15 min – 1h
Nombre de prélèvements par mesure		1		2
Cuve de référence spectrophotomètre		Eau de mer		Eau distillée
UV-Vis				

#### Courbes de percée du métolochlore en eau de mer

Une première expérimentation (Expérience 1) a été menée. Les concentrations obtenues sont résumées dans le Tableau 13 ainsi que l'absorbance corrigée des solutions initiales, les masses de charbon actif pesées et les débits circulant dans chacune des deux colonnes. L'analyse des prélèvements s'effectue avec le spectrophotomètre UV-Vis ayant comme cuve de référence une cuve d'eau de mer, dont l'absorbance à  $\lambda = 266$  nm est de 0,009.

*Tableau 13 Valeurs expérimentales des paramètres d'entrée de l'expérience 1*

	Colonne 1	Colonne 2
Concentration initiale $C_0$ (mg/L)	5,24	2,86
Absorbance corrigée de la solution initiale	0,020	0,015
Masse de charbon actif $M_{CA}$ (g)	3	4,5
Débit Q (mL/min)	9,05	8,89

Les premières valeurs d'absorbance mesurées en sortie des deux colonnes sont négatives (par exemple, à  $t = 0$  min, l'absorbance mesurée est de  $-0,009$  pour la première colonne). Cela est dû au fait que la cuve de référence utilisée pour faire les mesures dans le spectrophotomètre est une cuve d'eau de mer qui possède une absorbance non nulle à  $\lambda = 266$  nm, son absorbance étant de  $0,009$ . Cette absorbance est due à la composition de l'eau de mer pouvant contenir des composés solubles ou colloïdaux, et matière en suspension. Pour le traitement des données, l'absorbance mesurée a été corrigée en rajoutant l'absorbance de l'eau de mer mesurée à  $\lambda = 266$  nm. Les courbes présentées Figure 29 et Figure 30 présentent l'absorbance corrigée respectivement des colonnes 1 et 2 en fonction du temps.

Il n'est pas envisageable de convertir l'absorbance mesurée ou l'absorbance corrigée en concentration de métolachlore pour deux raisons : la proportion en métolachlore et autres composés issus de l'eau de mer dans les échantillons prélevés en sortie des colonnes n'est pas connue ; une corrélation entre la teneur en composés issus de l'eau de mer et son absorbance à  $\lambda = 266$  nm n'a pu être établie. Il est tout de même correct de penser que l'absorbance corrigée est proportionnelle à la concentration de métolachlore présent en sortie de colonne. Les allures de courbe sont donc interprétables.

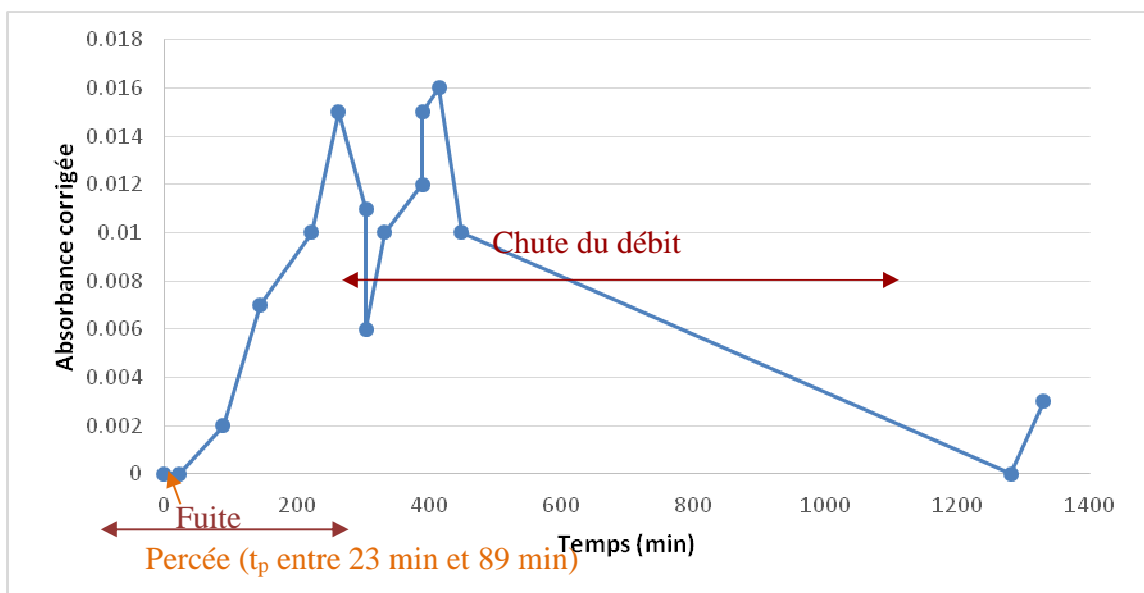


Figure 29 : Absorbance corrigée en sortie de colonne en fonction du temps, colonne 1, expérience 1

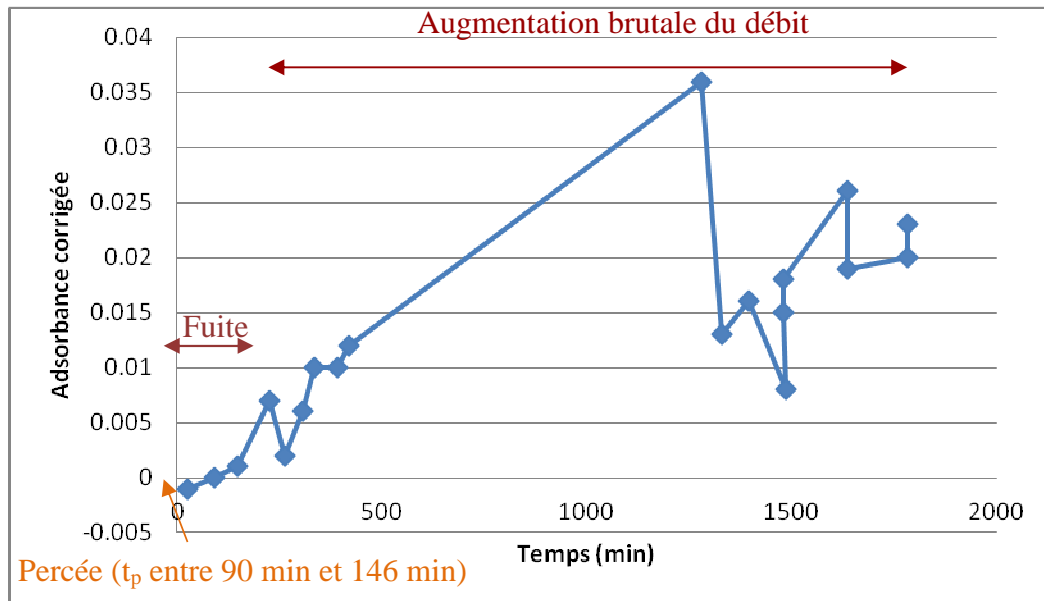


Figure 30 : Absorbance corrigée en sortie de colonne en fonction du temps, colonne 2, expérience 1

A partir du point  $t = 450$  min, une très grande variation de l'absorbance est observée sur les deux colonnes. Cette variation est due à une chute de débit pour la colonne 1 et une augmentation brutale du débit pour la colonne 2, qui a eu lieu pendant la nuit (après le point  $t = 450$  min). Il est normal que cette variation de débit ait entraîné un changement de la concentration de sortie car une perturbation du débit entraîne un changement d'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant. Pour des temps supérieurs à 450 min, les courbes des Figure 29 et Figure 30 ne sont donc pas exploitables.

Il est également important de noter que l'incertitude des mesures d'absorbance effectuées est non négligeable car une bonne partie des absorbances mesurées sont de l'ordre de  $10^{-3}$  et se situent donc dans la zone d'incertitude du spectrophotomètre utilisé. Cependant, les temps de percée à  $C/C_0 = 50\%$  sont estimés respectivement égales à 223 minutes (3h43) et 335 minutes (5h35) pour la colonne 1 et la colonne 2. Ces temps sont inférieurs à ceux estimés en eau distillée.

Une deuxième expérience (Expérience 2) est lancée mais cette fois avec des concentrations en métolachlore plus élevées. Les concentrations initiales obtenues dans les bidons sont résumées dans le Tableau 14, et sont calculées d'après une moyenne de 12 échantillons prélevés dans chaque bidon tout au long du déroulement de l'expérience, ainsi que l'absorbance totale de la solution initiale, l'absorbance due au métolachlore et les masses de charbon actif pesées. L'analyse des prélèvements s'effectue avec le spectrophotomètre UV-Vis ayant comme cuve de référence une cuve d'eau distillée, afin de ne pas observer des absorbances négatives. L'absorbance de l'eau de mer à  $\lambda = 266$  nm est toujours de 0,009.

Tableau 14 Valeurs expérimentales des paramètres d'entrée de l'expérience 2

	Colonne 1	Colonne 2
Concentration initiale $C_0$ (mg/L)	12,8	13,6
Absorbance totale de la solution initiale	0,035	0,038
Absorbance de la solution initiale due au métolachlore	0,027	0,029
Masse de charbon actif $M_{CA}$ (g)	3,00	4,50

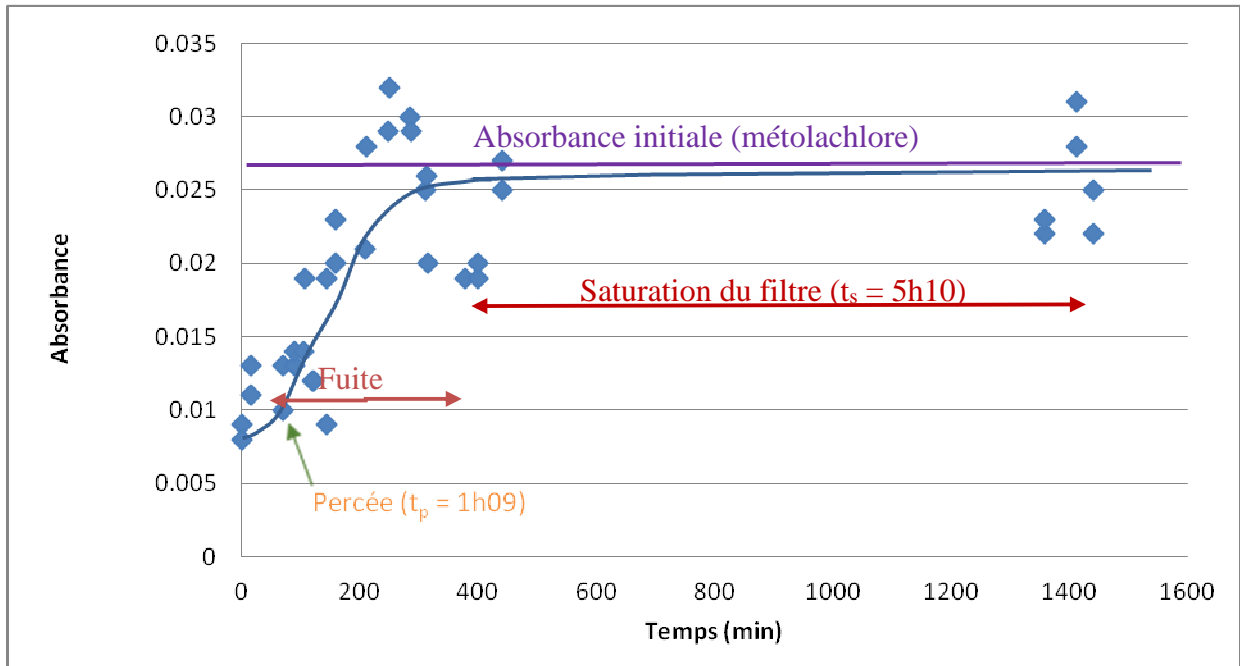


Figure 31 : Absorbance en sortie de colonne en fonction du temps, colonne 1, expérience 2

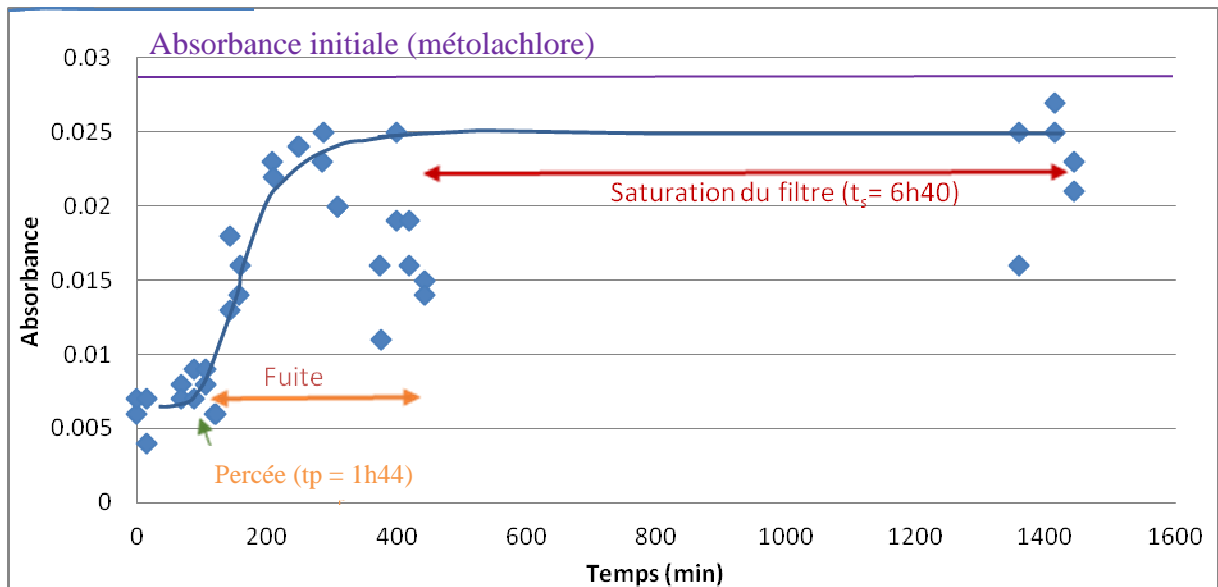


Figure 32 : Absorbance en sortie de colonne en fonction du temps, colonne 2, expérience 2

Les trois zones de fonctionnement (avant percée, fuite et saturation) ont été observées sur les deux colonnes. Les temps de percée (pour  $C/C_0 = 50\%$ ) sont estimés à 1h09 et 1h44 pour les deux colonnes respectivement. Le temps de saturation est estimé à 5h10 pour la première colonne et 6h40 pour la deuxième. Cette différence dans le temps de saturation peut s'expliquer par la différence de hauteur des deux colonnes : la deuxième colonne étant plus grande, donc possédant une masse de charbon actif plus importante, et la concentration initiale en métolachlore dans les deux colonnes étant similaire, la deuxième colonne met plus de temps à se saturer.

Pour l'expérience 2 et colonne 1, le modèle de AB a été appliqué et une estimation de la capacité d'adsorption en dynamique a été réalisée. La valeur de  $N_0$  est de 0,24 ou 0,27 mg/g<sub>CA</sub> en fonction de la densité du charbon actif. Bien qu'il faille prendre avec précaution cette valeur au vu

de la dispersion des points expérimentaux et du fait qu'il est supposé une valeur de concentration initiale du métolachlore de 12,8 mg/L, cette valeur est environ 10 fois inférieure à celle évaluée en eau distillée (valeur initiale en métolachlore de 5 mg/L). **Ce résultat indique une influence des composés issus de l'eau de mer sur les capacités d'adsorption.**

#### **Analyse des résultats pour le métolachlore en eau de mer**

Ce qu'il peut être observé sur les deux courbes de l'expérience 2 est que d'une part, il y a un pourcentage de fuite dès le début de l'expérience d'environ 30% de même que pour les courbes de percée en eau distillée, les hauteurs de colonne et le temps de passage ne permettent donc pas une rétention parfaite du métolachlore. De plus la percée se fait plus rapidement que pour l'eau distillée. Ceci est expliqué parce que les concentrations initiales en métolachlore sont plus élevées et par une possible adsorption compétitive entre le métolachlore et les composés présents naturellement dans l'eau de mer. De même le lit de charbon actif arrive à saturation pour un temps  $t_s$  plus court. Enfin, lorsque le plateau correspondant à la saturation est atteint, c'est-à-dire que le charbon actif ne retient plus le métolachlore, on observe une différence entre l'absorbance en entrée et en sortie. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène est que le charbon actif même saturé a un effet de filtration. **Autrement dit le charbon actif retient par effet mécanique de filtration les composés naturellement présents dans l'eau de mer en suspension ou sous forme de colloïdes. Ce point est un élément important. Il signifie que la filtration sur charbon actif engendre différents processus de rétention des composants de l'eau de mer.**

Le principal problème qui se pose dans l'analyse des résultats est le caractère non discriminant de la méthode d'analyse utilisée, à savoir le spectrophotomètre. En effet, celui-ci nous fournit une information sur l'intensité de la lumière traversant la cuve, pour une longueur d'onde donnée mais non sur la nature de la matière la contenant. On ne peut donc pas savoir de prime abord ce que le filtre a retenu, à savoir le métolachlore et/ou la matière contenue dans l'eau de mer.

**En tout état de cause, il est à considérer que les colonnes de charbon actif vont non seulement adsorber et arrêter les polluants visés dans cette étude, mais elles vont aussi retenir par filtration une partie de composés naturellement présents dans l'eau de mer. Ce phénomène va jouer sur la composition de l'eau de mer en sortie de colonne, il est possible que les colonnes régulent les teneurs en composés présents naturellement dans l'eau de mer, rendant plus constante sa composition.**

## **II.6 Recommandations et perspectives**

L'objectif de cette partie est de pouvoir donner des recommandations quant au fonctionnement des colonnes d'adsorption pilotes mises en place pour traiter l'eau de mer sur les sites d'Ifremer de Bouin et de l'entreprise SODABO. Le dimensionnement initial des colonnes est basé sur des données fournies par le fournisseur du CAG avec notamment le respect d'un temps de séjour minimum de 10 minutes au sein de la colonne, un rapport diamètre/hauteur maximal de 0,20 et la vitesse de passage d'une gamme de 2 à 5 m/h. Il s'agit dans cette partie de donner des éléments complémentaires en utilisant les données d'adsorption à l'équilibre et en dynamique issues des essais en laboratoire. Les comparaisons sont réalisées entre la colonne d'Ifremer et de Mines Nantes pour lesquelles les vitesses de passage de l'eau à traiter sont du même ordre de grandeur.

Les caractéristiques principales des deux colonnes mises en œuvre sont les suivantes (Tableau 15). Pour la colonne à Mines Nantes, il a été choisi de fonctionner avec des vitesses de passage  $U_0$  proches de celles sur la colonne placée à Ifremer ; La vitesse d'écoulement est un paramètre qui permet la transposition des données. La vitesse  $U_0$  du pilote à Ifremer est évaluée à 3,6 m/h, le  $U_0$  de colonne EMN est fixée à 1,0 m/h.

Tableau 15 Caractéristiques des deux colonnes à Ifremer et à l'EMN

	Ifremer		Mines Nantes		
		N°1	N°2	N°3	
Diamètre interne (mm)	134	26	26	26	
Hauteur du lit d'adsorbant (mm)	900	5	10	15	
Vitesse de passage (m/h)	3,6	1,0	1,0	1,0	
Quantité du lit de CAG (kg)	24	0,0015	0,0030	0,0045	

De façon très approximative, il est possible de donner un ordre de grandeur du temps de percée  $t_p$  et de la capacité d'adsorption en colonne  $N_0$  du métolachlore par le charbon actif (CECARBON GAC 1240 L) pour le fonctionnement de la colonne à Ifremer en utilisant les résultats issus des courbes de percée. Les résultats issus de l'utilisation du modèle d'Adam-Bohart ont conduit aux relations  $t_p=f(Z)$  et de  $N_0=(Z)$ , selon les formules les suivantes.

$$t_p = 660Z - 0,2667 \quad \text{Equation 8}$$

$$N_0 = 275,1Z + 0,1913 \quad \text{Equation 9}$$

**Dans le cas étudié, avec une solution de concentration  $C_0=5,24$  mg/l et une vitesse de passage  $U_0=1,0$  m/h, les formules nous permettent d'approcher  $t_p$  et  $N_0$  pour le métolachlore en connaissant la hauteur du lit de charbon actif Z. Comme la hauteur Z de la colonne à Ifremer est de 900 mm, le temps de percé  $t_p$  est calculé et estimé à 594 heures (soit 24,8 jours) et la capacité maximale d'adsorption en dynamique  $N_0$  est estimée à 248 kg/m<sup>3</sup>. La valeur de  $N_0$  peut être aussi exprimée par la quantité absorbée de métolachlore par gramme de charbon actif. La densité de CECARBON CAG 1240L est  $430 \pm 20$  kg/m<sup>3</sup> et la densité de lit de charbon actif est égale à 500 kg/ m<sup>3</sup>, les résultats sont calculés et présentés dans le Tableau 16.**

Tableau 16 Capacité d'adsorption en mg/g

Densité du charbon, kg/ m <sup>3</sup>	Capacité d'adsorption en mg/g
430	576,7
500	496,0

Ces valeurs sont des valeurs approximatives, vu l'incertitude sur les paramètres du modèle d'Adams-Bohart et le fait que les relations entre temps de percée, capacité d'adsorption avec la hauteur sont données comme étant linéaires (3 points pour la détermination de la relation) alors que théoriquement ces valeurs doivent atteindre un plateau correspondant au comportement à l'équilibre. Ce qui est frappant dans les résultats présentés Tableau 16 est que les capacités d'adsorption estimées sont supérieures à la capacité déterminée à l'équilibre. **En conclusion, en tenant compte des incertitudes des approximations sur l'estimation, cela revient à dire que pour une hauteur de colonne suffisante (900 mm), l'adsorption des molécules a le temps de se faire quasiment comme si elle se faisait à l'équilibre avec un temps de contact suffisant. Aussi les capacités d'adsorption maximales à l'équilibre sont un bon critère d'évaluation des performances des colonnes en dynamique.**

Les essais complémentaires en eau de mer ont apporté d'autres éléments. Il s'avère qu'il y a une adsorption compétitive entre les molécules étudiées et les composés naturellement présents dans l'eau de mer. Il s'avère également que les capacités d'adsorption en dynamique seraient alors influencées par la présence de ces composés et seraient environ 10 fois inférieures par rapport à celles déterminées en eau distillée. Ce point serait à confirmer par des essais supplémentaires. D'autre part, il a été mis en évidence que le charbon actif avait aussi un rôle de filtration des matières en suspension ou colloïdales. C'est-à-dire que les colonnes de charbon actif vont avoir un effet de régulation en teneur sur les composés naturellement présents dans l'eau de mer, potentiellement des éléments nutritifs nécessaires aux huitres. La filtration va lisser en quelque sorte



la qualité de l'eau de mer.

Finalement, il reste une molécule d'importance à étudier, le glyphosate. Celui-ci nécessite un travail supplémentaire de mise en œuvre de méthodes d'analyse. Il semble important de déterminer les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre pour définir l'affinité entre le matériau adsorbant et la molécule étudiée. Il semble indispensable également de réaliser des courbes de percée en dynamique et en eau de mer pour pouvoir approcher les comportements dans des conditions proches des conditions mises en œuvre lors du traitement sur site.

### III. Mise en place du procédé et évaluation de son impact sur les propriétés physico-chimiques et microbiologiques de l'eau de mer

---

#### III.1 Description des installations

##### III.1.1 Les colonnes de charbon actif

Les caractéristiques des charbons en grains utilisés sont disponibles en annexes 2 et 3. Pour l'étude de l'impact du traitement de l'eau de mer sur ses paramètres physico-chimiques, le charbon utilisé était le CECARBON GAC 1240 L dans un premier temps, puis le CECACARBON GAC 1240 PLUS.



*Figure 33 : Intérieur de la colonne d'adsorption IFREMER*



*Figure 34 : Colonne d'adsorption IFREMER*

La colonne de charbon (que ce soit celle de l'IFREMER ou de la SODABO) a été conçue et réalisée par le LSPC. Le charbon actif a été tamisé sur maille de 1 mm pour supprimer poussière et petites particules, rincé à l'eau douce, versé puis tassé dans la colonne. L'eau circule de bas en haut dans un premier temps, ensuite (sur «recommandation» de la société CECA) de haut en bas. La dernière étape est la désinfection lors de son passage dans l'UV (lampe basse pression de 87 W délivrant un minimum de 42 J/cm<sup>2</sup>), avant sa distribution dans les bacs d'élevage.

Les caractéristiques techniques des deux colonnes réalisées sont précisées ci-après. Leur dimensionnement a été réalisé sur la base des recommandations fournies par CECA et a permis de mettre en œuvre deux colonnes adaptées aux essais prévus à IFREMER et à la SODABO dans le cadre de ce projet.



Figure 35 : Colonne d'adsorption IFREMER et réacteur UV en aval

IFREMER

Capacité 50 l/h  
0,13 m (diamètre) x 0,9 m (hauteur)  
13 litres de CAG > 1 mm  
Vitesse de passage : 3,5 m/h



Figure 36 : Colonne d'adsorption SODABO avec filtre cartouche 5 µm en amont et réacteur UV en aval

SODABO

Capacité 250 l/h  
0,24 m (diamètre) x 1,4 m (hauteur)  
63 litres de CAG > 1 mm  
Vitesse de passage : 5,5 m/h

Les élevages expérimentaux de l'IFREMER ne nécessitant pas de gros volumes d'élevage, une colonne capable de traiter 50 l/h a été conçue, alors qu'une colonne capable de traiter 250 l/h a été fabriquée pour la SODABO qui réalisait ses élevages dans de plus grands volumes. Au démarrage, deux semaines environ sont nécessaires pour la mise à l'équilibre de la colonne de charbon, mais également pour éliminer la poussière de charbon résiduelle.

### III.1.2 L'écloserie expérimentale de la station Ifremer

L'eau de mer (EDM) qui alimente l'écloserie expérimentale de l'Ifremer est pompée dans une cuve de décantation et subit une première étape de filtration sur sable (seuil de coupure 25 µm). Elle est ensuite stérilisée grâce à un réacteur UV équipé d'une lampe basse pression de 87 W, puis ré-oxygénée et chauffée à l'aide d'une pompe à chaleur à 20-22 °C avant d'être distribuée dans le réseau d'eau de mer de la plateforme expérimentale. En salle d'élevage larvaire, elle passe au travers d'un filtre cartouche 1 µm absolu et subit une nouvelle stérilisation par irradiation UV en cas de développements bactériens indésirables au sein même du réseau d'eau de mer. L'eau de mer est ensuite chauffée à 27 °C dans un bac cylindro-conique de 250 l grâce à des pompes à

chaleur de marque TECO. Cette qualité d'eau obtenue constitue la qualité d'eau de mer dite « standard » pour la réalisation des élevages sur la station Ifremer de Bouin (identifiée EDM dans la suite du rapport). Pour la seconde qualité d'eau (eau filtrée sur charbon = CAG), les étapes précédentes sont identiques, ensuite l'eau de mer passe dans la colonne de charbon, puis est de nouveau stérilisée par rayonnement UV pour être distribuée dans un second bac cylindro-conique de 250 l où elle est également chauffée à 27 °C.

Le schéma de principe de l'écloserie expérimentale est présenté sur la figure ci-dessous. Le schéma montre les différents points de prélèvement qui ont permis de suivre l'évolution de paramètres physico-chimiques et microbiologiques de l'eau de mer tout au long du processus de traitement.

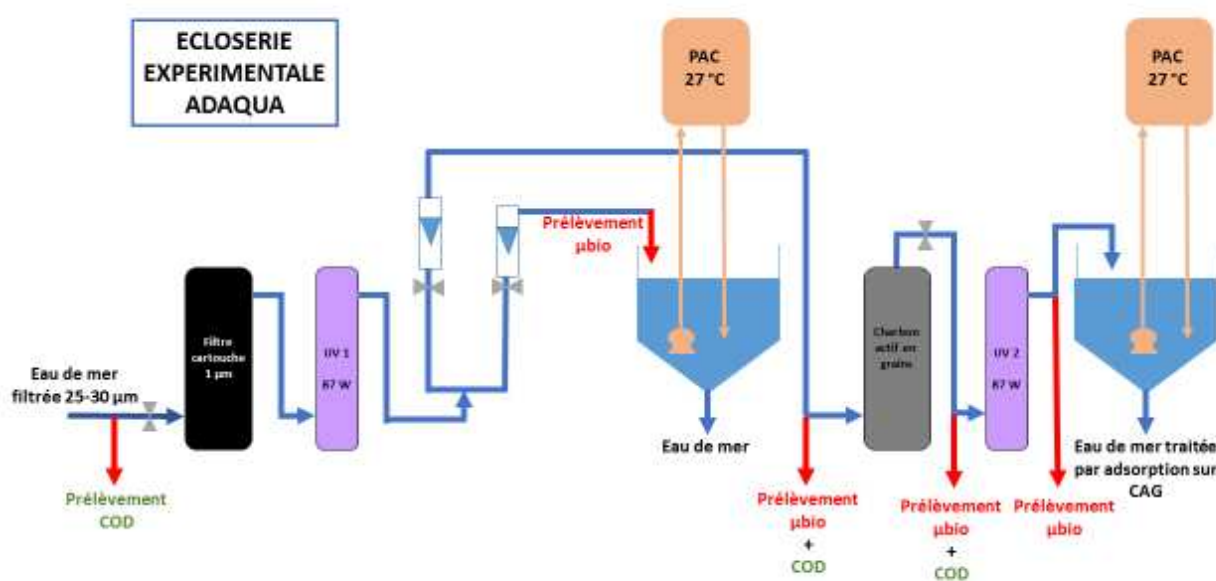


Figure 37 : Principe de l'écloserie expérimentale IFREMER et points de prélèvements pour analyses

L'écloserie expérimentale est climatisée à 26°C et accueille 10 bacs pouvant contenir chacun jusqu'à 50 litres d'eau. Après remplissage des deux bacs cylindro-coniques de 250 l, l'eau est chauffée à 27°C par deux pompes à chaleur (marque TECO) et oxygénée avant distribution de façon gravitaire dans les bacs (Figure 38).



Figure 38 : Aménagement retenu pour l'alimentation des bacs (à gauche) grâce à deux bacs cylindro-coniques de 250 litres

Chaque jour, une purge des canalisations qui distribuent l'eau de mer dans les bacs cylindro-coniques est faite en augmentant les débits durant quelques minutes (lorsque les cylindro-coniques sont vides, c'est-à-dire après le tamisage des larves ou la vidange partielle) afin d'éliminer les bulles d'air accumulées dans les canalisations, la colonne de charbon voire dans l'UV. Chaque semaine, changement du filtre 1  $\mu\text{m}$  pour remplacement et nettoyage par un second filtre 1  $\mu\text{m}$  propre, puis rétro-lavage de la colonne de charbon durant 30 mn environ à 150 l/h environ. Chaque semaine, les tuyaux souples utilisés pour les pompes à chaleur Teco sont eux aussi nettoyés, rincés, puis remis en place, voire changés, pour limiter tout développement bactérien.

### III.1.3 L'écloserie expérimentale de la SODABO

L'eau de mer qui alimente les installations de la SODABO est également pompée en claire de décantation puis filtrée au travers d'un filtre à disques AZUD HELIX AUTOMATIC pour une première rétention des particules possédant une taille supérieure à 130  $\mu\text{m}$ . L'eau est ensuite chauffée grâce à une chaudière gaz à environ 25 °C avant d'accéder aux différentes installations de la SODABO. L'installation mise en place pour le projet ADAQUA comprenait le circuit de traitement de l'eau par adsorption sur charbon actif comme présenté plus haut, ainsi que des bacs d'élevage de 300 l.

Chaque semaine, changement du filtre cartouche 5  $\mu\text{m}$  positionné en amont deux fois par semaine. Simultanément, un rétro-lavage de la colonne était effectué durant 30 mn environ à plus de 500 l/h. Le suivi des paramètres physico-chimiques et microbiologiques n'a pas été réalisé sur cette installation en considérant que l'impact du traitement serait identique pour les deux installations de l'IFREMER et de la SODABO.

## III.2 Le suivi de la qualité de l'eau

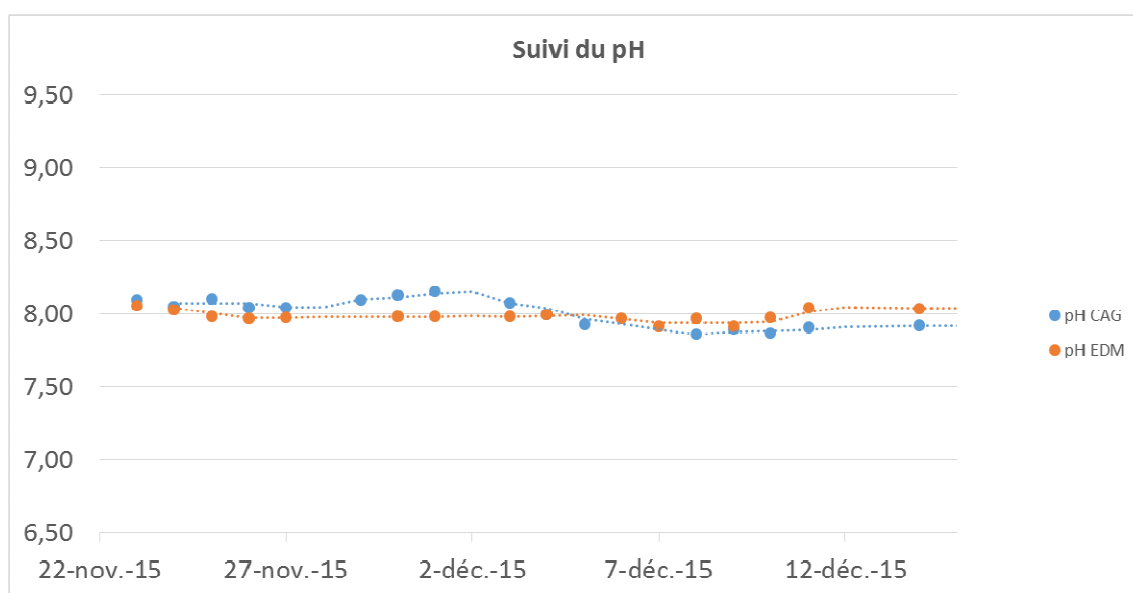
### III.2.1 Les paramètres physico-chimiques

Avant mise en œuvre de l'eau de mer traitée par adsorption sur charbon actif, la première étape a été de déterminer son impact sur sa qualité physico-chimique. Un suivi (3 mesures par jour sur chaque type d'eau : pH, oxygène dissous, salinité, température) a donc été mis en place dans un premier temps. En cours d'année, une centrale d'acquisition WTW (modèle MIQ/TC 2020 XT) a été achetée, elle enregistre en continu les paramètres physico-chimiques de l'eau de mer au quotidien : pH, oxygène dissous, salinité, température. En effet, en élevage larvaire d'huître creuse *Crassostrea gigas*, les paramètres suivis sont particulièrement importants pour la fécondation et amener les larves jusqu'à la fixation. Enfin, des prélèvements ont été réalisés pour déterminer l'impact du traitement sur la teneur en Carbone Organique Dissous (COD) de l'eau. Ces analyses ont été sous-traitées au laboratoire Inovalys à Nantes.

Les

*Figure 39* et

*Figure 40* montrent l'évolution du pH et de la salinité pour les deux qualités d'eau durant trois semaines de suivi. La *Figure 41* présente l'évolution de la saturation en oxygène de l'eau traitée par adsorption sur charbon actif seulement. En effet, l'eau de mer « standard » est de toute façon systématiquement ré-oxygénée pour conserver un taux de saturation supérieur à 90 % et l'objectif était simplement d'observer l'impact du traitement sur ce paramètre.



*Figure 39 : Suivi du pH de l'eau de mer avec et sans traitement par adsorption sur charbon actif*

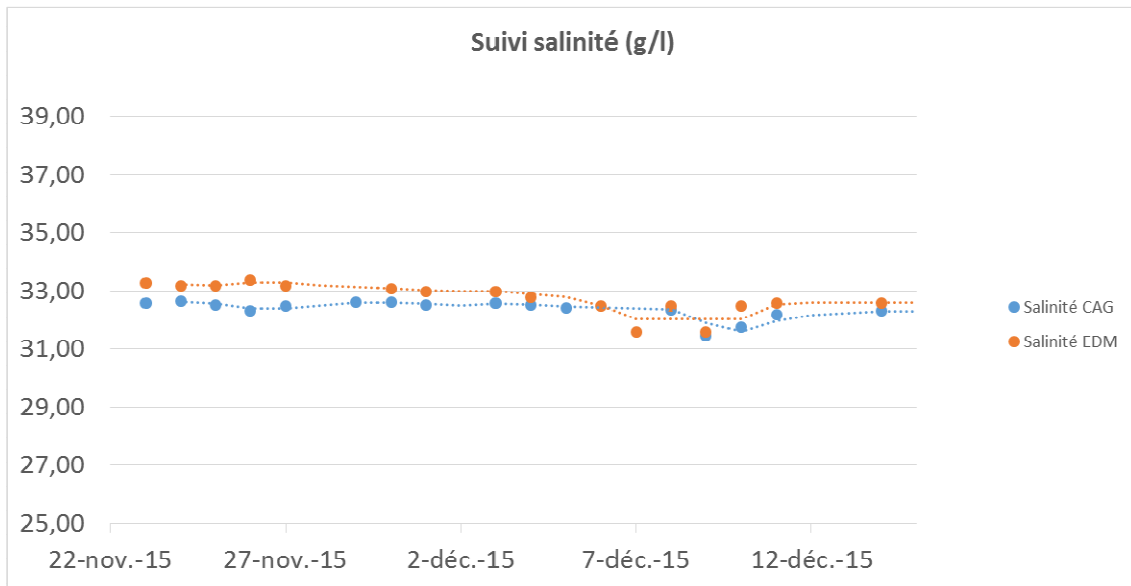


Figure 40 : Suivi de la salinité (g/l) de l'eau de mer avec et sans traitement par adsorption sur charbon actif

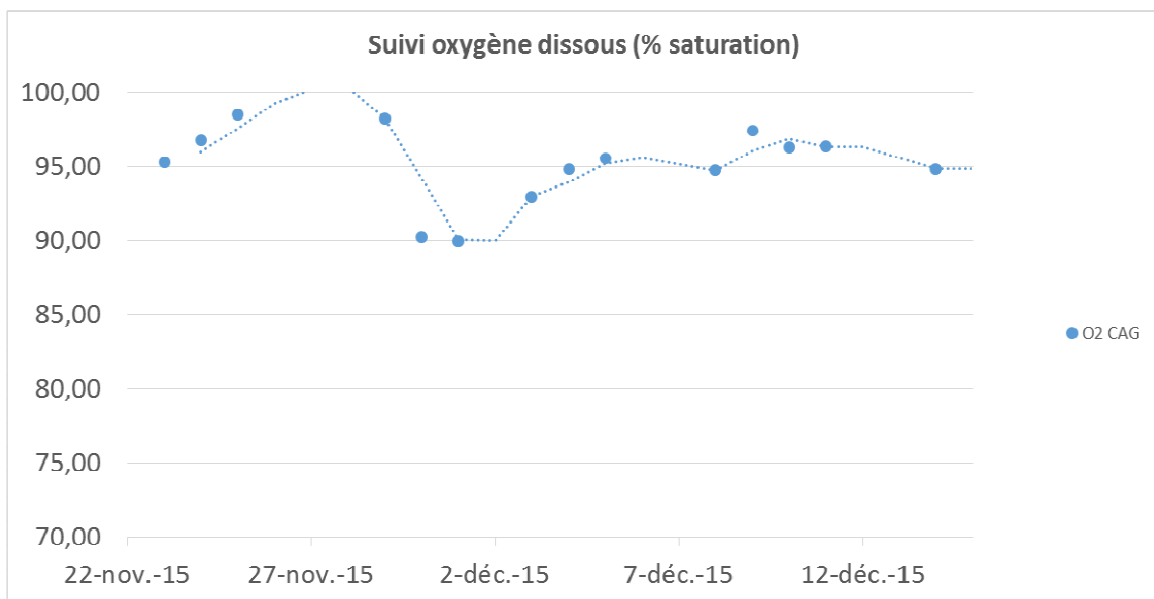


Figure 41 : Suivi de la saturation en oxygène dissous (%) de l'eau de mer avec traitement par adsorption sur charbon actif

Ce suivi a été renouvelé plusieurs fois sans observer d'impact significatif du traitement sur la qualité physico-chimique de l'eau de mer. Toutefois, comme le montre la Figure 41, le taux de saturation en oxygène pouvait descendre parfois en deçà de 90 %. Cette observation est en lien avec les paramètres microbiologiques qui font l'objet du paragraphe suivant.

Concernant les analyses de COD, la Figure 42 présente les résultats obtenus sur cinq semaines de fonctionnement.

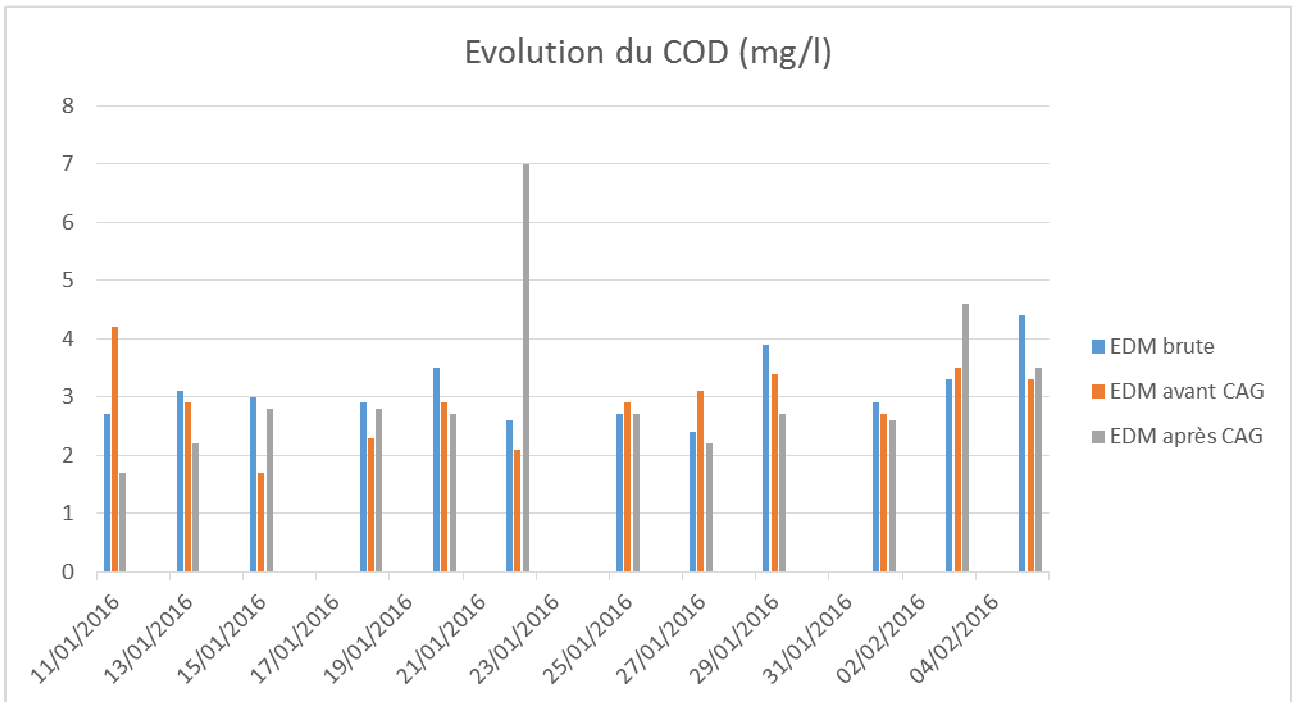


Figure 42 : Suivi de la concentration en COD de l'eau de mer avec traitement par adsorption sur charbon actif

Les analyses de carbone organique dissous indiquent des mesures stables, quel que soit le point de prélèvement, sauf le 22 janvier 2016, où le pic obtenu est probablement dû à une erreur d'analyse. Les teneurs en COD sont systématiquement inférieures à 5 mg/l et le traitement par adsorption sur charbon actif ne semble pas retenir cette fraction dissoute de l'eau de mer malgré une forte décoloration de cette dernière, comme le montre la Figure 43.



Figure 43 : Effet du traitement sur la couleur de l'eau de mer



### III.2.2 La qualité microbiologique de l'eau de mer

Des prélèvements ont été réalisés deux fois par semaine en différents points de l'installation (Figure 37) pour contrôler la qualité microbiologique/bactériologique (flore totale hétérotrophe et *Vibrio*) de l'eau de mer. Quatre points de prélèvements ont été identifiés : après UV 1, avant la colonne de charbon, entre la colonne de charbon et UV 2, puis après UV 2 pour vérifier l'efficacité de ce dernier (voir Figure 37).

L'échantillon d'eau de mer est étalé sur boîte de Pétri selon des protocoles standard en microbiologie puis placé en étuve à 20 °C pour un dénombrement (mais pas d'identification) des colonies après 3 et 7 jours de culture.

La Figure 44 présente les résultats des analyses microbiologiques pour les quatre points de prélèvement sur une période de cinq semaines.

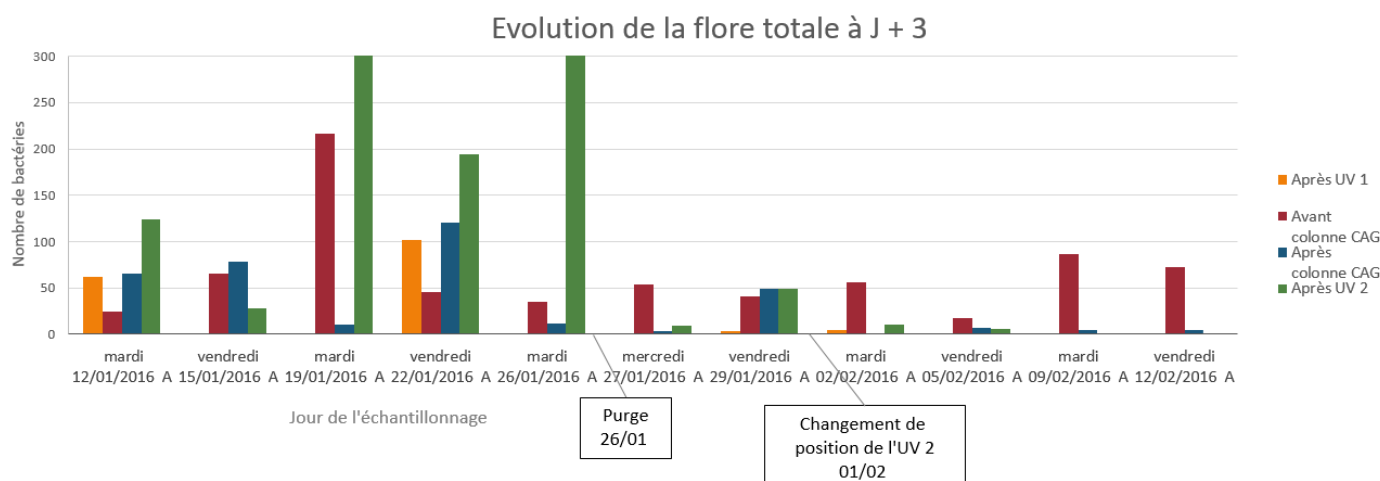


Figure 44 : Suivi de la flore totale pour quatre points de prélèvement du circuit de production d'eau de mer traitée par adsorption sur charbon actif

En entrée de circuit, après le premier réacteur UV1, des colonies se sont développées de manière significative les 12 et 22 janvier 2016 montrant soit un dysfonctionnement ponctuel de l'UV soit des développements bactériens importants dans le réseau d'eau de mer de la plateforme que le système UV n'a pas été capable d'éliminer (les différents réseaux d'eau de mer sont nettoyés une fois par mois).

Avant la colonne de charbon, la concentration bactérienne n'est jamais nulle et peut être très élevée (plus de 200 colonies par boîte le 19 janvier 2016). Ceci s'explique par la température ambiante dans la salle d'élevage de 25-26 °C et par le débit très faible de traitement (50 l/h maximum) induisant des vitesses de passage très lentes au sein des tuyauteries. Ces deux conditions favorisent très probablement le développement de populations de micro-organismes. Pour limiter ce phénomène, nous nous sommes astreints à des purges du circuit à haut débit ce qui a permis de limiter ces développements.

En sortie de colonne de charbon, les niveaux de développement de populations bactériennes n'étaient pas supérieurs à ceux rencontrés avant la colonne. Cependant, à la lecture des boîtes de Petri, le type de population bactérienne se développant au sein de la colonne est différent de ce qui peut être observé en amont de celle-ci. En effet, le lit de charbon et les températures élevées de l'eau et de l'air ambiant apportent probablement des conditions favorisant le développement de populations bactériennes spécifiques. Cependant, ces populations n'étant pas présentes au départ dans

l'eau de mer (en tous cas dans ces proportions), ce nouveau profil microbiologique pourrait être inadapté à la conduite d'élevages larvaires, ce qui justifie d'ajouter un second réacteur UV avant d'utiliser l'eau.

En sortie de ce second UV, une charge bactérienne élevée est constatée dès le démarrage du test. En parallèle, la formation d'un biofilm est observée dans la tuyauterie amont et aval du système UV. En effet ce système, le seul disponible sur la station, est surdimensionné au regard du faible débit de traitement, conduisant ainsi à la formation de poches d'air et au développement de certaines bactéries aérobies. Il est donc ensuite décidé de purger quotidiennement le circuit de distribution de l'eau de mer puis de revoir le positionnement de l'UV afin d'éliminer ces phénomènes. Dès lors, il est rapidement observé un abattement du nombre de colonies en sortie d'UV 2, permettant de valider le dispositif expérimental.

### III.3 Conclusion

A partir des recommandations formulées par le fournisseur du charbon actif (CECA), une installation expérimentale de traitement de l'eau de mer par adsorption sur charbon actif en grains a été réalisée afin d'alimenter des élevages larvaires d'huîtres creuses *Crassostrea gigas*.

Le suivi des paramètres de l'eau de mer tels que le pH, la salinité ou encore la teneur en carbone organique dissous a été effectué sur plusieurs semaines de fonctionnement afin de vérifier que le traitement n'avait pas d'impact significatif sur la qualité de l'eau. En parallèle, grâce au suivi de la qualité microbiologique de l'eau, une optimisation de l'installation a été réalisée de sorte à limiter le développement de populations bactériennes tout au long du parcours de l'eau et ainsi éviter tout désagrément lors de la conduite d'élevages larvaires.

A l'issue de cette période d'épreuve, les résultats obtenus ont permis de passer à l'étape suivante visant à alimenter des élevages larvaires à l'IFREMER et à la SODABO avec de l'eau traitée par adsorption sur charbon actif.

## IV. Application en élevage larvaire

### IV.1 Matériel biologique

#### IV.1.1 Les géniteurs

Au préalable, des huîtres (non matures) ont été traitées aux antibiotiques (cocktail de Flumisol et colivet) pendant une semaine à la SODABO, l'objectif étant d'éliminer la présence éventuelle de la bactérie *Vibrio aestuarianus*, pathogène de l'huître au stade adulte.

Les géniteurs utilisés pour le projet ADAQUA sont de plusieurs origines, Arcachon (33), La Bernerie (44), Fouras (17), Landeda (29) et Marinove sur l'île de Noirmoutier (85). Plusieurs individus de chaque origine sont mis en maturation durant 8 semaines environ (Figure 45), avec montée progressive de la température jusqu'à 18 °C grâce à des pompes à chaleur d'aquariophilie, et apport quotidien d'un mélange de *Skeletonema costatum* et *T. isochrysis* pour leur alimentation. Un contrôle visuel de la gamétogénèse est fait sur quelques individus avant la date de fécondation programmée. Un planning de maturation a été défini de façon à obtenir des huîtres matures tout au long du projet.



Figure 45 : Maturation des huîtres *Crassostrea gigas*

#### IV.1.2 Les souches micro-algales

Trois espèces micro-algales composeront les régimes alimentaires destinés à l'alimentation des larves. Deux flagellées, *T-Isochrysis galbana* (T-iso) et *Tetraselmis suecica* (Tetra) ainsi que la diatomée *Thalassiosira weissfloggi* (Thala) sont cultivées en milieu stérile au laboratoire. Les flagellées et les diatomées sont les microalgues qui constituent la base de la chaîne alimentaire. Elles produisent des substances organiques nécessaires à leurs développements par transformation photosynthétique des sels nutritifs disponibles dans l'eau et du dioxyde de carbone (Helm et Bourne, 2006). La taille des cellules algales est un critère décisif de la formulation des régimes destinés à l'élevage larvaire de mollusque. T-iso et Thala présentent un volume cellulaire de 40  $\mu\text{m}^3$  (Robert et Trintignac, 1997), elles conviennent parfaitement aux larves dont la taille est comprise entre 55 et 125  $\mu\text{m}$ . Supérieures à 125  $\mu\text{m}$ , les larves commencent à rechercher des proies de plus grandes tailles. L'ajout de la flagellée Tetra, de volume cellulaire compris entre 180 et 240  $\mu\text{m}^3$ , semble être un bon compromis.

Ces différentes souches sont cultivées d'après la méthode dite des volumes croissants. Les cultures sont réalisées avec de l'eau de mer de salinité voisine à 35 ‰, filtrée à 1  $\mu\text{m}$ , stérilisée aux

rayons Ultra-Violet et à l'autoclave. Du Conway est ajouté au milieu comme apport en sels nutritifs avec un supplément de silice pour aider à la formation de la coque siliceuse de Thala. Les cultures sont agitées en permanence avec de l'air enrichi en CO<sub>2</sub> (Ben Kheder, 2007).



*Figure 46 : Production de microalgues en petits volumes au LSPC de Bouin*

## **IV.2 Méthodes d'analyse**

### **IV.2.1 La cytométrie en flux**

La cytométrie en flux est une méthode permettant d'analyser des particules une à une sous forme d'évènements en fonction de plusieurs caractéristiques : la taille, la forme et la fluorescence. Cette méthode est basée sur l'analyse des rayons lumineux déformés et/ou renvoyés par la particule ainsi que les longueurs d'ondes d'émission après excitation par un rayon laser. Cette méthode d'analyse est mise en œuvre avant la fécondation (dénombrement des ovocytes) et pour le suivi de la consommation algale. Elle est en capacité d'analyser individuellement différentes souches d'algues d'un même échantillon comme présenté sur la figure suivante.

## ADAQUA

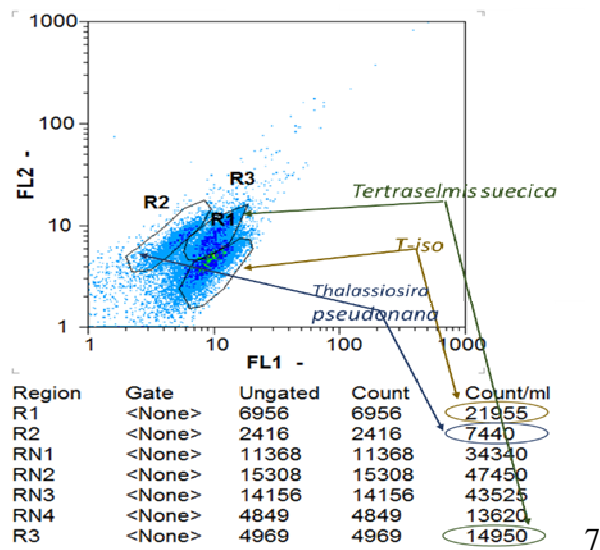


Figure 47 : Analyse simultanée de trois micro-algues par cytométrie en flux

### IV.2.2 La spectrophotométrie

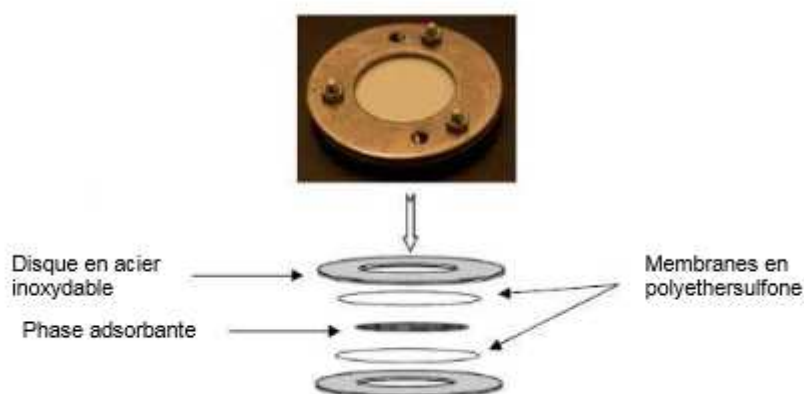
La spectrophotométrie est une technique de détection qui consiste à mesurer l'absorption de la lumière à l'aide d'un composé chimique présent dans une solution. L'intensité de l'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du composé et permet de déterminer sa quantité. Les composés chimiques libérés par les micro-algues se détectent facilement par spectrophotométrie. L'analyse rapide de chaque culture d'algue informe sur leurs densités cellulaires et permet d'ajuster quotidiennement la ration alimentaire.

### IV.2.3 La microscopie

Les larves sont observées au grossissement X 4. Une observation quotidienne permet d'apprécier le développement larvaire, l'évolution des effectifs ainsi que l'état de santé des larves. Pour faciliter les comptages, les analyses sont effectuées sur une lame quadrillée de type Sedgewick. Un oculaire micrométrique permet également une mesure précise de la coquille des larves.

### IV.2.4 Les capteurs passifs (POCIS)

Lors de chaque fécondation, deux POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers) sont placés dans deux bidons en contrebas des bacs de 250 l pour chaque qualité d'eau. Ces échantillonneurs sont communément utilisés pour le suivi de la qualité de l'eau douce, ils permettent grâce à une membrane microporeuse d'accumuler les molécules chimiques hydrophiles (pesticides), même à faible concentration. Ces capteurs passifs, immergés en permanence dans l'eau de mer grâce à la surverse, sont relevés en fin d'élevage larvaire (soit 3 semaines environ). Ce système, présenté sur les Figure 48 et Figure 49, permet de capter toutes les substances visées et surveillées dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau ainsi que de nombreux produits pharmaceutiques. Parmi toutes les substances potentiellement captées par les membranes figurent en premier lieu les produits phytosanitaires dont certains communément trouvés dans les eaux du polder ostréicole de Bouin (Akcha *et al.*, 2014).



*Figure 48 : POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) : vue éclatée (In : Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE): substances DCE et pharmaceutiques. Gonzalez et al., 2015*



*Figure 49 : Systèmes POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) mis en œuvre durant les élevages larvaires ADAQUA*

## IV.3 La gestion des élevages larvaires

### IV.3.1 L'étape de fécondation

Les fécondations ont toutes été réalisées au LSPC, avec le soutien de la SODABO.

Les géniteurs matures sont ouverts, un prélèvement des gamètes permet de déterminer le sexe de chaque individu par observation au microscope, mâles et femelles sont alors identifiés. Chaque gonade est ensuite dilacérée à l'aide d'un scalpel, pour moitié avec de l'eau de mer à 27 °C stérilisée par rayonnement UV, puis la seconde dilacération est faite avec de l'eau de mer filtrée sur charbon à 27 °C également stérilisée (Figure 50).

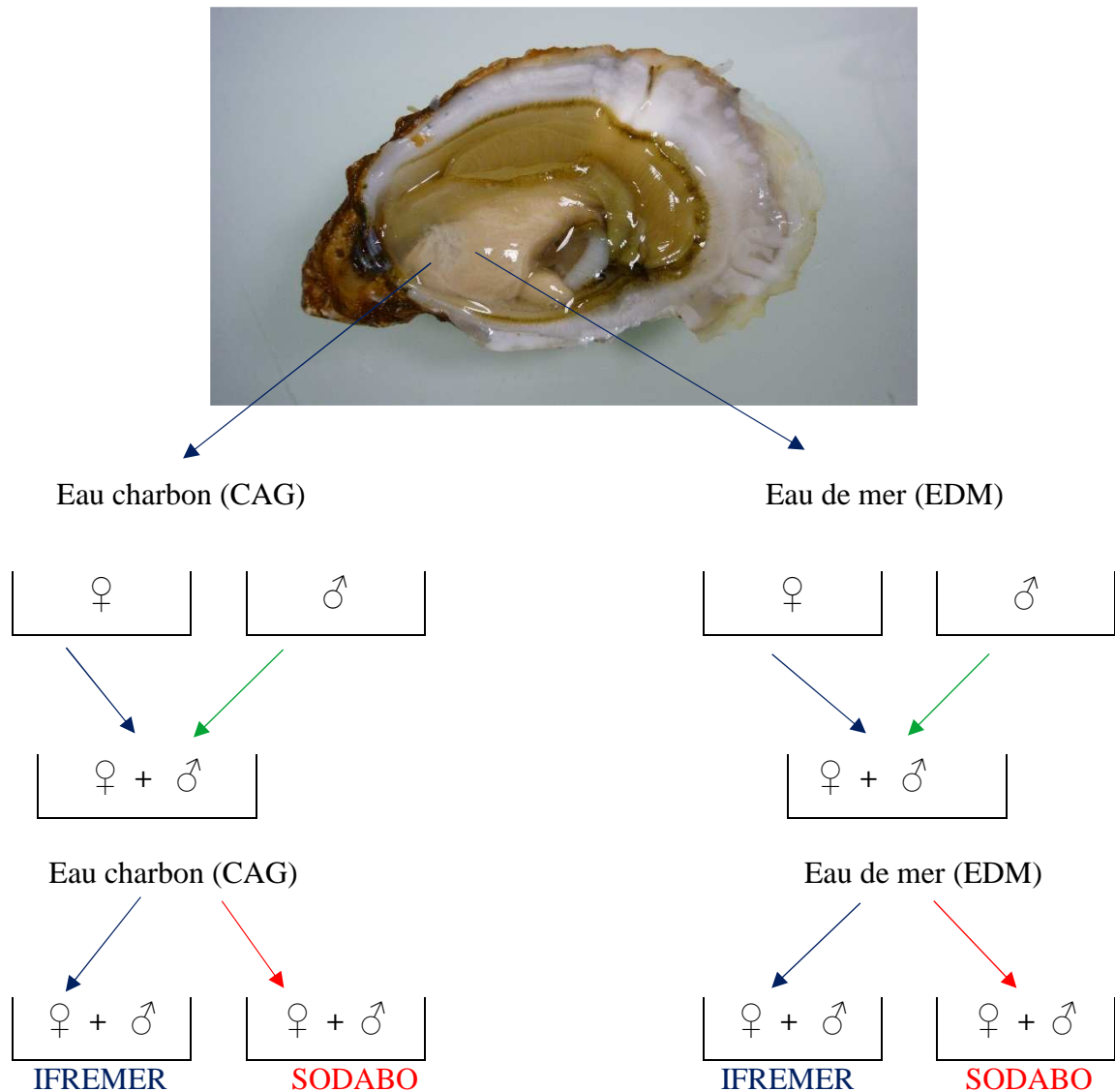


Figure 50 : Protocole d'extraction et de répartition des gamètes/embryons dans les deux qualités d'eau et pour les deux écloséries

Ovocytes et spermatozoïdes sont tamisés séparément et respectivement sur une maille de 80 µm et 40 µm pour éliminer les plus gros débris, puis récupérés dans deux béciers identifiés. Un prélèvement dans chaque bécier permet, grâce à la cytométrie en flux, de connaître le nombre d'ovocytes et de spermatozoïdes dans les béciers.

Les spermatozoïdes sont mis en contact avec les ovocytes dans une eau de mer à 27 °C. L'évolution de la fécondation est suivie, à intervalles réguliers, au microscope durant l'heure qui suit afin de vérifier le bon déroulement de la fécondation comme présenté sur la Figure 51.

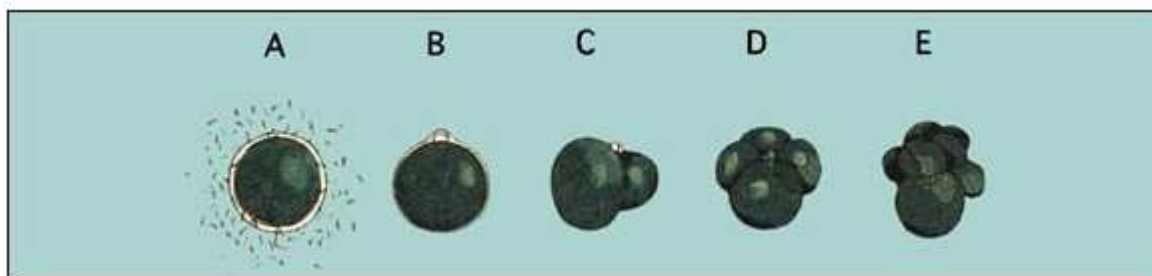


Figure 49: Les premiers stades de développement des œufs; A - Spermatozoïdes fourmillant autour de l'œuf; B - Apparition du premier globule polaire suite à la fécondation; C - Stade de deux cellules montrant aussi le second globule polaire; D - Stade de quatre cellules; E - Stade de huit cellules. Les œufs de la plupart des bivalves ovipares présentent une gamme de taille qui varie de 60 à 80 µm, selon les espèces. Le temps entre la fécondation et les différents stades de développement dépend des espèces et de la température du milieu.

Figure 51 : Les premiers stades de développement des œufs (Helm et Bourne, 2006).

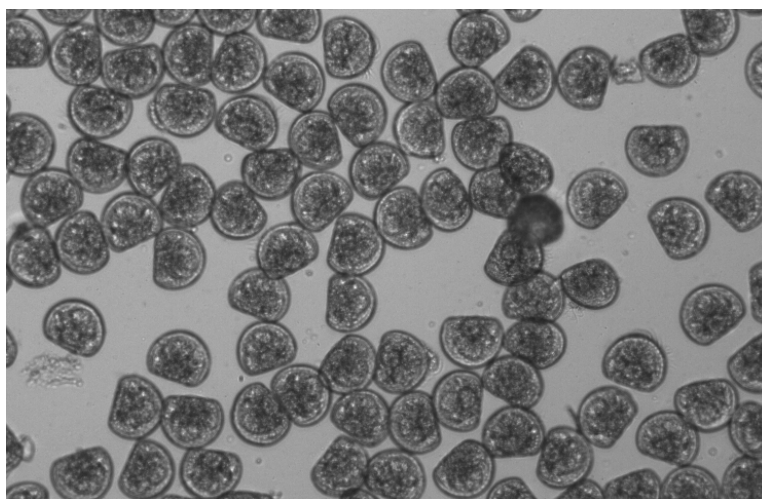
Après fécondation, le volume de chaque béccher est partagé en deux, une moitié pour la SODABO, et une seconde moitié pour le LSPC, soit 4 bécchers au final : 2 bécchers (1 CAG + 1 EDM) pour la SODABO, et 2 bécchers pour le LSPC (1 CAG + 1 EDM).

Au LSPC, les larves sont mises dans les batches contenant 30 l d'eau de mer (d'un côté CAG, de l'autre EDM) dans une eau chauffée à 27 °C approximativement, avec un très léger bullage et sans apport de nourriture pendant les premières 24 heures.

A la SODABO, l'élevage larvaire se déroule dans un seul bac de 300 l avec bullage pour chaque qualité d'eau.

#### IV.3.2 Le suivi des élevages larvaires

Vingt-quatre heures après fécondation, les bacs d'élevage sont vidés et les larves sont récupérées sur un tamis de taille adaptée. Un échantillon est prélevé pour une observation de la bonne éclosion des larves, et donc de l'atteinte du stade D, caractéristique pour l'huître creuse *Crassostrea gigas* (Figure 52). Un second échantillon est formolé pour comptage<sup>1</sup> (3 comptages pour chaque batch) afin d'obtenir le taux d'éclosion.



<sup>1</sup> Comptage réalisé de cette manière uniquement à l'IFREMER. A la SODABO, la vérification du bon déroulement de l'élevage était réalisée à chaque tamisage et une estimation du nombre de larves était effectuée grâce à une méthode empirique développée au sein de l'entreprise.



*Figure 52 : Larves D (élevage SODABO en eau de mer)*

Ensuite, pour toute la durée de l'élevage et de façon similaire dans les deux écloséries, un tamisage et un renouvellement de l'eau de mer était réalisé tous les deux jours jusqu'à obtention de larves pédivéligères autorisant leur mise en fixation.

### IV.3.3 Fixation et micronurserie

A l'atteinte du stade pédivéligère, les larves sont mises en contact avec de la microbrisure sur un tamis de maille 250  $\mu\text{m}$ , puis 300  $\mu\text{m}$  et apport continu de *Skeletonema costatum*. A ce stade, seule de l'eau de mer filtrée à 1  $\mu\text{m}$  et désinfectée par rayonnement UV est mise en œuvre, quel que soit l'origine des élevages (EDM ou CAG). Cette étape dure 2 semaines environ.



*Figure 53 : Larves en fixation*

### IV.3.4 Le suivi du naissain

En sortie de micronurserie, le naissain de 2-3 mm est positionné dans la nurserie de la station Ifremer de Bouin pour une caractérisation programmée 3 mois après la date de fécondation. Une répartition des individus par classe de taille est alors réalisée afin de comparer les différents lots.

## IV.4 Résultats

### IV.4.1 Introduction

Sur les 7 fécondations programmées en 2016, les deux premières n'ont pu être exploitées en raison des modifications apportées au protocole expérimental et au dispositif, que ce soit à l'Ifremer ou à la SODABO. Avec l'objectif de pouvoir comparer les performances d'élevages larvaires menés avec les deux qualités d'eau de mer, trois fécondations ont permis de suivre les élevages dans des conditions satisfaisantes. Ainsi les résultats obtenus durant les élevages 3, 4 et 5 seront présentés. Les élevages 6 et 7, programmés tardivement dans l'année, ont connu des conditions de pH particulièrement basses et ont été fortement perturbés, ce qui n'a pas permis de les inclure dans cette étude.

#### IV.4.2 Elevage n°3

Après une première tentative le 19 mai 2016 (élevages arrêtés après 4 jours dans les deux écloseries car non viables dans toutes les conditions), une nouvelle fécondation réalisée le 24 mai a permis de mener les premiers élevages à leur terme dans les deux écloseries et dans chaque qualité d'eau. Aucun événement particulier n'a été identifié concernant le suivi des paramètres physico-chimiques de la qualité de l'eau.

Menés en conditions expérimentales, les effectifs des élevages Ifremer ont été estimés lors de chaque tamisage. Pour cette troisième fécondation, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 54.

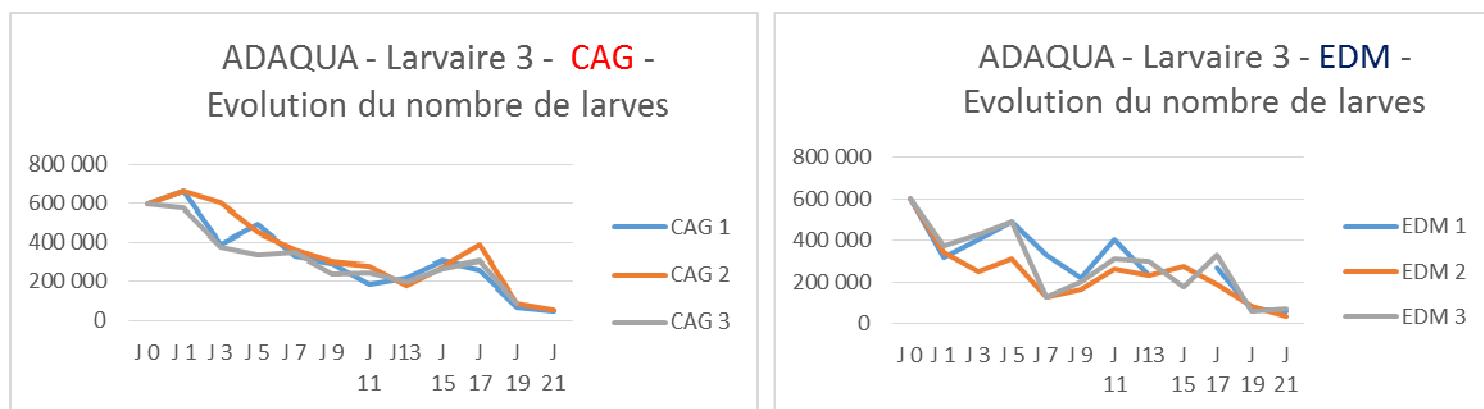


Figure 54 : Suivi des effectifs à l'Ifremer lors de l'expérimentation n° 3

La queue de lot étant éliminée à chaque tamisage, les effectifs diminuent logiquement pour atteindre un peu moins de 100 000 larves par batch de 30 L en fin d'élevage. A noter tout de même ici, une perte conséquente du nombre de larves élevées en eau de mer dès le premier jour d'élevage.

Au final, dans les deux écloseries, une croissance légèrement plus lente des larves dans l'eau CAG a été observée ce qui n'a pas permis d'obtenir le même nombre de larves dans les deux qualités d'eau, même si cette tendance est plus marquée en conditions de production à la SODABO. Les effectifs estimés dans les deux écloseries et les deux qualités d'eau en fin d'élevage sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation n°3

	Effectifs larves > 250 µm <b>Ifremer</b>	Effectifs larves > 250 µm <b>SODABO</b>
Condition <b>EDM</b>	170 000	135 000
Condition <b>CAG</b>	160 000	90 000

Les fixations ont pu être réalisées à l'Ifremer et à la SODABO respectivement au 21<sup>ème</sup> jour et au 22<sup>ème</sup> jour d'élevage. Le naissain a ensuite été pré-grossi dans les conditions présentées précédemment au sein des installations de l'Ifremer.

Trois mois après la fécondation, le naissain a été caractérisé. Les résultats sont présentés sur la Figure 55.

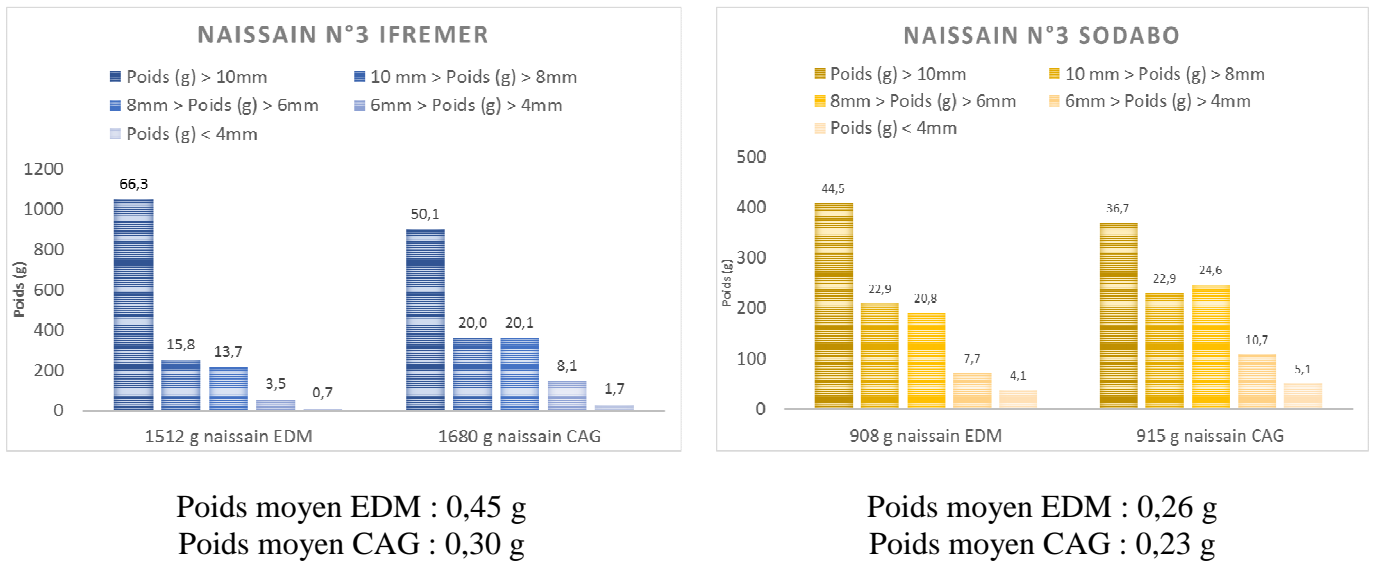


Figure 55 : Caractérisation du naissain obtenu dans les deux écloséries et les deux conditions d'eau lors de l'expérimentation n°3

La croissance plus lente observée chez les larves élevées en eau CAG se confirme à ce stade puisque le poids moyen des individus est globalement plus faible chez le naissain élevé dans les mêmes conditions. Cet écart de poids est plus marqué sur les lots issus de l'éclosérie de l'Ifremer. En termes de répartition de taille, des profils similaires sont toutefois obtenus avec une majorité des effectifs présentant une taille supérieure à 10 mm.

Cette première expérimentation réussie permet de montrer un léger impact du traitement de l'eau de mer par adsorption sur CAG sur le développement des larves. En effet, une croissance globalement plus lente est observée. Malgré cela, ce premier test montre aussi la possibilité de mener une fécondation dans ce type d'eau, ce qui n'était pas acquis au départ du projet.

#### IV.4.3 Elevage n°4

Après une première tentative ratée le 20 juin 2016, due aux variations de qualité d'eau sur le polder ostréicole de Bouin (taux d'éclosion très faible dans les deux conditions d'eau), une nouvelle fécondation réalisée le 22 juin a permis de mener la seconde expérimentation à son terme dans les deux écloséries et dans chaque qualité d'eau. Cependant le taux d'éclosion étant très faible, les 3 bacs ont immédiatement été rassemblés en un seul à l'Ifremer. A la SODABO, les larves nées en eau CAG ont été considérées comme mal formées et dans ces conditions, la moitié de l'effectif obtenu en EDM a été soutiré afin de le transférer dans le bac CAG et pouvoir comparer les performances d'élevage.

Au moment de la fécondation, une salinité plus basse qu'à l'accoutumée en cette période a été mesurée comme le montre la Figure 56.

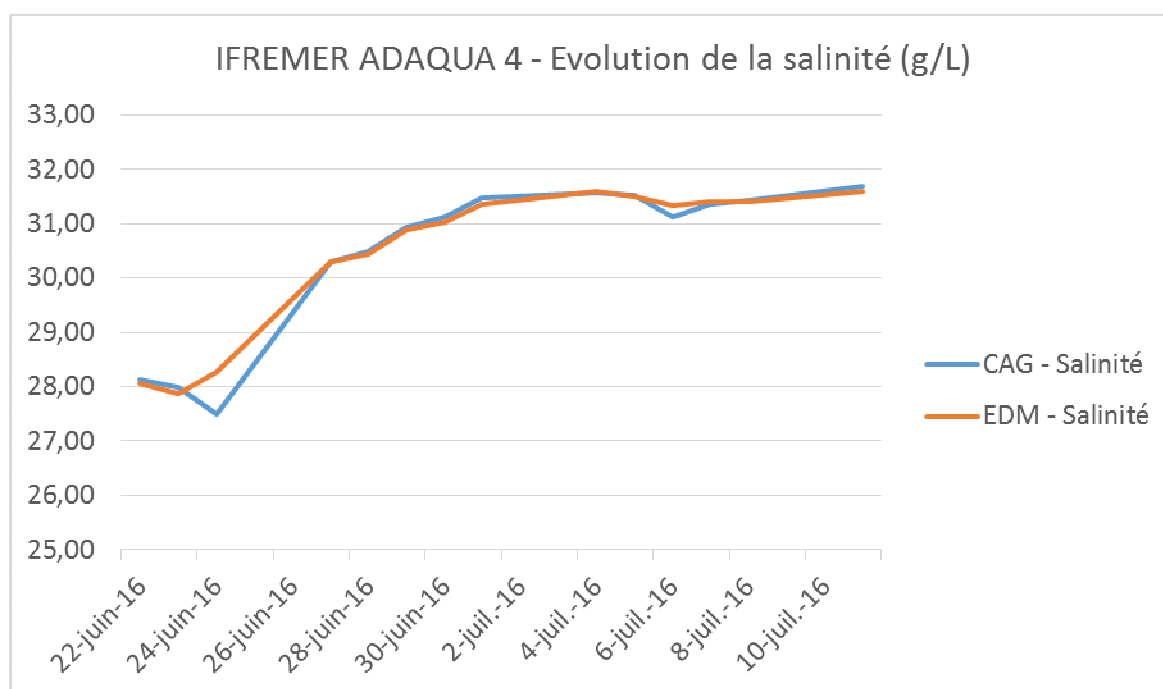


Figure 56 : Suivi de la salinité dans l'écloserie de l'Ifremer durant l'expérimentation n°4

La salinité, de l'ordre de 28 g/L au moment de la fécondation, montre qu'un apport significatif d'eau douce a eu lieu dans le polder conchylicole de Bouin. Si ce niveau de salinité n'est pas problématique pour mener des élevages larvaires, la qualité des eaux de surface du bassin versant peut s'avérer médiocre et son apport en élevage larvaire est inadapté (étude LEAUPOLD, Hatt *et al.*, 2015). D'ailleurs, les élevages menés à l'Ifremer ont montré cette fois une croissance plus élevée des larves en condition CAG qu'en condition EDM. Cette observation n'a pas pu être confirmée à la SODABO où, manifestement, le traitement d'adsorption sur CAG a un impact négatif sur la qualité de l'eau de mer, conduisant à des éclosions et des croissances plus compliquées dans cette condition.

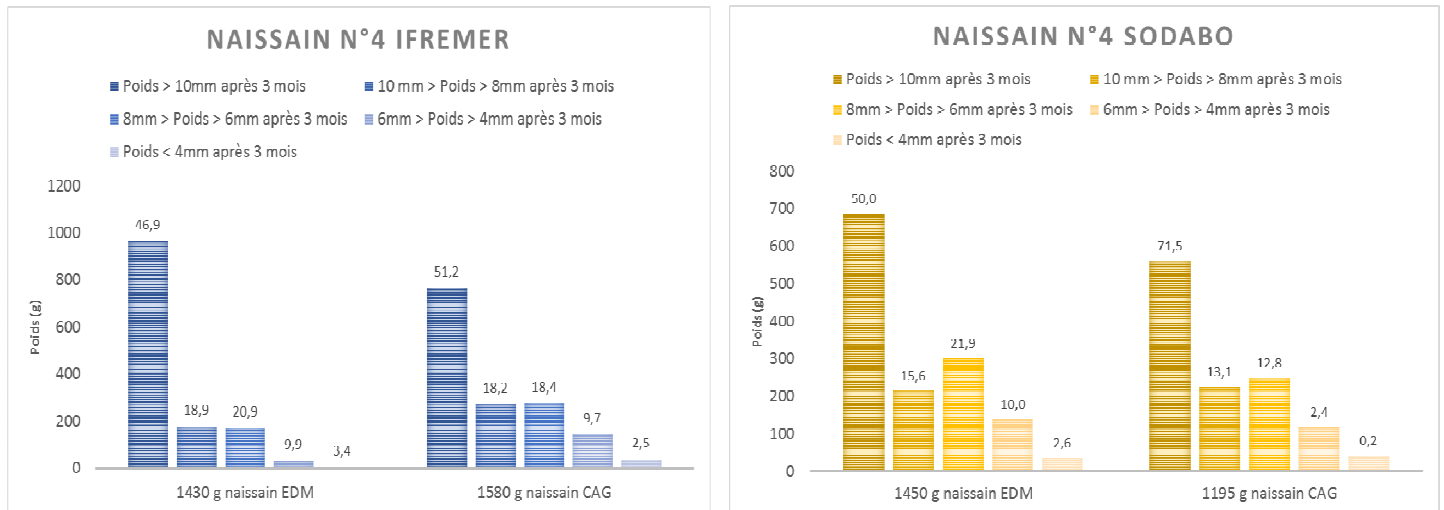
Au final, un effectif 10 fois plus grand en eau CAG a pu être obtenu au sein de l'écloserie de l'Ifremer alors qu'il est resté inférieur à celui obtenu en eau EDM au sein de l'écloserie de la SODABO. Les effectifs estimés en fin d'élevage sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation n°4

	Effectifs larves > 250 $\mu\text{m}$ <b>Ifremer</b>	Effectifs larves > 250 $\mu\text{m}$ <b>SODABO</b>
Condition <b>EDM</b>	6 000	235 000
Condition <b>CAG</b>	60 000	180 000

Les fixations ont pu être réalisées à l'Ifremer au 19<sup>ème</sup> jour d'élevage pour les larves en eau CAG et au 22<sup>ème</sup> jour pour les larves issues de la condition EDM. Avec les larves issues de l'écloserie de la SODABO, la fixation a pu être opérée le 19<sup>ème</sup> jour d'élevage pour les deux conditions d'eau. Pour cette expérimentation, malgré un démarrage compliqué, on peut tout de même noter une croissance globale plus rapide que lors de la précédente expérimentation puisque la fixation a pu être réalisée deux jours plus tôt sauf pour les larves issues de la condition EDM à l'Ifremer.

Trois mois après la fécondation, le naissain a été caractérisé. Les résultats sont présentés sur la Figure 57.



Poids moyen EDM : 0,51 g  
Poids moyen CAG : 0,28 g

Poids moyen EDM : 0,27 g  
Poids moyen CAG : 0,22 g

Figure 57 : Caractérisation du naissain obtenu dans les deux écloséries et les deux conditions d'eau lors de l'expérimentation n°4

Ici encore, une croissance plus lente est observée chez le naissain élevé en eau CAG puisque le poids moyen des individus est globalement plus faible chez le naissain élevé dans ces conditions. Cet écart de poids est plus marqué sur les lots issus de l'écloserie de l'Ifremer. En termes de répartition de taille, des profils similaires sont toutefois obtenus avec une majorité des effectifs présentant une taille supérieure à 10 mm.

Cette nouvelle expérimentation permet de confirmer à nouveau la possibilité de mener des élevages dans une eau de mer traitée par adsorption sur CAG mais montre aussi des éclosions et des croissances plus difficiles dans ce type d'eau, particulièrement au sein de l'écloserie de la SODABO. Malgré cela, ce test indique aussi au sein de l'écloserie Ifremer qu'une croissance plus rapide peut être obtenue avec ce type d'eau. Les différences de résultats obtenues dans les deux écloséries peuvent venir de facteurs multiples liés aux densités larvaires ou encore à l'alimentation dont les quantités / qualités n'ont pas pu être identiques pour les deux écloséries. A ce stade du projet, il apparaît néanmoins une différence majeure dans le fonctionnement de la colonne d'adsorption au niveau de la température de l'eau de mer en entrée de colonne. En effet la SODABO chauffe l'eau de mer à des températures élevées (> 25°C) en amont de la colonne d'adsorption alors que l'Ifremer chauffe en deux temps, à 20-22°C en amont de la colonne puis à 25-27 °C après le traitement par adsorption sur CAG. Les essais préliminaires ayant montré que le lit de CAG pourrait être le lieu de proliférations bactériennes indésirables, les conditions de fonctionnement de la SODABO pourraient être inadaptées à ce type de procédé qui préférerait des températures inférieures à 20°C pour limiter toute prolifération excessive et indésirables de population bactériennes.

#### IV.4.4 Elevage n°5

Pour cette troisième expérimentation, la fécondation réalisée en eau CAG a été un échec, conduisant à l'éclosion de larves difformes dans les deux écloséries. Ce résultat montre de nouveau que ce type d'eau peut présenter des caractéristiques inadaptées à l'étape de fécondation. Les larves issues de l'eau de mer standard ont donc été pour moitié transférées dans l'eau CAG pour la suite de l'élevage et ceci dans les deux écloséries. Aucun événement particulier n'a été identifié concernant le suivi des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer.

Au final, les effectifs se sont bien développés dans les deux conditions avec un nombre significatif de larves obtenu en fin d'élevage et ceci dans les deux conditions. Les effectifs estimés en fin d'élevage sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Effectifs estimés en fin d'expérimentation n°5

	Effectifs larves > 250 µm <b>Ifremer</b>	Effectifs larves > 250 µm <b>SODABO</b>
Condition <b>EDM</b>	190 000	235 000
Condition <b>CAG</b> (larves nées en EDM)	120 000	235 000

Au sein de l'éclosérie Ifremer, les larves « CAG » sont passées sur microbrisures pour fixation au 18<sup>ème</sup> jour d'élevage, les larves EDM au 21<sup>ème</sup> jour d'élevage, traduisant une évolution plus favorable en eau CAG (3 jours d'élevage en moins). Ce constat n'a pas été confirmé au sein de l'éclosérie de la SODABO puisque que l'élevage CAG s'est de nouveau développé plus lentement que celui en EDM, confirmant la différence de fonctionnement des deux colonnes d'adsorption entre les deux écloséries. Ainsi à la SODABO, les larves EDM sont mises en fixation au 18<sup>ème</sup> jour d'élevage et les larves « CAG » au 24<sup>ème</sup> jour d'élevage.

Trois mois après la fécondation, le naissain a été caractérisé. Les résultats sont présentés sur la Figure 58.

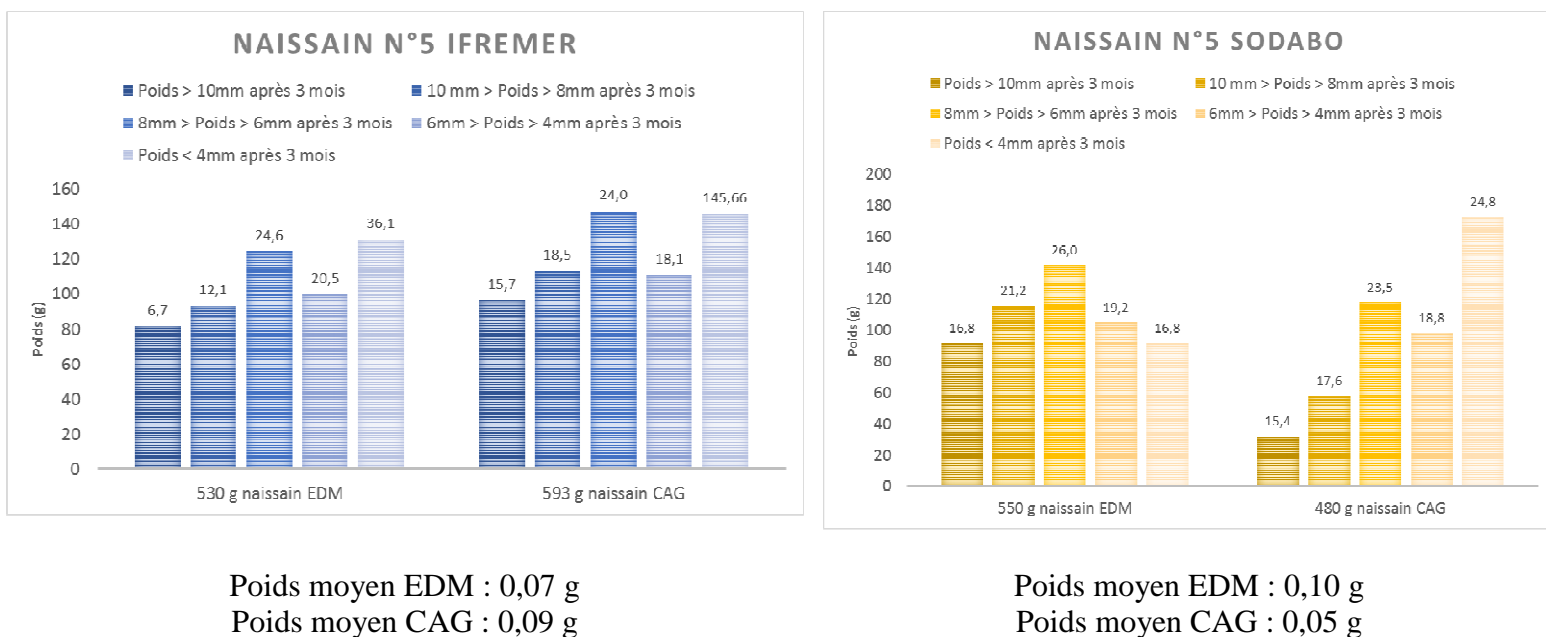


Figure 58 : Caractérisation du naissain obtenu dans les deux écloséries et les deux conditions d'eau lors de l'expérimentation n°5

Cette fois pas de différence majeure 3 mois après fécondation concernant le naissain Ifremer alors que le naissain CAG issu de l'écloserie de la SODABO présente quant à lui un poids moyen deux fois plus petit que le naissain EDM. Notons que, pour tous les lots, les poids moyens obtenus sont particulièrement faibles traduisant une croissance très limitée en nurserie probablement due aux conditions d'élevage différentes sur cette période mais aussi du fait des piètres performances observées dès le départ pour cet élevage.

#### IV.4.5 Analyses POCIS

Au cours de chaque élevage larvaire réalisé à l'écloserie de l'Ifremer, un POCIS a été mis en place au niveau de chaque circuit d'eau de mer EDM et CAG. Les POCIS ont ensuite été analysés et l'ensemble des molécules détectées est présenté dans le Tableau 20.

*Tableau 20 : Liste des substances détectées sur les POCIS au cours des élevages Ifremer*

<b>Substance</b>	<b>Origine</b>
Acétochlore ESA	Substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2013)
Atrazine-2-hydroxy	Produit de dégradation de l'atrazine, substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2001)
Hexazinone	Substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2007)
Hydroxy-simazine	Produit de dégradation de la simazine, substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2003)
Isoproturon	Substance phytosanitaire à usage herbicide
Metalaxyl-M	Substance phytosanitaire à usage fongicide
Metazachlor	Substance phytosanitaire à usage herbicide
Metolachlor	Substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2003)
Metolachlor ESA	Produit de dégradation du metolachlor, substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2003)
Metolachlor OA	Produit de dégradation du metolachlor, substance phytosanitaire à usage herbicide (interdite en France depuis 2003)
Nicosulfuron	Substance phytosanitaire à usage herbicide
Propachlor	Substance phytosanitaire à usage herbicide
Propiconazole	Substance phytosanitaire à usage fongicide
Pymethrozine	Substance phytosanitaire à usage insecticide
Terbutylazine desethyl	Produit de dégradation de la terbutylazine, substance phytosanitaire à usage herbicide

Dans cette liste, le métolachlore et la simazine, ciblées au départ pour une étude des performances d'adsorption au laboratoire GEPEA, sont détectées. Ceci confirme les résultats déjà obtenus lors de l'étude INSEV3i menée entre 2013 et 2015 (Akcha *et al.*, 2015). La majorité des substances identifiées appartient à la famille des herbicides. Le glyphosate et ses principaux produits de dégradation n'apparaissent pas puisque les POCIS ne sont pas en mesure de les retenir étant donné leur forte solubilité dans l'eau. Pour ces dernières, des prélèvements ponctuels ont été réalisés tout au long des élevages afin de les faire analyser et éventuellement détecter leur présence. Seuls deux échantillons ont présenté une concentration très légèrement supérieure à la limite de détection (50 ng/L) ce qui ne permet pas de conclure quant à leur présence ou non durant les élevages.

Concernant les substances pouvant être détectées grâce aux POCIS, les résultats tout d’abord exprimés en ng/g de membrane d’adsorption, ont pu être extrapolés en concentration en ng/L. Les valeurs sont données à titre indicatif mais ne peuvent en aucun cas refléter une valeur réelle présente dans l’eau au moment des élevages. Toutefois les résultats obtenus permettent d’apprécier la présence des molécules ou non dans les deux types d’eau et donc l’effet relatif du traitement de l’eau par adsorption sur CAG. Ainsi la Figure 59 fait apparaître les principales molécules détectées pour les élevages 3, 4 et 5 dans les deux qualités d’eau EDM et CAG, ainsi que la concentration cumulée de toutes les substances suite aux calculs d’extrapolation.

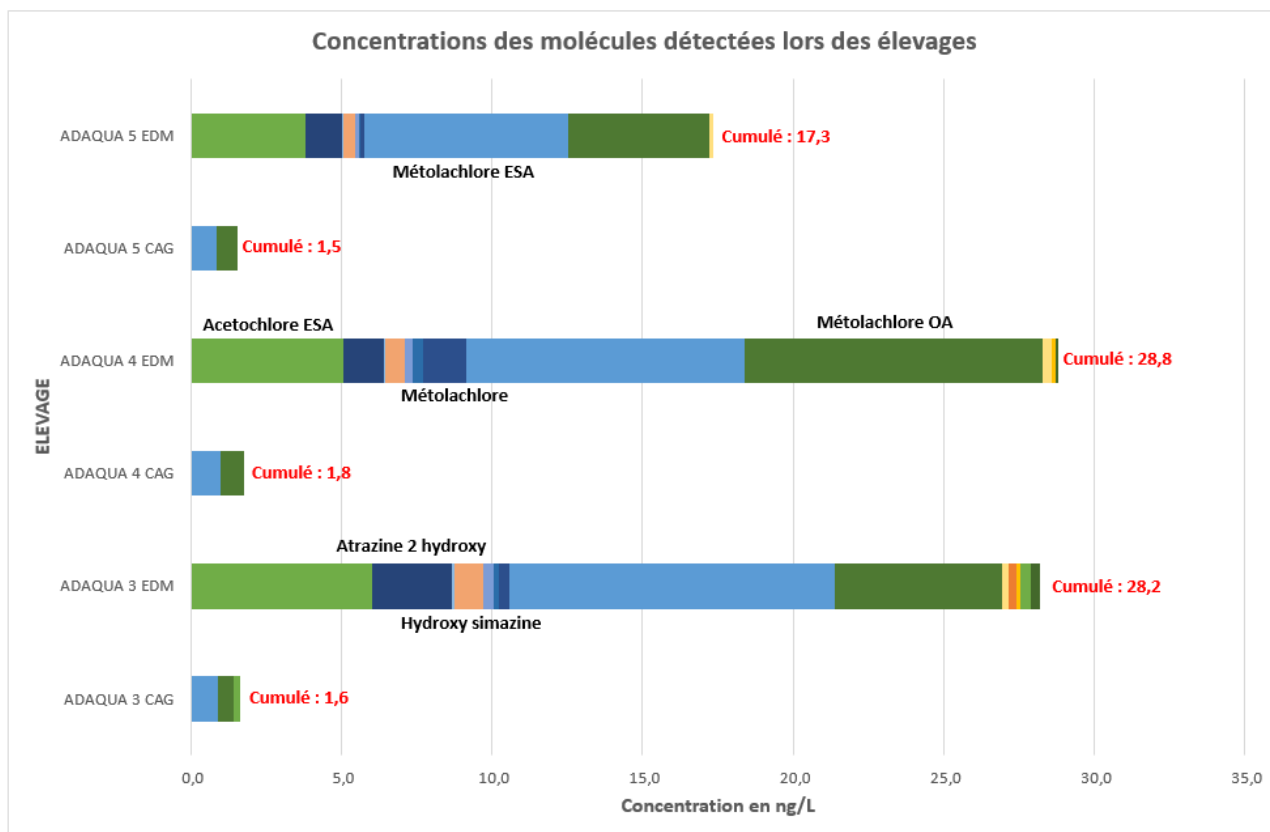


Figure 59 : Résultats des analyses des POCIS pour les élevages 3, 4 et 5 dans les deux qualités d’eau, EDM et CAG

L’effet du traitement par adsorption sur charbon actif en grains est montré puisque, lors des trois élevages, une élimination de la teneur totale en pesticides comprise entre 91 % et 94 % a été obtenue. Des teneurs cumulées comprises entre 1,5 et 1,8 ng/L sont détectées en sortie de la colonne de charbon actif en grains, venant confirmer les résultats obtenus au laboratoire lors des essais en eau de mer. En effet, si la capacité d’adsorption du charbon actif mis en œuvre dans cette étude est très élevée, il a été montré que le mécanisme d’adsorption peut être lent selon les molécules du fait de la compétition d’adsorption avec les autres substances dissoutes dans l’eau de mer. Néanmoins, on peut supposer que les niveaux de concentration finalement atteints après traitement permettent de limiter considérablement d’éventuels effets toxiques sur les larves d’huître *Crassostrea gigas*.



#### IV.4.6 Conclusion

Lors de tous les élevages menés au sein des deux écloséries de la SODABO et de la station Ifremer de Bouin, la croissance s'est révélée plus lente en eau CAG qu'en EDM, avec un effet plus net dans les conditions de fonctionnement de l'éclosérie commerciale de la SODABO. A l'Ifremer, même si cet écart de croissance n'a pas toujours été observé au stade larvaire avec des fixations plus précoces, la caractérisation du naissain obtenu trois mois après fécondation a toutefois montré un poids moyen plus faible des individus élevés en eau CAG. Enfin, il s'avère que l'eau CAG mise en œuvre lors de ces tests ne présentait pas la qualité adéquate pour le bon déroulement des fécondations. En effet, lors de plusieurs tests les larves obtenues en eau CAG étaient difformes, obligeant le transfert de larves D obtenues en EDM en eau CAG pour la poursuite de l'expérimentation. Ensuite, le développement de l'élevage pouvait parfois être meilleur en eau CAG qu'en EDM, comme cela a été le cas lors de l'élevage Ifremer n°4.

Cependant, les écarts de performances observés entre les deux qualités d'eau mais aussi entre les deux écloséries ont été étudiés et deux hypothèses ont été formulées :

1- les essais préalables ayant montré que le lit de charbon actif en grains était propice au développement de nombreuses populations bactériennes, il est fort probable que les besoins en eau chaude (> 25°C) pour la conduite d'élevages larvaires ne soient pas compatibles avec le procédé d'adsorption qui lui-même conduit à un dégagement de chaleur (le mécanisme d'adsorption est exothermique). Ainsi, le fait de faire circuler de l'eau chauffée à 20°C pour Ifremer et 27°C pour la SODABO, doit nuire aux performances d'adsorption et favoriser la création d'une pollution bactérienne indésirable pour les larves que le système UV placé en aval ne pouvait pas assumer.

2- les types de charbons actifs en grains sont très nombreux et certains paramètres pourraient être d'une grande importance pour l'application recherchée. En effet, le choix du CAG a été basé sur son efficacité à retenir les phytosanitaires et c'est donc logiquement que le choix s'est porté sur un charbon ayant déjà fait ses preuves en production d'eau potable. Or, le charbon choisi présente un taux de cendre de l'ordre de 13 %, c'est à dire un taux de matières résiduelles non organiques (et donc potentiellement des résidus de métaux), susceptibles d'apporter une toxicité à l'eau de mer, particulièrement au moment de la fécondation.

Après concertation avec l'Institut Mines Télécom de Nantes, il a été décidé de remplacer le charbon initial par un charbon possédant les mêmes propriétés hormis son taux de cendres qui est inférieur à 0,5 %. Ce nouveau charbon a été mis en œuvre pour de nouveaux élevages réalisés exclusivement au sein de l'éclosérie Ifremer en 2017 (expérimentations supplémentaires par rapport à ce qui était prévu dans le projet de départ). Aussi, pour limiter le développement de populations bactériennes au sein de la colonne et maintenir des conditions d'adsorption favorables, il a été décidé de limiter la température de l'eau en entrée de colonne à 18 °C maximum, puis de chauffer l'eau à 27°C dans un second temps.

Grâce à la modification de ces deux paramètres, aucune différence de performance n'a été observée par la suite, autant pour l'étape de fécondation que pour le développement larvaire. La Figure 60 montre la taille estimée des larves en fin d'élevage. Même si dans ce cas, la croissance était ralentie du fait du test de régimes alimentaires particuliers, la proportion de larves comprises entre 180 et 200 µm est similaire.

## ADAQUA

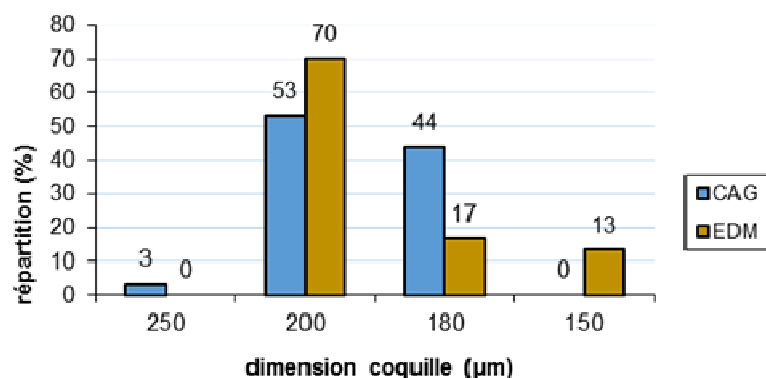


Figure 60 : Estimation de la taille des larves pour deux élevages en eaux CAG et EDM (J21)

Un suivi des poids moyens des élevages menés jusqu'à la fixation en eau de mer a été réalisé 3 mois après la fécondation. Quelle que soit la qualité d'eau lors de l'élevage larvaire (CAG ou EDM), le naissain issu d'un élevage EDM a un poids moyen supérieur au naissain CAG, qu'il soit de la SODABO (0,26 g contre 0,23 g) ou de l'IFREMER (0,45 g contre 0,30 g) pour ADAQUA 3. Même constat pour la fécondation 4, le naissain SODABO EDM présente une meilleure croissance que sur CAG (0,27 g contre 0,22 g), par contre le naissain IFREMER issu d'EDM présente une bien meilleure croissance que celui élevé en CAG (0,51 contre 0,28 g).

Enfin, les prélèvements d'eau effectués (analyses glyphosate) avant et après la colonne de charbon n'ont pas fait apparaître de contamination chimique de l'eau de mer au dessus de la limite de détection (50 ng/L). Par contre, les analyses de POCIS ont montré la présence systématique de pesticides, majoritairement des herbicides dans l'eau qui alimente les installations d'élevage. Si les teneurs mesurés dans l'eau traitée par adsorption sur CAG ne sont pas nulles, un abattement minimum de 90% a été observé. Pendant les élevages, des performances moindres ont pu être observées en eau non traitée au sein de l'écloserie de l'Ifremer mais le lien avec la présence de pesticides dans l'eau n'a pas été démontré.

## V. Conclusion

---

Le projet ADAQUA avait pour objectifs d'étudier les performances d'adsorption d'un charbon actif en grains classiquement utilisé en usine de production d'eau potable et de vérifier la possibilité de mettre en œuvre techniquement ce procédé en amont d'élevages larvaires conchylicoles. Pour mener la première partie de cette étude, le laboratoire GEPEA de l'Institut Mines Télécom de Nantes, partenaire du projet, a concentré ses travaux sur trois molécules du fait de leur présence détectée dans les canaux qui alimentent la station Ifremer de Bouin lors de l'étude INSEV3i pilotée par le Laboratoire Ecotoxicologie de l'Ifremer Nantes. Sur les trois molécules, une étude approfondie (statique et dynamique), en eau douce et en eau de mer, a été menée pour le métolachlore et la simazine, deux herbicides fréquemment retrouvés dans les eaux du polder ostréicole de Bouin. Les essais ont montré des capacités d'adsorption élevées pour les deux molécules mais un processus qui peut être lent du fait de la compétition d'adsorption avec les autres composés de l'eau de mer. Ces résultats justifient la règle de fonctionnement définie au départ qui impose un temps de séjour de minimum dix minutes au sein de la colonne d'adsorption. Concernant le glyphosate et ses principaux métabolites, le temps prévu dans ce projet n'a pas permis de développer la méthode d'analyse adéquate, faisant appel à des techniques du type chromatographie liquide ou gazeuse et dont les méthodes peuvent s'avérer longues et complexes à développer. Ainsi aucune étude sur les performances d'adsorption n'a pu être démarrée. D'autant plus que pour cette molécule, dont la solubilité dans l'eau est très élevée (12 g/L à 25°C), un autre adsorbant que le charbon actif en grains aurait probablement dû être mis en œuvre. Cependant, les études menées avec les deux premières molécules cibles, avec un charbon actif en grains déjà utilisé dans l'industrie, ont permis de poursuivre les travaux dans le domaine de la conchyliculture.

En premier lieu, un suivi des paramètres physico-chimiques et microbiologiques de l'eau de mer a été réalisé durant plusieurs semaines afin de vérifier que le procédé d'adsorption n'avait pas d'impact indésirable sur la qualité de l'eau de mer. En effet, particulièrement en élevage larvaire, la salinité, le pH, le taux d'oxygène dissous et la flore bactérienne sont des paramètres d'importance pour le bon déroulement des élevages. Concernant les paramètres physico-chimiques classiques, aucun impact majeur du traitement n'a été identifié, même si une légère baisse du taux d'oxygène dissous a ponctuellement été constatée mais sans impact pour les élevages puisqu'une ré-oxygénation systématique des eaux d'élevages est déjà mise en œuvre au sein des écloséries. Au niveau bactériologique, le dispositif mis en place au départ présentait l'inconvénient de favoriser la formation de poches d'air à différents endroits du circuit, particulièrement au niveau du système UV positionné en aval de la colonne de d'adsorption, conduisant à une efficacité très partielle de ce dernier et des concentrations bactériennes élevées dans l'eau traitée. Devant ce constat, des modifications ont été apportées et ont permis une amélioration de la qualité bactériologique de l'eau de mer, identique à ce qui est observé pour une eau qui ne circule pas au sein de la colonne d'adsorption. Enfin des prélèvements ont été réalisés durant plusieurs semaines afin de les faire analyser pour déterminer la teneur en Carbone Organique Dissous, potentiellement très utile pour les larves en élevage. Sur ce paramètre, aucune diminution significative n'a été observée. A l'issue de cette première phase, les résultats ont donc permis de passer à la phase suivante de démonstration en conditions d'élevage larvaire de l'huître creuse *Crassostrea gigas*.

Pour démontrer la faisabilité de mettre en œuvre le procédé d'adsorption sur charbon actif en grains au sein d'une éclosérie conchylicole, deux installations expérimentales ont été installées à la station Ifremer de Bouin (mode batch 30 litres) et à l'éclosérie commerciale SODABO (mode bac 300 litres) située aussi sur le polder ostréicole de Bouin. Au sein des deux écloséries, plusieurs

élevages larvaires ont été menés avec des larves nées à l'Ifremer lors de fécondations réalisées en présence des deux partenaires et selon un protocole décrit précédemment dans ce rapport. Concernant cette première étape de fécondation, quasiment tous les essais réalisés ont montré un taux d'éclosion inférieur dans l'eau traitée par CAG, indiquant une inadéquation de la qualité de cette eau pour cette étape. Cependant, les fécondations permettaient tout de même selon les tests d'obtenir des larves D viables sur un élevage complet. De plus, lorsque le stade D n'était pas atteint en eau CAG, les larves nées en eau de mer « standard » étaient transférées pour moitié dans les bacs CAG pour le reste de l'élevage. Dans ces conditions, les élevages pouvaient être menés jusqu'à leur terme avec des performances variables. En effet, au sein de l'écloserie Ifremer, par deux fois, le jour de fixation est arrivé plus tôt en eau CAG qu'en eau de mer « standard ». Cette observation n'a cependant pas été confirmée à l'écloserie SODABO. Globalement, le nombre de larves obtenues en eau CAG en fin d'élevage était aussi plus faible qu'en eau de mer « standard », prouvant une croissance plus lente des élevages en eau CAG. Ce constat a été confirmé lors de la caractérisation du naissain réalisé trois mois après fécondation puisque le naissain né en eau CAG est plus petit que le naissain né en eau de mer « standard » avec des écarts de tailles variables en fonction des tests et de l'origine (écloserie). Devant ces résultats, une réflexion a démarré sur la qualité de l'adsorbant et un nouveau charbon a été identifié pour son taux de cendres presque nul alors que ce même taux était de 13% pour le charbon mis en œuvre lors de tous ces essais. En effet, ces cendres peuvent contenir des éléments inorganiques, notamment des traces de métaux, toxiques pour les gamètes, les œufs et les larves. Par précaution il a donc été décidé en fin de projet de remplacer la charbon choisi en début de projet par un autre, similaire en termes de propriétés physico-chimiques mais présentant un taux de cendres proche de zéro. En parallèle, une nouvelle règle de fonctionnement a été mise en place de sorte à limiter la température de l'eau qui entre dans la colonne d'adsorption car l'injection d'eau chaude (25-27 °C) pouvait conduire à des développements bactériens indésirables. Dans ces nouvelles conditions, des performances équivalentes ont été obtenues dans les deux types d'eau, que ce soit lors de la fécondation et lors de l'élevage larvaire.

Enfin, des capteurs passifs ont été systématiquement positionnés dans deux bassins contenant les deux types d'eau pour toute la durée des élevages. Des molécules chimiques, et principalement celles ciblées au départ, ont été détectées pour chaque élevage. Si des teneurs résiduelles sont détectées dans l'eau de mer traitée par adsorption sur CAG, un abattement de plus de 90% a été obtenu. Etant donné les difficultés rencontrées à conduire des élevages avec le charbon choisi au départ du projet, il n'a pas été possible d'apprécier l'effet du procédé de décontamination sur les performances en élevage larvaire.

Ainsi, il est proposé de poursuivre le travail lors du projet ADAQUA 2 afin de développer les travaux autour du glyphosate et de ses métabolites, et confirmer les premiers résultats obtenus avec le nouveau charbon actif mis en œuvre aujourd'hui au sein de l'écloserie de la station de Bouin. Si un autre adsorbant est identifié pour retenir le glyphosate, une colonne contenant un mélange d'adsorbants sera mise en place. Des essais similaires à ceux menés lors d'ADAQUA 1 seront programmés afin de conclure sur les possibilités de décontaminer l'eau par adsorption sur charbon actif en grains pour mener des élevages larvaires conchylicoles.

## VI. Références bibliographiques

---

Aitcheson S., Arnett J., Murray K. et Zhang J., Removal of aquaculture therapeutants by carbon adsorption: 1. Equilibrium adsorption behaviour of single components, *Aquaculture*, n° 1183(3), pp. 269-284, 2000.

Aitcheson S., Arnett J., Murray K. et Zhang J., Removal of aquaculture therapeutants by carbon adsorption: 2: Multicomponent adsorption and the equilibrium behaviour of mixtures, *Aquaculture* n° 1192(2), pp. 249-264, 2001.

Akcha F., Rouxel J., Menard D., Potier J., Sussarellu R., Utilisation d'Incubateurs in Situ pour l'Evaluation de la qualité chimique des eaux côtières et de son Impact sur le développement et la survie des huîtres (INSEV3I), CR technique de projet, 2014.

ATEM Chimie, « la chromatographie liquide haute performance,» Université de Lille, [En ligne]. Available: <http://atechimie.univ-lille1.fr/Chromatographie-Phase-Liquide/Principe/>. [Accès le 22 Mars 2016].

Ben Kheder R., Étude sur le développement larvaire de *Crassostrea gigas* (Thunberg, 1793) en conditions contrôlées : recherche d'indices de qualité, Thèse de Doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale, 2007.

Bonnefoy N., Rapport d'information fait au nom de la mission commune d'information sur les pesticides et leur impact sur la santé et l'environnement, Rapport du Sénat, n° 142, p. 10, 2012.

Canto A., a) «Glyphosate : la Commission européenne bat en retraite,» *environnement-magazine*, 19 Mai 2016. [En ligne]. Available: <http://www.environnement-magazine.fr/article/47451-glyphosate-commission-europeenne-bat-en-retraite/>. [Accès le 20 Mai 2016].

Canto A., b) «18 mois pour en finir avec le glyphosate,» *environnement-magazine*, 29 Juin 2016. [En ligne]. Available: <http://www.environnement-magazine.fr/article/47773-18-mois-pour-en-finir-avec-le-glyphosate/>. [Accès le 20 Août 2016].

Cooney D. O., *Adsorption design for wastewater treatment*, CRC Press, 1998.

Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N., Budzinski H., Action Aquaref n° IIB- 1b Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse. Janvier 2015.

Gosciny S. et Hanot V., Glyphosate in all its forms, *Laboinfo of Federal Agency for the Safety of the Food Chain*, n° 17, pp. 12-16, Janvier 2012.

Hagenburg P. et Coulon-Decorzens M., Rapport de projet d'option Génie de l'Environnement, «Amélioration de la qualité de l'eau de mer en aquaculture : application aux éclosiers conchyliques, IMT-Atlantique, Février 2017.

Hatt P.J., Stavrakakis C., Buchet V. et Dupuy B., Bilan des connaissances sur la qualité de l'eau dans la zone du polder conchylicole de Bouin - Projet LEAUPOLD, R. INT.RBE/SG2M/LSPC - Décision AELB n° 2014D030 du 30 juillet 2014, 2015.

Helm M. et Bourne N., *Écloserie de bivalves, un manuel pratique*.  
FAO, document technique sur les pêches 471, 2006, 184 p.

Institut national de recherche et de sécurité, *Adsorption*, 2005 [En ligne]. Available:

[www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-4263/ed4263.pdf](http://www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-4263/ed4263.pdf). [Accès le 23 Mars 2016].

Kirchhoff J., «Manual of Pesticide Residue Analysis,» 1994.

Knappe D. R., Snoeyink V. L., Roche P., Prados M. J. and Bourbigot M. M., “The effect of preloading on rapid small-scale column test predictions of atrazine removal by GAC adsorbers,” *Water Research*, 31(11), pp. 2899-2909, 1997.

Kochany J. et Maguire R. J., «Sunlight photodegradation of metolachlor in water,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 4, n° 122, pp. 406-412, 1994.

LA COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES, «Décision de la commission du 10 mars 2004 concernant la non-inscription de la simazine à l'annexe I de la directive 91/414/CEE du Conseil et le retrait des autorisations accordées pour les produits phytopharmaceutiques contenant cette,» *Journal officiel de l'Union européenne*, vol. L, n° 178, pp. 50-52, 2004.

LA COMMISSION ECONOMIQUE EUROPÉENNE, «Directive n° 91/414/CEE du 15/07/91 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques,» *Journal officiel de l'Union européenne*, vol. L, n° 1230, 1991.

Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Part I. Solids, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, n° 111, pp. 2221-2295, 1916.

Lladó J., Lao-Luque C., Ruiz B., Fuente E., Montserrat S.-S. & Dorado A. D., Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 95, pp. 51-59, 2015.

Mai H., Morin B., Pardon P., Gonzalez P., Budzinski H. and Cachot J., “Environmental concentrations of irgarol, diuron and S-metolachlor induce deleterious effects on gametes and embryos of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*,” *Marine environmental research*, 89, pp. 1-8, 2013.

Matsui Y., Kamei T., Kawase E., Snoeyink V. L. and Tambo N., GAC adsorption of intermittently loaded pesticides, *Journal-American Water Works Association*, , 86(9), pp. 91-102, 1994.

MONSANTO, «AMPA,» Juillet 2012. [En ligne]. Available: [http://www.glyphosateeu.fr/system/files/sidebar-files/monsanto\\_plaquetteampa\\_version\\_def.pdf](http://www.glyphosateeu.fr/system/files/sidebar-files/monsanto_plaquetteampa_version_def.pdf). [Accès le Mars 2016].

Neng N. R., Mestre A. S., Carvalho A. P. et Nogueira J. M. F., Powdered activated carbons as effective phases for bar adsorptive micro-extraction (BA $\mu$ E) to monitor levels of triazinic herbicides in environmental water matrices, *Talanta*, vol. 85, n° 15, pp. 1643-1649, 2011.

Pastrana-Martínez L. M., López-Ramón M. V. et Moreno-Castilla C., Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values, *Journal of colloid and interface science*, vol. 331, n° 11, pp. 2-7, 2009.

Pastrana-Martínez L. M., López-Ramón M. V., Fontecha-Cámara M. A. et Moreno-Castilla C., Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity, *Water research*, vol. 44, n° 13, pp. 879-885, 2010.

Ramírez-Godínez J., Beltrán-Hernández R. I., Coronel-Olivares C., Contreras-López E., Quezada-Cruz M., Vázquez-Rodríguez G., Recirculating Systems for Pollution Prevention in Aquaculture Facilities, *Journal of*

Water Resource and Protection, 2013, 5, 5-9.

Rivard L., «Environmental fate of metolachlor,» *Chemistry*, vol. 51218, pp. 45-2, 2003.

Robert R. et Trintignac P., Microalgues et nutrition larvaire en éclosion de mollusques, Société Française de Malacologie, *Haliotis* 26: 1-13, 1997.

Salman J. M., Optimization of preparation conditions for activated carbon from palm oil fronds using response surface methodology on removal of pesticides from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 7, n° 11, pp. 101-108, 2014.

Taha S. M., Amer M. E., Elmarsafy A. E. and Elkady M. Y., Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), pp. 2013-2025, 2014.

Vencill W. K., *Herbicide Handbook*, Weed Science Society of America, 2002.

Vryzas Z., Tsaboula A. et Papadopoulou-Mourkidou E., Determination of alachlor, metolachlor, and their acidic metabolites in soils by microwave-assisted extraction (MAE) combined with solid phase extraction (SPE) coupled with GC-MS and HPLC-UV analysis, *Journal of separation science*, vol. 35, n° 115, pp. 2529-2538, 2007.

Vukčević M. M., Kalijadis A. M., Vasiljević T. M., Babić B. M., Laušević Z. V. and Laušević M. D., Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, pp. 156-165, 2015.

Waiman C. V., Avena M. J., Garrido M., Band B. F. et Zanini G. P., «A simple and rapid spectrophotometric method to quantify the herbicide glyphosate in aqueous media. Application to adsorption isotherms on soils and goethite,» *Geoderma*, vol. 170, pp. 154-158, 2012.

Xiao J., Rapport de stage de fin d'études, Elimination des polluants organiques par adsorption sur charbon actif pour limiter l'impact de l'activité humaine sur les milieux récepteurs, Ecole Centrale Nantes, Master STEU, Septembre 2016.

Xu Z., Cai J. et Pan B., Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, vol. 14, n° 13, pp. 155-176, 2013.

## VII. Annexes

### Annexe I Liste de Molécules détectées dans les eaux de la station Ifremer et sur trois cours d'eau du bassin versant (Projet INSEV3I)

Molécules	INSEV3I		Trois cours d'eau	
	6/07/13-19/08/14	2/06/14-5/09/14	Max	Fréquence
acétochlore ESA	++	++	nr	nr
améthryne	+	+	nr	nr
atrazine	+	+	0,00	0%
atrazine 2 hydroxy	++	++	0,13	75%
azoxystrobine	0	+	0,04	13%
carbendazime	+	+	0,13	63%
carbetamide	0	+	nr	nr
chlorotoluron	+	+	0,00	0%
DEA	0	+	nr	nr
DIA	0	+	0,00	0%
dimétachlore	+	0	nr	nr
diuron	+	+	0,09	81%
DMSA	+	+	nr	nr
DMST	+	+	nr	nr
hexazinone	+	+	nr	nr
hydroxysimazine	+	+	nr	nr
irgarol	+	+	nr	nr
isoproturon	+	+	0,00	0%
métazachlore	+	+	nr	nr
métolachlore	+	+	0,06	69%
métolachlore ESA	++	++	nr	nr
métolachlore OA	+	+	nr	nr
metsulfuron-méthyl	0	+	0,00	0%
nicosulfuron	++	++	0,08	38%
promethrin	0	+	nr	nr
propachlore	+	+	nr	nr
propiconazole	0	+	0,05	19%
simazine	+	+	0,08	75%
terbuthrin	+	+	0,01	6%
terbutylazine	+	+	nr	nr
terbutylazine deséthyl	+	+	nr	nr
AMPA	nr	nr	1,10	94%
boscalid	nr	nr	0,15	75%
hydroxyterbutylazine	nr	nr	0,04	75%
isoproturon	nr	nr	0,04	50%
pyriméthanil	nr	nr	0,07	50%
métaldéhyde	nr	nr	0,03	44%
propyzamide	nr	nr	0,18	44%
aminotriazole	nr	nr	0,19	31%
atrazine déséthyl	nr	nr	0,02	25%
glyphosate	nr	nr	0,59	25%
dichloro phénylurée 124	0	0	0,02	25%
métalaxyl	nr	nr	0,02	19%
propazine	nr	nr	0,58	19%
oxadiazon	nr	nr	0,03	13%
tébuconazole	nr	nr	0,03	13%
diflufénican	0	0	0,02	13%
anthraquinone	nr	nr	0,00	6%
diméthénamide	nr	nr	0,01	6%
diméthomorphe	nr	nr	0,02	6%
iprodione	nr	nr	0,03	6%
MCPA-2,4	nr	nr	0,00	6%
mécoprop	nr	nr	0,05	6%
oxadixyl	nr	nr	0,00	6%
phosphate de tributyle	nr	nr	0,03	6%
pyridafol	nr	nr	0,01	6%
linuron	0	0	0,02	6%
aldrine	nr	nr	0,00	0%



## ADAQUA

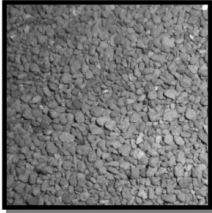
Molécules	INSEV31		Trois cours d'eau	
	6/07/13-19/08/14	6/07/13-19/08/14	Max	Fréquence
amidosulfuron	nr	nr	0,00	0%
atrazine déséthyl 2 hydroxy	nr	nr	0,00	0%
bromoxynil	nr	nr	0,00	0%
chlordécone	nr	nr	0,00	0%
chlorfenvinphos	nr	nr	0,00	0%
cyproconazole	nr	nr	0,00	0%
cyprodinil	nr	nr	0,00	0%
D-2,4	nr	nr	0,00	0%
DDT op'	nr	nr	0,00	0%
DDT pp'	nr	nr	0,00	0%
desméthylisoproturon	nr	nr	0,00	0%
dicamba	nr	nr	0,00	0%
dichlorprop	nr	nr	0,00	0%
dinitrocrésol	nr	nr	0,00	0%
dinoterbe	nr	nr	0,00	0%
époxyconazole	nr	nr	0,00	0%
fénamidone	nr	nr	0,00	0%
fipronil	nr	nr	0,00	0%
foramsulfuron	nr	nr	0,00	0%
gluphosinate	nr	nr	0,00	0%
HCH Béta	nr	nr	0,00	0%
HCH Gamma	nr	nr	0,00	0%
isoxaben	nr	nr	0,00	0%
mésosulfuron Méthyl	nr	nr	0,00	0%
mésotrione	nr	nr	0,00	0%
métamitron	nr	nr	0,00	0%
méthabenzthiazuron	nr	nr	0,00	0%
méthoxychlore	nr	nr	0,00	0%
myclobutanil	nr	nr	0,00	0%
napropamide	nr	nr	0,00	0%
pendiméthaline	nr	nr	0,00	0%
phthalimide	nr	nr	0,00	0%
pirimicarbe	nr	nr	0,00	0%
prosulfoarbe	nr	nr	0,00	0%
pyrimiphos-méthyl	nr	nr	0,00	0%
sulcotrione	nr	nr	0,00	0%
thiabendazole	nr	nr	0,00	0%
tricypyr	nr	nr	0,00	0%
acétochlore	0	0	0,00	0%
acétochlore OA	0	0	nr	nr
alachlore	0	0	0,00	0%
bentazone	0	0	0,00	0%
carbofuran	0	0	0,00	0%
carbosulfan	0	0	nr	nr
chlorsulfuron	0	0	nr	nr
cyanazine	0	0	nr	nr
cyromazine	0	0	0,00	0%
dichloro phénylurée 134 (dcpu)	0	0	nr	nr
dichlorophényl 3 methyl urée 134 (dcpmu)	0	0	nr	nr
flazasulfuron	0	0	nr	nr
fluaizifop-p-butyl	0	0	nr	nr
flusilazole	0	0	nr	nr
imidacloprid	0	0	0,00	0%
methiocarb	0	0	0,00	0%
metoxuron	0	0	nr	nr
prosulfuron	0	0	nr	nr
pymethroline	0	0	nr	nr
quizalofop-ethyl	0	0	nr	nr
quizalofop-p-téfuryl	0	0	nr	nr
thiamethoxan	0	0	0,00	0%

Le tableau donne la liste des molécules détectées à une concentration élevée (++), significative (+) ou nulle (0). Cette liste est comparée aux molécules recherchées dans trois points du bassin versant à la même période de 2013 et en un point en 2014. Pour chaque molécule sont données la concentration maximale (Max) et la fréquence de présence à une concentration significative dans l'échantillon (Fréquence) ; la mention « nr » correspond à une molécule non recherchée dans les cours d'eau, mais recherchée dans les eaux de la station Ifremer, et inversement dans les colonnes « INSEV31 » cette mention indique que la molécule n'a pas été recherchée dans les eaux de la station Ifremer, mais l'a été dans les eaux des cours d'eau du bassin versant.

Annexe II Fiche technique du CECARBON GAC 1240L

# CECARBON GAC 1240 L

Charbon actif en grain



**FONCTION**

Procédés de purification ou séparation en phase liquide.  
 Traitement d'eau potable.  
 Traitement d'eau résiduaire.  
 Décoloration.

**NATURE / ASPECT**

Charbon d'origine minéral aggloméré activé à la vapeur.

**SPÉCIFICATIONS**

	Unités	Valeurs	Méthodes
INDICE D'IODE	mg/100g	950	AWWA B 600
INDICE DE BLUE DE METHYLENE	mg/0,1g	16	CEFIC
INDICE DE MELASSE CECA		90	CECA
TENEUR EN CENDRES	%	13	ASTM D 2866
HUMIDITE A L'ENSACHAGE	%	5	ASTM D 2867

**VALEURS TYPIQUES**

GRANULOMETRIE > 1,70 mm (12 MESH)	%	5	ASTM D 2862
GRANULOMETRIE < 0,425 mm (40 MESH)	%	5	ASTM D 2862
DENSITE NON TASSEE	kg/m <sup>3</sup>	480 ± 20	ASTM D 2854
MASSE VOLUMIQUE APRES DREINAGE ET CONTRE LAVAGE	kg/m <sup>3</sup>	430 ± 20	

**CONDITIONNEMENT**

Sacs papier de 25 kg net sur palettes housées de 500 kg.  
 Big bag de 500 kg.  
 Vrac.

CHARBON ACTIF

[www.cecachemicals.com](http://www.cecachemicals.com)

Talent  
**Added**  
**CECA**  
 ARKEMA GROUP

## Annexe III Fiche technique du CECARBON GAC 1240 PLUS

ACTICARBONE

CECA/ATOFINA Fiche technique

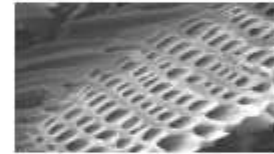
## CECARBON GAC 1240 PLUS CHARBON ACTIF EN GRAIN

DAFA/DCA

Juin 2004 ISSUE 0

## ► NATURE

Charbon d'origine minérale aggloméré activé à la vapeur et lavé à l'acide, à basse teneur en cendres et en fer.



## ► APPLICATIONS

Procédés de purification ou séparation en phase liquide en pharmacie et dans les applications alimentaires.

## ► SPECIFICATIONS

Méthodes	Caractéristiques	Valeurs	Unités
ASTM D 2862- 67	GRANULOMETRIE + 12 MESH (1,70 mm) - 40 MESH (0,425 mm)	5 max 0.5 max	%
AWWA B 600 - 78	INDICE D'IODE	950 min	cc/100g
CECA (1)	INDICE DE MELASSE	120 min	
ASTM D 2867- 70	HUMIDITE A L'ENSACHAGE	3 max	%
CEFIC - 86	pH	5-8	u. pH
CEFIC - 86	CENDRES SOLUBLES EN MILIEU ACIDE	0.5 max	%
CEFIC - 86	FER SOLUBLE EN MILIEU ACIDE	0.015 max	%

## ► CARACTERISTIQUES TYPIQUES

Méthodes	Caractéristiques	Valeurs	Unités
ASTM D 2854-70	DENSITE NON TASSE	510	Kg/m <sup>3</sup>
	MASSE VOLUMIQUE APRES DRAINAGE ET CONTRE LAVAGE	420-460	Kg/m <sup>3</sup>
ASTM D 3802-79	DURETE	78	%
ASTM D 2872	DIAMETRE MOYEN DES PARTICULES	1.2-1.4	mm
N2 BET	SURFACE	950 - 1050	m <sup>2</sup> /g

### CONDITIONNEMENT

Sacs papier multiplis de 25 kg net sur palettes houssées de 500 kg.

Big Bag de 454 kg Citerne vrac

Le charbon actif peut être stocké au moins 2 ans s'il est conservé en emballage d'origine et dans un local à l'abri de l'humidité ainsi que de toutes substances volatiles.

Un échantillon de chaque lot est conservé pendant 12 mois à compter de la date de fabrication.

(1) Méthode CECA

Annexe IV Composants de la colonne XK 26/20

Instruction 28-9920-23 AF

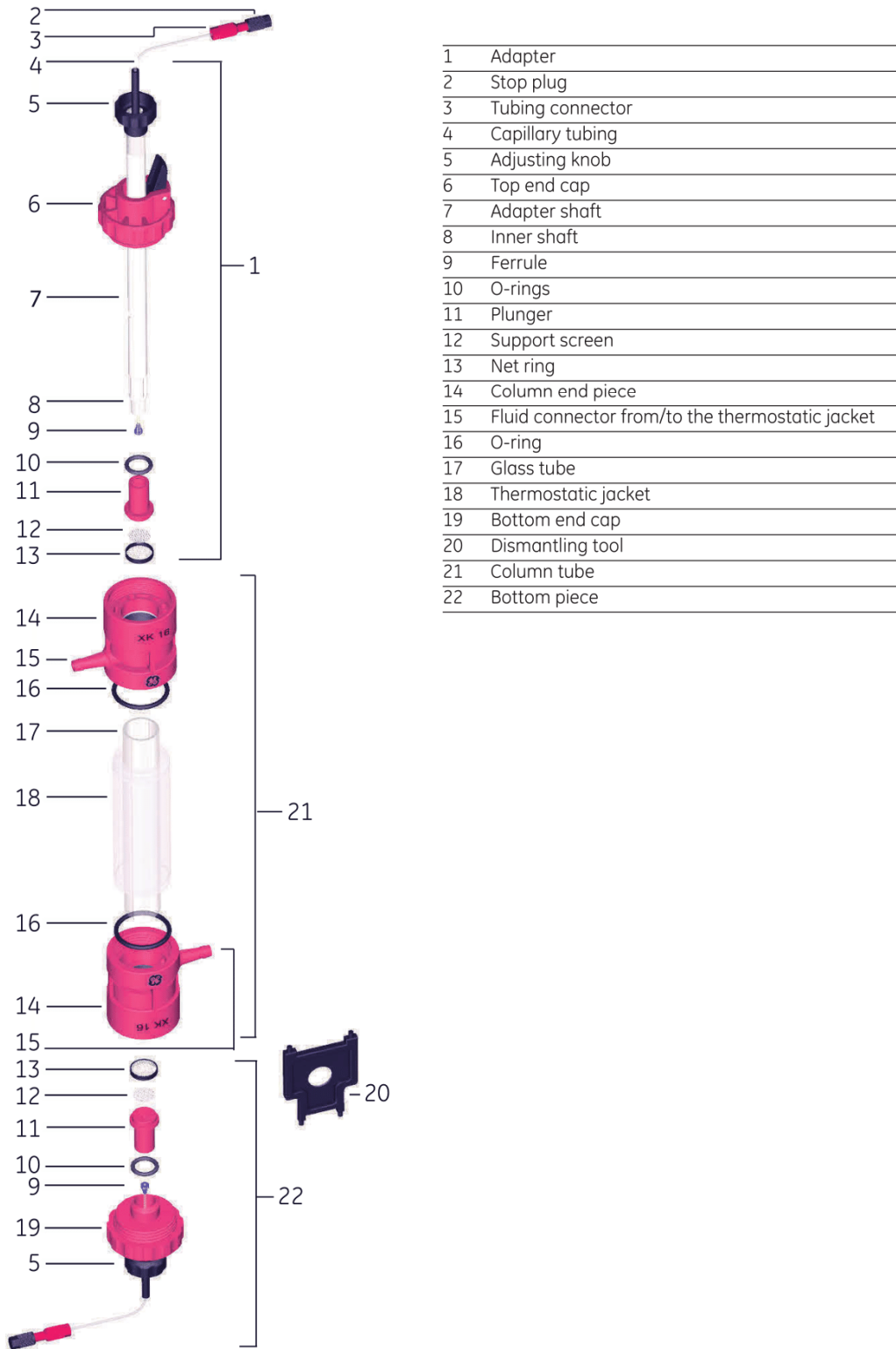


Fig. 5 Exploded view of XK column with XK adapter.