

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR GEOSCIENCES ARCHITECTURE (SPIGA)

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Procédés de traitement de l'eau de mer en conchyliculture pour la sauvegarde et le maintien de la qualité des mollusques bivalves

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences pour l'ingénieur

Spécialité : Génie des procédés

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Jean-Baptiste CASTAING

Le 29 septembre 2011, devant le jury ci-dessous

Président	Maxime Pontié, Professeur, Université d'Angers
Rapporteurs	Roger Kantin, Cadre Ifremer, Directeur de recherche, Arcachon Nordine Mouhab, Professeur, Université de Rouen
Examineurs	Joël Haure, Cadre Ifremer, station de Bouin Pascal Jaouen, Professeur, Université de Nantes Jean-Paul Blancheton, Cadre Ifremer, Palavas les Flots Patrick Lassus, Cadre Ifremer, Nantes, invité Anthony Massé, Maître de Conférences, Université de Nantes, invité Nour-Eddine Sabiri, Maître de Conférences, Université de Nantes, invité Véronique Séchet, Cadre Ifremer, Nantes, invité

Directeurs de thèse :

*Pascal Jaouen (Université de Nantes),
Joël Haure (Ifremer)*

Avant-propos

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Génie des Procédés - Environnement - Agroalimentaire (GEPEA-UMR CNRS 6144) de l'Université de Nantes, et de la station Ifremer de Bouin (Vendée). Cette étude a été financée pour trois ans par la région des Pays de la Loire dans le cadre du programme GERRICO (Gestion globale des ressources marines et des risques dans les espaces côtiers).

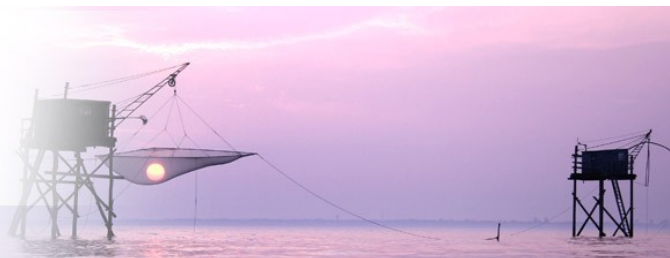
Ce travail de thèse est structuré en cinq chapitres : (i) un premier chapitre consacré à une étude bibliographique, (ii) un deuxième au matériel et aux méthodes, (iii) un troisième aux résultats expérimentaux, (iv) un quatrième à une étude technico-économique, (iv) et un dernier chapitre présentant la conclusion et les perspectives de ce travail. Les résultats, publiés dans des revues internationales avec comité de lecture, sont présentés dans leur version originale de publication (en anglais).

Je remercie Jack Legrand (directeur du GEPEA) et Luçay Han Ching (directeur du centre Ifremer de Nantes) pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires. Je remercie également mes directeur et co-directeur, Pascal Jaouen et Joël Haure, pour m'avoir fait confiance dans ce travail, pour leur encadrement et leur accueil. Je remercie tout particulièrement Maxime Pontié, Nour-Eddine Sabiri, Anthony Massé, Véronique Séchet, Jérôme Hussenot, Patrick Lassus et Claire Marcaillou pour leur aide précieuse et pour leur contribution dans ce travail. Je tiens également à remercier et à exprimer ma reconnaissance pour les rapporteurs et les membres extérieurs du Jury : Roger Kantin (Cadre Ifremer, Directeur de recherche, Arcachon), Nordine Mouhab (Professeur, Université de Rouen) et Jean-Paul Blancheton (Cadre Ifremer, Palavas les Flots).

Mes remerciements vont également à l'ensemble de mes amis et collègues du laboratoire GEPEA et d'Ifremer Nantes et Bouin, ainsi qu'aux ingénieurs et techniciens de ces laboratoires pour leur disponibilité et leur soutien technique. J'exprime une pensée toute particulière à Maryse Chaplain-Derouiniot, technicienne au laboratoire GEPEA, qui a participé à ce travail et qui nous a malheureusement quitté trop tôt. Je remercie enfin mes amis et ma famille pour leurs soutiens et leurs encouragements.



 **Gerrico**
Gestion globale des ressources marines
et des risques dans les espaces côtiers



Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de procédés de filtration de l'eau de mer pour la sauvegarde et le maintien de la qualité des mollusques bivalves lors d'efflorescences de microalgues toxiques. Son originalité repose sur la recherche de procédés rustiques permettant l'élimination des dinoflagellés toxiques. Deux procédés ont été étudiés, les membranes immergées et le filtre à sable. L'origine et la nature des mécanismes de colmatage ont été identifiées en lien avec la sélectivité et la consommation énergétique. Des suspensions de dinoflagellés toxiques et non toxiques ont été reconstituées puis filtrées sur membranes 10 kDa, 300 kDa et 0,2 μm , et sur un filtre à sable (diamètre de grain moyen « d_g » compris entre 250 et 520 μm). La microfiltration sur membrane 0,2 μm est apparue comme la plus adaptée : plus de 99 % des microalgues sont retenues et une consommation énergétique spécifique inférieure à 0,5 kWh/m³. Les mécanismes de colmatage ont été étudiés par la mise en œuvre d'autopsies membranaires et l'utilisation de modèles de filtration. La filtration sur sable n'a pas permis de retenir la totalité des microalgues, mais une diminution de la taille moyenne des grains de sable permet d'augmenter significativement leur rétention (Rétention de 90 % en 6 h avec $d_g = 256 \mu\text{m}$). Ne permettant pas l'élimination totale des microalgues toxiques, la filtration sur sable ne peut être proposée que comme une solution de prétraitement de l'eau de mer en complément de la filtration par membranes immergées fibres creuses. En dépit d'un coût plus élevé, seule la filtration par membranes peut être envisagée dans le cadre de la protection des bassins conchylicoles.

Mots clés : Membranes immergées, Microfiltration fibres creuses, Filtre à sable, Mécanismes de colmatage, Dinoflagellés toxiques, Conchyliculture, Bivalves.

Abstract

The aim of this work is the study of seawater filtration process to preserve commercial bivalves and maintain their quality during harmful algal blooms. The originality of this work is based on the study of rustic processes, capable of removing toxic microalgae from seawater. Two filtration processes have been studied, the immersed hollow fibres membranes and a sand filter. The origin and nature of fouling mechanisms have been identified in connection with the selectivity and energy consumption. Suspensions of toxic and nontoxic microalgae were reconstituted and then filtered through 10 kDa, 300 kDa and 0.2 μm membranes and a sand filter (mean grain diameter " d_g " equal to 250-520 μm). Microfiltration membrane 0.2 μm has emerged as the most suitable for the filtration of seawater : more than 99 % of micro-algae were eliminated for a specific energy consumption below 0.5 kWh/m³. Fouling mechanisms were investigated by membranes autopsies and the use of membrane filtration models. Sand filtration does not allow to retain all microalgae. Nevertheless, a decrease in the average size of sand grains significantly increases the toxic micro-algae retention (Rejection rate equal to 90 % after 6 h of filtration with $d_g = 256 \mu\text{m}$). Sand filtration does not allow a total retention of toxic microalgae, then it can only be proposed as a seawater pretreatment system before membrane filtration. Despite a higher cost, immersed hollow fibres membranes can be considered for the protection of shellfish basins.

Key words : *Immersed membranes, Microfiltration hollow fibres, Sand filter, Fouling mechanisms, Toxic dinoflagellates, microalgae, Shellfish farming, Bivalves.*

Sommaire

Introduction et objectifs.....	1
I Etude bibliographique	5
I.1 La conchyliculture française : état des lieux et enjeux actuels	5
I.1.1 La conchyliculture en France.....	5
I.1.2 L'ostréiculture, une activité menacée.....	6
I.1.3 Enjeux pour une conchyliculture durable	9
I.1.4 La sauvegarde des mollusques bivalves : un enjeu clé pour la conchyliculture	10
I.1.4.1 La détoxification	10
I.1.4.2 La sauvegarde et les systèmes en eau re-circulée	12
I.1.4.3 Pollutions marines et moyens de lutte	14
I.1.5 Conclusion.....	19
I.2 Les efflorescences de microalgues toxiques : une problématique majeure du 21^{ème} siècle	21
I.2.1 Introduction.....	21
I.2.2 La production primaire	21
I.2.3 Les dinoflagellés	22
I.2.4 Proliférations algales nuisibles	23
I.2.5 Les phycotoxines.....	26
I.2.5.1 Toxines amnésiantes (ASP)	27
I.2.5.2 Toxines paralysantes (PSP)	28
I.2.5.3 Toxines diarrhéiques (DSP)	30
I.2.6 Principales espèces de dinoflagellés toxiques et nuisibles rencontrées au niveau du littoral de la France métropolitaine	31
I.2.6.1 <i>Dinophysis</i> spp.	31
I.2.6.2 <i>Prorocentrum</i> spp.	32
I.2.6.3 <i>Alexandrium</i> spp.....	33
I.2.6.4 <i>Autres dinoflagellés toxiques</i>	35
I.2.7 Les microalgues toxiques : un problème de santé publique - mise en place d'un réseau de surveillance des eaux littorales françaises, le REPHY	35

I.3 Procédés de traitement de l'eau de mer adaptés à la conchyliculture pour la rétention des dinoflagellés toxiques : la filtration par membranes et sur sable 38

I.3.1	Introduction.....	38
I.3.2	L'ultrafiltration et la microfiltration sur membranes	39
I.3.2.1	<i>Introduction</i>	39
I.3.2.2	<i>Caractérisation des membranes - rappels théoriques</i>	40
I.3.2.3	<i>Domaines d'applications de la MF et de l'UF</i>	42
I.3.2.4	<i>Le colmatage en ultrafiltration et microfiltration membranaire</i>	44
I.3.2.5	<i>Les membranes immergées fibres creuses basse pression</i>	49
I.3.2.6	<i>Etude du colmatage en UF/MF frontale</i>	62
I.3.3	La filtration en profondeur : cas des filtres à sable	79
I.3.3.1	<i>Introduction</i>	79
I.3.3.2	<i>Les milieux poreux : paramètres structuraux.....</i>	79
I.3.3.3	<i>Ecoulement de fluide newtonien à travers un milieu poreux</i>	81
I.3.3.4	<i>Chute de pression en régime inertiel.....</i>	83
I.3.3.5	<i>Mécanismes de dépôt des particules en suspension dans un milieu granulaire - Approche microscopique</i>	84
I.3.3.6	<i>Performances de la filtration sur milieux poreux granulaires</i>	91
I.3.3.7	<i>La filtration sur sable</i>	93

II Matériel et méthodes..... 97

II.1 Le pilote de filtration membranaire 97

II.1.1	Les membranes immergées fibres creuses	97
II.1.2	Le pilote d'étude de filtration membranaire	98
II.1.3	Suivi des performances hydrauliques.....	99
II.1.4	Conditions opératoires	101
II.1.5	Détermination de la consommation énergétique spécifique	101
II.1.5.1	<i>Energie consommée par la pompe</i>	101
II.1.5.2	<i>Energie consommée par le bulleur</i>	102
II.1.6	Nettoyage, stockage et test d'intégrité des membranes	103
II.1.7	Caractérisation des membranes fibres creuses	104
II.1.7.1	<i>Analyse de la morphologie de surface et de la composition élémentaire par MEB-EDX</i>	104
II.1.7.2	<i>Mesure de la rugosité par microscopie à Force Atomique (AFM)</i>	105
II.1.7.3	<i>Mesure de l'angle de contact.....</i>	105

II.1.7.4	<i>Détermination du taux de remplissage</i>	106
II.1.7.5	<i>Détermination de la taille des pores et de la distribution porale</i>	106
II.2	Développement et conception d'un pilote de filtration sur sable spécifique	107
II.2.1	Le pilote d'étude de filtration sur sable	107
II.2.2	Les sables de filtration et constitution des lits poreux	108
II.2.3	Procédure de préparation du filtre à sable avant filtration	110
II.3	Choix d'une microalgue leurre pour la reconstitution d'une eau de mer contaminée	110
II.3.1	Culture d' <i>H. triquetra</i>	111
II.3.2	Culture d' <i>A. minutum</i>	112
II.3.3	Culture de <i>P. lima</i>	112
II.4	Moyens analytiques pour la caractérisation des eaux d'alimentation et des perméats/filtrats	113
II.4.1	Analyse de la phase particulaire	113
II.4.1.1	<i>La turbidité</i>	113
II.4.1.2	<i>Les Matières En Suspension (MES)</i>	114
II.4.1.3	<i>Analyses granulométriques</i>	114
II.4.1.4	<i>Dénombrement sur lame hématimétrique et Méthode d'Utermöhl</i> ..	116
II.4.1.5	<i>Chlorophylle-a</i>	116
II.4.2	Analyse de la matière organique marine	117
II.4.2.1	<i>Analyse du carbone organique</i>	117
II.4.2.2	<i>Analyses des sucres dissous</i>	118
II.4.2.3	<i>Les Matières Organiques Naturelles (MON)</i>	120
II.4.3	Echantillonnage des eaux	121
III	Résultats et discussions	123
III.1	Sélection des membranes à fibres creuses	123
III.1.1	Avant-propos	123
III.1.2	Résumé	124
III.1.3	Introduction.....	126
III.1.4	Material and methods	128

III.1.4.1	<i>Pilot plant description</i>	128
III.1.4.2	<i>Heterocapsa triquetra suspensions</i>	129
III.1.4.3	<i>Fouling Index (FI) determination</i>	129
III.1.4.4	<i>Membranes autopsy tools</i>	130
III.1.4.5	<i>Water analytical methods</i>	131
III.1.5	Results and discussion.....	132
III.1.5.1	<i>Submerged membrane performances</i>	132
III.1.5.2	<i>Fouling characterization</i>	134
III.1.6	Conclusion	140

III.2 Etude de la MF par membranes immergées pour l'élimination des microalgues toxiques. Influence de l'espèce et de la concentration en microalgues - identification des mécanismes de colmatage 143

III.2.1	Avant-propos.....	143
III.2.2	Résumé.....	144
III.2.3	Introduction.....	146
III.2.4	Material and methods	150
III.2.4.1	<i>Pilot plant description</i>	150
III.2.4.2	<i>Micro-algae suspensions</i>	152
III.2.4.3	<i>Membranes autopsy tools</i>	153
III.2.4.4	<i>Water analytical methods</i>	155
III.2.5	Results and discussion.....	156
III.2.5.1	<i>Influence of particles size, dissolved organic substances and species on microfiltration performances</i>	156
III.2.5.2	<i>Influence of micro-algae concentration on microfiltration</i>	166
III.2.5.3	<i>Energy consumption</i>	169
III.2.6	Conclusion	169

III.3 Etude de la filtration sur sable pour l'élimination des microalgues toxiques - Influence du diamètre de grain 173

III.3.1	Avant-propos.....	173
III.3.2	Résumé.....	174
III.3.2.1	<i>Introduction</i>	176
III.3.2.2	<i>Materials and methods</i>	177
III.3.2.3	<i>Results and discussion</i>	186
III.3.2.4	<i>Conclusion</i>	196

IV	Changement d'échelle et étude technico-économique	197
IV.1	Contexte de l'étude.....	197
IV.2	Typologie des entreprises ostréicoles	197
IV.3	Essais de filtration à l'échelle pré-industrielle	200
IV.3.1	Introduction.....	200
IV.3.2	Mise en œuvre et évaluation des performances des procédés industriels	201
IV.3.2.1	<i>Cahier des charges</i>	201
IV.3.2.2	<i>Description des unités de filtration testées</i>	202
IV.3.2.3	<i>Méthodologie</i>	203
IV.3.2.4	<i>Résultats et discussion</i>	205
IV.3.2.5	<i>Conclusion</i>	210
IV.4	Evaluation technico-économique.....	213
IV.4.1	Introduction.....	213
IV.4.1.1	<i>Coûts d'investissement</i>	217
IV.4.1.2	<i>Coûts de fonctionnement</i>	218
IV.4.1.3	<i>Financement de l'investissement</i>	220
IV.4.1.4	<i>Comparaison des coûts des procédés de traitement de l'eau aux pertes résultant des fermetures sanitaires</i>	221
IV.4.2	Conclusion.....	224
V	Conclusion générale et perspectives.....	227
	Bibliographie	233
	Annexes	253

Liste des Figures

Figure 1: Schéma organisationnel d'un système de sauvegarde de mollusques bivalves en eau recirculée.....	13
Figure 2: Morphologie classique d'un dinoflagellé armé (Quéguiner, 2009).....	22
Figure 3: Cycle biologique de dinoflagellé illustrant l'alternance entre la multiplication végétative, la reproduction sexuée et l'enkystement (Quéguiner, 2009).	24
Figure 4: Acide domoïque.	28
Figure 5: Saxitoxine (toxine PSP).	29
Figure 6: Acide Okadaïque (toxine DSP).	31
Figure 7: Images en microscopie électronique à balayage de différentes souches de <i>Dinophysis</i> (prélevées en Espagne): <i>D. acuminata</i> (a) et <i>D. ovum</i> (b) avec un détail de la thèque en (c) (barre d'échelle 20 µm) (Raho <i>et al.</i> , 2008).....	32
Figure 8: Exemple de différentes espèces de <i>Dinophysis</i> en microscopie électronique et optique (Smayda, 2010b).	32
Figure 9 : Images de <i>P. lima</i> en microscopie électronique à balayage en (a) et (b) et en microscopie optique (c) et (d) (Vanucci <i>et al.</i> , 2010).	33
Figure 10: Images en microscopie électronique d' <i>Alexandrium minutum</i> . (A) Souche GHmin04 du Danemark. (B) Souche provenant d'Ifremer Nantes. (C) Souche A11V provenant d'Espagne. (D) Souche A18 provenant du Portugal (les flèches indiquent la position du pore ventral) (Hansen <i>et al.</i> , 2003).....	34
Figure 11: Cas d'un bloom d' <i>A. minutum</i> à 140 000 cellules/mL dans le port du Cap (Afrique du Sud) en novembre 2003 (Pitcher <i>et al.</i> , 2007).	34
Figure 12: Secteurs touchés par des interdictions de vente des mollusques bivalves entre 1984 et 1995 (Données REPHY : Belin and Raffin, 1998).	36
Figure 13: Positionnement des opérations de filtration par membranes relativement à la taille des pores et des composés retenus (<i>Polymem</i>).	39
Figure 14 : Représentation schématique des différents colmatages pouvant être observés lors d'une filtration sur membranes (Kraume <i>et al.</i> , 2009; Drews, 2010).	45
Figure 15 : Principe de fonctionnement d'une membrane immergée fibre creuse libre externe/interne.	51
Figure 16 : Module de membranes immergées fibres creuses <i>ZeeWeed</i> (<i>Zenon</i>).	52
Figure 17 : Membranes immergées fibres creuses <i>Memcor</i> ® <i>CMF-S</i> difluorure de Polyvinylidène (PVDF) (Siemens Water).	52
Figure 18 : Membranes immergées fibres creuses Kock-Puron®	53
Figure 19 : Système IMMÉM de <i>Polymem</i> destiné aux traitements des boues (<i>Polymem</i>).	53
Figure 20 : Méthodes de nettoyage des membranes (Judd, 2006).	56
Figure 21: Choix du seuil de coupure d'une membrane (Maurel, 1993).	62
Figure 22: Lois de colmatage en filtration frontale.	63
Figure 23: Influence de la taille/distribution des particules et des macromolécules sur la porosité et la résistance spécifique du gâteau.	69
Figure 24: Détermination du MFI _{0,45} (Schippers and Verdouw, 1980)	74
Figure 25 : Représentation 3D d'une membrane MF de la surface vers ses couches plus profondes (d'après Reingruber <i>et al.</i> , 2011)	77

Figure 26: Les trois mécanismes de colmatage généralement considérés en filtration sur milieu poreux. Ces types de colmatage sont notamment dépendants de la taille des particules (d'après McDowell-Boyer <i>et al.</i> , 1986)	85
Figure 27: Sites de rétention des particules au niveau des grains constituant le milieu poreux. (Edvina Muca, 2008)	86
Figure 28: Les trois mécanismes de transport dominant d'une particule en suspension dans le champs d'un collecteur sphérique (Yao <i>et al.</i> , 1971, Stevenson, 1997)	87
Figure 29: Schéma illustrant un recouvrement non uniforme d'un collecteur sphérique par des particules retenues pendant le processus de dépôt (Song and Elimelech, 1993).	92
Figure 30 : Exemple de filtres à sable disponibles sur le marché. A gauche des filtres à sable de type industriel et à droite des filtres pouvant être utilisé à l'échelle domestique.	93
Figure 31: Présentation d'une cartouche fibres creuses <i>Polymem UF2505 M1i</i>	97
Figure 32: Motif chimique du polysulfone (PS).	97
Figure 33 : Schéma du dispositif de filtration à membranes immergées.	99
Figure 34 : Module de filtration de membranes immergées fibres creuses, instrumentation et boîtier de commande.	99
Figure 35 : Mesure du débit de perméation par empotage.	100
Figure 36: Détermination de la pression transmembranaire.	100
Figure 37 : Procédures de nettoyage et de test d'intégrité des membranes immergées fibres creuses.	103
Figure 38 : Mesure de l'angle de contact « θ » (Krüss)	106
Figure 39 : Détermination du taux de remplissage dans un module fibres creuses	106
Figure 40 : Mesure de la taille des pores et de la densité porale des membranes fibres creuses par analyse d'image.	107
Figure 41 : Pilote expérimental de filtration sur milieu poreux.	108
Figure 42 : Aspect microscopique des grains de sable de filtration utilisé pour l'étude (MEB).	109
Figure 43 : Observation en microscopie optique du sable de filtration tamisé entre 100 et 300 μm	109
Figure 44: Analyse d'image du sable de filtration par le logiciel OPTIMAS.	109
Figure 45 : Distribution granulométrique du sable tamisé entre 100 et 300 μm (diamètre de grain moyen de 256 μm).	110
Figure 46 : Observation MEB des dinoflagellés utilisés dans cette étude. De gauche à droite, <i>H. triquetra</i> (CNRC-NRC ISBN 0-660-96057-5), <i>A. minutum</i> (Angers SCIAM) et <i>P. lima</i> (Ifremer-Université de Nantes).	111
Figure 47: photobioréacteurs d' <i>H. triquetra</i> : A gauche, culture avec régulation du pH (Ifremer Nantes) et à droite, Scobalite de 300 L sans régulation pH (Ifremer Bouin).	112
Figure 48 : Cultures en ballon de 10 L de <i>P. lima</i> à Ifremer Nantes.	113
Figure 49 : Granulomètre QICPIC avec système de dispersion LIXELL (Sympatec).	115
Figure 50 : Principe de fonctionnement du QICPIC.	115
Figure 51 : Technique d'analyse d'Utermöhl.	116
Figure 52 : COTmètre (Shimadzu COT 5000).	118
Figure 53 : Dispositif permettant l'échantillonnage des compartiments dissous et particulaires.	121

Figure 54 : FEG-SEM of <i>A. minutum</i> (20-23 μm) (left) and <i>H. triquetra</i> (18-25 μm) (right). (<i>A. minutum</i> photo : GEPEA-UMR CNRS 6144 ; <i>H. triquetra</i> photo : CNRC-NRC ISBN 0-660-96057-5).	127
Figure 55 : Variation of permeate flux at 20°C during the filtration of marine <i>H. triquetra</i> culture.	133
Figure 56 : Membrane (R_m) and fouling resistance (R_f) determined after 180 minutes of filtration.	133
Figure 57 : 2D FESEM images of 10 kDa (a), 300 kDa (b) and 0.2 μm (c) outside surfaces, before filtration.	135
Figure 58 : 2D FESEM image of 300 kDa membrane after 180 minutes of filtration (external surface of membrane).	136
Figure 59 : 3D AFM images of 300 kDa membrane: before filtration (above) and clogged after 180 minutes of filtration (below) - analytical windows 50 x 50 μm^2	138
Figure 60 : Relationship between MFI and R_f for each filtration experiment.	138
Figure 61 : 2D FESEM images of 0.2 μm membrane after 180 minutes of filtration followed by cleaning.	139
Figure 62 : Particle size distributions of the three micro-algae (QICPIC)	153
Figure 63 : Relative permeate flux at 20°C vs time for each tested microfiltration in presence of the different micro-algae studied.	157
Figure 64 : Fouling resistance (R_f) of the MF membrane as a function of time for each MF filtration in presence of the three studied micro-algae.	158
Figure 65 : A plot of permeate flow rate versus V microfiltration curves - Pore Blocking Index (PBI) determination.	160
Figure 66 : A plot of t/V versus t microfiltration curves - Pore Constriction Index (PCI) determination.	160
Figure 67 : A plot of t/V versus V microfiltration curves - Cake Filtration Index (CFI) determination.	160
Figure 68 : SEM images of external surface of fouled HF-MF membrane with <i>H. triquetra</i> suspension (a) and with <i>P. lima</i> filtration (b).	164
Figure 69 : Schematic representation of standard and pore blocking models and cake filtration occurring during a membrane MF operation.	165
Figure 70: Relative permeate flow at 20°C versus time for <i>A. minutum</i> microfiltrations.	166
Figure 71 : Fouling resistance (R_f) as a function of time for 1,000 Cells/mL <i>A. minutum</i> microfiltration.	167
Figure 72 : Pore Constriction Index (PCI) (left) and Pore Blocking Index (PBI) (right) determination for <i>A. minutum</i> MF for 1,000 and 30,000 cells/mL.	167
Figure 73: Particle size distributions of <i>H. triquetra</i> culture at 30,000 cells/mL.	178
Figure 74 : SEM images of sand used.	180
Figure 75 : Representative particle size distribution of different sands.	181
Figure 76 : Diagram of sand filter system used in laboratory scale	182
Figure 77 : Pressure gradient across the upper section [3-4] of the fixed bed as a function of superficial velocity.	187
Figure 78 : Experimental friction Factor f as a function of pore Reynolds number Re_{pore} across the upper section [3-4] of the clean fixed beds	187

Figure 79 : $\Delta P/(H.u_0)$ as a function of superficial velocity for sand with a mean diameter $d_g = 392 \mu\text{m}$	188
Figure 80 : Pressure gradient over a packed bed as a function of superficial velocity for sand with a mean diameter $d_g = 256 \mu\text{m}$ in Darcy regime.	189
Figure 81 : Evolution of performance during the filtration time for different sizes of sand. ...	191
Figure 82 : Variation of the pressure drop (measurement carried out on the first 35 cm) versus filtration time at a fixed superficial velocity ($3.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) with a sand sieved from 100 to 300 μm	192
Figure 83 : SEM images of filter cake/surface mat above the media	194
Figure 84 : Optical microscopy image of micro-algae (<i>H. triquetra</i>) deposited onto a sand grain after filtration.	195
Figure 85 : Bac d'alimentation (7 m^3) : Bloom reconstitué avec 1000 Cellules/mL d' <i>H. triquetra</i>	203
Figure 86 : Répartition granulométrique de l'eau d'alimentation (QICPIC) : en surface (en haut) et en nombre (en bas) - unité 1/mm et % cumulé	204
Figure 87 : Composition particulaire de l'eau d'alimentation (moyenne sur l'ensemble des essais réalisés).	205
Figure 88: Rétentions en Chlorophylle-a (en haut à gauche), en MES (en haut à droite) et en particules (Multisizer) (en bas).	206
Figure 89 : Répartition des coûts d'une filtration par membranes (Côté <i>et al.</i> , 2001).....	216
Figure 90 : Coût total annuel et répartition des coûts pour des systèmes de capacité de $2 \text{ m}^3/\text{h}$ fonctionnant 21 jours par an.	217

Liste des Tableaux

Tableau 1: Production conchylicole annuelle par région et espèces pour l'année 2008-2009 (Comité National de la Conchyliculture (CNC), 2010).	6
Tableau 2 : Caractéristiques de quelques efflorescences algales rencontrées sur le littoral français entre 1991 et 2008 d'après la base donnée QUADRIGE.	37
Tableau 3 : Composition du Bloom du 24/04/2006 au Croisic (Ifremer-QUADRIGE).	37
Tableau 4: Performances comparées des différents modules et membranes (Remigy and Desclaux, 2007).	49
Tableau 5 : Exemples d'applications de filtrations d'eau de mer, d'eau saumâtre et d'eau de surface par membranes immergées fibres creuses (PES : polyéthersulfone, PVDF : Polyfluorure de vinylidène et PVC : polyvinylchloride).	54
Tableau 6: Indices de colmatage généralement préconisés pour la NF et l'OI (Park <i>et al.</i> , 2006a)	74
Tableau 7 : Caractéristiques d'une cartouche fibres creuses UF2505 M1i (Données <i>Polymem</i>) ...	98
Tableau 8: Composition chimique des sables de filtration (Holcim Granulats).	108
Tableau 9: Limites de détection et précisions des mesures en chlorophylle-a en fonction de l'appareil utilisé (Aminot et Kérouel, 2004).	117
Tableau 10 : Characteristics of the hollow-fibre membranes.	128
Tableau 11 : Reconstituted seawater characteristics.	129
Tableau 12 : Average retention rate obtained during MF/UF.	132
Tableau 13 : Characteristics of MF membrane.	151
Tableau 14 : Suspensions characteristics.	152
Tableau 15 : Average rejection rate obtained during MF.	156
Tableau 16 : Fouling Indexes (PCI, PBI and CFI) from linear regression of microfiltration data for each micro-algae suspension tested.	159
Tableau 17 : Suspension characteristics.	178
Tableau 18 : Geometric characteristics of sand obtained by image analysis.	180
Tableau 19 : Structural parameters of the beds studied.	188
Tableau 20 : Surface area and average pore diameter corresponding to a tortuosity factor of 1.5 for the finest sand ($d_{g\ mean} = 256\ \mu\text{m}$).	189
Tableau 21 : Efficiency values of the filter and the turbidity (NTU) of the filtrate during the filtration cycle.	191
Tableau 22 : Estimation des pertes commerciales par mois entraînées par une fermeture sanitaire de 21 jours (en euro) (Le Grel, 2011).	198
Tableau 23 : Estimation de la production commercialisée mensuellement (en tonnes) (Le Grel, 2011).	199
Tableau 24 : Caractéristiques des membranes Aquasource.	203
Tableau 25: Caractéristiques de l'eau d'alimentation (moyenne sur l'ensemble des essais réalisés).	204
Tableau 26: Concentration particulière de l'eau d'alimentation (moyenne sur les essais réalisés).	205

Tableau 27: Concentration particulaire et rétention des particules de type « <i>H. triquetra</i> » et des particules totales en fin de filtration (réalisé avec le QICPIC).....	207
Tableau 28: SDI des filtrats/perméat en fin de filtration.....	207
Tableau 29 : Rétention dans le perméat en fin de filtration.	208
Tableau 30 : Temps de remplissage pour des bassins conchylicoles de 12 et 120 m ³	214
Tableau 31 : Evaluation technico-économique des principaux procédés étudiés.	215
Tableau 32 : Coût annuel de l'investissement (€) (Le Grel, 2011).	221
Tableau 33 : Récapitulatif des coûts fixes annuels des dispositifs de filtration (€) (Le Grel, 2011).	221

Liste des symboles et des abréviations

A	Surface membranaire totale	m^2
A_0	Surface membranaire initiale	m^2
A_c	Section de capture d'un grain	m^2
a_g, a_{vd}	Surface spécifique dynamique de grain	m^{-1}
A_h	Section totale de capture par unité de surface	$m^2.m^{-2}$
A_p	Surface d'une particule	m^2
A_t	Surface membranaire efficace	m^2
c	facteur de compressibilité du gâteau	Adimensionnel
C_0, C_f, C_e	Concentration d'une substance donnée dans l'eau d'alimentation	$mg.L^{-1}, particules.mL^{-1}$
C_b	Masse de particules sèches déposées sur un gâteau	$Kg.m^{-3}$
CFI	<i>Cake Fouling Index</i>	$s.L^{-2}$
C_p, C_s	Concentration d'une substance donnée en sortie de filtration	$mg.L^{-1}, particules.mL^{-1}$
C_{PBM}	Nombre de pores bloqués par unité de surface de membrane et par unité de volume filtré ($=N.\sigma$)	$m^{-2}.m^{-3}$
C_v, C_{SBM}	volume de particules par unité de volume d'eau transportée, déposé sur les parois du pore	$m^3.m^{-3}$
d	Diamètre de pore moyen	m
D_b	Diffusivité brownienne d'une particule	$J.Pa^{-1}.s^{-1}.m^{-1}$
d_g	diamètre de grain	m
d_p	Diamètre de particule	m
d_{pore}	Diamètre de pore	m
d_{pore0}	Diamètre de pore avant colmatage	m
E_{cb}	Consommation énergétique spécifique lié au bullage	$J.m^{-3}$ ou $kWh.m^{-3}$
E_{sp}, E_{cp}	Consommation énergétique spécifique pour une pompe	$J.m^{-3}$ ou $kWh.m^{-3}$
f	Facteur de friction à la paroi du pore	$Pa.s^2.m.Kg^{-3}$
g	Accélération gravitationnel	$m.s^{-2}$
H	Hauteur du milieu poreux	m
I	Indice de colmatage de Schippers	m^{-2}
J	Flux de perméation	$m^3.s^{-1}.m^{-2}$
J_0	Flux de perméation à l'état initial	$m^3.s^{-1}.m^{-2}$
k	Coefficient de résistance	Adimensionnel
k_0	Facteur de forme des pores	Adimensionnel
K	Perméabilité du milieu poreux	m^2
L	Longueur des pores	m
L_p	Perméabilité membranaire instantanée	$m^3.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$
L_{p0}	Perméabilité membranaire initiale	$m^3.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$
L_x, L_y	Hauteur des surfaces par rapport au plan moyen (x,y)	m
MFI	<i>Modified Fouling Index</i>	$s.L^{-2}$
m_s	Masse des grains de sable	Kg
N	Nombre de pore	Adimensionnel
n	Indice de blocage (loi de Hermia)	Adimensionnel
N_{acc}	Nombre de particules retenues	Adimensionnel
N_b	Nombre de "boîte" pris en compte dans les mesures des DF	Adimensionnel
N_g	Nombre de grain par unité de surface	m^{-2}
N_{st}	Nombre de Stokes	Adimensionnel
$P1, 2$	Pression	Pa
P_{abs}	Puissance absorbée par la pompe	W
P_{air}, P_{blower}	Puissance consommée par un bulleur	kW
PBI	<i>Pore Blocking Index</i>	h^{-1}
PCI	<i>Pore Constriction Index</i>	L^{-1}
Pe	Nombre de Pécllet	$Pa.m^3.J^{-1}$
PTM, TMP	Pression Transmembranaire	Pa

P_u, P_c	Puissance utile transmise au fluide par la pompe	W
Q	Débit de perméation/filtrat	$m^3.s^{-1}$
q	Surface relative des particules/intervalle de classe de taille	mm^{-1}
Q_{air}	Débit d'air	$m^3.s^{-1}$
Q_e	Débit d'entrée du filtre	$m^3.s^{-1}$
Q_s	Débit de perméation stabilisé	$m^3.s^{-1}$
r	Rayon de pore	m
R	Résistance membranaire totale	m^{-1}
R	Résistance à l'écoulement	m^{-1}
r_0	Rayon d'un pore non colmaté	m
Ra	Rugosité de surface	nm
R_c	Résistance due au colmatage par adsorption	m^{-1}
$Re_{particule}$	Nombre de Reynolds de particule	Adimensionnel
Re_{pore}	Nombre de Reynolds de pore	Adimensionnel
R_m	Résistance hydraulique de la membrane	m^{-1}
R_p	Résistance due à la polarisation	m^{-1}
R_{tc}, R_f	Résistance totale due au colmatage	m^{-1}
S_0	Surface spécifique d'une particule	m^{-1}
Sc	Seuil de coupure	Dalton
SDI	<i>Silt Density Index</i>	$\%.min^{-1}$
t	Temps	s
T	Température	K
TR, E	Taux de rétention, Efficacité	Adimensionnel
u	Vitesse moyenne dans un pore	$m.s^{-1}$
u_0	Vitesse en fût vide	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
V	Volume filtré cumulé	m^3
V_p	Volume d'une particule	m^3
V_s	Volume occupé par le sable	m^3
V_T	Volume apparent ou total	m^3
V_{st}	Vitesse de sédimentation	$m.s^{-1}$

Lettres Grecs

ΔP	Différence de pression	Pa
ΔQ	Surface relative des particules	Adimensionnel
Δx	Intervalle de classe de taille	mm
μ	Viscosité dynamique	$Pa.s$
γ	Rapport de la chaleur spécifique à pression constante et à volume constant	Adimensionnel
λ	Longueur des "boîtes" prises en compte dans les mesures des DF	m
τ	Tortuosité	Adimensionnel
ξ	rendement de l'aérateur	Adimensionnel
α	Résistance spécifique du gâteau déposé	$m.Kg^{-1}$
α_0	Constante empirique	$m^3.Kg^{-2}$
ε	Porosité d'un milieu poreux	Adimensionnel
η	Rendement de la pompe	Adimensionnel
ρ	Masse volumique du fluide	$Kg.m^{-3}$
ρ_{ap}	Masse volumique apparente sèche	$Kg.m^{-3}$
ρ_p	Masse volumique d'une particule	$Kg.m^{-3}$
ρ_s	Masse volumique du sable	$Kg.m^{-3}$
σ	Surface membranaire bloquée par unité de volume filtré	$m^2.m^{-3}$

Valorisation scientifique de la thèse

● Publications internationales

Castaing, J.B., Massé, A., Pontié, M., Séchet, V., Haure, J., Jaouen, P., 2010a. Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae. *Desalination* 253 (1-3), 71-77.

Castaing, J.B., Massé, A., Pontié, M., Séchet, V., Sabiri, N.E., Haure, J., Jaouen, P., 2011. Immersed hollow fibers microfiltration (MF) for removing undesirable microalgae and protecting semi-closed aquaculture basins. *Desalination* 276 (1-3), 386-396.

Sabiri, N.E., **Castaing, J.B.**, Massé, A., Jaouen, P., 2011. Influence of grain size on the performance of sand filter for the removal of micro-algae in aquaculture production systems. *Environmental Technology* (DOI : 10.1080/09593330.2011.587027). In Press.

● Conférences internationales

Castaing, J.B., Massé, A., Sabiri, N.E., Pontié, M., Séchet, V., Hussenot, J., Haure, J., Jaouen, P., 2009. Seawater treatment processes in aquaculture to save and maintain shellfish quality. IMCSS 2009, 7th International Molluscan Shellfish Safety. Nantes. (Poster) (Annexe 1).

Lassus, P., Haure, J., Hussenot, J., Buzin, F., Marcaillou, C., Mondeger, F., Séchet, V., Royer, F., Amzil, Z., Cardinal, M., Le Grel, L., Massé, A., **Castaing, J.B.**, Jaouen, P., 2011. Storage and detoxification of bivalve mollusks as a tool in marketing strategy. IMCSS 2011, 8th International Molluscan Shellfish Safety, Charlottetown, Canada, 12-17 june.

Pontié, M., Plantier, S., Jaouen, P., Massé, A., **Castaing, J.B.**, 5-7 octobre 2010. New seawater pre-treatment by ultrafiltration (UF) operation intensification. European conference on fluid particle separation. Lyon.

● Publications nationales

Castaing, J.B., Massé, A., Séchet, V., Sabiri, N.E., Pontié, M., Haure, J., Jaouen, P., 2011. Protection and maintaining of shellfish quality during algal blooms : membrane processes *versus* sand filter for treatment of contaminated seawater. *Récents Progrès en Génie des Procédés - SFGP 2011* 101, 6 p.

Castaing, J.B., Massé, A., Sabiri, N.E., Pontié, M., Séchet, V., Hussenot, J., Haure, J., Jaouen, P., 2010b. Qualité des huîtres et Systèmes d'élevage - Circuit fermé/système. GERRICO (Gestion Globale des Ressources et des Risques dans les espaces CÔtiers - Rapport de synthèse - Axe 1 ; 13 - 131 1, 6 p.

● Conférences nationales/régionales :

Castaing, J.B., Massé, A., Sabiri, N.E., Pontié, M., Séchet, V., Hussenot, J., Marcaillou, C., Lassus, P., Haure, J., Jaouen, P., 23 juin 2010a. Procédés de traitement de l'eau de mer en conchyliculture : sauvegarde et maintien de la qualité des mollusques bivalves. Restitution des résultats du programme GERRICO (Gestion Globale des Ressources et des Risques dans les espaces CÔtiers). Pornic.

Castaing, J.B., Massé, A., Sabiri, N.E., Pontié, M., Séchet, V., Hussenot, J., Marcaillou, C., Lassus, P., Haure, J., Jaouen, P., 30 juin 2010b. Procédés de traitement de l'eau de mer en conchyliculture : Restitution des résultats du programme COMSAUMOL (Maintien de la Commercialisation par la sauvegarde et la détoxification des Mollusques). Nantes.

Introduction et objectifs

La conchyliculture représente aujourd'hui une grande part de l'industrie aquacole mondiale (FAO, 2006). Essentiellement basée sur une production « extractive-extensive » d'Huîtres (*Crassostrea gigas* et *Ostrea edulis*) et de moules (*Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*), la conchyliculture est entièrement dépendante de la qualité des eaux côtières, et tributaire d'un recrutement naturel dont le rendement est très variable. L'augmentation de la demande pour la consommation de produits de la mer tels que les mollusques bivalves, entraîne une intensification des pratiques et une surcharge d'élevage. Du fait des quantités produites et des méthodes de production utilisées, l'activité conchylicole rentre aujourd'hui en conflit avec l'environnement côtier en l'impactant de manière importante. Ainsi, le développement de la filière conchylicole est aujourd'hui limité par de nombreux problèmes liés à la quantité et la qualité de l'eau, la capacité trophique du milieu, le coût des exploitations en zone littorale, la gestion des effluents aquacoles, et les impacts environnementaux (efflorescences de microalgues toxiques et eutrophisation du milieu, interactions génétiques avec les espèces sauvages, ...). Les conséquences de ces pratiques d'élevage sont nombreuses et se traduisent par une augmentation du temps de croissance, des surmortalités d'animaux, la prolifération de pathogènes, et finalement par une augmentation des coûts de production, une précarisation de la profession et une dégradation de l'environnement littoral (Read and Fernandes, 2003; Forrest *et al.*, 2009).

Egalement à la convergence de nombreuses autres activités, le milieu côtier, en plus d'être victime des conséquences d'une modification globale de l'environnement (réchauffement, évolutions climatiques, montée des eaux,...), subit les conflits d'usage liés à son exploitation et à son anthropisation (tourisme, urbanisme, pêche, aquaculture, transports maritimes, plaisance,...), et ne garantit plus la pérennité des secteurs dépendant de la qualité de l'eau telle que la conchyliculture.

Pour ces raisons, le secteur conchylicole est aujourd'hui menacé et son avenir n'est plus garanti. Contrairement à la pisciculture moderne ayant bénéficié des avancées technologiques et scientifiques, la conchyliculture repose encore sur des techniques d'élevage traditionnelles ne permettant plus une adaptation aux nombreuses variations et perturbations (pathogènes, envasement, microalgues

toxiques, espèces invasives, pollutions chimiques,...) que subissent les eaux côtières, support de l'élevage des mollusques bivalves.

Afin d'assurer la durabilité du secteur conchylicole, il est donc indispensable d'accompagner son développement sur le plan technologique et scientifique, afin d'offrir aux professionnels de nouveaux outils et de nouvelles solutions techniques leur permettant d'assurer une production de qualité, indépendante des aléas environnementaux, et respectueuse de l'environnement.

Ainsi, à l'instar de la pisciculture en circuit fermé ou en système re-circulé, basée sur la réutilisation et le traitement des eaux d'élevage, et la limitation des connections avec l'environnement naturel, la conchyliculture doit évoluer et passer par l'intensification des systèmes de production et l'utilisation de techniques durables sur le plan environnemental (Avnimelech, 2006; Pulefou *et al.*, 2008). En effet, dans des systèmes en eau re-circulée (*Recirculating aquaculture systems (RAS)*), la consommation en eau est réduite, la qualité de l'eau est mieux contrôlée, et il est possible d'assurer la qualité de la production animale et donc la sécurité des consommateurs (Martins *et al.*, 2010).

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans ce contexte, et a été réalisé dans le cadre des programmes régionaux et interrégionaux de recherche GERRICO (GEstion globale des Ressources marines et des Risques dans les espaces CÔtiers - Annexe 2) et COMSAUMOL (Maintien de la COMmercialisation par la SAUvegarde et la détoxification des MOLLusques - Annexe 3), labellisé par le Pôle de compétitivité « Filière aquacole » Boulogne/Mer et le CNC (Comité National de la Conchyliculture). Cette dernière étude, consacrée à la protection des mollusques bivalves par la maîtrise de la qualité des eaux d'élevage, repose sur une approche expérimentale comprenant l'étude de procédés de traitement de l'eau de mer (procédés membranaires et filtration sur sable) destinés à l'élimination des microalgues toxiques contaminant les eaux naturelles côtières. Pour un budget total alloué par la région de 1 023 540 euros, pour le programme GERRICO, ce travail de thèse a été financé à hauteur de 68 600 euros. Les laboratoires d'accueil ont été l'Ifremer de Bouin (Laboratoire de Génétique et Pathologie, station aquacole expérimentale fortement liée au secteur professionnel de la conchyliculture), le centre Ifremer de Nantes (laboratoire phycotoxines) et le laboratoire GEPEA (unité mixte de recherche CNRS dont une des thématiques concerne les bioprocédés de séparations en milieu marin). Pascal Jaouen (GEPEA)

et Joël Haure (Ifremer), ont assuré la direction et l'encadrement de ce travail de thèse.

L'objectif de ce travail est donc l'étude et le développement de procédés de filtration de l'eau de mer pour la sauvegarde et la détoxification des mollusques bivalves lors des efflorescences de microalgues toxiques. Au-delà des exigences en terme de qualité d'eau permettant une sauvegarde des mollusques bivalves, le procédé retenu devra nécessiter peu de maintenance, être robuste et présenter peu ou pas de dérives de performances dans le temps. Il nécessitera également un faible investissement et devra présenter une faible consommation énergétique. Une présentation de la problématique générale de ce travail de thèse est présentée en annexe 4.

Les problématiques scientifiques soulevées dans cette étude sont l'évaluation de l'efficacité d'élimination des microalgues toxiques en eau de mer, et l'identification de l'origine et de la nature des mécanismes de colmatage intervenant lors de la filtration de ces dernières.

Les procédés de filtration étudiés dans ce travail sont destinés à intégrer des procédés d'élevage de mollusques bivalves fonctionnant en eau re-circulée. Par conséquent, les objectifs de ce travail concernent la préservation des mollusques bivalves dans des bassins de traitement lors des épisodes d'efflorescence d'algues toxiques, l'intégration des procédés dans la boucle du recyclage de l'eau, et la minimisation des rejets. Les procédés de traitement de l'eau envisagés (filtration sur sable et membranes immergées d'ultrafiltration ou de microfiltration) devront être mis en œuvre et évalués sur la base d'une comparaison de leurs performances (flux, sélectivité vis-à-vis d'espèces dissoutes ou particulières, régénérabilité), et de leurs effets sur le bivalve (bio-tests).

Les phénomènes et les conditions limites propres à chaque procédé seront analysés au regard de la qualité de l'eau naturelle à traiter (prise en compte de sa variabilité) et des objectifs à atteindre (sauvegarde et maintien de la qualité des mollusques bivalves, minimisation des rejets). L'analyse des résultats se fera à la lumière des principales lois régissant les processus mis en œuvre en vue de leur optimisation.

Cette étude, dont l'originalité repose sur la recherche de procédés rustiques (robustesse, investissement et consommation énergétique limités,

simplicité de mise en œuvre, absence de dérives de performance), est divisée en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation du contexte de l'étude et à une étude bibliographique. Cette dernière concerne la conchyliculture en France, les phénomènes d'efflorescences de microalgues toxiques, les techniques de séparation par membranes et la filtration sur sable.

Le deuxième chapitre concerne le matériel et les méthodes analytiques mis en œuvre dans cette étude.

Le troisième chapitre concerne les principaux résultats expérimentaux et leur discussion. Il a été choisi de présenter en anglais les résultats, ces derniers ayant fait l'objet de publications internationales avec comité de lecture. Ces résultats portent sur l'ultrafiltration et la microfiltration par membranes immergées fibres creuses, et la filtration sur sable.

Une étude technico-économique en vue d'un changement d'échelle est présentée au chapitre quatre.

Un dernier chapitre est destiné à la conclusion générale et aux perspectives de ce travail de recherche.

I Etude bibliographique

I.1 La conchyliculture française : état des lieux et enjeux actuels

I.1.1 La conchyliculture en France

La France est le deuxième producteur de mollusques bivalves en Europe avec près de 200 000 tonnes de production moyenne annuelle, représentant 774 millions d'euros (Comité National de la Conchyliculture (CNC), 2010). Les espèces concernées par la conchyliculture sont :

- L'huître plate (*Ostrea edulis*)
- la coque (*Cerastoderma edule*)
- La palourde (*Ruditapes decussatus*)
- La moule (*Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*)
- L'huître creuse (*Crassostrea gigas*)

D'après le CNC, en 2009, il y avait 4 787 exploitants en activité en France qui se partageaient 52 000 concessions sur le domaine public maritime. Ceci représentant 15 289 hectares de parcs et 1 577 km de lignes de bouchots. 1 896 hectares faisant partie du domaine privé. Ainsi, sur 3 500 entreprises (dont 78 % d'entreprises individuelles) recensées, 20 000 personnes (10 500 équivalent temps plein) vivent de l'activité conchylicoles en France.

La conchyliculture française est particulièrement hétérogène en terme de conditions d'élevage, que ce soit au niveau des espèces produites, des sites, des périodes de ventes et des quantités produites (Tableau 1).

Pour la conchyliculture française l'huître creuse représente la majorité du marché avec un chiffre d'affaire annuel de **610 millions d'euros** pour **130 000 tonnes**. La France se place ainsi très largement au premier rang européen (**90 % de la production européenne**). L'ostréiculture française est représentée par environ 3 000 entreprises pour **17 000 emplois** (soit 8 000 emplois équivalents temps plein) (Comité National de la Conchyliculture (CNC), 2010).

Tableau 1: Production conchylicole annuelle par région et espèces pour l'année 2008-2009 (Comité National de la Conchyliculture (CNC), 2010).

Tonnes	Huîtres creuses	Huîtres plates	Moules de bouchot	Autres moules	Coques	Palourdes
Normandie Mer du Nord	27000		22000			
Bretagne Nord	25000	1300	18000	500		
Bretagne Sud	20000		3000			
Pays de la Loire	10000		10600			
Poitou-Charentes	27500			2500		
Arcachon Aquitaine	9000					
Méditerranée	10000			6000		
Total	128500	1300	53600	9000	2500	3000

Aujourd'hui principalement représentée par la culture de l'huître creuse *Crassostrea gigas*, la conchyliculture française a été marquée par une succession de crises ayant conduit à des effondrements de population et à des reconstructions de stock de différentes espèces d'huîtres. L'ostréiculture française a commencé avec l'huître plate (*Ostrea edulis*) dont la production était maximale à partir du 18ème siècle. A partir de 1920, des surmortalités inexplicables ont touché l'ensemble des populations dans toute l'Europe. Introduite en France depuis 1860, l'huître portugaise (*Crassostrea angulata*) a également vu ses populations décimées par un iridovirus entre 1966 et 1973 (Comps *et al.*, 1976; Comps and Duthoit, 1976). Afin de survivre, l'ostréiculture introduisit massivement dès cette époque l'huître creuse du pacifique *Crassostrea gigas* en provenance du Canada et du Japon. Les naissains ainsi importés se développèrent rapidement dans les régions de Marennes et d'Arcachon, et l'huître creuse représenta rapidement la quasi-totalité de la production conchylicole française. L'ostréiculture est aujourd'hui en situation de quasi monoculture en France.

1.1.2 L'ostréiculture, une activité menacée

La conchyliculture française doit aujourd'hui faire face à de nombreuses contraintes afin de garantir sa pérennité et sa durabilité. Ces dernières sont d'ordre biologique, environnemental et socio-économique (Buestel *et al.*, 2009).

En effet, l'histoire de la conchyliculture française fait état de nombreuses crises de mortalités estivales. Ces dernières ont pour origine, du moins en partie, la prolifération de certains pathogènes ayant parfois entraîné des destructions

massives des stocks comme cela a été le cas pour l'huître plate ou l'huître portugaise. Cependant, introduite depuis les années 1970, l'huître creuse n'est pas épargnée par ces infections (Comps and Duthoit, 1979) et subit régulièrement des crises de mortalité estivales (Patrick *et al.*, 1999). Ces dernières ont pris une ampleur inquiétante depuis les années 1990, et touchent essentiellement les juvéniles.

La surveillance de la qualité du milieu et de la ressource conchylicole est de ce fait une priorité afin de prévenir d'éventuelles contaminations par des pathogènes. Cette mission de surveillance et de prévention est assurée depuis 1986 par Ifremer avec le réseau de pathologie des mollusques (REPAMO). Les objectifs du REPAMO portent principalement sur l'identification des pathogènes et l'étude de leur cycle de vie, l'étude de leur virulence, et le développement d'outils de diagnostic.

Dans ce cadre, depuis 2001, le programme MOREST a été conduit pendant quatre ans afin d'identifier l'origine de ces mortalités par une approche pluridisciplinaire combinant physiologie, écophysiologie, pathologie et génétique. En effet, bien que la température de l'eau soit déterminante dans les phénomènes de mortalité quand celle-ci dépasse 19°C, d'autres facteurs semblent être impliqués comme l'origine génétique, la reproduction et la disponibilité en nourriture, la présence de pathogènes bactériens du genre *Vibrio spp.* ou viraux de type herpes comme OHSV-1 (Sauvage *et al.*, 2009; Cotter *et al.*, 2010; Dégrement *et al.*, 2010a; Dégrement *et al.*, 2010b; Segarra *et al.*, 2010), la qualité de l'eau, et les caractéristiques des sédiments.

Des recherches en génétiques sont également en cours afin de sélectionner de nouvelles espèces, de nouveaux géniteurs provenant d'autres populations, et des espèces hybrides permettant de sortir de la monoculture, notamment dans le cas de *Crassostrea gigas*. La sélection de souches résistantes ou tolérantes aux maladies, et la sélection de nouvelles lignées plus performantes en termes de croissance, de qualité et de résistance aux mortalités estivales, font également partie des enjeux actuels (Renault *et al.*, 2002; Dégrement *et al.*, 2007).

Malgré la surveillance et les recherches effectuées depuis quelques années, le problème des surmortalités est toujours d'actualité. Depuis l'été 2008, des mortalités anormales ont décimé 80 à 100 % des jeunes huîtres et l'avenir de la conchyliculture est de nouveau sérieusement menacé. L'origine de ces mortalités

est encore mal connue mais semble multifactorielle avec un lien entre l'état physiologique des huîtres, l'environnement et la présence de pathogènes.

La gestion intégrée des bassins conchylicoles est également un enjeu important pour ce secteur d'activité. Des études spécifiques ont pour objet la modélisation de ces écosystèmes dont la capacité trophique se présente aujourd'hui comme un facteur limitant pour le développement de la conchyliculture en raison de la surcharge des zones de productions. Par ailleurs, de par l'étendue et la densité de ces zones, l'huître creuse apparaît aujourd'hui comme potentiellement invasive pour l'environnement côtier. Ainsi, des études sont en cours dans le but de diminuer la biomasse au niveau des zones de productions intertidales par le développement de systèmes de culture au large dits en « offshore ». Ces cultures permettraient également de s'affranchir des conflits d'usage liés à la surexploitation des zones côtières par d'autres activités comme la pêche, le tourisme, le transport maritime, l'urbanisation ou par des pollutions liées aux bassins versants. Des recherches sont également menées concernant l'impact de l'évolution du climat, en particulier les problèmes liés à la gestion de l'eau (sécheresse, augmentation de la température de l'eau,...) et son impact sur la production primaire. Des anomalies dans le recrutement des naissains sont observées depuis ces 10 dernières années et pourraient avoir pour origine une modification du climat (Buestel *et al.*, 2009).

Sur le plan environnemental, la qualité de l'eau d'élevage est déterminante pour assurer une production saine de mollusques bivalves. En France, l'Ifremer est ainsi chargé du suivi de plusieurs réseaux de surveillance de la qualité des eaux littorales et des mollusques bivalves, que ce soit sur le plan de la microbiologie (réseau REMI depuis 1989), des efflorescences de microalgues et des intoxications par des phycotoxines (réseau REPHY depuis 1985), ou des contaminants chimiques (réseau RNO depuis 1974).

Aux nombreux freins liés aux contraintes environnementales et biologiques, d'autres liés à l'organisation du secteur et aux aspects socio-économiques viennent s'ajouter. En effet, représentée par une profession de type traditionnel et individuel, la conchyliculture française se caractérise par une compétition importante entre les professionnels, notamment au niveau des zones de production, et par un marché dont le volume ne permet pas de supporter à lui seul la recherche et le développement nécessaire à la modernisation de ce secteur d'activité. Le manque d'unité et le manque d'organisation de la conchyliculture se

traduisent aujourd'hui par des prix de vente trop bas, obligeant les petits producteurs à vendre directement leurs produits pour en augmenter la valeur au détriment de leur activité de production. De plus, en raison du surstockage des animaux au niveau des fermes et des nombreuses agressions environnementales (événement climatiques, marée noires, contaminations bactériennes, mortalité et efflorescences toxiques), les coûts de production augmentent et rendent le marché de plus en plus instable (Buestel *et al.*, 2009).

1.1.3 Enjeux pour une conchyliculture durable

Devant les nombreux défis auxquels la conchyliculture doit faire face, les efforts scientifiques entrepris ont déjà permis certaines avancées technologiques ayant conduit à des innovations importantes pour le secteur professionnel. Ces dernières concernent principalement les domaines de la surveillance de la qualité des mollusques d'élevage, de la génétique et de la production de naissains en écloserie. Comme vu précédemment, les productions sont aujourd'hui étroitement surveillées sur le plan de la microbiologie et celui des risques liés aux intoxications par les microalgues toxiques, et il est aujourd'hui possible de garantir la qualité des produits et la sécurité des consommateurs. Le développement des écloséries produisant des naissains, l'utilisation d'hybrides génétiques comme les huîtres triploïdes (issus du croisement de diploïdes et de tétraploïdes), et la sélection de géniteurs plus robustes, ont également fortement contribué à renforcer le secteur conchylicole. Ces innovations ont permis un meilleur contrôle de la production avec des bivalves présentant une croissance plus uniforme et plus rapide en même temps qu'une plus faible mortalité.

Malgré ces progrès, de nombreux défis restent à relever, que ce soit au niveau de la profession elle-même ou au niveau de l'environnement. Les principaux sont les suivants (Buestel *et al.*, 2009) :

Au niveau de la profession,

- Améliorer le contrôle de la production d'un point de vue qualitatif et quantitatif, et sortir de la monoculture en diversifiant les espèces produites.
- Diminuer les coûts de production par l'utilisation de nouvelles techniques et de nouvelles zones de production.
- Organiser le marché à travers une labellisation des produits, un allongement des périodes de vente et un soutien des prix de commercialisation.

- Maintenir une politique et une économie forte pour lutter contre les conflits d'usage que subit le domaine côtier.

En terme de gestion de l'environnement,

- Améliorer la surveillance des pollutions et des nuisances par la détection des pathogènes, des polluants chimiques et des microalgues toxiques.
- Assurer et garantir la qualité de la production par le contrôle de la qualité de l'eau dans les zones d'élevage et le développement de nouveaux procédés (détoxication, sauvegarde et systèmes d'élevage en eau re-circulée) (COMSAUMOL, 2011).
- Réduire les risques de maladies par prophylaxie (prévention).
- Développer la gestion intégrée des zones côtières dans le but de diminuer les conflits d'usage et de mieux protéger l'environnement.

Aujourd'hui, la priorité est d'assurer la qualité des bivalves afin de permettre à la conchyliculture de maintenir son activité et de protéger la santé des consommateurs. En dehors des risques d'infection pouvant toucher les mollusques bivalves, le problème principal est l'augmentation inquiétante de l'occurrence des microalgues toxiques. Dans ce contexte, le développement des systèmes de sauvegarde, de protection et de détoxication des bivalves représente un challenge scientifique déterminant pour l'avenir de la conchyliculture en France (Buestel *et al.*, 2009; COMSAUMOL, 2011; GERRICO, Juin 2010). La durabilité de la conchyliculture nécessite aujourd'hui l'étude et la mise au point de nouveaux procédés et bioprocédés, notamment en terme de traitement de l'eau.

1.1.4 La sauvegarde des mollusques bivalves : un enjeu clé pour la conchyliculture

1.1.4.1 La détoxication

Il n'existe actuellement aucun procédé permettant de décontaminer les mollusques bivalves à l'échelle industrielle. Les méthodes actuellement employées consistent à transporter les bivalves en zones salubres pour qu'ils s'auto-épurent ou à les déplacer verticalement dans la colonne d'eau (Buestel *et al.*, 2009, COMSAUMOL, 2011). Cependant, en cas de contamination des mollusques bivalves par des phycotoxines, il est possible de les décontaminer afin de les rendre

salubres et propres à la consommation. Cette opération de détoxification a pour objectif de ramener, le plus rapidement possible, les mollusques bivalves en deçà d'un seuil de toxicité acceptable pour la consommation humaine. Ce phénomène est d'ailleurs observé en milieu naturel où une fois l'épisode toxique terminé, les mollusques bivalves se détoxifient par eux mêmes. Cependant, le processus est long et peut aller de quelques mois à un ou deux ans selon les espèces et les facteurs environnementaux (Bricelj and Shumway, 1998). En milieu contrôlé, des recherches sont menées afin de réduire au maximum les temps nécessaires au processus de détoxification tout en maintenant la qualité des mollusques bivalves (Blanco et al., 2002; Guéguen et al., 2008; Mafra Jr et al., 2010). La détoxification a également fait l'objet d'un brevet en 2006 dans le cas particulier des phycotoxines diarrhéiques (Kroken et al., 2006). D'autres recherches sont en cours concernant la modélisation de la détoxification de mollusques bivalves contenant des phycotoxines paralysantes ou diarrhéiques, et la décontamination de moules contenant des dinophysistoxines, par ajout de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou de lécithine (COMSAUMOL, 2011).

Par ailleurs, si l'opération de détoxification est réalisée dans des bassins de confinement ou dans des systèmes en eau re-circulée, les procédés de traitement des eaux sortantes ou re-circulées devront être adaptés à la filtration des particules toxiques relarguées par les animaux contaminés. En effet, les fèces et pseudo-fèces rejetés par les bivalves pendant la période de détoxification peuvent contenir des kystes d'*Alexandrium minutum* pelliculaires intacts et viables pouvant produire des toxines paralysantes *PSP* (*Paralytic Shellfish Poisoning*) (Laabir et al., 2007). Il a été clairement démontré pour les espèces *A. minutum* et *A. catenella*, productrices de toxines *PSP*, que 74 à 94 % des kystes et des cellules végétatives survivaient après un transit intestinal d'huîtres et de moules. En revanche, les cellules de *Dinophysis acuminata*, productrices de toxines *DSP* (*Diarrheic Shellfish Poisoning*), sont dégradées en une heure sous l'effet des enzymes digestives (COMSAUMOL, 2011).

Du fait des risques de contamination liés aux procédés de détoxification, le transfert préventif de mollusques bivalves non contaminés dans des bassins de sauvegarde est actuellement privilégié et représente un enjeu majeur de la gestion des zones conchylicoles.

1.1.4.2 La sauvegarde et les systèmes en eau re-circulée

Comme vu précédemment, le développement d'un système en eau re-circulée permettrait de garantir une production de mollusques bivalves constante en quantité et en qualité, et de préserver leur salubrité. De tels systèmes permettraient de s'affranchir des contraintes du milieu naturel et de protéger les animaux des pollutions environnementales comme les efflorescences de microalgues toxiques. Les systèmes en re-circulation pour l'aquaculture sont également connus pour présenter d'autres avantages tels que la diminution des impacts environnementaux, l'intensification de la production, et un meilleur contrôle des conditions de croissance (Piedrahita, 2003).

A ce jour, les systèmes en eau re-circulée en aquaculture concernent majoritairement les poissons, crustacés et rotifères sur lesquels de nombreuses recherches ont été effectuées (Blancheton et Canaguier, 1995; Blancheton, 2000; Fuller, 2007; Fülberth *et al.*, 2009; Roque d'Orbcastel *et al.*, 2009a; Roque d'Orbcastel *et al.*, 2009b), et peu d'exemples concernent ces systèmes pour l'élevage de mollusques bivalves. On peut néanmoins citer les travaux d'Epifanio *et al.*, 1976, Thielker, 1981, MacMillan *et al.*, 1994, Pfeiffer et Rusch, 2000, et de Christophersen *et al.*, 2006, mais des recherches sont encore nécessaires avant de disposer d'un système opérationnel (Hussenot, 2006).

Plusieurs raisons permettent d'expliquer ce manque d'intérêt de la recherche : (i) l'élevage des bivalves marins est principalement effectué dans le milieu naturel, en mer, (ii) les mollusques tels que les huîtres et les moules sont des bivalves incapables, au stade adulte, de se mouvoir dans la masse d'eau contrairement aux poissons et crustacés. De ce fait, une des difficultés rencontrée dans la mise au point d'un système fermé réside dans le transport de la nourriture (généralement des microalgues) et la gestion de l'eau dans le système (pompage, filtration et traitements). En effet, dans un système en eau re-circulée, l'alimentation des bivalves et le traitement de l'eau du système doivent être réalisés conjointement afin de garantir le maintien de la qualité des mollusques par un apport régulier et contrôlé de microalgues de fourrage, et le maintien d'une qualité d'eau compatible avec la biologie de ces derniers (Figure 1).

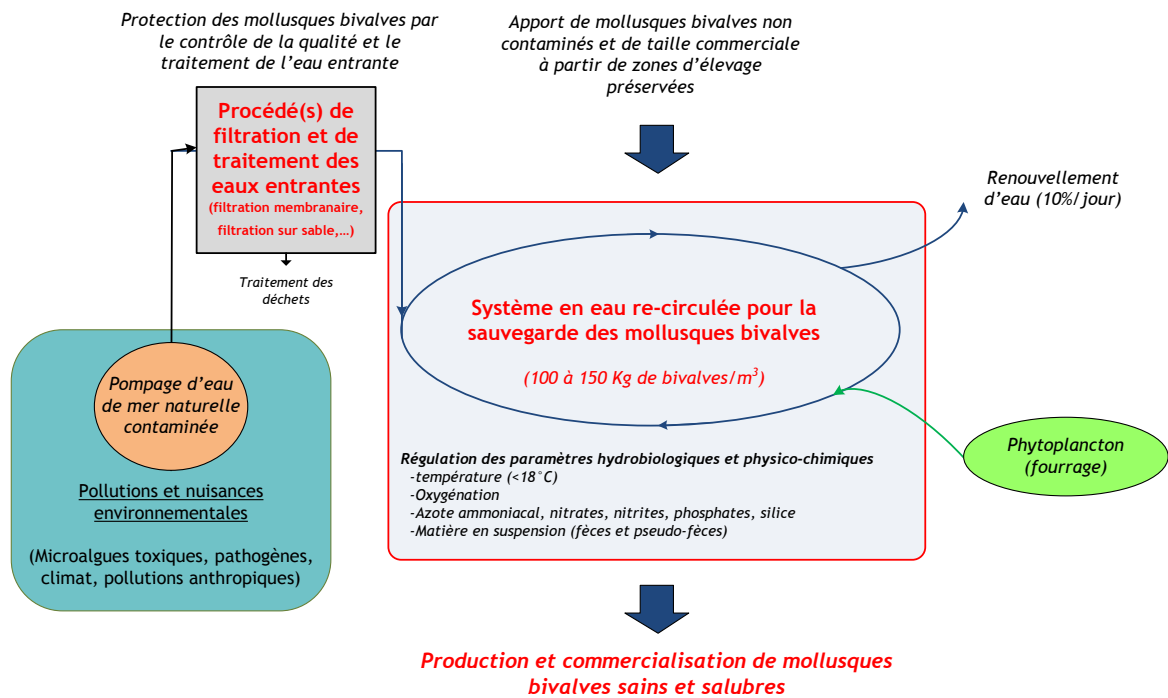


Figure 1: Schéma organisationnel d'un système de sauvegarde de mollusques bivalves en eau re-circulée

Le développement d'un système en eau re-circulée pour la sauvegarde des mollusques bivalves représente non seulement un challenge technologique, mais également économique. En effet, le coût de production étant un paramètre important dans le secteur conchylicole, il est nécessaire que le surcoût lié aux technologies mises en œuvre puisse être compensé par les gains liés à la productivité en mollusques du système. Cette dernière devant être supérieure à celle obtenue en milieu naturel par les méthodes d'élevage traditionnelles. Un frein supplémentaire au développement de ces systèmes peut également être attendu. Culturellement, les conchyliculteurs et les consommateurs de bivalves sont très attachés à la naturalité des produits, et pourraient percevoir négativement ce type d'innovation risquant d'altérer ou de modifier cette image. Cependant, face aux nombreuses pollutions environnementales contraignant la production en milieu naturel, et face aux risques liés à la consommation de produits dont la qualité n'est pas garantie, l'élevage des mollusques bivalves dans des systèmes en eau re-circulée pourrait devenir incontournable. Les mentalités seront alors dans l'obligation d'évoluer. Enfin, de tels systèmes permettraient aux conchyliculteurs, aujourd'hui tributaires d'un accès à la mer, de s'affranchir des importantes pressions foncières existantes au niveau des zones littorales (COMSAUMOL, 2011; GERRICO, Juin 2010).

Ainsi, depuis 2008, des études sont en cours au laboratoire Ifremer de Bouin afin de mettre au point un système en eau re-circulée performant, destiné à l'élevage des bivalves d'intérêt commercial. Plusieurs paramètres sont pris en compte tels que : (i) le maintien d'une température de l'eau de mer limitant les risques de mortalité et le risque de ponte des mollusques et plus particulièrement celui des huîtres diploïdes, (ii) la charge d'élevage, la quantité en eau de renouvellement et d'eau re-circulante, et la vitesse de re-circulation, afin d'optimiser le système, (iii) la concentration en azote ammoniacal pouvant s'accumuler dans le système et entraîner une toxicité du milieu, et (iv) le mode d'alimentation en microalgues (fourrage) dont l'apport est nécessaire au maintien de la qualité des mollusques filtreurs.

Dans des conditions d'élevage intensives (100 à 150 Kg/m³ d'huîtres) et un renouvellement d'eau de 10%/j, les résultats actuels démontrent qu'il est possible de sauvegarder des bivalves de taille commerciale pendant au moins cinq semaines en privilégiant la survie (80 à 85 %) et la conservation de la masse de chair (COMSAUMOL, 2011).

1.1.4.3 Pollutions marines et moyens de lutte

Comme évoqué précédemment, les eaux côtières sont à la convergence de nombreuses activités anthropiques entraînant des pollutions pouvant nuire aux activités liés à l'exploitation des produits de la mer (pêche, saliculture, mariculture, conchyliculture,...), notamment du fait de la biodisponibilité de ces polluants pour les organismes tels que les mollusques bivalves. Ces pollutions sont de nature chimique ou biologique et de nombreux procédés sont aujourd'hui disponibles pour permettre leur élimination. Ces derniers reposent sur des principes chimiques, physiques, ou biologiques, et présentent des coûts, des performances et des impacts environnementaux très variables.

Dispersés dans les eaux naturelles, les polluants peuvent s'accumuler dans les systèmes en eau re-circulée d'aquaculture via l'eau d'alimentation. Par conséquent, il est nécessaire de traiter spécifiquement les eaux entrantes par des procédés adaptés, afin de garantir la qualité des animaux que contiennent ces systèmes.

1.1.4.3.1 Les pollutions chimiques

- **Pollutions aux hydrocarbures et marées noires**

Les pollutions aux hydrocarbures sont principalement liées aux déversements sauvages d'huiles et de fuel par les navires et les ports, et liées aux catastrophes entraînant des marées noires (naufages de l'Amoco Cadiz en 1978, de l'Erika en 1999, ou celle du prestige en 2002). En cas de marée noire, plusieurs procédés, plus ou moins écologiques, coûteux, et efficaces, sont utilisés pour éliminer ou contenir les nappes de pétrole : application de dispersants chimiques, pompage, barrages flottants, écrémeurs mécaniques, produits absorbants, combustion des nappes de pétrole (Cojocarú *et al.*, 2011). Une fois répandu sur la côte, il est alors très difficile d'éliminer le pétrole, et les opérations de nettoyage sont en grande partie effectuées manuellement. Des tentatives et des études sont également mises en œuvres concernant des procédés d'élimination des hydrocarbures par bioremédiation (Fernández-Álvarez *et al.*, 2006; Nikolopoulou and Kalogerakis, 2008). Les hydrocarbures ne restent cependant pas inertes dans le milieu naturel. En effet, sous l'action de nombreux processus physico-chimiques (évaporation, dissolution, dispersion, oxydation photochimique, dégradation microbienne, adsorption sur les particules en suspension,...), ces derniers conduisent à la formation de dérivés aromatiques solubles de haut poids moléculaire tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), toxiques pour l'environnement.

Lors de l'accident de l'Erika en décembre 1999, 20 000 tonnes de fuel lourd se sont répandus dans l'environnement marin au niveau des côtes bretonnes. En plus des graves conséquences économiques, les conséquences environnementales ont été désastreuses pour de nombreuses espèces animales et végétales, notamment en raison des HAP présentant des propriétés mutagènes et cancérogènes et dont la persistance dans le milieu peut contaminer les réseaux trophiques. Du fait de la bioaccumulation des HAP par les mollusques bivalves, la santé des consommateurs s'est ainsi retrouvée menacée (Lemiere *et al.*, 2005). En 2002, le Prestige sombra au large du cap Finistère et contamina plus de 600 km de côte. En Galice (Espagne), la vente de moule a été interdite pendant un an lors de cet épisode du fait de la persistance des HAP dans le réseau trophique. Les conséquences économiques ont également été très importantes (Viñas *et al.*, 2009).

La contamination des mollusques par les hydrocarbures aurait un impact direct sur leur état physiologique en entraînant une baisse de leurs défenses immunitaires et en les sensibilisant à l'action de pathogènes opportunistes. Par exemple, lors de l'étude de Martin *et al.*, 2003, concernant des populations de bivalves d'intérêt commercial de la baie de Bourgneuf, deux agents parasitaires dont l'émergence aurait pour origine la pollution de l'Erika ont été identifiés : des ciliés affectant les branchies des moules, et une levure intracellulaire parasitant les coques. De plus, bien que mal connus, certains procédés de nettoyages comme l'utilisation de dispersants chimiques, auraient des conséquences non négligeables sur les réponses immunitaires et de détoxification des mollusques bivalves contaminés par les HAP (Luna-Acosta *et al.*, 2011).

L'élimination de ces composés est aujourd'hui possible, notamment par les opérations de filtration membranaire et le couplage d'opérations unitaires pour la mise aux point de nouveaux procédés (charbon actif, bioréacteur à membranes, photocatalyse, distillation, filtration lente), mais l'opération est complexe et coûteuse (Peng and Tremblay, 2008).

- **Métaux lourds**

Les métaux lourds (cadmium, cuivre, zinc, plomb, sélénium, vanadium, nickel, mercure ...) sont également à l'origine de la contamination du milieu marin et peuvent s'accumuler dans des systèmes en eau re-circulée d'aquaculture (Davidson *et al.*, 2009). Les sources de contamination peuvent être naturelles (volcanisme, érosion,...) ou anthropiques (activités industrielles, marées noires, contamination des rivières,...) et les métaux lourds peuvent être retrouvés à des taux élevés dans les mollusques bivalves du fait de leur biodisponibilité (exemple du méthylmercure). Certains de ces métaux (nickel et vanadium) ont notamment été retrouvés en grande quantité dans le pétrole de l'Erika (Amiard *et al.*, 2008) et celui du Prestige (Lavilla *et al.*, 2006).

Plusieurs procédés permettent d'éliminer les métaux lourds dissous dans l'eau de mer, tels que les procédés physico-chimiques (précipitation, adsorption, filtration, échangeur d'ions, électrodéposition, osmose inverse), et les procédés biologiques (biofiltration). Les procédés physico-chimiques sont très coûteux à mettre en œuvre par rapport aux procédés biologiques plus écologiques et nécessitant moins de produits chimiques. Des SBR (*Sequencing Batch Reactor* ou réacteur séquentiel discontinu), sont également utilisés pour la séparation de

métaux lourds (mercure, cadmium, cuivre, zinc, plomb ou nickel) (Malakahmad *et al.*, 2011).

- ***Perturbateurs endocriniens***

Depuis une vingtaine d'années, certains perturbateurs endocriniens font l'objet d'une attention particulière du fait de leur augmentation dans l'environnement. Ces polluants sont généralement transférés à l'environnement marin via les eaux usées et les eaux municipales (Gatidou *et al.*, 2010). Leurs propriétés physicochimiques et toxicologiques (exemple des composés organiques synthétiques tels que le nonylphénol, le bisphénol A et le triclosan), et leurs impacts sur la physiologie et la reproduction de nombreuses espèces animales tels que les poissons ou les mollusques bivalves (exemple du tributylétain), les rendent particulièrement préoccupants.

L'élimination de ce type de pollution est possible notamment par des bioréacteurs à membranes ou par nanofiltration (Wintgens *et al.*, 2002).

- ***Autres pollutions chimiques***

De nombreuses autres formes de pollutions peuvent contaminer les mollusques bivalves et mettre en danger les consommateurs tels que les composés inorganiques de l'arsenic (Liang *et al.*, 2011), les pesticides organochlorés (Zhou *et al.*, 2008), les biocides issus des peintures antisalissure (*antifouling*) (tributylétain (TBT), oxydes cuivreux) (Turner *et al.*, 2009).

De nombreux procédés peuvent permettre leur élimination (coagulation chimiques, oxydation, adsorption et échange d'ions, procédés membranaires, bioremédiation,...) (Mohan and Pittman, 2007).

1.1.4.3.2 Les pollutions biologiques

- ***Bactéries et virus***

Afin de limiter les mortalités et le développement de maladies dans les systèmes en eau re-circulée d'aquaculture, il est impératif d'éliminer les bactéries et les pathogènes des eaux entrantes. Plusieurs procédés permettent de

réduire ou d'éliminer la charge bactérienne, virale ou fongique dans l'eau de ces systèmes, tels que l'oxydation (ozone, formol), le traitement ultraviolet (UV), la biofiltration sur lit de sable fluidisé ou filtration lente, ou la stérilisation physique par filtration membranaire, sur filtre cartouche ou filtre à diatomées. L'utilisation d'antibiotiques est aujourd'hui à proscrire en raison de l'émergence des bactéries résistantes. De nombreuses études concernent l'utilisation de ces procédés dans des systèmes d'élevage en eau re-circulée d'aquaculture (Davidson *et al.*, 2008; Good *et al.*, 2011; Jensen *et al.*, 2011).

- **Microalgues toxiques**

Les microalgues toxiques représentent aujourd'hui une des plus grande menace pour la conchyliculture française du fait de l'augmentation de la fréquence et de l'intensité de leurs efflorescences au niveau des eaux côtières. Dans le cadre de la mise en place de systèmes en eau re-circulée, il est indispensable de contrôler ou d'éliminer les concentrations en microalgues toxiques des eaux entrantes afin d'éviter la contamination des bivalves. Cependant, très peu d'études concernent l'élimination de ces microalgues en aquaculture, et la grande majorité de celles disponibles concerne la production d'eau potable à partir d'eau naturelle contaminée. Il est cependant possible de citer l'étude de Piclet *et al.*, 1995, concernant l'utilisation de la filtration sur sable pour l'élimination du dinoflagellé toxique *Alexandrium minutum* de l'eau entrante d'un système d'élevage de bivalves. Par ailleurs, il apparaît aujourd'hui clairement que les procédés de filtration par membranes présentent de nombreux avantages pour l'élimination des microalgues et des microorganismes par rapport aux procédés classiques de traitement de l'eau (coagulation/floculation, filtration sur sable, filtres cartouches). Néanmoins, peu d'études portant sur la filtration par membranes des microalgues toxiques en eau de mer sont aujourd'hui disponibles et ces dernières concernent plus particulièrement le secteur du prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse (Kim and Yoon, 2005; Caron *et al.*, 2010; Ladner *et al.*, 2010; Di Profio *et al.*, 2011).

Toutefois, lors de leur élimination par les procédés de filtration, ou en raison de phénomènes naturels (lyse cellulaire, excrétion), les microalgues toxiques sont susceptibles de produire des toxines dissoutes pouvant contaminer l'eau filtrée (Ladner *et al.*, 2010). La question de la biodisponibilité pour les mollusques bivalves de ces toxines à l'état dissous est donc déterminante dans le développement des systèmes en eau re-circulée. En effet, dans le cas d'une

contamination des bivalves par des toxines dissoutes, un traitement supplémentaire deviendrait nécessaire pour purifier l'eau (adsorption, nanofiltration, et leur couplage). La faisabilité économique du système pourrait ainsi être compromise du fait des coûts très importants de ces types de traitements. Des expérimentations réalisées en 2008 et 2009 à Ifremer Nantes concernant les toxines *PSP* et *DSP* dissoutes dans la masse d'eau, ont permis de démontrer leur stabilité dans le milieu pendant une période supérieure à une semaine. Cependant, ces toxines sont apparues comme très peu ou pas accumulables sous cette forme par les mollusques bivalves comme les moules (COMSAUMOL, 2011). Des recherches supplémentaires devront être menées pour d'autres types de toxines.

1.1.5 Conclusion

La conchyliculture française est un secteur exposé à de nombreuses contraintes pouvant nuire à son développement malgré la richesse et l'étendue du littoral français, particulièrement bien adapté à l'élevage de mollusques bivalves. Ayant déjà traversé de nombreuses crises, aidée et soutenue par la recherche scientifique, la conchyliculture a plusieurs fois démontré sa capacité à trouver des solutions lui permettant de survivre et de se développer. Particulièrement surveillée sur le plan des contaminations chimiques, microbiologiques et des microalgues toxiques, la conchyliculture doit aujourd'hui garantir la qualité sanitaire de ses produits et donc la sécurité des consommateurs.

Cependant, de nombreux freins compromettent de nouveau l'avenir de ce secteur. Les contraintes naturelles, tels que les changements climatiques, les contaminations bactériennes et virales, les pollutions chimiques, les surmortalités, et le développement des efflorescences de microalgues toxiques, obligent les conchyliculteurs à revoir profondément leurs pratiques pour maintenir leur activité.

Parmi les pollutions les plus problématiques, celles liées à l'accumulation de produits chimiques dans l'environnement sont particulièrement inquiétantes. En effet, bien que leurs conséquences écotoxicologiques soient encore mal connues, certains composés chimiques sont bioaccumulables par les organismes marins, et peuvent, de ce fait, contaminer indirectement les consommateurs. L'élimination des contaminants chimiques nécessitant la mise en œuvre de

procédés spécifiques et n'apparaissant pas aujourd'hui comme une priorité absolue dans la mise en place des systèmes en eau re-circulée, ce type de pollution ne sera plus abordé dans la suite de cette étude.

L'augmentation des pollutions d'origines biologiques, comme celles liées à l'augmentation de la fréquence et de l'intensité des efflorescences de microalgues toxiques, apparaît aujourd'hui comme un des problèmes majeurs pour la conchyliculture. Ainsi, le développement des systèmes d'élevage en eau re-circulée pour la sauvegarde des mollusques bivalves est aujourd'hui justifié et seule la mise en place de procédés de traitement de l'eau adaptés et performants pourra permettre de garantir la protection de ces systèmes. Pour ces raisons, la priorité est donnée à l'élimination des microalgues toxiques dans le cadre de ce travail de thèse.

De nouveaux challenges déterminants pour l'avenir de la profession doivent être relevés, et il est nécessaire de proposer des alternatives de gestion par le développement de nouvelles pratiques zootechniques. L'intensification des méthodes d'élevage par des systèmes en eau re-circulée, équipés de procédés de traitement de l'eau de mer adaptés à la conchyliculture, permettrait de contribuer à la salubrité des mollusques d'élevage, la sécurité des consommateurs, mais également la durabilité de la conchyliculture française.

I.2 Les efflorescences de microalgues toxiques : une problématique majeure du 21^{ème} siècle

1.2.1 Introduction

L'augmentation des efflorescences de microalgues toxiques depuis ces dernières années est au cœur des préoccupations dans beaucoup de secteurs dépendant des milieux aquatiques tel que l'aquaculture. La problématique des intoxications par des phycotoxines lors de la consommation de mollusques bivalves est aujourd'hui un problème sanitaire d'échelle mondiale. Malgré l'amélioration des connaissances scientifiques, de la surveillance des eaux côtières et des produits issus de la mer, les risques d'intoxication par la consommation de mollusques bivalves est encore d'actualité et des efforts de recherche sont encore nécessaires, notamment en termes d'anticipation des risques de contamination et d'intoxication des réseaux trophiques par les phycotoxines.

Ce chapitre a pour objectif de présenter brièvement les connaissances actuellement disponibles concernant les phénomènes d'efflorescence de microalgues toxiques.

1.2.2 La production primaire

Les microalgues sont des microorganismes eucaryotes photosynthétiques vivant en milieu humide regroupant plusieurs milliers d'espèces. De nature généralement autotrophe, ces espèces unicellulaires fixent le carbone inorganique environnant pour le transformer en matière organique (conversion de l'énergie solaire en énergie chimique) au niveau de la zone euphotique, c'est-à-dire la couche d'eau en surface traversée par la lumière du soleil. Cette zone est très variable en profondeur en fonction de la turbidité (quelques centimètres à plus de 100 mètres de profondeur).

Les microalgues (planctoniques et benthiques), sont la première source de biotoxines chez les mollusques bivalves (FAO, 2004). Les groupes dominants du phytoplancton marin les plus représentés sont les diatomées (*Bacillariophyceae* ou *Diatomophyceae*, près de 1500 espèces) et les dinoflagellés (près de 2000

espèces). Moins de 80 espèces recensées sont productrices de toxines de par le monde, mais 90 % appartiennent au groupe des dinoflagellés (Smayda, 1997, Sournia, 1995). Les groupes de dinoflagellés toxiques les plus représentés appartiennent aux genres *Alexandrium*, *Dinophysis*, *Gymnodinium* et *Prorocentrum*.

1.2.3 Les dinoflagellés

Ces cellules possèdent deux flagelles de nature protéique permettant le déplacement des microalgues dans le milieu. Les dinoflagellés présentent une structure complexe comme illustrée en Figure 2 dans le cas d'un dinoflagellé armé. Ce dernier type de dinoflagellé présente de 2 à 100 plaques cellulodiques pour former une thèque.

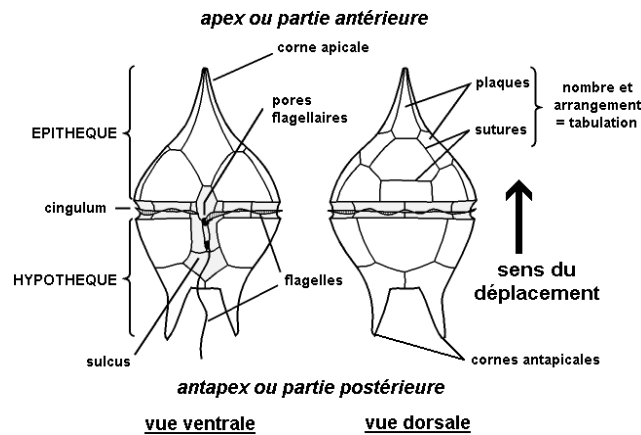


Figure 2: Morphologie classique d'un dinoflagellé armé (Quéguiner, 2009).

Les dinoflagellés présentent généralement une pigmentation brune en raison de la présence de péridinine (caroténoïde) et de chlorophylle *a* et *c*. Ce groupe de microalgue peut présenter de nombreuses particularités comme la présence de trichocystes, véritables organites éjectiles fusiformes dont la fonction reste encore mal connue (prédation, défense, osmorégulation ou expulsion de toxines... ?). Certains dinoflagellés sont également capables d'hétérotrophie permanente ou temporaire (mixotrophie) (Burkholder *et al.*, 2008).

1.2.4 Proliférations algales nuisibles

Dans certaines conditions, les microalgues sont responsables d'efflorescences plus ou moins importantes (*bloom*) pouvant aller jusqu'à la coloration de l'eau de mer. Dans le cas des microalgues et plus particulièrement des dinoflagellés non toxiques (ex : *Heterocapsa triquetra*), il est question de marées rouges (*red tide*) en raison des pigments qu'ils contiennent. Sur plus de 5 000 espèces de microalgues recensées, 300 seraient susceptibles de former ces marées rouges (Sournia, 1995 ; Daranas *et al.*, 2001) et 70 produiraient des toxines.

Ces *blooms* peuvent avoir des conséquences plus ou moins bénignes en fonction des concentrations atteintes. Le terme *Harmful Algal Blooms (HAB)* ou Proliférations Algales Nuisibles (PAN) désigne les efflorescences de microalgues entraînant un impact non négligeable sur l'écosystème en raison des concentrations atteintes ou de la toxicité des espèces algales. L'impact des PAN peut être particulièrement désastreux pour les activités aquacoles, halieutiques ou de production d'eau potable (Hallegraeff and Bloch, 1992; Caron *et al.*, 2010; Smayda and Trainer, 2010).

Dans le cas des diatomées, les *blooms* sont principalement observés au niveau des zones d'*upwelling* et, durant la période hiver /été, au niveau des zones côtières où la masse d'eau est bien mélangée et riche en nutriments. Les efflorescences de dinoflagellés, de par le caractère opportuniste de ces espèces, sont quant à elles souvent consécutives aux *blooms* de diatomées après une période de relaxation où la masse d'eau est réchauffée, stratifiée et plus pauvre en nutriments, même si les dinoflagellés se voient également stimulés par des eaux eutrophes (Smayda, 2010a, b; Smayda and Trainer, 2010). D'un point de vue plus global, il est difficile d'établir une relation claire entre l'eutrophisation des masses d'eau et le développement des PAN, de par la complexité de ces phénomènes (Smayda, 2008, Heisler *et al.*, 2008). Bien que naturels et connus depuis plusieurs décennies, les PAN ne sont apparus que récemment comme une menace importante présentant des impacts économiques et un danger certain en terme de santé publique, aux vues de l'augmentation de leur fréquence, de leur intensité et de leur distribution géographique (Daranas *et al.*, 2001, Sellner *et al.*, 2003b).

Une des particularités des dinoflagellés responsables des PAN et des « *red tide* », et l'une des raisons pouvant expliquer la persistance et l'aspect « irréversible » de ces phénomènes, est leur pouvoir d'enkystement et de déenkystement.

En effet, la plupart des espèces de dinoflagellés ont développé des stratégies de survie élaborées (Smayda and Reynolds, 2003) et certaines espèces présentent un cycle de vie complexe comportant, en plus d'une phase végétative, une phase diploïde comportant une phase résistante sous forme de kyste « dormant » (hypnozygote) (Figure 3) (von Stosch, 1973). Les kystes peuvent ainsi « veiller » pendant de nombreuses années dans le sédiment marin, jusqu'à ce que les conditions soient propices à leur germination. Ces formes inertes peuvent également être remises en suspension dans la masse d'eau (marée, vagues, courant,...) pour trouver des conditions de développement favorables, mais aussi investir de nouveaux sites (Kirn *et al.*, 2005). Le passage d'une forme libre ou enkystée étant fonction des espèces et/ou des souches (Smayda and Trainer, 2010), de nombreuses études tentent d'identifier le cycle de vie des dinoflagellés et de comprendre les relations qui peuvent exister entre les phases d'enkystement, l'apparition des PAN et les conditions environnementales (Touzet *et al.*, 2008; Smayda and Trainer, 2010, Anglès *et al.*, 2010; Estrada *et al.*, 2010).

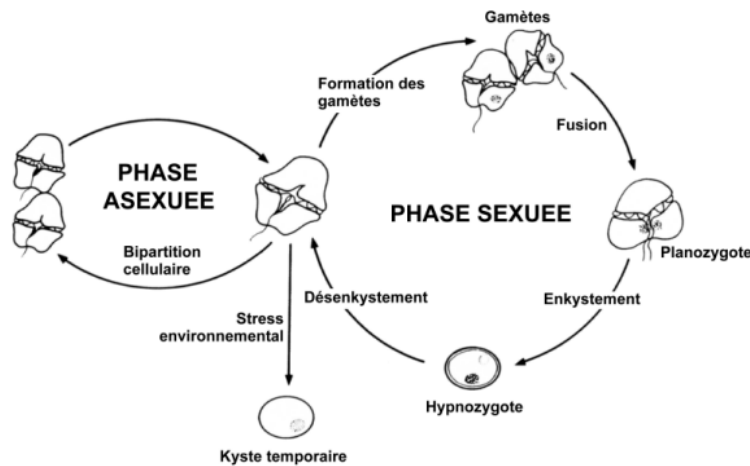


Figure 3: Cycle biologique de dinoflagellé illustrant l'alternance entre la multiplication végétative, la reproduction sexuée et l'enkystement (Quéguiner, 2009).

Bien que toujours à l'origine d'une modification du milieu, plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'augmentation des PAN (Hallegraeff, 1993, Hallegraeff, 1998, Smayda, 2007, Smayda, 2008):

- (i) l'augmentation des connaissances scientifiques concernant les espèces toxiques (moyens d'observation et d'analyse plus développés),
- (ii) l'augmentation de l'aquaculture en zone côtière,
- (iii) l'amplification des phénomènes d'eutrophisation et/ou la modification des conditions climatiques.
- (iv) le transport des dinoflagellés notamment sous forme de kystes par l'intermédiaire : (i) des eaux de ballast des bateaux (Hallegraeff and Bloch, 1992; Hallegraeff, 1998, Hallegraeff, 2007), (ii) du transfert de mollusques bivalves d'un site à un autre (Laabir *et al.*, 2007), (iii) des déplacements de débris ou macroalgues dérivants (ce dernier mode de transport semble très important malgré le peu d'étude disponible).

Les PAN peuvent être classés en trois groupes en fonction de leurs conséquences :

Un premier groupe représente des PAN composés par des espèces non toxiques (ex : Espèces non toxiques d'*Alexandrium*, *Noctiluca*, *Scrippsiella*) (Daranas *et al.* 2001). Si les concentrations sont trop importantes le milieu devient hypoxique ou anoxique, et donc incompatible avec la survie des espèces végétales et animales (poisson et invertébrés). Cette anoxie serait due à la respiration des algues mais également à celle des bactéries proliférant à la suite de la mort des cellules algales.

Le second groupe de PAN est à associer aux microalgues ichthyotoxiques capables de produire des toxines hémolytiques (ichthyotoxines) provoquant des dommages aux niveaux des branchies des poissons (Daranas *et al.*, 2001, Yasumoto *et al.*, 1980). Les espèces *Karenia mikimotoi*, *Chrysochromulina polylepis*, *Prymnesium patellifera*, *Heterosigma carterae* ou *Chattonella antiqua* peuvent être à l'origine de ce type de PAN.

Le troisième groupe de PAN représente les espèces potentiellement toxiques pour l'homme quand elles intègrent son réseau trophique. En effet, dans le cas d'efflorescences de microalgues toxiques, des intoxications graves, voire létales chez l'homme sont possibles (FAO, 2004). C'est Sommer and Meyer, 1937,

qui pour la première fois, ont fait le lien entre des cas d'empoisonnements (intoxications paralysantes) et des microalgues. Les microalgues constituant un compartiment majeur de la production primaire, elles sont la source d'alimentation principale des consommateurs primaires tels que les bivalves, gastéropodes, crustacés et certains poissons. La toxine accumulée dans certains de ces organismes pourra alors être transférée à l'homme lors de leur consommation. En effet, les consommateurs primaires peuvent jouer le rôle de vecteurs sains pour les consommateurs secondaires tel que l'humain, s'ils ne sont pas affectés par les phycotoxines. Les espèces *Alexandrium catenella*, *Alexandrium minutum*, *Dinophysis spp*, *Prorocentrum spp* peuvent être à l'origine d'intoxications chez l'homme.

1.2.5 Les phycotoxines

Aux regards des symptômes observés chez les humains intoxiqués par les métabolites secondaires produits par les microalgues, il est possible de distinguer six groupes de phycotoxines marines (Daranas *et al.*, 2001) :

- (i) Les toxines paralysantes (*PSP* pour *Paralytic Shellfish Poisoning*).
- (ii) Les neurotoxines *NSP* (*Neurotoxic Shellfish Poisoning*).
- (iii) Les toxines amnésiantes (*ASP* pour *Amnesic Shellfish Poisoning*).
- (iv) Les toxines diarrhéiques (*DSP* pour *Diarrheic Shellfish Poisoning*).
- (v) Les neurotoxines *CFP* (*Ciguatera Fish Poisoning*).
- (vi) Le groupe des imines cycliques : azaspiracides (toxines Diarrhéiques *AZP*), spirolides (neurotoxines), pinnatoxines (neurotoxines), Gymnodimines.

Cependant, en se basant sur la structure chimique des toxines, d'autres groupes peuvent être distingués (FAO, 2004; Dominguez *et al.*, 2010): brevetoxine (BTX), imine cyclique (SPX), acide domoïque (DOM), acide okadaïque (OA), pectenotoxine (PTX), saxitoxine (STX), yessotoxine (YTX), palytoxine (PITX) et ciguatoxine (CTX).

En dehors des impacts écologiques et économiques, ou des risques pour la santé humaine, ces toxines et molécules bioactives issues des dinoflagellés présentent également un intérêt biotechnologique pour des applications médicales, pharmaceutiques ou industrielles (García Camacho *et al.*, 2007; Garcia Camacho *et al.*, 2007; Gallardo Rodríguez *et al.*, 2010).

En France, trois familles de toxines sont actuellement associées à des risques pour la santé humaine : les toxines lipophiles incluant les *DSP*, les toxines *PSP*, et les toxines *ASP*. La famille de toxines émergentes dite des palytoxines peut également être rencontrée en France.

1.2.5.1 Toxines amnésiantes (ASP)

Il s'agit d'une neurotoxine appelée acide domoïque (Wright *et al.*, 1989) synthétisée par des diatomées du genre *Pseudo-nitzschia* (Amzil *et al.*, 2001). Ce groupe est représenté par cinq espèces en France dont *P. pseudodelicatissima* et *P. multiseriata*.

1.2.5.1.1 Historique

Les *ASP* ont été responsables de 145 intoxications dont quatre mortelles en 1987 lors de la consommation de moules au Canada (Bates *et al.*, 1989, Quilliam and Wright, 1989). De 1998 à 2000, les phycotoxines *ASP* ont régulièrement été une source de contamination pour les mollusques au niveau du fleuve Saint-Laurent (Québec) (Couture *et al.*, 2001) et des îles-de-la-Madeleines (Québec) (Levasseur *et al.*, 2001). En France, les épisodes toxiques liés aux toxines *ASP* datent de 1999 (Amzil *et al.*, 2001) bien qu'un risque potentiel d'intoxication aux *ASP* en Europe et en France ait été pris en compte quelques années auparavant (Ledoux *et al.*, 1997). Ces toxines concernent particulièrement les coquilles Saint-Jacques (*Pecten maximus*) en France, avec des contaminations importantes en Baie de Seine en 2004 et 2005, et en rade Brest en 2004, 2005, 2007 et 2008. Les toxines sont thermostables et la cuisson des mollusques contaminés ne diminue pas leur toxicité.

1.2.5.1.2 Symptômes

En cas d'intoxication, les consommateurs présentent des troubles gastro-intestinaux (nausée, vomissements, crampes abdominales) et neurologiques

(céphalées, troubles de la mémoire, convulsions, coma). Ces symptômes apparaissent généralement dans les 24 à 48 heures mais parfois en moins d'une heure.

1.2.5.1.3 Seuil d'alerte

Le seuil retenu pour déclencher des analyses chimiques de toxines ASP est de 100 000 à 300 000 cellules par litre suivant les espèces de *Pseudo-nitzschia* (Belin, 2009). Le seuil sanitaire de toxicité étant égal à 20 µg d'acide domoïque par gramme de chair de bivalve).

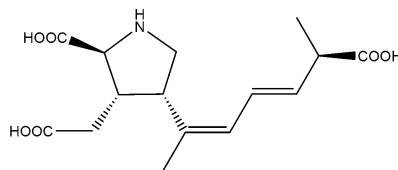


Figure 4: Acide domoïque.

1.2.5.2 Toxines paralysantes (PSP)

Certains dinoflagellés du genre *Alexandrium* (plus de 27 espèces décrites (Balech, 1995)) synthétisent des PSP représentées par un groupe de 18 composés chimiquement proches comportant des bases tetrahydropuriques substituées, telles que la saxitoxine (Figure 5) et ses dérivées (néosaxitoxines et gonyautoxines) (Hallegraeff *et al.*, 1988; Amzil and Motteau, 2000; Daranas *et al.*, 2001; Jaime *et al.*, 2001; Touzet *et al.*, 2008). Ces toxines sont hydrosolubles, thermostables, stables en milieu acide, mais fragiles en milieu alcalin et en présence d'oxydants. Les espèces *Gymnodinium catenatum* et *Pyrodinium bahamense* produisent également des PSP.

1.2.5.2.1 Historique

Le premier dinoflagellé identifié comme producteur de PSP était *Alexandrium catenella* en 1927 près de San Francisco où six personnes décédèrent, et 102 personnes présentèrent des signes d'intoxication (Sommer and Meyer, 1937). Plus récemment, d'autres conséquences graves avec des mortalité humaines ont été enregistrées en Alaska ou au Chili (Gessner *et al.*, 1997, García *et al.*, 2004). En France, des efflorescences d'*A. minutum* produisant des PSP ont été observées de 1988 à 2003 en Bretagne Nord. Depuis, les épisodes PSP touchent

principalement l'étang de Thau en méditerranée avec des proliférations importantes d'*A. catenella* et d'*A. tamarensis* observées de façon régulière en hiver (1999, 2001, 2003, 2004 et 2007).

1.2.5.2.2 Symptômes

Ces toxines bloquent les canaux sodiques au niveau des muscles et des neurones, ce qui entraîne une paralysie musculaire pouvant conduire à la mort si le système respiratoire est atteint. Les symptômes sont neurologiques et apparaissent en moins d'une demi-heure après ingestion de bivalves contaminés. Les victimes ressentent des paresthésies buccales, des picotements et/ou engourdissements autour des lèvres pouvant s'étendre au visage, aux bras et aux jambes, une sensation de picotement au bout des doigts, des céphalées, de la fièvre, des nausées, des vomissements et des diarrhées. Dans les cas les plus graves, des incoordinations motrices, une incohérence de la parole et un arrêt respiratoire peuvent survenir jusqu'à 24 heures après la consommation de mollusques toxiques. Il n'existe pas d'antidote pour le moment (Daranas *et al.*, 2001).

1.2.5.2.3 Seuil d'alerte

Le seuil d'alerte retenu pour déclencher des bio-essais *PSP* est de 10 000 cellules par litre pour *A. minutum* (exception de 5 000 cellules par litre en rade de Toulon) et 5 000 cellules par litre pour *A. catenella/tamarensis* (exception de 1 000 cellules par litre dans l'étang de Thau) (Belin, 2009). Par ailleurs, un bivalve est considéré comme dangereux pour la consommation si plus de 800 µg-équivalent-saxitoxine par kilogramme de chair totale sont mesurés dans l'échantillon.

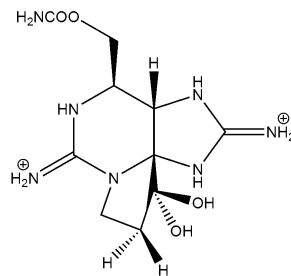


Figure 5: Saxitoxine (toxine *PSP*).

1.2.5.3 Toxines diarrhéiques (DSP)

1.2.5.3.1 Historique

La présence de toxines DSP dans des mollusques bivalves a été détectée dès 1976 au nord-est du Japon (Yasumoto *et al.*, 1980) et depuis 1983 au niveau des côtes françaises (Lassus *et al.*, 1983). Connues depuis les années 1970 pour leur responsabilité dans des intoxications humaines, les toxines DSP sont représentées par l'acide okadaïque (Figure 6), les Dinophysistoxines, les Yessotoxines et les Pectenotoxines (Daranas *et al.*, 2001, Dominguez *et al.*, 2010), et appartiennent à la famille des toxines lipophiles. En France, ces toxines touchent principalement les moules qui se contaminent plus vite que les autres bivalves mais tous peuvent être touchés. La moule est pour cette raison utilisée comme espèce sentinelle. Souvent associées à des efflorescences de faible concentration en *Dinophysis*, les interdictions de vente de mollusques bivalves contaminés par des DSP affectent une grande partie du littoral français.

1.2.5.3.2 Symptômes

L'acide okadaïque (AO) (Figure 6) et ses dérivées sont lipophiles et thermostables. Ils s'accumulent au niveau des glandes digestives des bivalves. Ces toxines sont des inhibiteurs des protéines phosphatases de type PP1 et PP2A, et ont pour conséquence une augmentation du nombre de protéines phosphorylées dans les cellules. Les DSP peuvent provoquer de violentes diarrhées et sont des promoteurs de tumeurs. Les symptômes d'une intoxication apparaissent de 30 minutes à quelques heures (moins de 12 heures) après l'ingestion des mollusques bivalves contaminés et se traduisent par des troubles gastro-intestinaux, diarrhées, nausées, vomissements et crampes abdominales.

1.2.5.3.3 Seuil d'alerte

Pour toutes les espèces de *Dinophysis*, depuis janvier 2011, le dosage chimique des toxines lipophiles dans les mollusques bivalves contaminés est réalisé par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. Cette méthode vient en complément des bio-essais toxines lipophiles, qui étaient réalisés dès la présence de *Dinophysis* dans l'eau (mort d'au moins deux souris sur trois dans les 24 heures après injection intra-péritonéale). Dans certains cas, un seuil de sécurité de 500 cellules/L peut être utilisé (Belin, 2009). Le seuil international de

consommabilité des mollusques bivalves est de 160 µg d'équivalent Acide Okadaïque (AO) par kilogramme de chair.

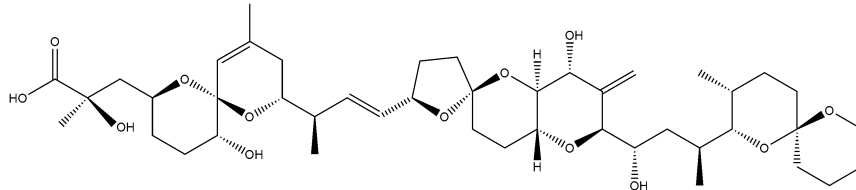


Figure 6: Acide Okadaïque (toxine DSP).

1.2.6 Principales espèces de dinoflagellés toxiques et nuisibles rencontrées au niveau du littoral de la France métropolitaine

1.2.6.1 *Dinophysis* spp.

Connu depuis 1840, le genre *Dinophysis* est responsable d'efflorescences toxiques DSP. Ce groupe présente plus de 200 espèces toutes marines et planctoniques (Sournia, 1986). En Europe, plusieurs cas d'intoxication ont été enregistrés dès 1961 (*bloom* de 1200 cellules/mL) sur les côtes des Pays-Bas en raison de contamination de moules par *D. acuminata* (Kat, 1983), mais les *blooms* peuvent atteindre des concentrations beaucoup plus importantes comme en septembre 1993, avec des concentrations de 23 000 cellules/mL pour *D. norvegica* au niveau des côtes Sud de la Norvège (Dahl *et al.*, 1996). En France, plusieurs cas d'efflorescences sont connus, comme notamment au nord de l'estuaire de la Seine en 1989 avec des concentrations de *D. acuminata*, *D. succulus* et *D. skagi* à plus de 150 cellules/mL (Lassus *et al.*, 1993), ou au large de Banyuls en 1975 avec des concentrations de *D. lenticula* de 780 cellules/mL (Jacques and Sournia, 1980).

De taille variable en fonction des souches et des espèces, les cellules présentent généralement un diamètre dorso-ventral compris entre 24 et 43 µm pour *D. acuminata* et 22 à 48 µm pour *D. ovum*, et une longueur maximale comprise entre 39 et 58 µm pour *D. acuminata* et 30 à 62 µm pour *D. ovum* (d'après Raho *et al.*, 2008) (Figure 7 et Figure 8). Le cycle de vie de ces dinoflagellés est peu connu et ce n'est qu'en 2006 qu'une équipe coréenne est parvenue à les cultiver (Park *et al.*, 2006b).

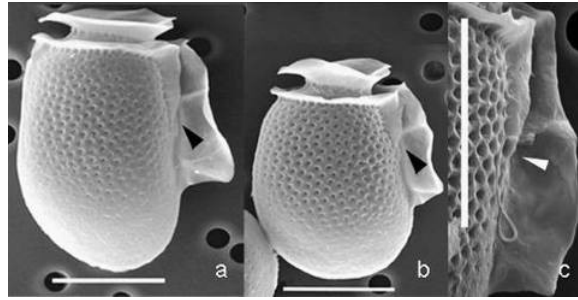


Figure 7: Images en microscopie électronique à balayage de différentes souches de *Dinophysis* (prélevées en Espagne): *D. acuminata* (a) et *D. ovum* (b) avec un détail de la thèque en (c) (barre d'échelle 20 μm) (Raho *et al.*, 2008).

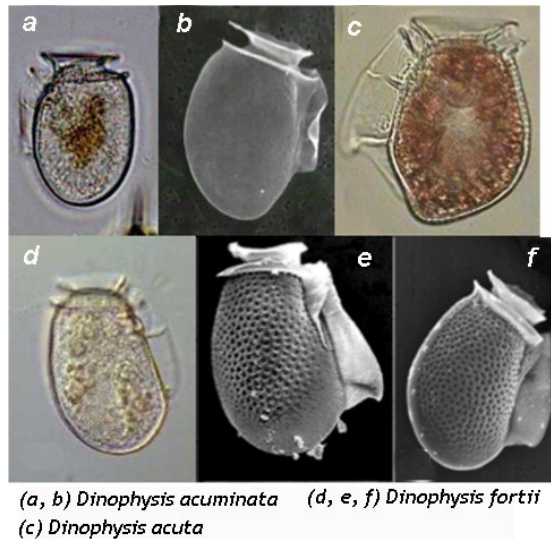


Figure 8: Exemple de différentes espèces de *Dinophysis* en microscopie électronique et optique (Smayda, 2010b).

1.2.6.2 *Prorocentrum* spp.

Les *Prorocentrum* épiphytes et benthiques comportent de nombreuses espèces toxiques (*P. lima*, *P. borbonicum*, *P. maculosum*, *P. hoffmannianum*, *P. faustiae*) au contraire des *Prorocentrum* sp. pélagiques. Dans le cas de *P. lima*, La taille varie généralement de 40 à 50 μm de longueur et 26 à 34 μm de largeur. Cette espèce de forme ovoïde est facilement reconnaissable par la présence d'un pyrénioïde au centre de la cellule et d'une dépression dans la région apicale (Figure 9). *P. lima* productrice de phycotoxines DSP (AO et DTX-1) est reconnue comme étant responsable d'intoxications diarrhéiques (Vale *et al.*, 2009; Vanucci *et al.*, 2010).

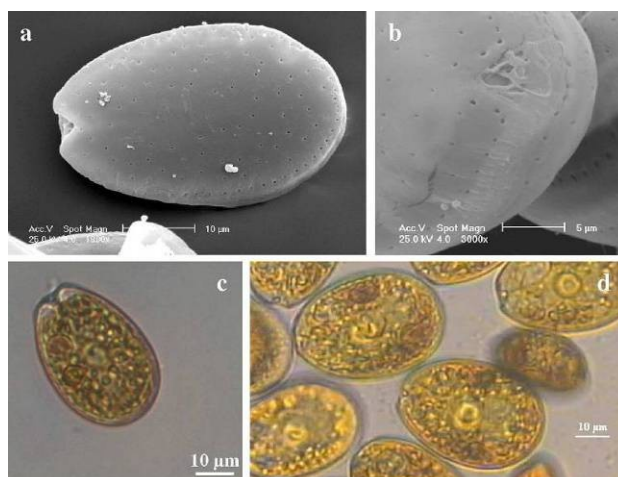


Figure 9 : Images de *P. lima* en microscopie électronique à balayage en (a) et (b) et en microscopie optique (c) et (d) (Vanucci *et al.*, 2010).

1.2.6.3 *Alexandrium spp.*

Les espèces toxiques appartenant au Genre *Alexandrium* pouvant être rencontrées au niveau des côtes de la France métropolitaine sont nombreuses (*A. minutum*, *A. tamarense/catenella*, ...). *A. minutum* étant l'espèce toxique la plus représentée au niveau du littoral atlantique, seule cette espèce est décrite ci-après.

Alexandrium minutum (Halim, 1960) est un dinoflagellé produisant des PSP particulièrement problématiques pour l'aquaculture et la santé des consommateurs (Bricelj and Shumway, 1998). Cette espèce a été observée la première fois en Egypte dans le port d'Alexandrie en 1960 lors d'un phénomène de marée rouge (description réalisée par Halim puis Balech (Balech, 1989)) mais c'est seulement depuis 1985 que nous la connaissons en France (Ledoux *et al.*, 1989). Pendant l'été 1997, une efflorescence de 80 cellules/mL a été enregistrée en rivière de Penzé dans le Finistère Nord avec un maximum de concentration allant jusqu'à plus de 40 000 cellules/mL (Erard-Le Denn *et al.*, 2000). En juin 2001, toujours en rivière de Penzé, des blooms constitués d'*A. minutum* (5 000 à 10 000 cellules/mL), d'*Heterocapsa triquetra* et de *Scrippsiella sp.* ont été observés (Lassus *et al.*, 2004). Des concentrations supérieures sont néanmoins possibles comme par exemple en 2003 dans le port de la ville du Cap (Afrique du sud), où un bloom d'*A. minutum* a atteint 140 000 cellules/mL (Pitcher *et al.*, 2007) (Figure 11).

A. minutum est une cellule phytoplanctonique pseudo-sphérique dont la taille est comprise entre 17 et 29 μm (20-25 en longueur et 20-24 en largeur) (Figure 10). Suivant les souches, il existe une faible différence au niveau de la morphologie ou du profil toxinique (Hansen *et al.*, 2003). Les kystes de résistance d'*A. minutum* sont de plus petite taille par rapport aux autres kystes de dinoflagellés observés dans les sédiments (20 à 25 μm de diamètre et de forme arrondie) (Berland et Lassus, 1997).

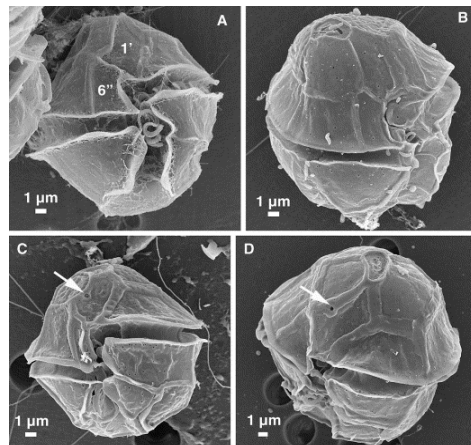


Figure 10: Images en microscopie électronique d'*Alexandrium minutum*. (A) Souche GHmin04 du Danemark. (B) Souche provenant d'Ifrémer Nantes. (C) Souche Al1V provenant d'Espagne. (D) Souche A18 provenant du Portugal (les flèches indiquent la position du pore ventral) (Hansen *et al.*, 2003).



Figure 11: Cas d'un bloom d'*A. minutum* à 140 000 cellules/mL dans le port du Cap (Afrique du Sud) en novembre 2003 (Pitcher *et al.*, 2007).

1.2.6.4 Autres dinoflagellés toxiques

De nombreuses autres espèces de dinoflagellés toxiques peuvent être trouvées au niveau des côtes de la France métropolitaine telles que : *Ostreopsis ovata* (production de palytoxines), ou *Karenia mikimotoi*, espèce ichtyotoxique responsable d'eaux colorées.

1.2.7 Les microalgues toxiques : un problème de santé publique - mise en place d'un réseau de surveillance des eaux littorales françaises, le REPHY

Depuis 1983, la santé des consommateurs de mollusques bivalves est menacée par la prolifération de microalgues toxiques au niveau du littoral français. Avant cette date, les *blooms* phytoplanctoniques n'étaient pas considérés comme un problème de santé publique majeur. C'est pourquoi, dès 1984, Ifremer a mis en place un réseau de surveillance du phytoplancton et des phycotoxines, le REPHY. Ce réseau ayant notamment pour but d'informer les autorités administratives (Préfectures de Département et les Directions Départementales des Affaires Maritimes) sur la présence de phycotoxines dans les mollusques bivalves, des arrêtés préfectoraux d'interdiction de vente et de ramassage, ainsi que ceux levant ces interdictions, peuvent être mis en œuvre rapidement afin de protéger les consommateurs (Figure 12).

Les objectifs du REPHY sont :

- (i) Alimenter une base de données nationale de surveillance du littoral (QUADRIGE) renseignant sur la composition et la distribution spatio-temporelle de la biomasse phytoplanctonique marine au niveau des eaux côtières et lagunaires. QUADRIGE regroupe également les informations recueillies concernant les efflorescences exceptionnelles telles que les *blooms* et les PAN.
- (ii) Détecter et suivre les espèces phytoplanctoniques produisant des phycotoxines susceptibles d'engendrer des conséquences en terme de santé publique, et assurer le suivi des toxines accumulées par les mollusques bivalves.

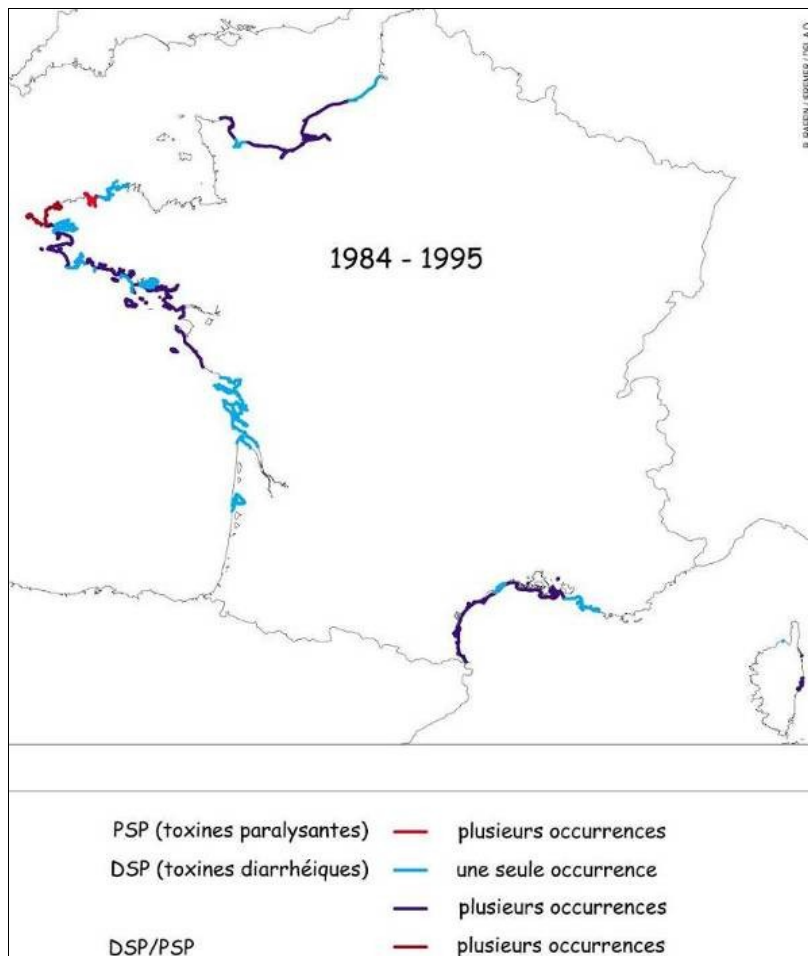


Figure 12: Secteurs touchés par des interdictions de vente des mollusques bivalves entre 1984 et 1995 (Données REPHY : Belin and Raffin, 1998).

La zone de surveillance du REPHY concerne l'ensemble des côtes de la France métropolitaine (Mer du Nord, Manche, Atlantique et Méditerranée). Huit laboratoires côtiers (LER) répartis sur 12 implantations assurent l'échantillonnage, l'analyse et la saisie des données.

Réalisé à partir de la base de données QUADRIGE, le Tableau 2 et le

Tableau 3 illustrent quelques caractéristiques et compositions de *blooms* survenus en France entre 1991 et 2008. Le Tableau 3 présente la composition d'un *bloom* survenu au Croisic (Loire Atlantique) en avril 2006, et souligne le caractère plurispécifique des efflorescences algales, composées de diverses espèces de microalgues toxiques et non-toxiques appartenant à différents groupes, et présentant des concentrations très variables.

Tableau 2 : Caractéristiques de quelques efflorescences algales rencontrées sur le littoral français entre 1991 et 2008 d'après la base donnée QUADRIGE.

Période de 1991 à 2008 sur 37 sites	<i>Alexandrium sp.</i>	<i>Dinophysis sp.</i>	<i>Heterocapsa triquetra</i>	<i>Pseudo-nitzschia</i>	<i>Skeletonema costatum</i>	
Nombre d'échantillons	927	\	701	426	1348	995
Concentration moyenne (Cell/L)	2 188	\	325	9 021	37 000	155 065
Concentration maximum (Cell/mL)	1 520	24 620	13,2	956	4 100	50 000
Lieu	Lannuguy	Baie de Morlaix	Ouest Loscolo	Le Croisic	Bouzigie (Thau)	Bouzigie (Thau)
Date	24/07/1992	1992	10/05/2004	24/04/2006	23/04/2007	06/03/1996
Turbidité (NTU)	3	\	2	2	1	3
Chlo-a (µg/L)	\	\	1,6	7	2	21
Type de toxine	<i>A.minutum</i> (PSP)	PSP	DSP	\	ASP	\

Tableau 3 : Composition du Bloom du 24/04/2006 au Croisic (Ifremer-QUADRIGE).

Espèces	Cell/L
<i>Alexandrium</i>	0
<i>Cerataulina</i>	100
<i>Ceratium fusus</i>	100
<i>Chaetoceros</i>	300
<i>Coscinodiscus + Stellarima</i>	400
<i>Dictyocha</i>	1000
<i>Dinophysis acuminata</i>	200
<i>Ditylum</i>	1100
<i>Euglenida</i>	100
<i>Gonyaulax</i>	100
<i>Grammatophora</i>	100
<i>Gyrodinium</i>	900
<i>Gyrodinium spirale</i>	1000
<i>Heterocapsa triquetra</i>	956100
<i>Heterosigma akashiwo</i>	300
<i>Katodinium</i>	200
<i>Melosira</i>	2900
<i>Mesodinium rubrum</i>	100
<i>Naviculaceae</i>	100
<i>Nitzschia + Hantzschia</i>	300
<i>Nitzschia longissima</i>	100
<i>Peridiniaceae</i>	200000
<i>Phalacroma rotundatum</i>	100
<i>Pleurosigma + Gyrosigma</i>	100
<i>Polykrikos</i>	500
<i>Prorocentrum micans + arcuatum + gibbosum</i>	700
<i>Protoperidinium + Peridinium</i>	400
<i>Pseudo-nitzschia</i>	7400
<i>Rhizosolenia</i>	500
<i>Scenedesmus</i>	300
<i>Skeletonema costatum</i>	4300
<i>Thalassiosira + Porosira</i>	2000

1.3 Procédés de traitement de l'eau de mer adaptés à la conchyliculture pour la rétention des dinoflagellés toxiques : la filtration par membranes et sur sable

1.3.1 Introduction

Destinés à intégrer des systèmes en eau re-circulée, des procédés de filtration adaptés devront assurer la protection des mollusques bivalves par l'élimination des microalgues toxiques tout en assurant la production d'une eau de mer compatible avec la biologie de ces derniers. Au-delà de ces exigences en terme de qualité d'eau, le procédé de filtration devra également être adapté au milieu aquacole, c'est-à-dire nécessiter peu de maintenance, être robuste et présenter peu ou pas de dérives de performances dans le temps, être de faible investissement et peu énergivore. De nombreux procédés de filtration sont susceptibles de répondre à cette problématique. Après avoir présenté brièvement les différents procédés de filtration envisageables pour la séparation des microalgues toxiques, ce chapitre présentera les connaissances actuellement disponibles permettant l'étude de ces systèmes.

La filtration est une opération consistant à séparer une phase continue (liquide ou gazeuse) d'une phase dispersée (liquide ou solide) initialement mélangées. Dans le cadre de la problématique de ce travail de thèse, l'objectif est la séparation des dinoflagellés toxiques (phase dispersée) de l'eau de mer (phase continue). Plusieurs techniques de filtration sont possibles et la première difficulté réside dans le choix d'un procédé adapté à l'objectif visé (Mériguet, 1997). Plusieurs facteurs vont guider ce choix: des facteurs physiques (débit, concentrations et tailles des particules à retenir, caractéristiques physico-chimiques des liquides et des solides, la qualité minimale de l'eau filtrée...), des facteurs liés à la sécurité (automatisation et degré de sophistication, toxicité des produits,...), liés à l'environnement (quantité et nature des rejets produits, énergie consommée,...) et des facteurs liés aux coûts (investissement, exploitation, durée de vie,...). La Figure 13 illustre le positionnement de différents procédés de filtration relativement à la taille des pores et des composés retenus.

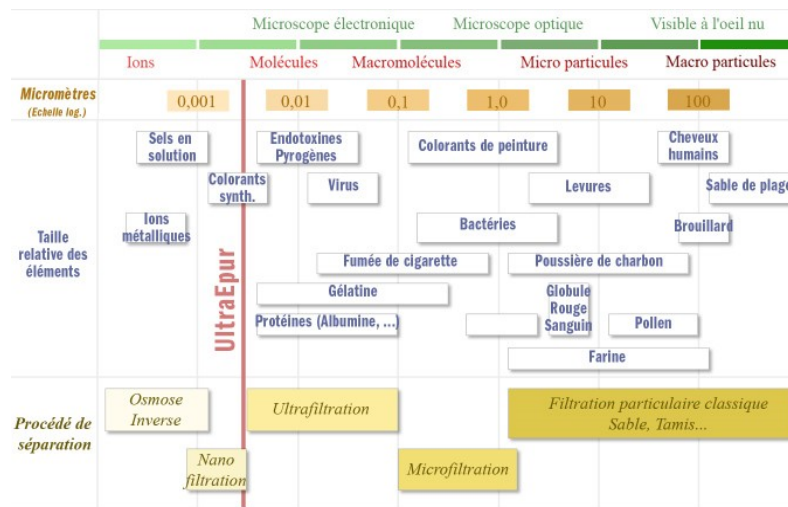


Figure 13: Positionnement des opérations de filtration par membranes relativement à la taille des pores et des composés retenus (*Polymem*).

Il est possible de distinguer deux types de filtrations (Leclerc and Baluais, 1997); (i) la filtration sur support ou en surface, et (ii) la filtration en profondeur. Ainsi, deux procédés de filtration sont considérés dans ce travail ; (i) la filtration par membranes, qui est une filtration en surface offrant de nombreuses possibilités en termes de diamètre de pores, de matériaux, de géométries, et (ii) la filtration sur sable, qui est une filtration en profondeur très répandue en traitement de l'eau notamment du fait de son faible coût et sa robustesse.

1.3.2 L'ultrafiltration et la microfiltration sur membranes

1.3.2.1 Introduction

Connue depuis les années 1950, la filtration membranaire est une filtration sur support permettant la rétention d'un large spectre de composées allant des espèces ioniques ou moléculaires les plus petites (osmose inverse (OI) et nanofiltration (NF)) aux particules les plus grosses (ultrafiltration (UF) et microfiltration (MF)) (Figure 13). Les membranes d'UF et de MF sont des membranes poreuses dont le diamètre des pores est compris de 50 et 5000 nm, par opposition aux membranes denses pour la NF et l'OI avec un diamètre de pore compris entre 2 et 50 nm (Judd, 2006). Les membranes constituent donc des barrières sélectives, permettant sous l'effet d'une pression différentielle (la pression transmembranaire (PTM)), la filtration de fluides chargés en composés de tailles variées. Plus la taille des pores est faible, et plus les forces de transfert

mises en œuvre pour réaliser la filtration devront être importantes. Ainsi, de l'OI vers la MF, les PTM peuvent varier de plus de 80 bars à moins de 1 bar (Aimar *et al.*, 2010). Qu'elles soient de nature organique ou minérale, de structures symétriques, asymétriques ou composites, les membranes se déclinent aujourd'hui dans différents modes de fonctionnement (tangential ou frontal) et différentes géométries (plane, fibre creuse, tubulaire ou spiralée).

Ces procédés couvrent aujourd'hui un large champ d'applications dans de nombreux secteurs industriels tels que le traitement des eaux usées, la production d'eau potable et les biotechnologies. Dans le cadre de cette étude, consacrée à la séparation du matériel particulaire de l'eau de mer, et plus particulièrement à celle des microalgues toxiques, seules l'UF et la MF seront envisagées afin de limiter les dépenses énergétiques et de permettre une production d'eau de mer exempte en microalgues sans modification de la salinité.

1.3.2.2 Caractérisation des membranes - rappels théoriques

1.3.2.2.1 Définitions

Plusieurs paramètres caractérisent un procédé membranaire :

-**La pression transmembranaire (PTM)**, qui représente la force de transfert de la filtration. Dans le cas d'une filtration frontale la PTM est définie comme la différence de pression entre l'entrée (pression d'alimentation) et la sortie de la membrane (pression du perméat).

-**Le flux de perméation (J)**, caractérisant la productivité du procédé, défini par le débit de perméation divisé par la surface membranaire.

-**Le taux de rétention (ou taux de rejet) (TR)**, caractérisant la sélectivité du procédé.

-**La perméabilité membranaire (L_{p0})**, représentant un paramètre intrinsèque de la membrane décrivant sa résistance hydraulique au solvant (généralement de l'eau pure). La perméabilité membranaire est définie comme le flux de perméation divisé par la PTM.

-La **régénérabilité**, caractérisé par la nettoyabilité de la membrane après colmatage, c'est à dire sa faculté à retrouver sa perméabilité initiale à la suite d'une opération de filtration et d'un nettoyage.

1.3.2.2.2 Performance hydraulique

Le modèle des résistances en série est fréquemment utilisé pour caractériser les procédés membranaires. Dans ce modèle, la membrane agit comme une barrière sélective de résistance (R_m) dépendant de la structure mécanique et chimique et de l'épaisseur de la membrane. Lors de la filtration, une augmentation de la concentration en solutés au niveau de la couche limite à la surface de la membrane, entraîne une résistance additionnelle dite de polarisation (R_p). De plus, le dépôt et l'adsorption de substances issues de l'eau d'alimentation entraînent la formation d'une couche colmatante de résistance (R_c). Nous distinguerons dans cette étude seulement la résistance intrinsèque de la membrane (R_m) et la résistance totale (R_{tc}) liée au colmatage tel que $R_{tc} = R_c + R_p$. La loi de Darcy (Equation 1) permet de prendre en compte ces derniers paramètres en faisant intervenir, la densité de flux volumique (ou flux de perméation) (J), égale au débit volumique par unité de surface de membrane (A), la PTM , la viscosité dynamique du liquide, et la somme des résistances (Cheryan, 1998):

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{PTM}{\mu (R_m + R_p + R_c)} = \frac{PTM}{\mu (R_m + R_{tc})} \quad (1)$$

Il est également possible d'exprimer le flux de perméat par l'équation de Hagen-Poiseuille reliant la vitesse du fluide aux dimensions des pores où se produit l'écoulement. Ainsi, en supposant que la membrane est constituée par un nombre N de pores de longueur L de structure cylindrique de même diamètre (d_{pore}) :

$$J = \frac{N \cdot \pi \cdot d_{pore}^4 \cdot PTM}{A \cdot 128 \cdot \mu \cdot L} \quad (2)$$

En filtration membranaire, pour une PTM donnée, le flux de perméation (J) doit être le plus élevé possible de manière à minimiser la surface de filtration et donc l'investissement (Aimar *et al.*, 2010). Le flux de perméation est

généralement normalisé à la température de 20°C. En effet, le flux de perméation sera d'autant plus grand que la température du fluide sera élevée (viscosité faible), et sa valeur peut varier d'environ 3 % par degré Celsius.

Avant filtration, les membranes sont généralement caractérisées par leur perméabilité à l'eau pure (L_{p0}), telle que :

$$L_{p0} = \frac{J_0}{PTM} = \frac{Q_0}{PTM.A} = \frac{1}{\mu . R_m} \quad (3)$$

1.3.2.2.3 Sélectivité des membranes

L'UF et la MF sont des membranes semi-perméables, constituées d'un milieu poreux ne pouvant laisser un soluté le traverser que si sa taille est inférieure au diamètre de ses pores. En UF, le seuil de coupure, généralement exprimé en kilo Dalton (kDa) (avec 1 Da = 1 g/mol), est défini par la masse molaire minimale d'une macromolécule arrêtée à 90-95 % par la membrane dans des conditions normalisées de pression et de température (donnée variable en fonction des membranes et des fabricants). En MF, le pouvoir de séparation, exprimé en micromètre, est caractérisé par le pouvoir d'arrêt absolu (diamètre de la plus grosse particule sphérique indéformable capable de traverser la membrane dans des conditions normalisées) ou le diamètre nominal moyen. La sélectivité d'une membrane est donc liée au seuil de coupure ou au diamètre de pore, et est caractérisée par le taux de rétention (TR) du composé que l'on souhaite retenir :

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (4)$$

avec C_p la concentration en soluté dans le perméat et C_0 la concentration initiale en soluté dans l'alimentation.

1.3.2.3 Domaines d'applications de la MF et de l'UF

Principalement utilisés pour la séparation ou la concentration de particules en suspension, les procédés d'UF/MF sont utilisés dans de nombreux domaines.

Dans le secteur du traitement de l'eau, les procédés membranaires sont une alternative aux procédés de traitement classiques (coagulation/floculation, filtration sur sable, filtres cartouches) dès les années 1990. En effet, pour des coûts devenus souvent intéressants, les procédés membranaires permettent de produire une qualité d'eau constante, indépendamment de la variabilité de l'eau d'alimentation. Ces technologies permettent également d'automatiser les systèmes, de minimiser la main d'œuvre, et de limiter l'usage de produits chimiques (Bou-Hamad *et al.*, 1997; Chow *et al.*, 1997; Ebrahim *et al.*, 1997; Chua *et al.*, 2003; Lorain *et al.*, 2007; Pearce, 2007; Bonnélye *et al.*, 2008; Pearce, 2008). Enfin, l'UF et la MF permettent de produire une eau clarifiée et stérilisée physiquement en une seule étape.

Face à l'augmentation croissante des phénomènes d'eutrophisation et de prolifération des micro-organismes (bactéries, cyanobactéries et microalgues), les membranes ont particulièrement bien démontré leur performance pour la production d'eau potable. Ceci s'explique notamment par le fait que lors d'un traitement classique, l'eau potable produite à partir d'eaux riches en microalgues et matières organiques naturelles (MON), présente souvent un goût anormal et une odeur désagréable et que, dans ces conditions, l'utilisation d'oxydants tel que l'hypochlorite de sodium (notamment en amont de la coagulation), favorise la formation et la libération de sous-produits d'oxydation halogénés potentiellement cancérigènes (exemple du trihalométhane) (Voss *et al.*, 1980). Dans ce contexte, les procédés membranaires UF/MF sont de plus en plus utilisés, que ce soit pour la production d'eau potable à partir des eaux de surface et des réservoirs (Chow *et al.*, 1997; Mouchet and Bonnélye, 1998; Babel and Takizawa, 2000; Babel *et al.*, 2002; Gimbel *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2006; Babel and Takizawa, 2010), ou que ce soit pour le prétraitement de l'eau de mer avant dessalement par osmose inverse (OI) (Côté *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2002; Kim and Yoon, 2005; Kim *et al.*, 2007; Petry *et al.*, 2007; Caron *et al.*, 2010; Ladner *et al.*, 2010; Di Profio *et al.*, 2011).

En aquaculture, l'utilisation des membranes est plus marginale et concerne plus particulièrement la pisciculture en circuit semi-fermé. Dans ce secteur, la filtration est principalement destinée à limiter l'accumulation dans les circuits de production, ou de rejet dans l'environnement, de matières en suspension (MES), de matières azotées, de phosphore, et éventuellement de microorganismes pathogènes. Malgré des coûts généralement estimés trop élevés pour le secteur aquacole, des résultats encourageants (rétention totale des MES) ont pu être obtenus lors de la MF/UF d'eaux aquacoles lors de précédentes études (Quéméneur

et al., 2001; Viadero and Noblet, 2002). Plus récemment, l'intérêt d'utiliser des bioréacteurs à membranes immergées (BAMI) pour l'élimination des nitrates, phosphates et MES provenant des effluents aquacoles marins a été démontré (Pulefou *et al.*, 2008; Visvanathan *et al.*, 2008; Sharrer *et al.*, 2010). De plus, lors d'une étude Ifremer récente (rapport interne : Martin, 2008), des membranes de filtration tangentielle et frontale ont été testées pour l'élimination des gamètes d'huîtres dans les effluents provenant de bassins de stockage.

Dans le cas des biotechnologies, les membranes ont trouvé de nombreuses applications en lien avec la production de microalgues et de microorganismes dont l'intérêt est devenu croissant dans des secteurs variés tels que ceux de la dépollution, du secteur pharmaceutique, de la cosmétique, de l'agro-alimentaire et de la production d'énergie (Morineau-Thomas *et al.*, 2002; Frappart *et al.*, 2011). Par ailleurs, notamment en raison de leurs faibles contraintes de cisaillement pour les microorganismes (Jaouen *et al.*, 1999b; Vandanjon *et al.*, 1999b), les procédés membranaires peuvent être couplés à des photobioréacteurs (photobioréacteur à membranes) pour en assurer la récolte. Le couplage de ces procédés a ainsi prouvé son intérêt pour un large champ d'applications dans des domaines aussi variés que ceux des biotechnologies des microalgues ou des cyanobactéries (Vandanjon *et al.*, 1999a; Rossignol *et al.*, 2000a; Rossignol *et al.*, 2000b; Li *et al.*, 2011), de l'aquaculture (Rossignol *et al.*, 1999) ou du spatial (Rossi *et al.*, 2004; Rossi *et al.*, 2005; Rossi *et al.*, 2008).

1.3.2.4 Le colmatage en ultrafiltration et microfiltration membranaire

1.3.2.4.1 Généralités

Au sens strict, le colmatage représente les substances qui s'accumulent (composants particuliers, colloïdaux (particules submicrométriques et macromolécules) et de substances dissoutes) par des phénomènes de dépôt au niveau de la surface externe ou interne des membranes pendant la filtration.

Le colmatage se traduit généralement par une diminution de la perméabilité des membranes, une augmentation de la résistance hydraulique, une augmentation des coûts de maintenance et une détérioration de la productivité et parfois de la qualité de l'eau produite (Fane *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2008).

Traditionnellement on distingue (Figure 14) :

- (i) Le colmatage **réversible**, pouvant être éliminé en inversant le flux de perméation. On parle alors de rétrolavage (« backwashing » ou « backflushing »).
- (ii) Le colmatage **irréversible**, nécessitant un nettoyage chimique pour être éliminé.
- (iii) Le colmatage **irrecupérable** (« irrecoverable »), irréversible chimiquement, et s'établissant sur des périodes prolongées.

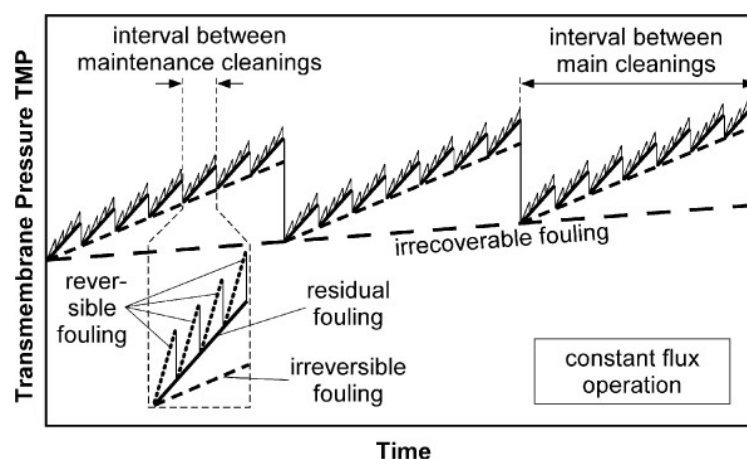


Figure 14 : Représentation schématique des différents colmatages pouvant être observés lors d'une filtration sur membranes (Kraume *et al.*, 2009; Drews, 2010).

Plusieurs phénomènes interviennent dans l'établissement d'un colmatage :

- Des **phénomènes d'adsorption** peuvent survenir et entraîner un colmatage au niveau des pores et provoquer une diminution de leur diamètre. Ce phénomène est dû à des interactions physico-chimiques et l'établissement de liaisons chimiques fortes (hydrogènes et ioniques) entre le matériau membranaire et les solutés au niveau des pores. Ce colmatage est généralement irréversible, et réclame un nettoyage chimique pour être éliminé. Au regard des données disponibles dans la littérature, il est actuellement admis que les particules colloïdales et les macromolécules organiques joueraient un rôle prédominant dans ce type de colmatage. Ainsi, en fonction de la physico-chimie du milieu (pH, température, concentration cationique,...) et de la nature de ces substances

(taille, forme, potentiel de gélification et hydrophobicité), le potentiel colmatant de ces substances peut être très variable (Drews, 2010).

- Des **phénomènes de blocage des pores** peuvent avoir lieu dans le cas de la filtration de particules dont le diamètre est proche de celui des pores de la membrane. Ce colmatage conduit alors à une diminution du nombre de pore membranaire. Si les pores se trouvent obstrués non pas en surface mais en profondeur, le colmatage peut être irréversible et nécessiter un nettoyage chimique.

- Dans le cas de la filtration de particules dont le diamètre est supérieur à la taille des pores, des phénomènes de dépôt à la surface de la membrane et de formation d'un **gâteau de filtration** sont prédominants. L'accumulation de solutés ou de macromolécules solubles à la surface de la membrane peut également entraîner la formation d'une couche de gel liée au dépassement de solubilité dans la couche de polarisation de concentration (phénomène de précipitation/coagulation). Le colmatage de type « gâteau » est généralement considéré comme réversible.

Ces différents phénomènes de colmatage peuvent avoir lieu simultanément au cours d'une filtration. Des modèles ont été développés afin de les décrire et de prédire le comportement des membranes vis-à-vis d'un soluté ou d'une particule donnée. Le chapitre 1.3.2.6.1 est consacré à la description de ces mécanismes.

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur le colmatage et le comportement de la filtration et plusieurs paramètres doivent être pris en compte :

- (i) la solution/suspension filtrée (nature, concentration et propriétés physico-chimiques des substances de la solution ou la suspension filtrée).
- (ii) les conditions opératoires (mode de filtration, pression transmembranaire, débit d'air, fréquence et intensité des rétrolavages, durée du temps de relaxation, procédure et intervalle des nettoyages chimiques).
- (iii) les caractéristiques des membranes (matériaux, taille et distribution des pores, hydrophobicité et charge des membranes, rugosité de surface).

- (iv) les caractéristiques du module de filtration (géométrie des membranes, hauteur et espacement des membranes, tailles et formes des bulles,...).

L'étude du colmatage et de la filtration peut s'aborder par différentes approches :

- (i) Les **approches macroscopiques**, consistant à analyser le comportement du procédé de manière globale. Cette approche consiste en l'étude des taux de rétentions et de la qualité des eaux, l'étude des performances hydrauliques par l'utilisation des lois de la mécanique des fluides, l'étude des modèles de colmatage ou l'utilisation d'indices de colmatage. La simulation et la modélisation peuvent également contribuer à l'étude des procédés de filtration.
- (ii) Les **approches microscopiques** permettant d'étudier qualitativement, ou qualitativement, et de manière ponctuelle, les effets du colmatage directement sur les membranes via la mise en œuvre de techniques d'autopsie membranaire (Pontié *et al.*, 2007). Complémentaires des approches macroscopiques, ce type d'approche permet une meilleure compréhension des micromécanismes du colmatage, et une meilleure connaissance de la nature et de la structure du colmatage.

1.3.2.4.2 Origines et nature du colmatage des membranes d'UF/MF basse pression lors de la filtration de suspension contenant des microalgues

Plusieurs substances présentes dans les eaux naturelles riches en microalgues sont susceptibles de contribuer au colmatage des membranes : les particules fines, les colloïdes et les composés dissous. Parmi ces composés, les matières organiques naturelles (MON) font l'objet de nombreuses études, notamment du fait de leur caractère colmatant pour les membranes (Lee *et al.*, 2004b; Lee *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2008). Au sein de la MON, les macromolécules issues de l'activité biologique (lyses cellulaires et exsudats de microorganismes) représente la MON dite autochtone, et les substances issus des apports terrigènes ou des activités anthropiques représentent la part dite allochtone. Parmi ces substances il est possible de distinguer les substances polymériques

extracellulaires (EPS pour « Extracellular Polymeric Substances ») et les produits microbiens solubles représentant les EPS solubles provenant des microorganismes (SMP pour « Soluble Microbial Products »). Ces derniers sont principalement composés de molécules de poids moléculaire pouvant dépasser 300 kDa tels que les polysaccharides, protéines, lipides et acides nucléiques. Dans le cas spécifique de l'eau de mer, la MON est également composée d'agrégats biopolymériques de taille submicrométrique (BPC pour « biopolymeric clusters »), formés par adsorption d'EPS ou de SMP, et de particules exopolymériques transparentes (TEP pour « Transparent Exopolymer Particles »), formées de façon abiotique par coagulation de matière organique colloïdale et de BPC (Drews, 2010). La MON se compose également de substances humiques issues de la dégradation des végétaux et dont les poids moléculaires et les groupes fonctionnels sont très variés.

Babel *et al.*, 2002, et Babel and Takizawa, 2010, ont montré dans leurs études la formation d'un colmatage consécutif à la microfiltration frontale de la microalgue *Chlorella sp.* sur différents matériaux membranaires (ester de cellulose et difluorure de polyvinylidène). Ce colmatage serait attribué aux matières organiques extracellulaires tels que les EPS qui participeraient à la formation d'un gâteau plus ou moins compressible.

Lors de travaux concernant le colmatage des membranes basse pression MF/UF hydrophobes lors de la filtration de MON issue d'une eau naturelle, Lee *et al.*, 2004b et Lee *et al.*, 2006, par une approche analytique des constituants de la MON, et par une approche microscopique utilisant des outils d'autopsie membranaire, ont pu mettre en évidence le rôle majeur des macromolécules colloïdales de natures protéique et/ou polysaccharidique dans un colmatage interne.

Lors de son étude concernant la filtration d'un dinoflagellé marin responsable de *blooms* (*Heterocapsa pygmaea*), et l'effet des contraintes de cisaillement sur des membranes d'UF/MF fonctionnant en mode frontal, Ladner *et al.*, 2010 ont montré que les macromolécules, notamment sous forme colloïdale tels que les protéines et/ou les polysaccharides, sont à l'origine d'un colmatage important alors que les microalgues elles-mêmes n'influeraient que faiblement sur la diminution du flux de perméat.

Chiou *et al.*, 2010, ont également souligné l'importance des EPS d'origine algale sur le colmatage par l'observation de la diminution des flux de perméat lors

d'UF en mode frontal basse pression (<0,5 bar). Ces EPS étant principalement composés de protéines et de polysaccharides. Par la même approche, Hung et Liu, 2006, ont démontré le rôle des exopolysaccharides dans le colmatage lors de la MF tangentielle de la microalgue *Chlorella sp.* en eau douce.

Lors d'une filtration d'eau de mer, la haute concentration en sels est susceptible de modifier de manière importante les interactions entre les substances colmatantes et les matériaux membranaires. Les mécanismes de colmatage décrits lors de la filtration d'eau douce pourraient donc être sensiblement différents lors de la filtration d'eau de mer (Ye *et al.*, 2010).

1.3.2.5 Les membranes immergées fibres creuses basse pression

Dans le cadre de ce travail de thèse, le procédé membranaire sera qualifié de performant dès lors que les flux de perméat seront élevés, la rétention des microalgues est totale, le coût opératoire et d'investissement seront faibles. De plus, l'unité de filtration devra être adaptée au milieu conchylicole (robustesse, rusticité, et offrir de faibles dérives de performances dans le temps).

Au regard des différentes caractéristiques des membranes, et compte tenu de leurs faibles coûts d'investissement et de production (Judd, 2006; Remigy and Desclaux, 2007), les membranes fibres creuses offrent aujourd'hui le meilleur potentiel par rapport aux objectifs de la présente étude en raison de leur performance, de leur simplicité de mise en œuvre, de leur compacité et de leur nettoyabilité (Tableau 4).

Tableau 4: Performances comparées des différents modules et membranes (Remigy and Desclaux, 2007).

Géométrie	Plane	Spiralée	Tubulaire	Fibres creuses
Coût d'investissement (US\$/m ² , 2000)	50 à 200	50 à 100	50 à 200	5 à 20
Coût énergétique (pompage)	Moyen	Faible	Important	Faible
Diamètre hydraulique (mm)	1 à 5	0,8 à 1,2	12 à 20	0,1 à 1
Compacité (m ² /m ³)	100 à 400	300 à 1000	10 à 300	1000 à 15000
Remplacement des membranes	Membrane par membrane	Module entier	Tube par tube	Module entier
Nettoyage	Moyen	Difficile à moyen	Excellent	Moyen
Matériaux	Tous matériaux	Polymères	Tous matériaux	Polymères

Les modules à membranes UF/MF fibres creuses se déclinent en une grande variété de configurations (Remigy and Desclaux, 2007): la couche active (peau) peut être à l'intérieur ou l'extérieur de la fibre, la filtration peut-être frontale ou tangentielle, et le passage du perméat s'effectue en succion ou surpression. Deux types de configuration sont néanmoins distingués :

- (i) Les membranes **immergées** directement dans l'eau à traiter qui fonctionnent par succion (filtration externe/interne). Leur surface sélective est située du côté externe de la fibre (Figure 15).
- (ii) Les membranes **déportées** dans un carter contenant l'eau à traiter (configuration « sidestream »). Dans ce cas, les membranes peuvent fonctionner en mode externe/interne ou interne/externe (avec une surface sélective du côté intérieur de la fibre), et la pression est appliquée soit par succion, soit par surpression dans le carter.

En plus des avantages associés aux fibres creuses, le mode immergé présente certains avantages par rapport au mode déporté utilisé en filtration tangentielle. Ces avantages sont :

- (i) de ne pas nécessiter de carter enveloppant tout le faisceau membranaire, lequel peut alors être immergé facilement dans des ouvrages conventionnels déjà existants (Grasmick *et al.*, 2007),
- (ii) de limiter les dépenses énergétiques liées à une pression transmembranaire faible (<0,5 bars contre 1 à 4 bars), et à une absence de recirculation.
- (iii) de limiter les phénomènes de colmatage par un bullage balayant la surface des fibres,
- (iv) d'éviter l'obstruction des fibres creuses par des particules du fait du mode de filtration externe/interne,

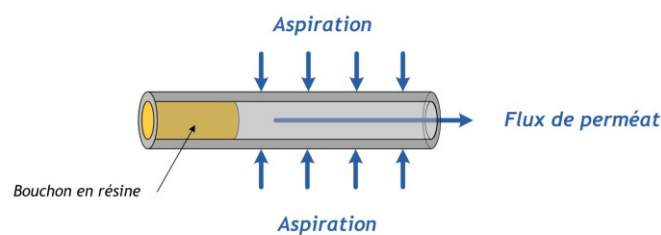
Du fait des avantages de la filtration par membranes immergées fibres creuses vis-à-vis des autres modes de filtration membranaire, elles ont été choisies pour cette étude.

1.3.2.5.1 Description des membranes immergées fibres creuses

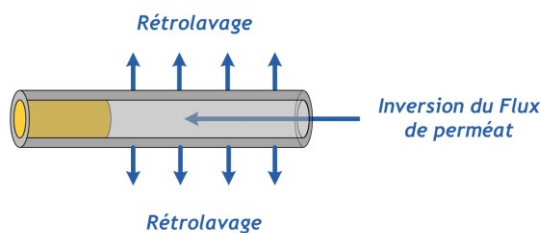
Généralement utilisées dans les bioréacteurs à membranes immergées (BAMI) pour le traitement des boues activées (Gander *et al.*, 2000; Espinosa-Bouchot, 2005; Judd, 2006; Massé *et al.*, 2006; Di Profio *et al.*, 2009), les membranes immergées fibres creuses sont soit contenues dans un carter cylindrique (Figure 19), soit fixées à des cadres rigides (en « rack ») pouvant être directement immergées dans l'eau à traiter (Figure 16 et Figure 18). Les fibres creuses se présentent alors, soit ;

- (i) en faisceau tendu : les fibres sont reliées à chaque extrémité par un empotage (exemple des membranes *Aquasource*, membranes *Microza (Pall)*, *ZeeWeed (Zenon)* (Figure 16), *Memcor* (Figure 17) ;
- (ii) en faisceau bouclé ou en « U » : les deux extrémités de chaque fibre sont reliées au même empotage ;
- (iii) en fibres libres : les fibres sont empotées à une seule extrémité puis bouchées avec de la résine à l'autre extrémité (cas des membranes *Kock-Puron* et *Polymem*) (Figure 18 et Figure 19) ;

La Figure 15 illustre le mode de fonctionnement d'une membrane immergée fibre creuse dans le cas d'une fibre libre.



(a) Mode de production du perméat: Fonctionnement par aspiration (suction)



(b) Rétrolavage

Figure 15 : Principe de fonctionnement d'une membrane immergée fibre creuse libre externe/interne.

Un système de bullage est généralement associé à ce type de filtration pour permettre un apport en oxygène à la biomasse (dans le cadre des BAMI), mais également limiter le colmatage en augmentant les contraintes hydrodynamiques à la surface des fibres. Du fait de la faible vitesse du liquide le long de la fibre, la filtration est considérée de type « frontale » (Espinosa-Bouchot, 2005).



Figure 16 : Module de membranes immergées fibres creuses ZeeWeed (Zenon).



Figure 17 : Membranes immergées fibres creuses Memcor® CMF-S difluorure de Polyvinylidène (PVDF) (Siemens Water).



Figure 18 : Membranes immergées fibres creuses Kock-Puron®.

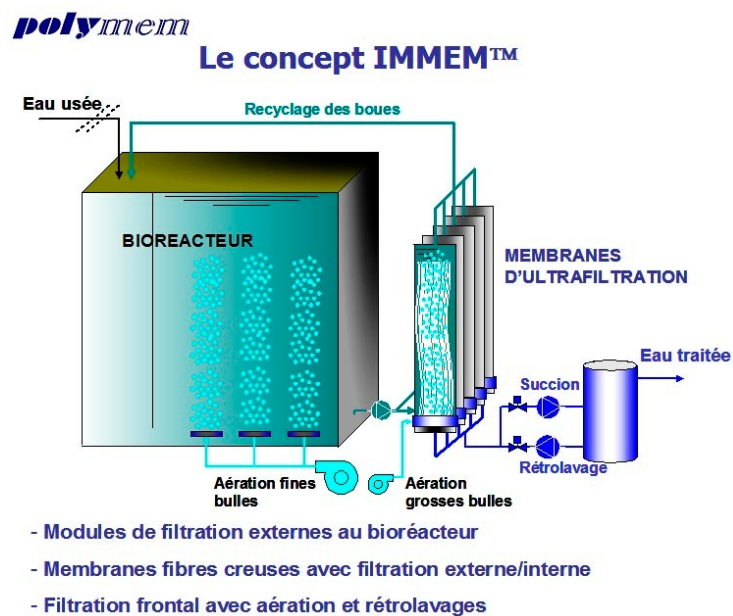


Figure 19 : Système IMMEM de Polymem destiné aux traitements des boues (Polymem).

1.3.2.5.2 Exemples d'application des membranes immergées fibres creuses pour la filtration des eaux naturelles salées

Utilisées depuis les années 1980 au sein des bioréacteurs à membranes immergées (BAMI) de traitement des eaux, c'est seulement depuis la fin des années 1990 que cette configuration membranaire commença à être utilisée pour d'autres applications telles que le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse. Cependant, peu d'études scientifiques concernent cette dernière application, et la majorité des informations disponibles sont principalement issues de l'expérience des industriels. Le Tableau 5 référence quelques études

mentionnant l'utilisation des membranes immergées fibres creuses pour la filtration d'eaux naturelles salées (eau de mer, eau saumâtre) et d'une eau de surface riche en cyanobactéries.

Tableau 5 : Exemples d'applications de filtrations d'eau de mer, d'eau saumâtre et d'eau de surface par membranes immergées fibres creuses (PES : polyéthersulfone, PVDF : Polyfluorure de vinylidène et PVC : polyvinylchloride).

Sources	Membranes	Aération/bullage (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Nettoyage	Flux (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	PTM (bar)	Applications
Etudes de laboratoire						
Zhang <i>et al.</i> , 2011	UF (0,01 µm, 0,025 m ² , PVC, Litree-Chine)	120	\	10	0,07 à 0,46	Eau potable contaminée par des cyanobactéries (<i>Microcystis aeruginosa</i>)
Di Profio <i>et al.</i> , 2011	UF (70 ± 20 kDa, 0,068 m ² , PES)	7600 (intermittent)	60h sans nettoyage	26	0,07 à 0,5	Prétraitement d'eau de mer avant Osmose Inverse (BAMI)
Ye <i>et al.</i> , 2010	UF (Memcor) (0,04 µm, DE/DI=1300/650, S=0,0048 m ² , PVDF)	200-2500	Rétrolavage : 36 à 110 LMH (14 à 90 s) - relaxation de 20s	73 (1h)	0,2 à 0,5	Prétraitement d'eau de mer avant Osmose Inverse
Kim <i>et al.</i> , 2010c	0,4 µm (KMS - Corée)	\	\	50	0,040 à 0,065	Prétraitement d'eau de mer avant Osmose Inverse -Photocatalyse de la matière organique
Di Profio <i>et al.</i> , 2009	Utrapes (70 kDa, 0,008 m ² , Membrana (Allemagne))	7600 (intermittent)	10 minutes de rétrolavage	11 (5h)	0,2	Prétraitement d'eau de mer avant Osmose Inverse (BAMI)
Choi <i>et al.</i> , 2009a	MF Cleanfil-S, Kolon, Corée (0,05-0,3 µm, 20m ² , PVDF,)	200 - 1100		65 à 160	0,5	Prétraitement d'eau de rivière avant Osmose Inverse
Pulefou <i>et al.</i> , 2008	0,4 µm (0,2m ²) - Mitsubishi Ryan	300-3000 (optimum à 1500)	3 minutes de relaxation	8,3 (12 min)	0,14	BAMI - Dénitrification d'un effluent aquacole (poisson)
Visvanathan <i>et al.</i> , 2002	MF (Sterapore - Mitsubishi Rayon) (0,1 µm - 0,42m ²)	\	\	3	0,015 à 0,09	Prétraitement d'eau de mer avant Osmose Inverse (BAMI)
Etudes d'échelle industrielle						
Arviv <i>et al.</i> , 2002	ZeeWeed 500 et 1000 (pour faible turbidité <5 NTU)	\	4 à 6 nettoyages chimiques par an	10 à 40	0,25	Prétraitement d'eau saumâtre avant Osmose Inverse
Guibert <i>et al.</i> , 2002	ZeeWeed 500 (46,5 m ²)	360 (intermittent)	\	10 à 60 (30 minutes)	0,04 à 0,25	Ultrafiltration de bentonite
Redondo, 2001	MF (ZeeWeed, Memcor) et UF(ZeeWeed Pall, Norit/X flow, Aquasource et Koch)	\	\	\	\	Prétraitement d'effluents industriels de viandes et volailles, d'effluents secondaires (municipale et agricole) et d'eau saumâtre.
Côté <i>et al.</i> , 2001	IFC ZeeWeed 1000 (Zenon) - UF/MF (1200 m ²)	Intermittent	4 à 6 nettoyages chimiques par an	25-30	0,25	Prétraitement d'eau de mer avant Osmose Inverse
Brevets						
Honda <i>et al.</i> , 2007	UF et MF Sterapore (G-type UMF-2024WFA, SUR31534 (Mitsubishi Rayon))	\	1 minute de rétrolavage	3 m ³ /j pendant 15 minutes	0,5 à 4,5	Traitement des eaux de ballast

Au niveau industriel, les membranes ZeeWeed (Zenon) représentent une grande partie du marché du prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse et de la production d'eau potable (Dawes *et al.*, 1999; Côté *et al.*, 2001; Arviv *et al.*, 2002; Almulla *et al.*, 2003; GE Water & Process Technologies, 2009). A titre d'exemple, en Australie, Richards and Schäfer, 2002, ont intégré des membranes ZeeWeed couplées à de l'osmose inverse dans une unité de production d'eau potable à énergie solaire de 400 à 1000 L/j pour le traitement d'eau saumâtre (3

à 6 g/L de NaCl). En Chine, dans la province de Zhejiang, une usine de dessalement d'eau de mer équipée de ces membranes possède une capacité de traitement de 76 800 m³/j (Wolf *et al.*, 2005; Zenon Environmental Inc, 2005). En Israël, Glueckstern *et al.*, 2008, utilisèrent les membranes Zenon en MF (450 m², PTM=0,69 bar) pour le prétraitement de 600 m³/j d'eaux usées avant osmose inverse. Un projet est également sur le point de voir le jour en Californie concernant la construction d'une usine de dessalement d'eau de mer équipée de membranes ZeeWeed en UF pour une capacité de 378 500 m³/j (GE Water & Process Technologies, 2007a, b, c, 2009).

1.3.2.5.3 Paramètres opératoires des membranes immergées

- **La pression transmembranaire**

Les pressions de succion rencontrées sont généralement faibles (de 0,05 à 1 bar), et souvent inférieures à 0,5 bar (Fane *et al.*, 2002; Judd, 2006; Van Kaam *et al.*, 2008). A titre d'exemple, avec une membrane de microfiltration de 0,1 µm, Yamamoto *et al.*, 1989, utilisèrent une pression de succion de 0,13 bar. Pour ces mêmes membranes, Ueda *et al.*, 1997, utilisèrent des pressions de succion comprises entre 0 et 0,5 bar. D'après les études présentées Tableau 5, les PTM varient de 0,015 à 0,65 bar.

Kincl *et al.*, 2009, expliquent dans leur étude concernant la simulation mathématique prenant en compte un gâteau incompressible établi lors d'une MF d'une suspension de zéolithe sous une pression de 40 kPa, que dans le cas d'une filtration frontale (« dead-end »), opérer avec une pression de filtration constante pourrait entraîner la déformation des particules, et la consolidation du gâteau par un réarrangement des particules. Ce phénomène serait dû au fait qu'un gâteau s'établirait dès l'étape initiale de la filtration, en raison d'un flux de perméation plus important. Pour cette raison, il serait alors préférable de travailler à flux constant plutôt qu'à pression constante afin de limiter la formation d'un gâteau compact dès les premiers instants de la filtration. Dans l'étude de Bacchin *et al.*, 2002, l'utilisation d'un modèle de transfert de matière 2D montre que lors de l'UF de particules colloïdales, de fortes PTM (> 0,2 bar) favoriseraient la formation d'un colmatage irréversible en raison de la mise en place d'une couche de gel à la surface des membranes.

D'autres stratégies sont néanmoins possibles. Ainsi, Wu *et al.*, 2008, proposent de commencer la filtration avec des flux importants (60 L.h⁻¹.m⁻² dans

son cas) pendant des temps relativement courts (1 à 2 minutes), puis de poursuivre l'opération avec des flux plus modérés. Cette stratégie vise à former un gâteau dès les premiers temps de la filtration, dans le but de limiter l'accessibilité des pores membranaires par les particules fines, colloïdes et macromolécules responsables d'un colmatage irréversible.

- **Les méthodes de nettoyage**

Dans le but de maintenir les performances hydrauliques des membranes et de lutter contre le colmatage (I.3.2.4.1 page 44), des moyens physiques et chimiques sont utilisés (Figure 20).

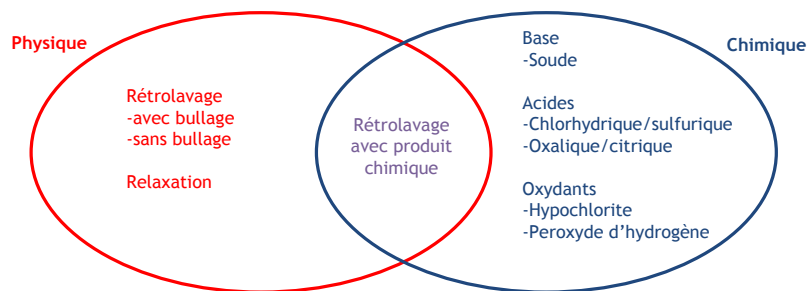


Figure 20 : Méthodes de nettoyage des membranes (Judd, 2006).

- **Le nettoyage chimique**

Le nettoyage chimique consiste à utiliser des produits chimiques pour éliminer le colmatage irréversible. Le colmatage minéral est généralement traité avec des acides organiques ou minéraux, le colmatage organique avec des bases (généralement de la soude) et des oxydants comme l'hypochlorite de sodium. Ces nettoyages peuvent se réaliser *in situ* (les membranes ne sont pas démontées du module) ou *ex situ* (les membranes sont déplacées pour le nettoyage), et un rétrolavage couplé à un bullage peut être associé au nettoyage chimique. Les procédures de nettoyage sont généralement fournies par les fabricants de membranes mais doivent être ajustées en fonction des applications. En fonction de la résistance des membranes aux produits chimiques utilisés, les temps de contact et la concentration des solutions de nettoyage peuvent être très variables de quelques ppm pendant moins de 30 minutes à plusieurs centaines de ppm pendant plusieurs heures.

- **Le bullage**

De nombreuses études concernent le rôle du bullage dans ce type de procédés (Fane *et al.*, 2002; Cui *et al.*, 2003). Ainsi, plusieurs effets ont été identifiés dans la limitation du colmatage par le bullage (Cui *et al.*, 2003):

- (i) les bulles peuvent balayer la surface des fibres membranaires et entraîner un cisaillement direct ;
- (ii) les bulles peuvent induire des mouvements verticaux et latéraux de l'eau entourant les fibres, et provoquer ainsi des contraintes de cisaillement ; et,
- (iii) provoquer un mouvement des fibres membranaires induisant des contraintes de cisaillement supplémentaires.

La taille et la forme des bulles et les débits d'air sont considérés comme des paramètres importants pouvant influencer le colmatage. Peu d'études concernent l'effet de la taille des bulles lors de la filtration d'eau de mer et l'essentiel des données disponibles est issu des BAM. Fane *et al.*, 2002, s'interrogent sur l'existence d'une taille de bulle optimale où les dépenses énergétiques seraient minimales du fait de la consommation énergétique des bulleurs. Par ailleurs, dans le cas de l'UF d'eau de rivière, des bulles de petits diamètres (3-4 mm), comparativement à des bulles de tailles supérieures (5 à 8 mm), semblent offrir de meilleurs résultats dans la lutte contre le colmatage (Tian *et al.*, 2010). En terme d'intensité de bullage, d'après les études présentées Tableau 5, les débits d'air par unité de surface membranaire varient de 120 à 7600 L.h⁻¹.m².

D'après l'étude de Ueda *et al.*, 1997, concernant l'influence du bullage et de la pression de succion sur des membranes immergées fibres creuses dans un BAM, l'aération trouverait une valeur optimale pour un débit de 1500 L.h⁻¹.m².

Pulefou *et al.*, 2008, dans le cadre de l'utilisation en BAM (MF) pour le traitement des matières en suspension et de l'azote (nitrate, nitrite et ammoniac) d'un effluent aquacole, préconisent une aération minimum de 1500 L.h⁻¹.m² pour limiter les phénomènes de colmatage sachant qu'un bullage supérieur à 3000 L.h⁻¹.m² n'aurait plus d'influence sur ce dernier.

Dans leur étude, Choi *et al.*, 2009a, évaluent les membranes immergées de MF dans un système de traitement d'eau de rivière d'une capacité de 50 m³/jour. Cette étude conclut à une forte dépendance du bullage vis-à-vis des flux de perméation pour des débits d'air allant de 167 à 1080 L.m⁻².h⁻¹. Si le bullage est trop faible, le cisaillement n'est pas suffisant et la formation d'un gâteau est favorisée. Si le bullage est trop intensif, les particules fragiles (des floccs dans ce cas) peuvent se fragmenter et induire un colmatage prononcé des membranes. De plus, pour des turbidités faibles (< 5 NTU), un bullage opéré uniquement pendant les phases de rétrolavage serait suffisant, alors que pour des eaux plus turbides un bullage continu serait justifié. Par ailleurs, Ye *et al.*, 2010, dans le cas de la MF/UF immergée d'eau de mer n'ont pu conclure sur l'influence de l'intensité du bullage (de 0 à 2 475 L.m⁻².h⁻¹) pendant les phases de rétrolavage sur le colmatage réversible.

L'intensité du bullage peut cependant être plus importante que vue précédemment. Par exemple, dans leur étude concernant l'ultrafiltration par membranes immergées pour le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse, Di Profio *et al.*, 2011, utilisent un bullage de 7 600 L.h⁻¹.m⁻². Néanmoins, cette étude conclut également qu'un bullage périodique (10 minutes/10 minutes) serait aussi efficace qu'un bullage continu. Egalement, dans le cas d'une ultrafiltration d'eau de rivière, Tian *et al.*, 2010, trouvent un débit d'air optimal de 5 000 L.h⁻¹.m⁻², opéré en continu, avec de petites bulles de 3,5 mm de diamètre. Opéré en intermittence et avec des bulles de plus gros diamètres, l'efficacité du bullage s'était avérée moins performante pour lutter contre le colmatage. L'hypothèse avancée est que pour un débit d'air donné, le nombre de bulles serait d'autant plus important que leur taille serait faible. L'augmentation du nombre de bulles augmenterait alors les contraintes de cisaillement à la surface des membranes en se traduisant par une limitation du colmatage.

De ces études, il ressort qu'une intensité de bullage trop élevée entraînerait un surcoût énergétique sans apporter de gain en terme de productivité et qu'une valeur optimale comprise entre environ 300 et 3000 L.h⁻¹.m⁻² permettrait de limiter le colmatage.

- **Le rétrolavage**

Durant une opération de filtration membranaire, l'utilisation des rétrolavages (« *backwash* ou *backflush* ») est largement répandue pour lutter

contre le colmatage réversible et la chute de perméabilité. Cette technique consiste à inverser le flux de perméat de manière brève et périodique afin de limiter l'accumulation d'un colmatage réversible (Figure 14 page 45).

La mise en place de cycles de rétrolavage permet alors, d'augmenter la durée d'utilisation de la membrane, et de limiter la fréquence des opérations de nettoyage chimique principalement destinées à éliminer le colmatage irréversible insensible au rétrolavage. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans l'optimisation des cycles de rétrolavage tels que la fréquence, la durée et l'intensité des rétrolavages. Une période dite de relaxation (membrane au repos) est également associée au cycle de rétrolavage. Typiquement dans le cas des BAM, un cycle de rétrolavage peut s'opérer toute les 10 minutes à $60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pendant 40 s sous une pression de 1,5 bar (Judd, 2006). Généralement, le temps de rétrolavage n'excède pas deux minutes.

Si la fréquence des rétrolavages est trop grande, un gâteau compact difficilement "nettoyable" risque de se mettre en place. A l'inverse, des rétrolavages trop rapprochés dans le temps entraineraient une chute de la productivité nette du procédé et une augmentation des coûts énergétiques (Smith *et al.*, 2006). De plus, des rétrolavages réguliers limitent le risque de formation d'un gel difficilement nettoyable à la surface des membranes comme montré dans l'étude de Kecili *et al.*, 2006.

Les paramètres liés au rétrolavage sont variables, en fonction des eaux filtrées et des membranes utilisées. Dans le cas des membranes fibres creuses immergées, Redondo, 2001, utilise une fréquence de rétrolavage de 20 minutes, avec une durée de rétrolavage de 2,5 minutes dans le cas de la MF à $0,2 \mu\text{m}$ d'un effluent industriel de viandes et volailles.

Pour le prétraitement d'eau de mer par membranes fibres creuses (*outside/inside*), Chua *et al.*, 2003, étudièrent les paramètres de rétrolavage sur des membranes fibres creuses pour le prétraitement d'eau de mer. Cette étude conclut que l'augmentation du temps de rétrolavage a plus d'effet que celle du temps de bullage sur l'élimination du colmatage, et qu'un débit de rétrolavage deux fois plus élevé que celui de la production de perméat ne serait pas utile. Dans cette étude, une fréquence de rétrolavage de 20 à 30 minutes a été utilisée avec un nettoyage chimique (Hypochlorite de sodium) opéré toutes les 2 à 4 semaines.

Généralement associé à un bullage dans le cas de l'UF/MF immergée, Ye *et al.*, 2010, ont montré par l'analyse des eaux de rétrolavage lors de la filtration d'eau de mer, une efficacité limitée du rétrolavage dans l'élimination des acides humiques retenus par la membrane, et une élimination de 60 % des biopolymères malgré une élimination partielle du gâteau. Cette étude montre également un lien entre l'intensité et la durée du rétrolavage vis-à-vis du colmatage. Ainsi, mis en œuvre sous une pression trop élevée, le rétrolavage aurait un impact négatif sur le colmatage, tandis que l'utilisation d'un volume de rétrolavage excessif n'augmenterait pas le pourcentage d'élimination de colmatage réversible. Les paramètres utilisés dans cette étude sont présentés Tableau 5.

1.3.2.5.4 La consommation énergétique

L'énergie nécessaire à une filtration membranaire est la somme de l'énergie consommée par le pompage du perméat et de l'énergie consommée pour le rétrolavage (Fane *et al.*, 2005). L'énergie consommée par le bullage venant s'ajouter à ces dernières. Au niveau industriel, la consommation énergétique annoncée est inférieure à 0,1 kWh/m³.

D'après Van Kaam, 2005, la dépense énergétique liée à l'aération représente la quasi-totalité de la dépense énergétique totale (moyenne de 0,5 kWh/m³ d'eau traitée) lors du traitement des eaux usées domestiques par BAM. D'après Gander *et al.*, 2000, plus de 90 % de la consommation énergétique peut être attribuée au bullage dans le cas des membranes immergées fibres creuses. Auparavant, Cui *et al.*, 2003, ont également montré que l'aération était l'élément le plus onéreux dans ce type de procédé. Cependant, il est parfois rapporté que le bullage ne représenterait que 30 à 50 % de la consommation énergétique totale dans des systèmes de filtration par membranes immergées de microfiltration (Yoon *et al.*, 2004).

Par ailleurs, d'après Van Kaam *et al.*, 2008, et Di Profio *et al.*, 2011, un bullage intermittent permettrait un meilleur, ou du moins un contrôle équivalent du colmatage, tout en diminuant la consommation énergétique. L'étude de Tian *et al.*, 2010, concernant l'UF d'eau de rivière, préconise cependant un bullage continu. **Dans le cas de la filtration d'eau de surface ou d'eau naturelle comme l'eau de mer, la concentration en matières en suspension est relativement faible (quelques dizaines ou centaines de milligrammes par litre contre**

plusieurs grammes par litre pour les boues) et la nécessité d'un bullage reste encore à démontrer.

1.3.2.5.5 Seuil de coupure et pouvoir de séparation

Dans le cadre de la présente étude, le seuil de coupure devra être suffisamment faible pour ne pas permettre le passage des microalgues toxiques les plus petites (Figure 21). Un facteur 10 au minimum est usuellement choisi entre la taille de pore ou le seuil de coupure nominal de la membrane et la taille de la plus petite particule à retenir.

Le choix du seuil de coupure est à relier directement avec les caractéristiques de la suspension et de la distribution de la taille des particules que l'on souhaite filtrer. D'une manière générale et d'un point de vue théorique, les particules les plus petites ne doivent pas être de taille inférieure aux pores les plus gros, afin de garantir une filtration en surface. Pour cette raison, l'ultrafiltration est souvent préférée à la microfiltration, afin de limiter les phénomènes de blocage de pore et de colmatage en profondeur, tout en assurant une sélectivité optimale pour les particules considérées (Le-Clech *et al.*, 2006). Le choix du seuil de coupure est donc directement à relier au colmatage (voir chapitre 1.3.2.4 page 44). A titre d'exemple, lors de l'étude de Kecili *et al.*, 2006, les résultats ont montré que la MF était plus sensible au colmatage que l'UF vis-à-vis des résidus d'algues fortement chargés en composés de types polyoses. Ces substances formant rapidement un gel sur la membrane, la conséquence est une chute drastique des performances hydrauliques.

En plus de la rétention des particules, les membranes d'UF/MF peuvent également retenir des composés dissous ou colloïdaux. Ainsi, en UF d'eau de mer par membranes immergées, Di Profio *et al.*, 2011, ont observé des rétentions d'environ 46 % (avec des maximums à 67 %) de COD (Carbone Organique Dissous) avec des teneurs inférieures à 1 mg/L dans le perméat. Les biopolymères et les substances humiques étant suspectés d'être mieux retenus que les composés de faible poids moléculaire pouvant passer à travers la membrane.

Dans la pratique, seule l'expérimentation peut permettre de déterminer le seuil de coupure le plus adapté à la filtration d'une suspension donnée afin de déterminer les performances hydrauliques et la sélectivité du procédé.

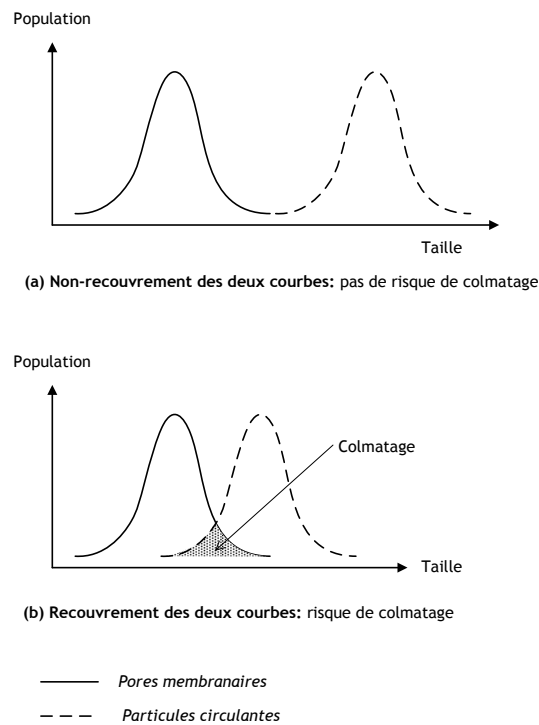


Figure 21: Choix du seuil de coupure d'une membrane (Maurel, 1993).

1.3.2.6 Etude du colmatage en UF/MF frontale

1.3.2.6.1 Modèles et mécanismes de colmatage

- **Le modèle de Hermia**

Malgré la haute performance des procédés membranaires d'UF et de MF, leur utilisation est souvent limitée en raison de colmatages liés à des phénomènes de blocage des pores, de formation d'un gâteau ou de polarisation de concentration. De nombreuses recherches se sont consacrées à l'étude de ces phénomènes, et des modèles ont ainsi pu être développés afin de décrire les micromécanismes intervenant dans le colmatage. Ainsi, en UF et en MF frontale fonctionnant à pression constante, les travaux de Hermans and Bredée, 1936, puis de Hermia, 1982, ont permis d'aboutir à la dérivation d'une équation unique permettant d'expliquer ces modèles et faisant intervenir les dérivées premières et secondes du temps par le volume (Equation 5) :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (5)$$

Dans cette relation, k , le coefficient de résistance et n , l'indice de blocage (« blocking index ») sont les paramètres permettant de décrire le type de colmatage dominant. Ainsi, $n = 2$ pour un blocage complet, $n = 1,5$ pour un blocage standard, $n = 1$ pour un blocage intermédiaire et $n = 0$ pour une filtration sur gâteau (Figure 22). Dans le cas d'un colmatage complet, le pore est bloqué par une particule de même taille que le pore ($d_p = d_{pore}$). Lors d'un blocage standard, le pore voit son diamètre diminuer par adsorption de petites particules ($d_p < d_{pore}$) ou de macromolécules à la surface de ses parois internes. Dans le cas d'un blocage intermédiaire, le pore est colmaté par une accumulation de particules agrégées entre elles combinant les effets d'un phénomène de blocage complet et d'un dépôt en surface (Grenier *et al.*, 2008). Dans le cas d'une filtration en surface, les particules s'accumulent à la surface de la membrane pour former un gâteau de filtration ($d_p > d_{pore}$).

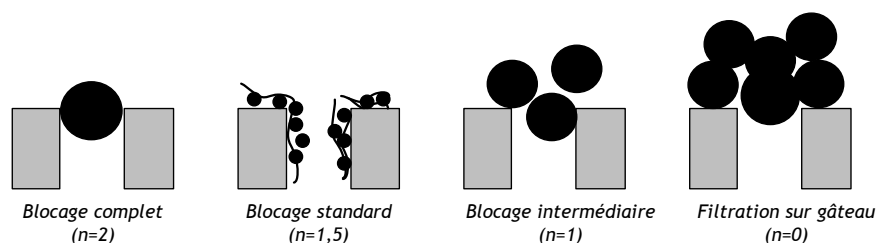


Figure 22: Lois de colmatage en filtration frontale.

Le colmatage apparaît donc comme un phénomène de surface et comme un phénomène interne. Durant une opération de filtration, l'ensemble de ces phénomènes peuvent intervenir de façon simultanée ou indépendante. Des modèles basés sur la combinaison de ces différents mécanismes ont d'ailleurs été proposés depuis, notamment dans le cadre de la filtration de suspension de protéines (Tracey and Davis, 1994; Bowen *et al.*, 1995; Ho and Zydney, 2000; Bolton *et al.*, 2006; Duclos-Orsello *et al.*, 2006; Duclos-Orsello and Ho, 2007) et de Matières Organiques Naturelles (MON) telle que les substances humiques (Yuan and Zydney, 1999). Ainsi, il est généralement constaté que les phénomènes de blocage des pores surviennent avant la formation d'un gâteau qui ne s'établit qu'après un certain temps de filtration (Belfort *et al.*, 1994; Yuan and Zydney, 1999; Ho and Zydney, 2000; Boerlage *et al.*, 2002; Bhattacharjee and Seungkwan, 2005; Duclos-Orsello *et al.*, 2006; Duclos-Orsello and Ho, 2007; Amin *et al.*, 2010 et d'autres). D'autres études (Hwang *et al.*, 2007; Hwang and Chen, 2009) ont démontré l'applicabilité des modèles de blocage dans le cas de la microfiltration de particules avec des membranes immergées. De même, ces modèles ont été adaptés pour la filtration tangentielle (De Bruijn *et al.*, 2005)

A l'instar d'études précédentes (Tracey and Davis, 1994; Grenier *et al.*, 2008), et dans un but de simplifier l'approche et la description de ces mécanismes de colmatage, le blocage intermédiaire ne sera pas pris en compte dans cette étude, car il combine blocage complet et phénomène de surface.

- **Blocage standard**

Egalement appelé « modèle de constriction des pores », ce phénomène de colmatage interne intervient au niveau de la structure interne des pores des membranes. Il en résulte une augmentation de la résistance membranaire et une diminution du flux en raison de la diminution du diamètre des pores tandis que la densité porale reste constante (Tracey and Davis, 1994).

D'après Hermia, 1982, on a (Equation 6) :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^{3/2} \quad (6)$$

Pendant le passage d'un volume dV , le rayon d'un pore (r) varie de dr . Ainsi, avec N le nombre de pores, L la longueur d'un pore et C_v le volume de particules par unité de volume d'eau transportée déposé sur les parois du pore, on peut écrire le bilan massique suivant :

$$-N.L.(2.\pi.r.dr) = C_v.dV \quad \text{soit,} \quad r^2 = r_0^2 - \frac{C_v.V}{\pi.N.L}$$

D'après l'équation de Hagen-Poiseuille (Equation 2) on peut écrire,

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{r^4}{r_0^4} \quad \text{soit,} \quad Q = Q_0(1 - PCI.V)^2 \quad \text{avec,} \quad PCI = \frac{C_v}{\pi.N.L.r_0^2}$$

avec, $k = 2 PCI . Q_0^{1/2}$ et PCI un indice spécifique d'un colmatage de type constriction des pores (*Pore Constriction Index*)

On a alors,

$$\frac{dV}{dt} = Q = Q_0(1 - PCI.V)^2$$

En intégrant entre $t = 0$ et t , on obtient,

$$\int_0^V \frac{dV}{(1 - PCI.V)^2} = Q_0 \int_0^t dt \longrightarrow Q_0 t = \frac{V}{1 - PCI.V}$$

$$\boxed{\frac{t}{V} = \frac{1}{Q_0} + PCI. t}$$

(7)

D'après l'équation précédente (Equation 7), il est possible de quantifier la contribution d'un colmatage de type blocage standard par le calcul de la pente de la fonction $t/V = f(t)$.

D'après l'équation 2, comme rapporté par Tracey and Davis, 1994, il est également possible d'exprimer le modèle de blocage standard en terme de résistance en fonction du temps tel que :

$$R = R_0(1 + PCI.Q_0.t)^2$$

(8)

La résistance augmente donc avec le temps de filtration avec une pente croissante (courbe convexe) lors d'un colmatage de type blocage standard.

- **Blocage complet**

Le blocage complet peut être considéré comme un deuxième type de colmatage interne. Dans ce type de colmatage, le nombre de pores bloqués augmente avec le volume d'eau filtré, tandis que le diamètre des pores reste constant (Tracey and Davis, 1994).

D'après Hermia, 1982, on a (Equation 9) :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^2$$

(9)

D'après Darcy (Equation 1), on peut écrire :

$$Q = \frac{PTM.A}{\mu.R}$$

avec A_t la surface membranaire efficace.

En considérant qu'un volume V a été filtré, une portion de la membrane se retrouve inefficace du fait du blocage de certains pores. Cette portion peut être représentée par l'expression $V.\sigma$ avec σ la surface bloquée par unité de volume filtré. On peut donc écrire que $A_t = A_0 - \sigma.V$ avec A_0 , la surface membranaire à l'état initial.

On obtient alors :

$$Q = Q_0 - \frac{PTM.\sigma V}{\mu.R}$$

que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$PBI.V = Q_0 - Q$$

Avec PBI un indice spécifique d'un colmatage de type blocage complet des pores (*Pore Blocking Index*),

$$PBI = \frac{PTM.\sigma}{\mu.R} = \frac{Q_0.\sigma}{A_0} = \frac{\pi.d_0^4.PTM.N.\sigma}{128.\mu.L.A_0} = u.\sigma$$

On a donc la relation linéaire suivante avec $PBI = k$ d'après le modèle de Hermia (Equation 5) :

$$\boxed{Q = Q_0 - PBI.V} \tag{10}$$

Cette relation peut également être exprimée en fonction du temps et de la résistance :

$$R = R_0.e^{(t .PBI)} \tag{11}$$

La résistance augmente donc également en fonction du temps avec une pente croissante.

- **Filtration sur gâteau**

Lors d'un colmatage en surface (colmatage externe), la résistance membranaire reste constante tandis que la résistance liée au colmatage augmente.

D'après Hermia, 1982, on a (Equation 12) :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^0 = k \quad (12)$$

D'après la loi de Darcy (Equation 1) :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{PTM.A}{\mu.(R_m + R_c)}$$

avec,

$$R_c = \frac{V.C_b.\alpha}{A} = \frac{V}{A}.I \quad (13)$$

avec I un indice de colmatage pouvant renseigner sur le pouvoir colmatant d'une eau. Il est défini comme le produit de la résistance spécifique du gâteau déposé (α exprimé en m/Kg) et la concentration en particules dans l'eau (C_b exprimé en $Kg.m^{-3}$) (Schippers and Verdouw, 1980).

On obtient alors :

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu.R_m}{A.PTM} + \frac{\mu.I}{A^2.PTM}.V$$

$$\int_0^t dt = \int_0^V \frac{\mu.R_m}{A.PTM} dV + \int_0^V \frac{\mu.I}{A^2.PTM}.V dV$$

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu.R_m}{A.PTM} + \frac{\mu.I}{2A^2.PTM}.V$$

$$\boxed{\frac{t}{V} = CFI.V + \frac{1}{Q}}$$

(14)

Avec CFI un indice spécifique d'un colmatage de type gâteau,

$$CFI = \frac{\mu.I}{2A^2 PTM} \quad (15)$$

La constante de filtration sur gâteau apparait donc comme étant la pente de la fonction $t/V = f(V)$.

En terme de résistance en fonction du temps, le modèle de filtration sur gâteau peut être écrit ainsi :

$$R_t = R_m \sqrt{1 + 4.t.CFI Q_0^2} \quad (16)$$

Dans le cas d'une filtration sur gâteau la résistance augmente avec le temps de filtration mais avec une pente décroissante (courbe concave).

- **Influence des propriétés des particules sur la résistance spécifique du gâteau**

Lors d'une filtration sur gâteau, les performances de la filtration sont principalement contrôlées par les propriétés géométriques du dépôt (épaisseur, taille des pores, porosité...), qui dépendent de l'arrangement des particules dans le gâteau. Ces dernières pouvant subir différentes interactions hydrodynamiques et physico-chimiques influençant la formation du dépôt.

D'après les équations 1 et 13, il est possible d'écrire l'expression suivante :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{PTM.A^2}{\mu.(A.R_m + V.C_b.\alpha)} \quad (17)$$

La résistance spécifique du gâteau (α) représente la résistance s'opposant à l'écoulement du fluide traversant le gâteau. Cette résistance est inversement proportionnelle à la perméabilité du gâteau et peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{\rho_p (1 - \varepsilon) B} \quad (18)$$

avec ρ_s la densité des particules, ε la porosité du gâteau et B sa perméabilité. La perméabilité étant inversement proportionnelle à S_0^2 , la surface spécifique des particules ($S_0 = 6/d_p$) au carré, il existe une relation où la résistance spécifique est inversement proportionnelle à la taille des particules tel que $a \div (1/d_p^2)$. Par conséquent, si la taille des particules diminue, la résistance spécifique augmente. D'après Wakeman, 2007, si la taille des particules diminue d'un facteur 10, la résistance spécifique augmente d'un facteur 100.

En appliquant le modèle de Kozeny-Carman pour modéliser le gâteau, on peut également exprimer la résistance spécifique par :

$$\alpha = \frac{180 \cdot (1 - \varepsilon)}{\rho_s \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon^3} \quad (19)$$

D'après plusieurs études telles que celle de Meng *et al.*, 2005, par une approche microscopique utilisant les dimensions fractales, et celle de Wakeman, 2007, étudiant les effets de la forme, de la taille et de la charge des particules, il apparait que la porosité du gâteau est indépendante de la taille des particules mais fonction de la distribution de taille de ces dernières. Ainsi, pour de larges distributions de tailles de particules, le gâteau présentera une densité plus importante, les plus petites particules occupant l'espace existant entre les plus grosses particules. De la même manière, les macromolécules (ex. protéines, sucres, lipides et substances humiques) peuvent colmater le gâteau et entraîner une diminution de la porosité et une augmentation de la résistance (Figure 23).

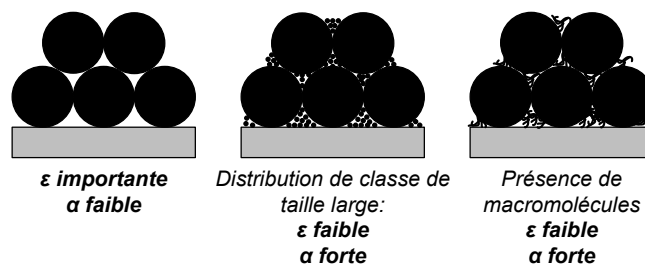


Figure 23: Influence de la taille/distribution des particules et des macromolécules sur la porosité et la résistance spécifique du gâteau.

- **Influence de la pression sur la résistance spécifique et la compressibilité du gâteau**

En fonction de la pression de filtration exercée, les propriétés du gâteau peuvent également être modifiées et entraîner une augmentation de la résistance spécifique de ce dernier. Plusieurs facteurs tels que la déformabilité ou la forme des particules, peuvent entraîner ces modifications. Dans le cas de la filtration de particules déformables pouvant interagir avec leur environnement ionique, tels que les microorganismes et les microalgues, il est difficile de prévoir et de modéliser le comportement du gâteau en fonction de la pression. En effet, la résistance spécifique du gâteau est habituellement exprimée en fonction de la pression transmembranaire et d'un coefficient de compressibilité du gâteau tel que :

$$\alpha = \alpha_0 .PTM^c \tag{20}$$

avec α_0 , une constante empirique et c un facteur de compressibilité. Ce facteur c est égal à 0 pour un gâteau incompressible et d'une valeur d'autant plus élevée que le gâteau est compressible. Néanmoins, l'utilisation de cette équation a déjà montré ses limites dans le cas de la filtration de microorganismes (Foley, 2006). Ainsi, la représentation logarithmique de l'équation précédente ne présenterait pas de relation linéaire systématique entre α et PTM . Pour cette raison, en fonction des plages de pression utilisées, d'autres modèles ont été développés dans le but de mieux décrire l'évolution de la résistance spécifique en fonction de la pression subie pour des gâteaux compressibles. Ainsi, l'équation suivante semblerait mieux adaptée que la précédente pour décrire la compressibilité d'un gâteau constitué de bactéries (Foley, 2006).

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 + \frac{PTM}{P_a}\right)^s \tag{21}$$

avec P_a et s des paramètres empiriques.

D'après l'équation 20, le facteur de compressibilité peut s'exprimer tel que,

$$c = \frac{d \ln \alpha}{d \ln PTM}$$

Ainsi, en combinant les équations 20 et 21, on obtient :

$$c = \frac{s}{1 + \frac{P_a}{PTM}} \quad (22)$$

En utilisant cette dernière équation, Foley (2006) a pu déterminer plus justement les valeurs du facteur c pour différentes filtrations de bactéries à partir de données trouvées dans la littérature. Par exemple, pour des pressions de filtration allant de 0,2 à 2 bars, c pourrait prendre des valeurs comprises entre 0,45 à 1.

Par ailleurs, lors de leur étude concernant l'analyse du comportement du gâteau de filtration lors de MF de la microalgue *Chlorella*, Babel et Takizawa, 2010, utilisèrent l'équation 20, mais en faisant intervenir non pas la pression transmembranaire, mais la différence de pression par unité de masse d'algues déposées (soit la pression à l'origine de la compaction du gâteau). Les résultats ont montré un indice de compressibilité égale à environ 0,44 pour une pression transmembranaire comprise entre 0,06 et 0,45 bar.

En utilisant les modèles de colmatage de Hermia dans le cadre de la microfiltration frontale de colloïdes, Chellam and Xu, 2006, ont étudié l'influence de l'augmentation de la pression sur la compressibilité des gâteaux. Leurs résultats ont montré que la pression évolue non-linéairement pour des gâteaux compressibles, et que la pression est un facteur dominant influençant la résistance du gâteau. Il serait alors préférable de travailler avec de faibles flux ou de faibles pressions afin de diminuer la fréquence des rétrolavages.

Dans une étude plus récente, Mendret *et al.*, 2009, étudient les propriétés morphologiques du dépôt de particules d'argile en UF par des approches microscopique et macroscopique. Les résultats indiquent qu'il n'y a pas de relation linéaire entre l'épaisseur du dépôt et la quantité de matière déposée, et que le gâteau peut se décomposer en deux couches. Une première couche fine et compacte, dont la formation est indépendante de la pression, et une seconde couche plus lâche et moins résistante, dont l'épaisseur et la porosité seraient fonction de la pression transmembranaire. Cette étude souligne la difficulté de quantifier correctement la résistance spécifique d'un gâteau, sachant que sa compressibilité ne dépend de la quantité de matière déposée que dans certaines conditions de filtration.

Malgré la simplicité apparente liée au principe de fonctionnement de la MF frontale, il existe un degré élevé de complexité dans l'étude de la résistance spécifique du gâteau. Ce paramètre est fonction de plusieurs facteurs tels que les propriétés des particules (taille, forme, charge), la pression transmembranaire, la composition du milieu et les interactions particules/particules et particules/milieu.

Des recherches sur les mécanismes de colmatage sont encore nécessaires afin de prédire et de contrôler le comportement des membranes vis-à-vis des suspensions filtrées.

1.3.2.6.2 Les indices de colmatage

Il existe un besoin important chez les utilisateurs de membranes, notamment dans le domaine de l'eau potable, de prévenir les phénomènes de colmatage, de dimensionner au mieux les systèmes de filtration et de réduire les coûts. Dans ce but, un des moyens est de disposer d'un outil simple et rapide à mettre en œuvre permettant d'évaluer le pouvoir colmatant d'une eau (Vial *et al.*, 2003).

- **Le SDI (*Silt Density Index*) et le MFI (*Modified Fouling Index*)**

Le pouvoir colmatant d'une eau est fréquemment évalué, notamment dans le cadre du prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse, par la mesure d'indices de colmatage tels le *SDI (Silt Density Index)*, issu de la norme ASTM, 1995 (ré-approuvée en 2002), et du *MFI (Modified Fouling Index)*, défini par Schippers and Verdouw, 1980 (Bou-Hamad *et al.*, 1997; Wilf and Schierach, 2001; Chua *et al.*, 2003; Pearce, 2007; Chinu *et al.*, 2010). D'autres indices tels que le *Mini Plugging Factor Index (MPFI)*, ou l'indice basé sur le colmatomètre Beaudrey (AFNOR, 1973) ont également vu le jour mais sont depuis tombés en désuétude. Le *SDI* et le *MFI* sont les indices les plus utilisés à ce jour, et consistent à évaluer le pouvoir colmatant d'une suspension par une filtration frontale à travers un filtre de 0,45 µm sous pression constante de 2,1 bars

Bien que normalisés, ces indices ne permettent pas en réalité d'évaluer de manière fiable le pouvoir colmatant d'une eau. En effet, concernant le *SDI*, il s'agit d'indice empirique ne reposant pas sur la théorie ou des modèles mathématiques, qui ne permet pas la distinction entre les phénomènes de blocage

et de filtration sur gâteau. Le *SDI* n'est pas non plus proportionnel à la concentration en particules en suspension. Les limites de cet indice ont déjà été largement démontrées, notamment concernant le potentiel colmatant des molécules colloïdales et des particules de tailles inférieures à 0,45 µm (Lipp *et al.*, 1990; Yiantsios and Karabelas, 2003; Yiantsios *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2006a; Mosset *et al.*, 2008).

Bien que souvent annoncé sans unité, le *SDI* s'exprime en %/min. Il est défini par la relation suivante :

$$SDI = \frac{100}{t_T} \times \left(1 - \frac{t_i}{t_f} \right) \quad (23)$$

avec t_i le temps initial pour collecter un volume d'échantillon (généralement 500 mL) et t_f le temps final nécessaire pour collecter ce même volume après un temps donné (généralement 15 minutes) noté t_T pour temps total. Un protocole est disponible en annexe 5.

Contrairement au *SDI*, le *MFI* est quant à lui issu du modèle de filtration sur gâteau (chapitre 1.3.2.6.1 page 67) (Schippers and Verdouw, 1980) et correspond à l'indice CFI utilisé dans cette étude de l'équation 14 et 15. Le *MFI* tient donc compte des mécanismes pouvant contrôler le colmatage lors d'une filtration frontale effectuée à pression constante. La Figure 24 indique les trois phases de filtration prises en compte par le calcul du *MFI*. La mesure du *MFI* nécessite un dispositif expérimental identique à celui du *SDI* en appliquant les mêmes conditions opératoire (pression de 210 kPa et une membrane de 0,45 µm). Ce *MFI* est généralement noté $MFI_{0,45}$ afin de le distinguer du *MFI* plus récents évoqués plus bas dans ce chapitre.

Le *MFI* est défini comme étant égal au coefficient directeur de la région linéaire du graphique $t/V_c = f(V_c)$ avec t le temps de filtration et V_c le volume cumulé (voir paragraphe 1.3.2.6.1). Le *MFI* est exprimé en s/L^2 .

Toutefois, à l'instar du *SDI*, de par les différences qui existent entre les conditions opératoires et de la qualité des filtres utilisés entre la mesure de ces indices et la réalité industrielle, le *MFI* n'est pas non plus considéré comme un indice satisfaisant.

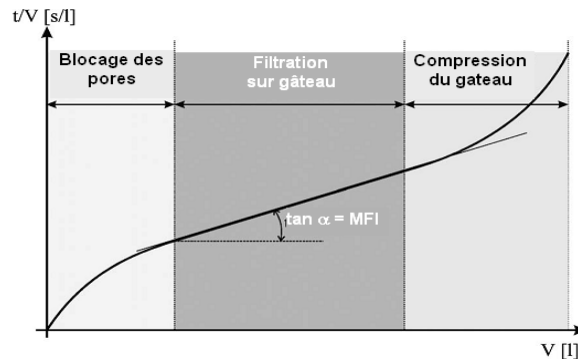


Figure 24: Détermination du $MFI_{0,45}$ (Schipers and Verdouw, 1980)

Le Tableau 6 présente les valeurs généralement admises pour le *SDI* et le *MFI* des eaux d'alimentation afin de limiter le colmatage des membranes de NF et d'OI (Park *et al.*, 2006a).

Tableau 6: Indices de colmatage généralement préconisés pour la NF et l'OI (Park *et al.*, 2006a)

Indices de colmatage	valeurs admises	Applications
<i>SDI</i>	0-2	Osmose Inverse (OI)
	0-3	Nanofiltration (NF)
<i>MFI</i>	0-2 s/L ²	Osmose Inverse (OI)
	0-10 s/L ²	Nanofiltration (NF)

- **Les nouveaux indices de colmatage**

Peu fiables, les indices *SDI* et *MFI* sont régulièrement remis en question et d'autres méthodes ont été proposées afin d'améliorer la prévision du colmatage. Par exemple, certains auteurs ont tenté de combiner ces indices entre eux (Brauns *et al.*, 2002), ou d'en définir de nouveaux plus performants tel que le *MFI-UF* pouvant être mesuré à pression ou débit constant et utilisant une membrane UF de référence de 13 kDa de seuil de coupure en fibres creuses (Boerlage *et al.*, 2000; Boerlage *et al.*, 2001; Boerlage *et al.*, 2002; Boerlage *et al.*, 2003a; Boerlage *et al.*, 2003b; Boerlage *et al.*, 2004). Bien que prometteur et plus performant que les indices classiques, le *MFI-UF* reste perfectible et ne permet pas encore de prédire correctement le comportement d'une membrane d'OI pour une eau d'alimentation donnée.

En faisant l'hypothèse d'un colmatage principalement lié aux matières organiques dissoutes, un *MFI-NF*, utilisant une membrane de nanofiltration (NF), a également été utilisé (Khirani *et al.*, 2006). Développés récemment, et afin de se rapprocher des conditions réelles de filtration en mode tangentiel, un *CFS-MFI* (*Cross-flow Sampler-Modified Fouling Index*) et un *CFI-MFI_{UF}* ont été respectivement étudiés par Javeed *et al.*, 2009, et Sim *et al.*, 2010. Bien que toujours à l'étude, ces indices semblent apporter, d'après leurs auteurs, de bons résultats dans la prédiction du colmatage des membranes d'OI (Sim *et al.*, 2011a, b).

La recherche de nouveaux indices toujours plus performants est encore d'actualité, et de nouvelles méthodes d'évaluation du pouvoir colmatant des eaux sont régulièrement proposées. Nous pouvons citer ainsi le *FI-FFF* (*Flow Field-flow fractionation*) utilisant des membranes tangentielles d'UF (Hong *et al.*, 2009, 2010), le *CFI* (*Combinated Fouling Index*) combinant plusieurs indices (Choi *et al.*, 2009b), ou le *MMAS* (*Multiple Membrane Array System*), utilisant des membranes d'MF, UF et NF disposées en série, et permettant de distinguer un indices propre pour chaque groupe de substances colmatantes (particules, colloïdes et matières organiques dissoutes) (Yu *et al.*, 2010).

1.3.2.6.3 Les outils d'autopsie membranaire

Afin de diagnostiquer le colmatage des membranes, des techniques d'autopsie membranaire peuvent être mises en œuvre (Pontié *et al.*, 2005; Kecili, 2006; Kecili *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2006; Pontié *et al.*, 2007; Fu *et al.*, 2008; Ould Mohamedou *et al.*, 2010). Ces dernières, complémentaires aux approches macroscopiques plus globales (étude des performances hydrauliques, des indices de colmatage ou l'analyse des eaux), permettent de discerner et de déceler d'après des signes locaux et ponctuels, l'origine, la nature et la structure du colmatage directement sur la membrane. Ces approches microscopiques ont pour but de contribuer à l'optimisation des paramètres opératoires (rétrolavage, bullage, opérations de nettoyage, pression transmembranaire et flux de perméation). Dans ce paragraphe, les techniques les plus couramment utilisées pour les analyses morphologiques et topographiques, et la détermination des caractéristiques physico-chimiques des membranes, sont présentées.

- **Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est principalement utilisée pour évaluer la morphologie de surface des membranes. Couplée à de la microanalyse élémentaire en spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) elle permet également la détermination de la composition élémentaire.

Après traitement d'image, les observations MEB donnent accès à certaines caractéristiques des membranes. Parmi elles, la distribution porale, la densité porale ou la structure interne des pores. Après un colmatage, les images MEB peuvent également apporter une information sur l'épaisseur, la structure et l'organisation du gâteau ou du dépôt de filtration.

La technique de MEB nécessite un traitement de l'échantillon membranaire plus ou moins drastique en fonction du type d'observation. Classiquement, dans des conditions d'analyses en vide poussé, une étape de métallisation (couche d'or, de carbone,...) avant l'observation est nécessaire. Ce traitement des échantillons pouvant entraîner une altération, voire une perte de l'information recherchée (modification du diamètre des pores, modification de la structure et de l'organisation des dépôts et des couches colmatantes), d'autres techniques MEB ont été développées. Ainsi, pour des échantillons fragiles, hydratés ou vivants, l'utilisation des ESEM (*Environmental Scanning Electronic Microscope*), possédant une chambre environnementale à pression contrôlée, permettent une observation directe, *in situ*, sans traitement spécifique des échantillons.

La microscopie électronique à balayage est aujourd'hui un outil très largement utilisé dans de nombreux secteurs scientifiques et de nombreuses techniques associées peuvent être mises en place, notamment en ce qui concerne la préparation des échantillons. Les récents travaux de Reingruber *et al.*, 2011, illustrent l'une de ces possibilités par l'utilisation croisée d'ultramicrotome, de l'ESEM et du traitement d'image 3D (Figure 25).

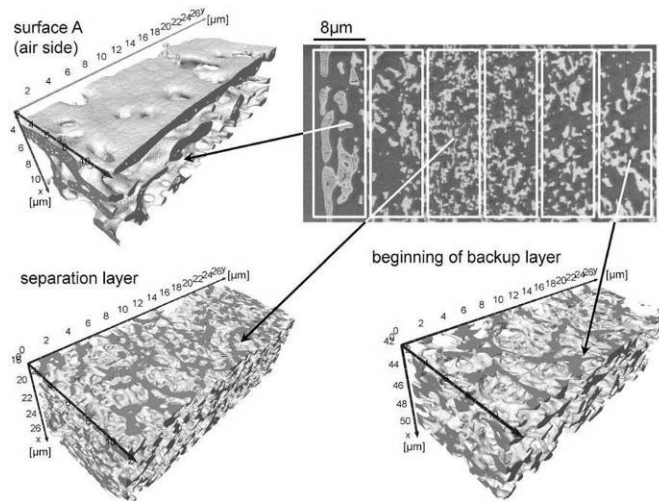


Figure 25 : Représentation 3D d'une membrane MF de la surface vers ses couches plus profondes (d'après Reingruber *et al.*, 2011)

- **Microscopie à force atomique (AFM)**

La microscopie à force atomique (AFM) permet la mesure de la topographie de surface d'une membrane. Cette technique est dite « in situ », car les échantillons ne nécessitent pas de préparations spécifiques. Complémentaire de la MEB, l'AFM permet d'accéder à des informations telles que la rugosité de surface et la surface réellement développée par la membrane. Couplée à de l'analyse d'image, cette technique peut également renseigner sur le diamètre des pores et la distribution de leur taille (Bowen *et al.*, 1996). Cependant, comme remarqué par Hayama *et al.*, 2002, des différences peuvent être observées entre les résultats obtenus par AFM, MEB ou par l'utilisation de modèles tels que celui de Hagen-Poiseuille concernant le diamètre de pore moyen.

Par ailleurs, l'AFM est capable d'apporter des informations concernant les propriétés électriques, mécaniques, électrostatiques et magnétiques de la surface, mais également sur la force d'adhésion entre la membrane et les substances colmatantes (Hoek *et al.*, 2003).

- **Mesure de l'angle de contact**

La mesure de l'angle de contact permet d'évaluer la mouillabilité (hydrophobicité/hydrophilicité) d'une surface. Cette technique, facile à mettre en œuvre et ne nécessitant pas une préparation spécifique de l'échantillon, est

particulièrement bien adaptée pour évaluer la modification de la mouillabilité des membranes du fait d'un colmatage résultant de l'adsorption de molécules organiques (Rosa and de Pinho, 1997; Palacio et al., 1999; Hurwitz et al., 2010). Cette mesure consiste le plus souvent à mesurer l'angle de contact d'une goutte de liquide (généralement de l'eau) posée sur une surface donnée. Plus cet angle est faible et plus la surface peut être considérée comme hydrophile. La topographie de la surface membranaire pouvant influencer la mesure de l'angle de contact (présence de plissures, de pores,...), il est nécessaire de coupler cette mesure avec d'autres analyses afin de conclure sur la mouillabilité d'une membrane (exemple : mesure de la rugosité moyenne).

1.3.3 La filtration en profondeur : cas des filtres à sable

1.3.3.1 Introduction

Dans le cas de la filtration sur sable, la séparation s'effectue le long d'un milieu poreux (le sable), plus ou moins tortueux, qui se colmatara en profondeur au fur et à mesure de l'accumulation des particules en suspension lors du passage du fluide. Plusieurs autres types de filtres reposent sur ce principe (filtre à cartouche, filtre à disque,...). La filtration sur sable a été choisie dans cette étude en raison de sa simplicité, de son faible coût, et de son utilisation fréquente dans le domaine aquacole.

Le transport des microalgues à travers un milieu poreux constitué de grains de sable est ainsi étudié dans ce travail de thèse. Ce chapitre a pour objectif de présenter la filtration sur sable et les principales lois physiques permettant son étude. Une description des principaux phénomènes de transport et de dépôt dans un milieu poreux est également présentée.

1.3.3.2 Les milieux poreux : paramètres structuraux

Un milieu poreux représente un ensemble de grains ou d'agrégats autour desquels des espaces vides, appelés pores, sont interconnectés ou non. Le matériau doit être perméable à un écoulement de fluide (gaz ou liquide). Les paramètres essentiels d'un milieu poreux sont décrits ci-après.

1.3.3.2.1 la porosité

La porosité du milieu poreux (ε) représente la fraction de volume libre définie par le rapport du volume du vide et du volume total :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_s} = 1 - \frac{V_s}{V_T} = \frac{V_T - V_s}{V_T} \quad (24)$$

avec ρ_{ap} la masse volumique apparente sèche définie dans le cas d'un milieu granulaire (non consolidé), par le rapport entre la masse des grains (m_s) et le volume apparent de la couche poreuse tel que :

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_T} \quad (25)$$

1.3.3.2.2 La perméabilité

La perméabilité permet d'évaluer l'aptitude d'un milieu poreux à être traversé par un fluide (Equation 30).

1.3.3.2.3 La surface spécifique de grain

La grande surface interne de la matrice solide est une caractéristique des milieux poreux. La surface spécifique d'un lit de particules non-poreuses est définie par le rapport de la surface développée par la couche poreuse par le volume de solide. Dans le cas d'empilements de particules, elle est basée sur la surface géométrique des particules.

$$a_g = \frac{\text{surface des particules}}{\text{volume des particules}} = \frac{A_p}{V_p} \quad (m^{-1}) \quad (26)$$

pour un grain sphérique :

$$A_p = \pi d_p^2 ; V_p = \frac{\pi d_p^3}{6} \rightarrow a_g = \frac{6}{d_p} \quad (27)$$

La relation entre l'aire spécifique de couche et l'aire spécifique de grain peut s'exprimer telle que :

$$\begin{aligned} a_g &= \frac{\text{surface développée par la couche poreuse}}{V_T} \\ a_g &= \frac{\text{surface développée par la couche poreuse}}{V_s / (1 - \varepsilon)} \\ a_g (1 - \varepsilon) &= \frac{\text{surface développée par la couche poreuse}}{V_s} \end{aligned} \quad (28)$$

1.3.3.2.4 Facteur de tortuosité

Les propriétés de transport des matériaux poreux font intervenir d'autres caractéristiques :

- Topologie du milieu
- complexité des chemins de passage à travers les pores
- tailles caractéristiques des pores et des canaux qui joignent les chemins
- prise en compte des bras morts

La mesure du facteur de tortuosité τ permet de rendre compte de tels effets. Si le milieu poreux de porosité ε et de hauteur H est assimilé à un faisceau de pores cylindriques, tortueux, de longueur L , la tortuosité est définie par :

$$\tau = \frac{L}{H} \quad (29)$$

1.3.3.2.5 Distribution de taille des pores

L'espace occupé par les pores dans un garnissage de particules présente une géométrie compliquée et difficile à décrire de manière rigoureuse. Cependant, la taille moyenne des pores et la distribution autour de cette valeur moyenne sont des paramètres importants pour décrire le milieu. Les relations classiques généralement utilisés dans la littérature, sont basées sur l'analogie entre l'écoulement dans un tube et celui dans le milieu poreux en se basant sur une représentation capillaire du milieu. Ces relations permettent d'évaluer le diamètre moyen des pores, soit à l'aide de la perméabilité, soit de la surface spécifique pour une porosité donnée.

1.3.3.3 Ecoulement de fluide newtonien à travers un milieu poreux

1.3.3.3.1 La loi de Darcy

Lors de l'écoulement d'un fluide newtonien dans un milieu poreux, il y a une dégradation d'énergie mécanique en énergie calorifique. Cette perte d'énergie est généralement exprimée sous forme d'une chute de pression en fonction de la vitesse du fluide.

Pour un écoulement en régime établi dans un milieu poreux, on observe expérimentalement, et à des débits suffisamment faibles, une relation linéaire

entre la chute de pression et la vitesse superficielle du fluide. Cette linéarité a été mise en évidence par Darcy, 1856, qui proposa la loi suivante :

$$u_0 = \frac{K \Delta P}{\mu H} = \frac{Q}{S} \quad (30)$$

où u_0 est la vitesse en fût vide, ΔP est la chute de pression correspondant à un écoulement dans un tronçon de longueur H , K est la perméabilité du milieu qui dépend de sa structure, et μ la viscosité dynamique du fluide.

A partir d'une certaine valeur de la vitesse u_0 , cette relation n'est plus valable, on parle de non linéarité ou de déviation par rapport à la loi de Darcy.

1.3.3.2 Les régimes d'écoulement

Comme dans le cas de l'écoulement dans un tube, le régime d'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux dépend de la valeur prise par le nombre de Reynolds. La définition du nombre de Reynolds varie selon les auteurs. Cette variété s'explique par l'utilisation de milieu poreux de différentes structures, entraînant ainsi un désaccord sur les différents régimes, et sur les valeurs critiques aux frontières des régions correspondant à ces régimes, qui peuvent avoir lieu lors de l'écoulement dans un milieu poreux. Scheidegger, en 1960, avait noté que la valeur limite du nombre de Reynolds, correspondant à la fin du régime de Darcy, variait selon les auteurs de 0,1 à 75.

- **Choix du critère de nombre de Reynolds de particule**

$$Re_{particule} = \frac{\rho d_g u_0}{\mu} \quad (31)$$

avec,

$Re_{particule} \approx 1$ à 5, Régime de Darcy (visqueux) ("creeping flow regime")

$1 < Re_{particule} < 110$, Régime laminaire avec apparition du terme inertiel

$110 < Re_{particule} < 550$, Régime de transition

$Re_{particule} > 550$, Régime turbulent

- **Choix du critère de nombre de Reynolds de pore**

$$Re_{pore} = \frac{\rho u_0}{a_s \mu} = \frac{\rho u_0}{a_g (1-\varepsilon)\mu} \quad (32)$$

avec,

$Re_{pore} < 1$, Régime de Darcy (visqueux) (“creeping flow regime”)

$1 < Re_{pore} < 10$, Régime laminaire avec apparition du terme inertiel

$Re_{particule} > 10$, Régime turbulent

1.3.3.4 Chute de pression en régime inertiel

Les premières relations tenant compte des effets de non linéarité furent proposées par Reynolds, 1900, puis par Forchheimer, 1901, par analogie avec les écoulements dans les conduites. Ces relations se présentent sous la forme :

$$\frac{\Delta P}{H} = a \mu u_0 + b \rho u_0^2 \quad (33)$$

où a et b sont des constantes caractéristiques du milieu étudié, et ρ , la masse volumique du fluide. Depuis, de nombreux travaux ont été réalisés. La relation la plus connue (Equation 34) est celle proposée par Ergun, 1952, se basant sur les résultats de 640 expériences concernant l'écoulement de gaz à travers des lits fixes de sphères de différents diamètres, des sables, et du coke pulvérisé.

$$\frac{\Delta P}{H} = 150\mu \frac{(1-\varepsilon)^2 u_0}{\varepsilon^3 d_p^2} + 1,75\rho \frac{(1-\varepsilon)u_0^2}{\varepsilon^3 d_p} \quad (34)$$

Cette équation a été obtenue en appliquant le modèle de Kozeny-Karman qui est basé sur une représentation fictive du milieu poreux, assimilant ces derniers à un faisceau de pores cylindriques et tortueux. Dans ce modèle le gradient de pression est donnée par :

$$\frac{\Delta P}{H} = h_K \frac{a_g^2 (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \mu u_0 + h_B \frac{a_g (1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \rho u_0^2 \quad (35)$$

où, h_K est un coefficient empirique appelé constante de Kozeny, et h_B est un coefficient empirique appelé constante de Burke-Plummer. Ergun recommande comme valeur des constantes $h_K = 4,16$; $h_B = 0,29$.

1.3.3.5 Mécanismes de dépôt des particules en suspension dans un milieu granulaire - Approche microscopique

La filtration de particules à travers un milieu poreux granulaire (transport et rétention) fait appel à différents phénomènes physiques : convection, dispersion, dépôt, attachement et détachement. Le dépôt des particules dans un milieu poreux est fonction de la taille, de la nature, et de la structure du milieu poreux.

Pour qu'il y ait rétention des particules par le milieu poreux, il est nécessaire que ces particules rentrent en contact avec les grains du garnissage. Si les lignes de courant ou d'écoulement générées par le fluide en mouvement entraînent les particules, le contact particules/grains ne peut avoir lieu, ce qui empêche toute rétention des particules par le média. Il existe cependant des phénomènes de transport transverses, permettant aux particules de sortir des lignes d'écoulement, et finalement de rentrer au voisinage immédiat des grains. A ce niveau, plusieurs mécanismes tels que les « mécanismes de transport » et les « mécanismes d'attachement », constituant à eux deux les « phénomènes de dépôt », peuvent avoir lieu en fonction de la nature, de la taille et de la forme des particules et des grains (McDowell-Boyer *et al.*, 1986; Zamani and Maini, 2009).

Les phénomènes de dépôt de particules au niveau de la surface d'un collecteur sont complexes. Ces mécanismes sont la conséquence de différents facteurs, influençant les interactions de surface particules/collecteurs, et pouvant opérer simultanément (caractéristiques physiques et chimiques de l'eau, des particules et du média filtrant). En fonction de la concentration et de la nature des particules en suspension, des phénomènes d'agrégation des particules entre elles peuvent également influencer sur les probabilités de collision et d'attachement avec les grains.

1.3.3.5.1 Les mécanismes de transport

Trois phénomènes de colmatage sont généralement considérés en filtration en milieu poreux (McDowell-Boyer *et al.*, 1986) (Figure 26), mais il est possible de

distinguer au moins sept mécanismes de transport impliqués dans le dépôt de particules au niveau d'un collecteur. Ces mécanismes sont décrits dans ce chapitre.

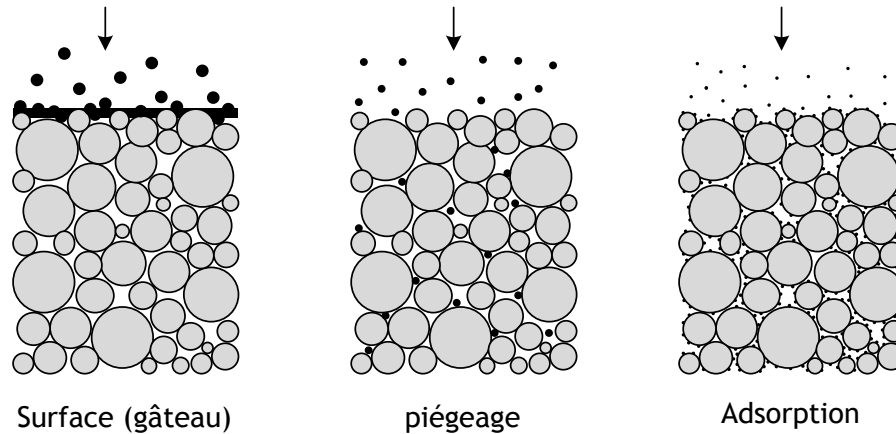


Figure 26: Les trois mécanismes de colmatage généralement considérés en filtration sur milieu poreux. Ces types de colmatage sont notamment dépendants de la taille des particules (d'après McDowell-Boyer *et al.*, 1986)

- **Filtration en surface**

Dans ce premier cas, les particules et agrégats, de taille supérieure ou égale aux pores constitués par le milieu poreux, se déposent directement à la surface, ce qui entraîne la formation d'un gâteau de filtration. Pour une pression constante, un colmatage de surface entraînera une diminution du flux en fonction du temps de filtration. Une compression de ce gâteau engendrera une diminution de l'épaisseur et de la porosité de ce dernier.

- **Filtration par piégeage «Straining filtration»**

Dans le cas des milieux poreux granulaires non sphériques, comme du sable naturel par exemple, les particules peuvent également être retenues par piégeage (« straining filtration ») au niveau de la surface des grains eux-mêmes, sur des zones où la vitesse est nulle (McDowell-Boyer *et al.*, 1986) (Figure 27).

Ce phénomène est souvent considéré comme étant principalement fonction du rapport du diamètre des grains du média et de celui des particules en suspension (d_g/d_p). De fortes concentrations en particules peuvent également augmenter ce type de dépôt. Ainsi, il est considéré que si $d_g/d_p < 10$ (grosses particules par rapport au média) la filtration en surface est dominante, si $10 < d_g/d_p < 20$ la perméabilité du milieu poreux peut diminuer d'un facteur 7 à 15, et

30 % du volume des pores peut se retrouver occupé par des particules retenues. Dans le cas de petites particules avec un $d_g/d_p = 50$, seulement 0,05 % du volume des pores serait occupé (McDowell-Boyer *et al.*, 1986). D'après Herzig *et al.*, 1970, ce phénomène deviendrait significatif dans la rétention des colloïdes à partir d'un rapport d_g/d_p supérieur à 0,05. Généralement, avec un rapport $d_g/d_p > 20$, la filtration mécanique est négligée (Benamar *et al.*, 2007).

Le *straining* est un phénomène complexe dont le rôle et l'importance dans les processus de rétention des colloïdes est encore mal connu (Bradford *et al.*, 2006; Torkzaban *et al.*, 2008). Ce mécanisme semble néanmoins jouer un rôle important dans la rétention de microorganismes pathogènes (exemple de *Cryptosporidium parvum* et *Escherichia coli*) lors de filtration en milieux poreux (Bradford and Bettahar, 2005; Bradford and Bettahar, 2006; Kim *et al.*, 2010b, a). En pratique, dans le cadre des applications de filtration en profondeur, ce mécanisme de dépôt n'est généralement pas encouragé car toute la hauteur du lit ne peut être utilisée efficacement (Zamani and Maini, 2009).

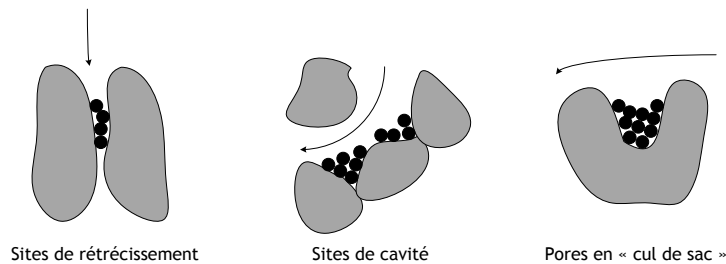


Figure 27: Sites de rétention des particules au niveau des grains constituant le milieu poreux. (Edvina Muca, 2008)

- **Filtration par adsorption et mécanismes de transport physico-chimiques**

Afin de simplifier les mécanismes de transport des particules en suspension au niveau des grains, nous pouvons considérer ces derniers comme des collecteurs sphériques indépendants les uns des autres, mais fixes dans l'espace. Par cette approche simplifiée, plusieurs mécanismes de transport d'une particule en suspension peuvent être décrits comme illustré en Figure 28 (Yao *et al.*, 1971; McDowell-Boyer *et al.*, 1986; Zamani and Maini, 2009).

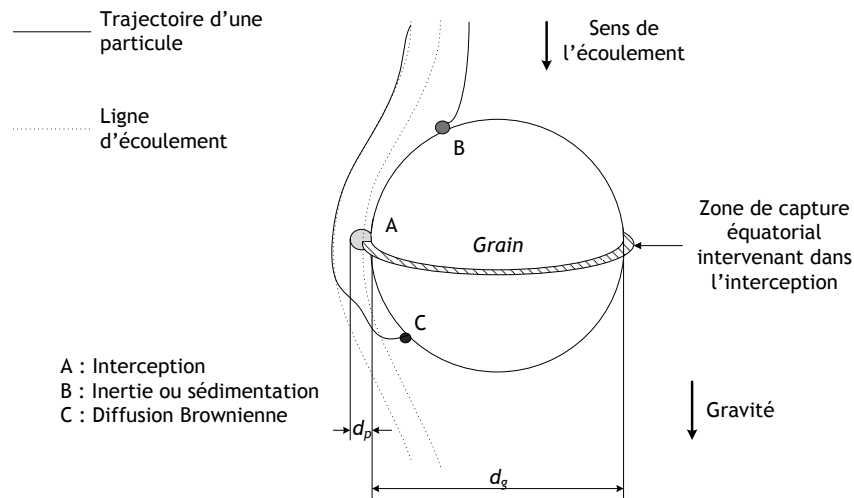


Figure 28: Les trois mécanismes de transport dominant d'une particule en suspension dans le champs d'un collecteur sphérique (Yao *et al.*, 1971, Stevenson, 1997)

- *Transport de particules par inertie et sédimentation*

Ces mécanismes sont tout deux liés à des phénomènes de collision entre le collecteur et les particules en suspension (Figure 28). Dans le cas d'un transport inertiel, si la particule qui suit la ligne de courant possède suffisamment d'inertie, et que sa densité est différente de celle du fluide la transportant, elle quitte la ligne d'écoulement pour venir percuter le collecteur et ainsi se déposer. Cet effet inertiel est caractérisé par le nombre adimensionnel de Stokes N_{st} :

$$N_{st} = \frac{\rho_p d_p^2 u_0}{18 \mu d_g} \tag{36}$$

avec u_0 , la vitesse en fut vide, ρ_p la masse volumique de la particule, et μ la viscosité dynamique du fluide. Toutefois, d'après la littérature, ce mécanisme interviendrait de manière secondaire en milieu aqueux (McDowell-Boyer *et al.*, 1986; Zamani and Maini, 2009).

Si la particule présente une densité largement plus grande que celle du fluide, elle sera soumise de manière non négligeable à la force de gravité et sera susceptible de sédimenter à la surface du collecteur. La vitesse de sédimentation peut être estimée par la loi de Stokes :

$$v_{st} = \frac{g}{18 \mu} (\rho_p - \rho) \cdot d_p^2 \quad (37)$$

avec v_{st} , la vitesse de sédimentation, g , l'accélération gravitationnelle, et ρ , la masse volumique du fluide.

- **Interception directe**

Dans un milieu granulaire, les particules en suspension sont entraînées par l'écoulement et peuvent passer à proximité d'un grain au niveau de son plan équatorial et être interceptées de cette façon (Figure 28, A). Dans le cas de grains sphériques, la surface spécifique des grains (a_g) peut être exprimée par $a_g = 6/d_g$. Si $d_p \ll d_g$, l'aire de cet « anneau » entourant chaque grain est supposée être traversée par les lignes d'écoulement et ainsi engendrer la capture des particules en suspension rentrant en collision (Stevenson, 1997). L'interception directe est caractérisée par le rapport (d_p/d_g). Dans le cas d'un milieu poreux granulaire, la section totale de capture peut être évaluée :

Avec A_c la section de capture d'un grain, on peut écrire :

$$A_c = \pi d_g \cdot \frac{d_p}{2} \quad (38)$$

Le volume d'un grain étant $\pi d_g^3/6$, il est possible de déterminer le nombre de grains par unité de surface (N_g) dans le lit poreux de porosité ε_0 , et de hauteur H .

$$N_g = \frac{6}{\pi d_g^3} \cdot (1 - \varepsilon_0) \cdot H \quad (39)$$

Par conséquent, la section totale de capture par unité de surface (A_h) dans le lit poreux est donné par :

$$A_h = N_g \cdot A_c = 3 \frac{d_p}{d_g^2} \cdot (1 - \varepsilon_0) \cdot H \quad (40)$$

- **Diffusion brownienne**

Aussi appelé processus de Wiener, ce mouvement aléatoire, désordonné et perpétuel des particules dans l'espace, résulte de l'agitation thermique des molécules du fluide qui entrent en collision avec les particules.

La diffusion brownienne est considérée comme le facteur de dépôt d'une particule dominant si la taille de cette dernière est très petite ($d_p \leq 1 \mu\text{m}$) (Figure 28). Si ce diamètre est supérieur à un micromètre, la viscosité du fluide limite l'effet de ce transport. En absence de forces d'interactions de surface, la diffusion brownienne des particules en suspension dans un milieu granulaire peut être assimilée à un transfert de masse. Ce mécanisme de transport peut être caractérisé par la diffusivité brownienne d'une particule (D_b), également appelé coefficient de diffusion de Stokes-Einstein :

$$D_b = \frac{C_s k_B T}{3 \pi \mu d_p} \quad (41)$$

avec C_s et k_B le facteur de correction de Cunningham et la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T (K) la température absolue.

Le nombre de Péclet permet alors d'exprimer l'importance relative du mouvement diffusif par rapport au mouvement convectif du fluide.

$$Pe = \frac{u_0 d_g}{D_b} \quad (42)$$

- **Action hydrodynamique**

En supposant que le fluide présente un écoulement laminaire au niveau des pores du média filtrant, et en se basant sur le modèle capillaire de Poiseuille et la loi de Kozeny-Carman, la vitesse du fluide serait proche de zéro à proximité de la paroi des pores constituée par la surface des grains, et maximale au centre des pores. Cependant, dans un milieu granulaire, les pores présentent une structure complexe (élargissement, contraction, irrégularité,...) et il n'est pas réaliste de modéliser la distribution des vecteurs de vitesse par une parabole dans les pores. Il existe donc des contraintes d'écoulement, liées à la géométrie des pores, qui peuvent favoriser les phénomènes de collision entre les particules en suspension et les collecteurs. La forme et la nature des particules en suspension peuvent

également influencer leur déplacement dans le fluide. La complexité des actions hydrodynamiques intervenant lors d'une filtration en milieu granulaire ne permet pas une approche théorique fiable. Seul le nombre de Reynolds ($Re = \rho d_g U / \mu$) permet d'évaluer ce mécanisme (Jegatheesan and Vigneswaran, 2005; Zamani and Maini, 2009).

- **Forces électrostatiques**

Les phénomènes de transport liés aux forces électrostatiques résultent des interactions de charge pouvant exister entre une particule et un collecteur. Ce transport est donc influencé par la force coulombienne (action attractive ou répulsive) existant entre ces derniers. Un champ électrique extérieur au système collecteur/particule influera également sur le transport des particules si elles sont chargées. Cependant, ces forces sont généralement négligeables en milieu marin car écartées par la salinité de l'eau de mer.

1.3.3.5.2 Les mécanismes d'attachement et de détachement

Les particules transportées par convection-diffusion peuvent venir s'adsorber au niveau de la surface des collecteurs sous l'effet des interactions physico-chimiques (Djehiche *et al.*, 2009). Ainsi, l'attachement et le détachement des particules à la surface des collecteurs, sont dépendants des interactions électrostatiques tels que la double couche électrique et les forces de Van der Waals (Stephan and Chase, 2001; Jegatheesan and Vigneswaran, 2005; Zamani and Maini, 2009). Ces forces peuvent intervenir à des distances supérieures à 100 nm de la surface des collecteurs. En milieu aqueux, une double couche électrique entoure les particules en raison de leur environnement ionique qui modifie les charges de surface. Le potentiel zêta caractérise ce potentiel électrique, et peut se traduire par une répulsion ou une attraction en fonction du signe des charges du collecteur et des particules. Quand ces derniers sont distants de quelques nanomètres l'un de l'autre (environ 5 nm), un deuxième groupe de force intervient. Ces forces de courte portée sont notamment représentées par les forces de répulsion de Born, liées au chevauchement des nuages électroniques des atomes entre eux, et par les forces d'hydratation répulsives hydratantes, liées aux molécules d'eau pouvant se lier à des surfaces contenant des groupes hydrophiles.

Le détachement de particules depuis un collecteur serait favorisé quand les forces hydrodynamiques dominent les forces adhésives entre la particule et le

collecteur (Amirtharajah and Raveendran, 1993; Bergendahl and Grasso, 2000). Généralement, ces interactions physico-chimiques sont appréhendées par la théorie de la DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek), et les potentiels d'interactions sont obtenus en sommant les interactions de Van der Waals, les interactions électrostatiques, et moins fréquemment les interactions de Born (Djehiche *et al.*, 2009).

1.3.3.6 Performances de la filtration sur milieux poreux granulaires

Les mécanismes de dépôt sont des phénomènes complexes qui résultent de l'action des différentes forces précédemment décrites, ainsi que de l'ensemble des paramètres de la filtration tels que le diamètre des particules en suspension et leur densité, la vitesse de filtration, le diamètre de grain, la hauteur de lit, la température, et les propriétés chimiques du fluide, des grains, et des particules en suspension. De plus, les caractéristiques et le pouvoir de rétention d'un collecteur pouvant évoluer avec le temps de filtration, il est possible de distinguer deux étapes dans une filtration sur milieu poreux : l'étape initiale, quand le lit est propre et que le dépôt peut avoir lieu à la surface des collecteurs, et l'étape transitoire, où des phénomènes de dépôt se réalisent quand les collecteurs sont partiellement couverts par des particules préalablement déposées (Figure 29). Lors de ces phases, le pouvoir de rétention en particules du filtre peut être modifié en fonction des conditions chimiques du média et des particules (Liu *et al.*, 1995; Kim *et al.*, 2010a).

Ainsi, en début de filtration il est généralement constaté une augmentation de la rétention en particules. Il s'agit de la phase de maturation du filtre (« ripening stage »). La phase suivante est une phase de fonctionnement stable (« working stage »), où la rétention en particule reste stationnaire en raison d'une diminution de la cinétique de dépôt (phénomène appelé le « blocking »). Ces phases sont parfois regroupées dans l'étape transitoire (Jegatheesan and Vigneswaran, 2005).

De nombreuses recherches ont tenté d'identifier les facteurs influençant la rétention des particules lors d'une filtration en milieu poreux. Que ce soit par des approches microscopiques ou macroscopiques, en intégrant différents phénomènes de transport, de dépôt, d'attachement, de réentraînement ou de re-déposition des particules (Yoshida and Tien, 1986; Wang *et al.*, 1987; Song and Elimelech, 1993; Johnson and Elimelech, 1995 ; Bai and Tien, 1997, 1999, 2000a, b; Wang *et al.*,

2000; Bolster *et al.*, 2001; Benamar *et al.*, 2005; Jegatheesan and Vigneswaran, 2005; Kim and Whittle, 2006b, a; Benamar *et al.*, 2007; Bradford and Torkzaban, 2008; Torkzaban *et al.*, 2008; Ahfir *et al.*, 2009; Djehiche *et al.*, 2009). Malgré le nombre important d'études ayant permis le développement de modèles prédictifs permettant d'évaluer les performances de filtration sur milieu poreux, aucun ne permet actuellement la description d'un cycle de filtration complet.

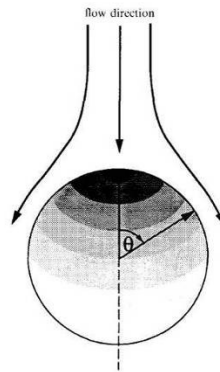


Figure 29: Schéma illustrant un recouvrement non uniforme d'un collecteur sphérique par des particules retenues pendant le processus de dépôt (Song and Elimelech, 1993).

Dans le cas de particules non browniennes ($d_p > 1 \mu\text{m}$), la rétention des particules au niveau d'un collecteur augmenterait avec la taille des particules, et les phénomènes de transport dominants seraient alors l'interception et la sédimentation (Zamani and Maini, 2009). Pour des particules de taille supérieure à $10 \mu\text{m}$, les forces hydrodynamiques, la gravité, et l'inertie, seraient dominantes (Frey *et al.*, 1999).

D'autre part, la rétention des particules augmenterait avec la vitesse de passage jusqu'à une certaine limite où des phénomènes d'exclusion de taille pourraient survenir du fait d'un transport rapide de ces dernières. La cinétique de dépôt augmenterait donc avec le flux, jusqu'à une valeur critique de la vitesse d'écoulement où l'action des forces hydrodynamiques appliquées sur les particules en suspension dominerait les forces gravitationnelles. Cette vitesse critique augmenterait avec la longueur du milieu poreux (Benamar *et al.*, 2005; Ahfir *et al.*, 2007; Ahfir *et al.*, 2009). Autrement dit, l'effet d'exclusion de taille s'atténue pour des vitesses d'écoulement faibles (rapport force hydrodynamique de traînée - force gravitationnelle faible, et hauteurs de lit élevées (environ un mètre)) (Ahfir *et al.*, 2007).

1.3.3.7 La filtration sur sable

1.3.3.7.1 Principe de fonctionnement

Les filtres à sable sont constitués d'un garnissage filtrant granulaire généralement siliceux (silex concassé ou sable de rivière ou de mer) contenu dans une enceinte close (filtration sous pression) ou ouverte (filtration gravitaire). De nombreux modèles sont disponibles sur le marché en fonction du type d'application (Figure 30).



Figure 30 : Exemple de filtres à sable disponibles sur le marché. A gauche des filtres à sable de type industriel et à droite des filtres pouvant être utilisés à l'échelle domestique.

La filtration sur sable consiste à utiliser le pouvoir filtrant d'un lit poreux constitué d'une matrice solide non consolidée, généralement constituée de grains de sable ou de graviers pour la séparation de particules en suspension. La pression différentielle existant entre l'amont et l'aval du lit filtrant permet la circulation du fluide. L'accumulation des particules dans la profondeur du filtre conduit, soit à une diminution du débit, soit à une augmentation de la pression différentielle. A partir d'une certaine valeur du débit ou de pression, des cycles de filtration, avec remplacement du média ou contre-lavage (l'un en service l'autre en conditionnement), sont nécessaires afin de retrouver les paramètres initiaux de la filtration. Les eaux de lavage pouvant être ainsi produites sont à prendre en compte lors de l'utilisation des filtres à sable. Certains travaux font d'ailleurs état de l'utilisation de membranes de filtration pour le traitement de ces eaux (X-Flow, 1997; Weiying *et al.*, 2010).

En filtration sur sable monocouche (constitué d'un seul type de média), l'objectif est essentiellement de réduire la turbidité par piégeage des matières en suspension (MES) dans la masse granulaire. Cette dernière pouvant être le siège d'un développement de biomasse dans le cas de filtration dite « lente », le filtre à sable peut également permettre l'élimination de certains polluants dissous.

Pour le dimensionnement d'un filtre à sable et l'optimisation de la qualité de l'eau filtrée, plusieurs paramètres sont généralement pris en compte :

- (i) La **hauteur de la couche filtrante**. Plus elle sera importante et meilleure sera la qualité de l'eau. Dans le cas de la production d'eau potable, la hauteur de lit est généralement égale à 1000 fois la taille effective du sable.
- (ii) La **granulométrie du sable**. Plus elle sera faible, plus il y aura de rétention, et plus le colmatage sera important. Les grains de sable présentent généralement un diamètre de grain moyen allant de 0,5 à 3,5 mm (Mériguet, 1997).
- (iii) La **forme des grains de sable**. Les grains de sable ronds (sable de rivière roulé) sont généralement préférés aux grains anguleux (sable marin broyé) afin d'éviter la formation d'espaces importants entre les grains de sable.
- (iv) La **vitesse de passage**. Généralement comprise entre 8 et 20 m/h pour la filtration d'eaux riches en particules fines, et jusqu'à 40 à 45 m/h pour des eaux de piscine (Mériguet, 1997).

1.3.3.7.2 Domaines d'application de la filtration sur sable

La filtration sur sable, connue depuis longtemps pour sa simplicité de mise en œuvre et pour son faible coût de maintenance et de consommation énergétique, est largement utilisée comme prétraitement dans beaucoup de domaines, tels que celui de la production d'eau potable et celui du traitement des eaux usées (Hering, 1914).

Dans le domaine de l'eau potable et des prétraitements de l'eau de mer avant osmose inverse, une étape de coagulation / floculation / sédimentation, précède conventionnellement l'étape de filtration sur sable. Cette étape est destinée à agréger les particules et colloïdes pour améliorer l'efficacité de la filtration sur sable. En absence de décantation après la floculation, la filtration est dite directe (Chuang et Li, 1997).

Par ailleurs, les filtres à sable sont de moins en moins utilisés au bénéfice des filtres granulaires double couche, constitués d'une couche d'antracite ou

d'ilménite en plus de l'épaisseur de sable, pour leur efficacité dans l'élimination des matières organiques dissoutes susceptibles de colmater les membranes de filtration (Mitrouli *et al.*, 2009).

En aquaculture, les filtres à sable sont également utilisés malgré des résultats souvent mitigés concernant l'élimination des particules fines inférieures à 20 μm , qui représentent pourtant 95 % des particules (Chen *et al.*, 1993). La filtration sur sable est cependant parfois envisagée dans les systèmes en eau recirculés d'aquaculture quand les concentrations en MES sont très faibles (Palacios et Timmons, 2001; Steicke *et al.*, 2007).

Par ailleurs, l'utilisation de filtres à sable fonctionnant en « filtration lente » est aujourd'hui très utilisée pour l'élimination des polluants dissous et de certains pathogènes, et de nombreuses recherches concernent ce type de filtration (Rolland *et al.*, 2009). En effet, depuis longtemps, la filtration de particules pathogènes comme des bactéries ou certaines microalgues est considérée comme possible avec des filtres à sable si la charge n'est pas trop élevée dans l'eau d'alimentation (Hering, 1910). Dans ce cas, la taille des grains de sable et les vitesses de filtration utilisées sont très faibles ($0,2 \text{ mm} < d_g < 0,8 \text{ mm}$, $U < 1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) (Esen *et al.*, 1991; Hijnen *et al.*, 2007).

Ainsi, avec une hauteur de 1,5 m de sable de diamètre moyen de 0,28 mm, et pour une vitesse de filtration de 0,3 m/h, Hijnen *et al.*, 2007, ont pu mettre en évidence, par une approche analytique des eaux et l'utilisation d'un modèle de filtration des colloïdes, la rétention de pathogènes (*Cryptosporidium parvum* et *Clostridium perfringens*) et de petites diatomées (4 - 7 μm) (*Stephanodiscus hantzchii*) problématiques en eaux potable.

Généralement, la filtration lente est associée à la filtration dite « biologique ». En effet, le développement d'un biofilm bactérien au niveau du media filtrant est possible grâce à une faible vitesse de passage de l'eau à traiter ($< 1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), ce qui permet l'oxydation des matières organiques et de l'ammoniaque. Largement utilisé en station d'épuration (Bahgat *et al.*, 1999), ce système est également utilisé au niveau individuel pour l'usage domestique depuis peu (Heistad *et al.*, 2006; Jenssen *et al.*, 2010). En France, le standard DTU 64.1 fixe les conditions d'utilisation de tels systèmes pour le traitement autonome (non-collectif) des eaux usées (AFNOR, 2007).

La filtration lente est également utilisée en aquaculture afin de contrôler la qualité de l'eau dans les systèmes re-circulés, et de limiter les impacts environnementaux liés aux phénomènes d'eutrophisation du milieu issus des effluents aquacoles. Ce procédé de filtration a ainsi prouvé son efficacité dans la rétention des pathogènes (Bomo *et al.*, 2003), et dans l'élimination des nitrates et phosphates (Jegatheesan *et al.*, 2007). Depuis quelques années, la filtration biologique sur lit fluidisé est cependant souvent préférée à la filtration lente pour son faible coût (Nam *et al.*, 2000; Summerfelt, 2006; Davidson *et al.*, 2008).

Une grande partie des études portant sur le transport en masse en milieu poreux, concerne les substances dissoutes et les colloïdes, alors qu'une faible partie est consacrée au transport des particules (Benamar *et al.*, 2005). Conventionnellement, les colloïdes se distinguent des particules par leurs tailles inférieures à un micromètre (Ahfir *et al.*, 2007). Bien qu'arbitraire, cette limite se justifie en raison des interactions de surfaces et des forces extérieures (gravitation, forces hydrodynamiques) qui peuvent devenir négligeables en fonction de la taille des particules ou colloïdes (Elimelech *et al.*, 1995). Néanmoins, l'écoulement de particules en suspension et de particules colloïdales dans les milieux poreux, intéressent depuis de nombreuses années différents domaines tels que la production pétrolière, l'érosion des sols, la pollution des nappes d'eaux et la filtration sur lit (Wang *et al.*, 2000; Moghadasi *et al.*, 2004; Ahfir *et al.*, 2007). A titre d'exemple, le transport des particules colloïdales et des particules fines (comme l'argile) peut être la conséquence d'une propagation de contaminants dans les aquifères souterrains, ainsi que de l'endommagement et de la chute de perméabilité des formations pétrolifères lors de l'exploitation assistée du pétrole (Benamar *et al.*, 2005; Benamar *et al.*, 2007; Ahfir *et al.*, 2009; Djehiche *et al.*, 2009). Les problèmes rencontrés en filtration sur sable sont généralement associés aux variations de perméabilité provoquées par le transport et le dépôt des particules dans les milieux poreux.

II Matériel et méthodes

II.1 Le pilote de filtration membranaire

II.1.1 Les membranes immergées fibres creuses

Des membranes immergées fibres creuses ont été choisies pour cette étude au vu des avantages qu'elles présentent (voir chapitre I.3.2.5), notamment en termes de coût, de consommation énergétique, de compacité, de simplicité de mise en œuvre et de robustesse. Ainsi, des membranes immergées fibres creuses de marque « Polymem » ont été sélectionnées (Figure 31). Ces membranes dites de type « palmier » (fibres libres), sont en polysulfone (PS) (Figure 32).

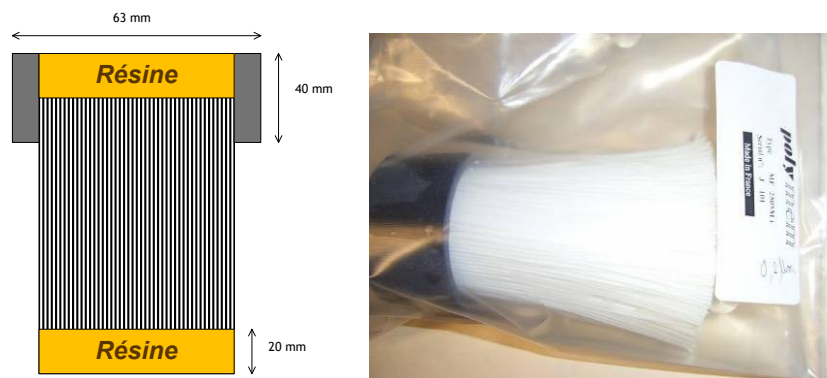


Figure 31: Présentation d'une cartouche fibres creuses *Polymem* UF2505 M1i.

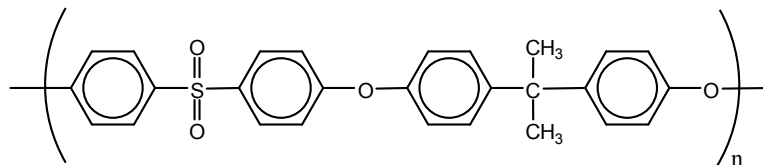


Figure 32: Motif chimique du polysulfone (PS).

Plusieurs seuils de coupure ont été utilisés : 100 et 300 kDa en UF et 0,2 μm en MF. Les principales caractéristiques des modules membranaires fibres creuses sont présentées dans le Tableau 7. Le coût de ces membranes est d'environ 100 euros/m².

Tableau 7 : Caractéristiques d'une cartouche fibres creuses UF2505 M1i (Données Polymem)

Longueur total (m)	0,13
Longueur encollée par côté (cm)	2,00
Longueur utile (m)	0,09
Diamètres extérieur (mm)	63,00
Diamètre utile (mm)	54,00
Taux de remplissage (%)	66,84
Diamètre intérieur d'une fibre (mm)	0,83
Diamètre extérieur d'une fibre (mm)	1,45
Nombre de fibres	927
Surface interne (m ²)	0,22
Surface externe (m ²)	0,38

II.1.2 Le pilote d'étude de filtration membranaire

Le dispositif de filtration est équipé de membranes immergées fibres creuses fonctionnant en mode externe/interne par succion. Les membranes sont donc directement immergées dans l'eau à traiter. Le pilote est constitué d'une cuve d'alimentation de 40 L, d'une cuve de récupération du perméat, d'une pompe volumétrique à entraînement magnétique pour l'extraction du perméat, et d'un distributeur d'air disposé à la base des fibres membranaires (Figure 33 et Figure 34). Le pilote de filtration est équipé d'un manomètre/vacuomètre, pour la mesure de la pression d'aspiration, d'une vanne de réglage du débit de perméat, et d'une mesure de débit d'air (rotamètre).

En plus de son rôle dans la limitation du colmatage, le bullage permet l'homogénéisation de la suspension dans la cuve d'alimentation. Ce pilote a été conçu et réalisé, à notre demande, par un fournisseur privé.

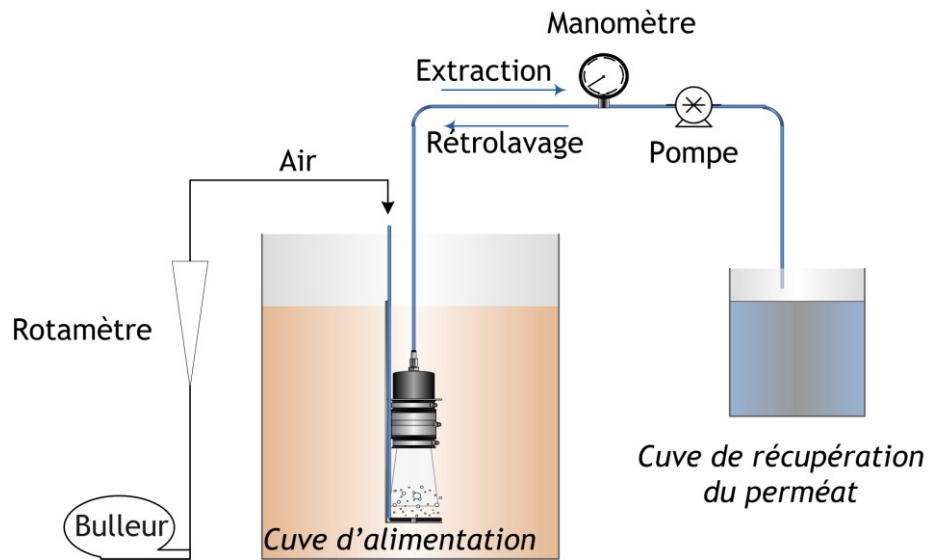


Figure 33 : Schéma du dispositif de filtration à membranes immergées.

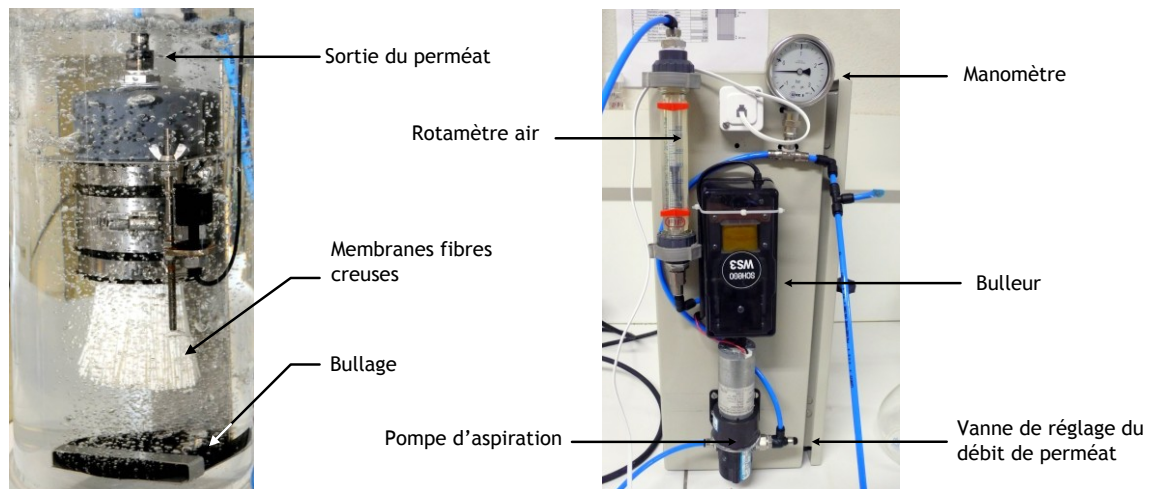


Figure 34 : Module de filtration de membranes immergées fibres creuses, instrumentation et boîtier de commande.

II.1.3 Suivi des performances hydrauliques

Les performances hydrauliques des membranes immergées fibres creuses sont évaluées par la mesure de l'évolution du flux sous une pression constante. Le débit est mesuré par empotage (Figure 35), et le flux normalisé à 20°C, est calculé par la loi de Darcy (Equation 1).



Figure 35 : Mesure du débit de perméation par empotage.

La pression transmembranaire est déterminée grâce à un manomètre après correction de la pression par la méthode décrite Figure 36 du fait de la différence de hauteur d'eau existante entre le module membranaire et le manomètre.

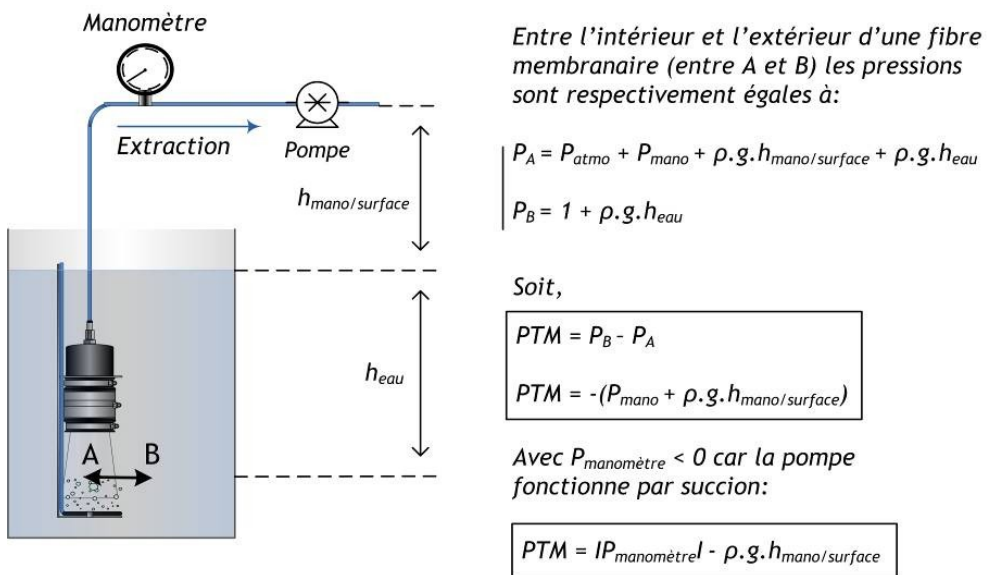


Figure 36: Détermination de la pression transmembranaire.

II.1.4 Conditions opératoires

L'ensemble des essais de filtration ont été réalisés avec une pression transmembranaire efficace constante (PTM) de 0,3 bar pour une pression d'extraction de -0,4 bar, pendant une période de 180 minutes. Le pilote de laboratoire n'étant pas équipé d'une régulation du débit de perméation, il a été choisi de travailler sous une pression transmembranaire constante. Cette pression de travail est celle préconisée par le fournisseur. Elle également cohérente avec les pressions usuellement observées pour ce type de procédé. La pompe étant dimensionnée pour la filtration basse pression, et les fibres creuses étant prévues pour fonctionner à des pressions inférieures à 1 bar, une PTM de 0,3 bar permet de suivre un colmatage provoquant une diminution du débit de perméation équivalent à une perte de charge d'environ 0,7 bar. La pompe n'étant pas pourvue d'un variateur de vitesse, la pression est maintenue constante par la fermeture progressive d'une vanne de réglage du débit placée en sortie du perméat.

Un débit d'air de 250 L/h, soit environ 676 L.h⁻¹.m² pour une membrane de 0,37 m², a été choisie pour l'ensemble des essais de ce travail. Cette valeur de débit d'air ayant été fixée au regard des débits généralement utilisés avec ce type de procédé et des possibilités du dispositif expérimental.

II.1.5 Détermination de la consommation énergétique spécifique

Le dispositif de filtration membranaire dispose de deux postes de consommation énergétique : (i) la pompe, et (ii) le bulleur.

II.1.5.1 Energie consommée par la pompe

La puissance transmise au fluide par la pompe est donnée par l'expression suivante (Maurel, 2006):

$$P_u = Q_s \cdot \Delta P \tag{43}$$

P_u : puissance utile transmise au fluide par la pompe (W)

Q_s : débit de perméat stabilisé (m³/s)

ΔP : différence de pression entre l'admission et le refoulement à la pompe (Pa)

La puissance absorbée par la pompe peut s'exprimer tel que :

$$P_{abs} = \frac{P_u}{\eta} \quad (44)$$

P_{abs} : puissance absorbée par la pompe (W)

η : rendement (%)

Ainsi, la consommation énergétique spécifique de la pompe peut s'écrire :

$$E_{sp} = \frac{P_{abs}}{Q_s} = \frac{P_u}{\eta \cdot Q_s} = \frac{\Delta P}{\eta} \quad (45)$$

E_{sp} : énergie spécifique consommée par la pompe ($J.m^{-3}$)

En $kW.h.m^{-3}$, E_{sp} s'écrira :

$$E_{sp(kW.h.m^{-3})} = \frac{E_{sp}}{3,6.10^6} \quad (46)$$

II.1.5.2 Energie consommée par le bulleur

La consommation énergétique du bulleur est calculée d'après l'équation suivante (Judd, 2006):

$$P_{air} = \frac{P_1 \gamma T Q_{air}}{2.73 \times 10^5 (\gamma - 1) \xi} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (47)$$

Avec :

P_1 : pression d'entrée de l'air ($P_1 = P_{atm} \approx 1,013.10^5$ Pa)

P_2 : pression de sortie de l'air (Pa)

T_0 : température de référence ($T_0=273$ K)

T : température de l'air (K)

γ : le rapport de la chaleur spécifique à pression constante et à volume constant, C_p/C_v (1,4 pour l'air d'après Judd, 2006)

ξ : rendement de l'aérateur (0.5 : rendement classique pour les supprimeurs d'air d'après The MBR book, Judd, 2006)

Q_{air} : débit d'air (m^3/s)

P_{air} : puissance consommée du bulleur (kW)

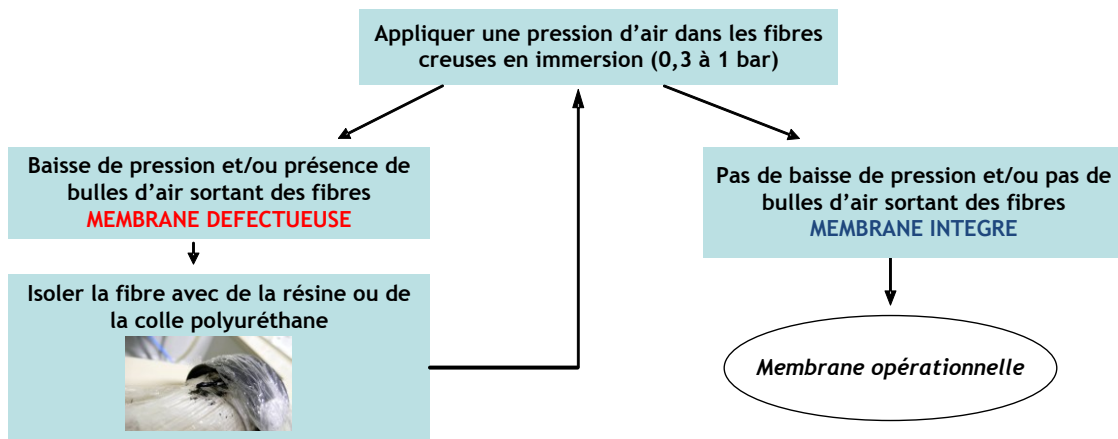
Ainsi la consommation énergétique spécifique liée au bullage en kW.h.m⁻³ (E_{cb}) est :

$$E_{cb} = \frac{P_{air}}{Q_s \cdot 3600} \tag{48}$$

II.1.6 Nettoyage, stockage et test d'intégrité des membranes

Les procédures de nettoyage et de test d'intégrité des membranes utilisées dans cette étude sont celles préconisées par le fournisseur (Figure 37). Le détail des ces procédures est présenté en annexe 6.

Test d'intégrité des membranes:



Procédure de nettoyage des membranes:

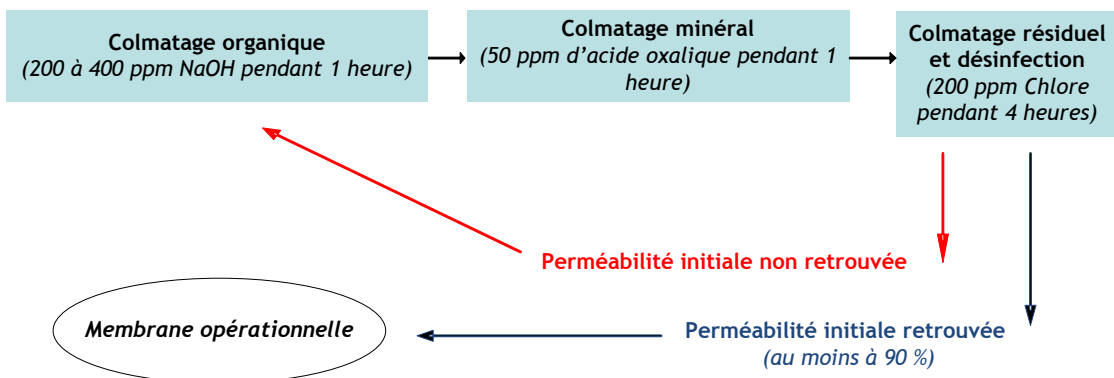


Figure 37 : Procédures de nettoyage et de test d'intégrité des membranes immergées fibres creuses.

II.1.7 Caractérisation des membranes fibres creuses

Chacune des membranes fibres creuses utilisées dans cette étude a été caractérisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), pour l'analyse des morphologies de surface, par Microscopie à Force Atomique (AFM), pour l'analyse de la topographie de surface et de la rugosité, par mesure de l'angle de contact pour le calcul de la mouillabilité, et par analyse d'images, pour la détermination de la porosité, de la densité porale, et du taux de remplissage des fibres dans les modules.

II.1.7.1 Analyse de la morphologie de surface et de la composition élémentaire par MEB-EDX

Avant l'analyse au MEB, les membranes doivent être déconditionnées puis échantillonnées de la manière suivante :

Stockées dans une solution de conservation de bisulfite à 10 %, les membranes ont été préalablement rincées à l'eau pure avant échantillonnage (protocole en annexe 7). Après une opération de filtration d'eau saline (exemple de l'eau de mer), les échantillons de membrane sont préalablement traités avec une solution isotonique afin de dissoudre le NaCl résiduel et d'éviter l'éclatement des cellules algales par choc osmotique (cette opération consiste à baigner l'échantillon de membrane dans une solution de formiate d'ammonium à 35 g/L). Chaque échantillon est ensuite stocké dans une solution de conservation au glutaraldéhyde. Les échantillons sont ensuite déshydratés progressivement dans des solutions d'éthanol de plus en plus concentrées (de 10 à 100 %), puis sont séchés par évaporation lente sous hotte pendant une nuit. Afin de permettre l'observation de la face interne et externe, et de la section des fibres creuses, les échantillons de membrane doivent être découpés.

Les échantillons sont ensuite, montés sur des plots d'analyse en aluminium, maintenus par un scotch carbone, et recouvert d'une couche mince de carbone par évaporation sous vide (épaisseur déposée d'environ 5 nm) afin de rendre les échantillons conducteurs électroniques. Dans la chambre d'analyse du MEB, un vide secondaire (10^{-6} torr) est maintenu. L'énergie du faisceau est comprise entre 3 et 5 keV et les grossissements compris entre $\times 10$ à $\times 10\,000$. L'appareillage utilisé est un JEOL JSM-6301F du SCIAM de l'université d'Angers.

Les analyses EDX sont réalisées à 20 keV d'énergie de faisceau incident, et les éléments suivants sont analysés pour réaliser des cartographies élémentaires : Al, Si, S, O, Fe, Na et Cl.

II.1.7.2 Mesure de la rugosité par microscopie à Force Atomique (AFM)

Le microscope à force atomique utilisé est un Thermomicroscope autoprobe CP-research (Veeco, Dourdan, France). Les échantillons avant analyses ont été rincés à l'Eau ultrapure et mis au dessiccateur pendant une nuit. Ils ont ensuite été montés sur un scotch carbone. Tous les échantillons ont été analysés en mode contact avec des leviers ULCT-AUMT-AB (pointe en nitrure de silicium), une vitesse de balayage de 1 Hz, une force d'appui de 10 nN, et trois fenêtres d'analyses de 50 μm^2 , 10 μm^2 et 2 μm^2 . L'analyse topographique des images a consisté à déterminer la rugosité moyenne (notée Ra) des surfaces de membranes au cours des différentes modifications. Le traitement des images est effectué avec le logiciel SPMLab602 de VEECO, licence GA&P (Angers, France). La rugosité moyenne obtenue par l'analyse des images AFM est calculée par la relation suivante :

$$Ra = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} |z(x, y)| \cdot dx \cdot dy \quad (49)$$

avec L_x et L_y : hauteur de la surface par rapport au plan moyen au point (x, y) .

II.1.7.3 Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact est une méthode optique utilisée pour déterminer les propriétés de mouillage d'une région localisée sur la surface d'un solide. On mesure l'angle entre une surface solide et la tangente au point d'intersection solide/goutte de liquide (Figure 38).

Une gouttelette liquide est placée sur une surface homogène plate et l'angle de contact de la gouttelette avec la surface est mesuré avec un DS10 de marque Krüss. Les mesures d'angle de contact ont été faites sur les échantillons secs des membranes fibres creuses, face interne et externe. Une gouttelette d'eau de MilliQ (pH 6.5) d'un volume de 1-2 μL a été déposée sur la surface à l'aide d'une micro-seringue. Un appareil photo a mesuré les angles pendant la première seconde après le dépôt de gouttelette de l'eau.

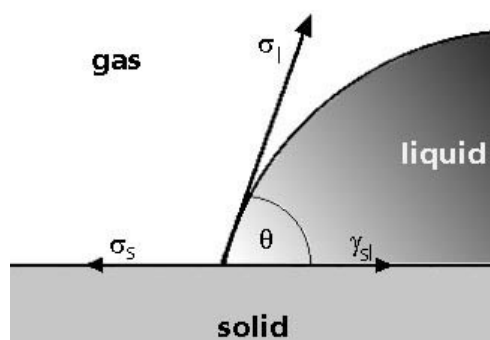


Figure 38 : Mesure de l'angle de contact « θ » (Krüss)

II.1.7.4 Détermination du taux de remplissage

Le taux de remplissage des membranes fibres creuses peut être évalué, soit par comptage (Figure 39 à gauche), soit par analyse d'image. Dans le cadre de cette étude le logiciel OPTIMAS 6-Bioscan a été utilisé. La méthode réalisée par analyse d'image est cependant plus précise et rapide (Figure 39 droite).

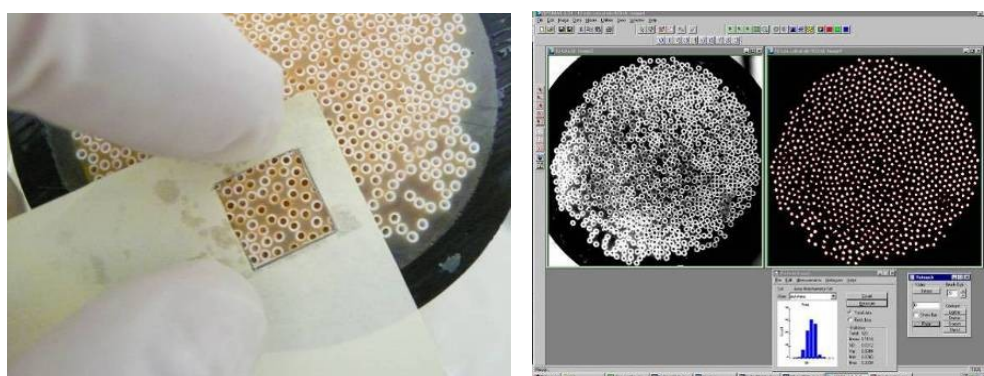


Figure 39 : Détermination du taux de remplissage dans un module fibres creuses

II.1.7.5 Détermination de la taille des pores et de la distribution porale

La taille des pores et la distribution porale des membranes fibres creuses peuvent être évalués par une observation MEB suivi d'une analyse d'image (logiciel OPTIMAS 6-Bioscan) (Figure 40).

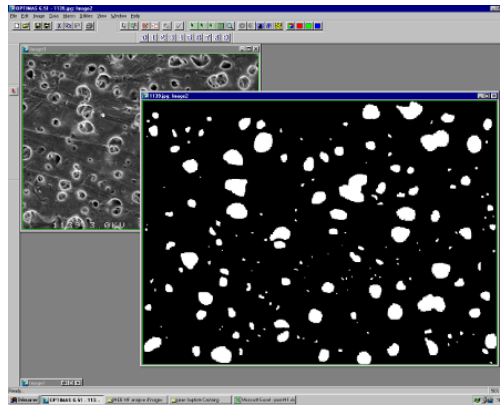


Figure 40 : Mesure de la taille des pores et de la densité porale des membranes fibres creuses par analyse d'image.

Une autre méthode consiste à évaluer le diamètre de pore d'une membrane par le calcul du diamètre de stokes : $d_{pore0} = 0,076 \cdot Sc^{0,4}$ (Maurel, 1993). Avec Sc , le seuil de coupure de la membrane, exprimé en Dalton, et d_{pore0} , le diamètre de pore exprimé en nanomètre. Par cette méthode, il est possible d'estimer le nouveau diamètre de pore des membranes colmatées à partir du rapport $J/J_0 = (d_{pore}/d_{pore0})^2$ connaissant les valeurs de J_0 , J et d_{pore0} .

II.2 Développement et conception d'un pilote de filtration sur sable spécifique

II.2.1 Le pilote d'étude de filtration sur sable

Un filtre à sable (FAS) spécifique a été construit au laboratoire pour les besoins de cette étude (Figure 41). Le FAS a été dimensionné afin de permettre des débits comparables à ceux obtenus avec le pilote de membranes immergées (environ 2 à 50 L/h), tout en restant représentatif des performances d'un FAS industriel en termes de vitesse de passage et hauteur de lit filtrant.

Le pilote est équipé de deux colonnes en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), de diamètre de trois et six centimètres, permettant d'étudier une gamme complète de granulométrie de sable en couvrant une plage de débit la plus large possible. Un rapport $D_{colonne}/d_g$ d'au moins 50 a été respecté afin d'éviter les effets de bord.

Des capteurs de pression reliés à des piquages situés le long de la colonne permettent de suivre l'évolution des pertes de charges liées au colmatage dans la hauteur du lit.



Figure 41 : Pilote expérimental de filtration sur milieu poreux.

II.2.2 Les sables de filtration et constitution des lits poreux

Les sables utilisés dans cette étude sont des sables siliceux de carrière fournis par la société *Holcim Granulats*.

La minéralogie et la composition chimique, fournie pour la société est présentée Tableau 8.

Tableau 8: Composition chimique des sables de filtration (Holcim Granulats).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
87%	6,61%	0,11%	0,07%	0,45%	1,10%	3,51%	0,03%

Les observations microscopiques indiquent que le sable est constitué de grains de forme non sphérique et anguleuse. La surface des grains présente une surface hétérogène (Figure 42 et Figure 43).

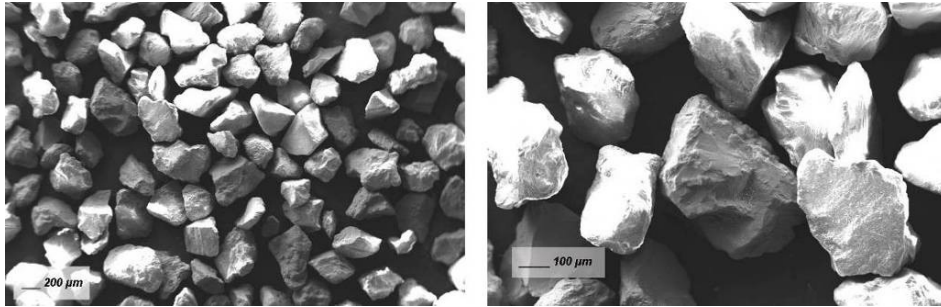


Figure 42 : Aspect microscopique des grains de sable de filtration utilisé pour l'étude (MEB).

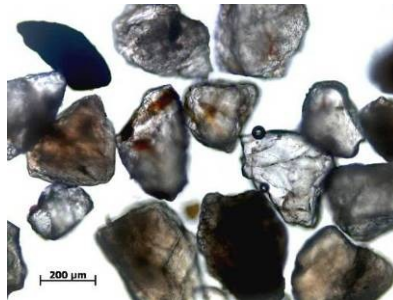


Figure 43 : Observation en microscopie optique du sable de filtration tamisé entre 100 et 300 µm.

Différentes granulométries ont été fournies pour l'étude. Les diamètres moyens allaient de 0,30 à 0,95 mm. Afin d'obtenir des sables de diamètre le plus homogène possible, les sables industriels ont été tamisés entre 100 µm et 625 µm. Chacune des fractions ainsi obtenue a ensuite été caractérisée par analyse d'image (logiciel OPTIMAS 6-Bioscan), en utilisant un banc optique équipé d'une caméra CCD (Figure 44). La stabilisation de l'écart type du diamètre de grain calculé a permis de déterminer le nombre de grains minimum permettant d'être représentatif de l'échantillon (entre 400 et 900 grains suivant le sable étudié).

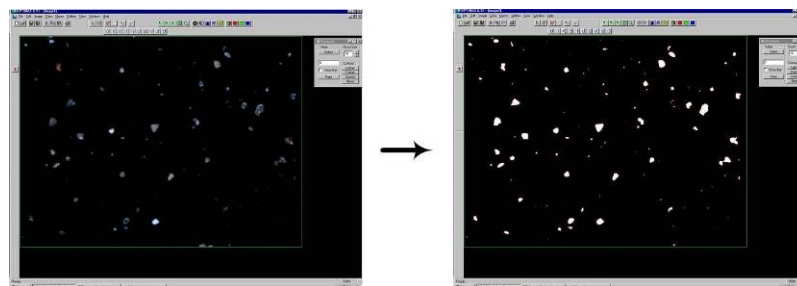


Figure 44: Analyse d'image du sable de filtration par le logiciel OPTIMAS.

L'utilitaire d'analyse du logiciel Excel a ensuite permis d'établir les courbes de distribution par classe de taille pour chacun des sables (Figure 45).

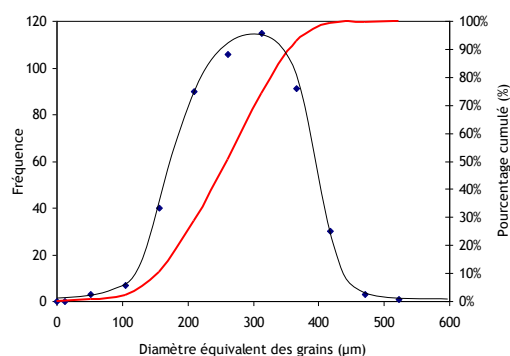


Figure 45 : Distribution granulométrique du sable tamisé entre 100 et 300 µm (diamètre de grain moyen de 256 µm).

II.2.3 Procédure de préparation du filtre à sable avant filtration

Avant chaque essai de filtration, le sable est soigneusement lavé à l'eau du réseau par fluidisation du lit poreux, directement dans le filtre à sable. Cette étape de préparation du filtre permet d'évacuer les bulles d'air piégées entre les grains de sable, et d'évacuer les particules fines suffisamment légères pour être entraînées par le contre courant. Une fois la conductivité d'entrée égale à celle de sortie, le filtre est considéré comme propre et le lit de sable est tassé jusqu'à ce que la porosité souhaitée soit atteinte.

II.3 Choix d'une microalgue leurre pour la reconstitution d'une eau de mer contaminée

Trois dinoflagellés (*Heterocapsa triquetra*, *Alexandrium minutum* et *Prorocentrum lima*) ont été utilisés pour la reconstitution d'efflorescences algales (Figure 46). Toutefois, deux principaux dinoflagellés sont à l'origine des événements toxiques en France, *Dinophysis sp.* et *Alexandrium sp.*. Leur caractère toxique rend leur manipulation expérimentale délicate. Sur un plan méthodologique, afin de permettre la reproduction artificielle de *blooms* en laboratoire tout en s'affranchissant des contraintes liées aux toxines, une microalgue « leurre » a été utilisée pour simuler le comportement des microalgues

toxiques. L'espèce leurre *Heterocapsa triquetra* a ainsi été choisie en raison de ses similarités morphologique et dimensionnelle avec la microalgue toxique *Alexandrium sp.*. De plus, *A. minutum* et *H. triquetra* sont des espèces pouvant naturellement être co-occurentes lors d'efflorescences (Lassus *et al.*, 2004; Labry *et al.*, 2008). Ce choix méthodologique a également été fait dans l'étude de Tran *et al.*, 2010, concernant le comportement de *Crassostrea gigas* vis-à-vis d'*A. minutum*.

Les dinoflagellés tel que *A. minutum* faisant partie des plus petites espèces toxiques, leur rétention par le procédé de filtration engendrera *de facto* la rétention des autres espèces de plus grande taille telles que *Dinophysis*.

Bien que toxique, *P. lima* a été utilisée dans cette étude afin de simuler un bloom de *Dinophysis sp.* dont la culture n'est pas encore maîtrisée au Laboratoire Phycotoxines d'Ifremer Nantes.

Les manipulations expérimentales nécessitant l'utilisation de microalgues toxiques (*A. minutum* et *P. lima*), ont été réalisées dans des conditions adaptées de sécurité (ports de gants, lunette et éventuellement de masque) dans le laboratoire spécialisé Phycotoxines d'Ifremer à Nantes.

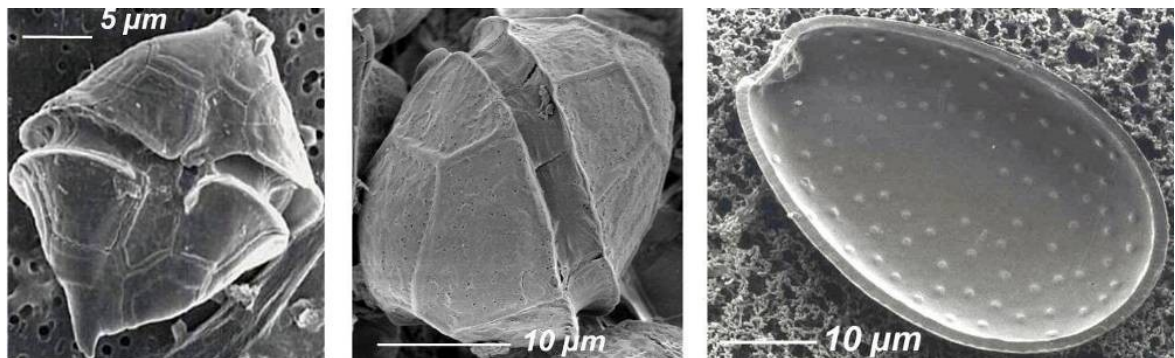


Figure 46 : Observation MEB des dinoflagellés utilisés dans cette étude. De gauche à droite, *H. triquetra* (CNRC-NRC ISBN 0-660-96057-5), *A. minutum* (Angers SCIAM) et *P. lima* (Ifremer-Université de Nantes).

II.3.1 Culture d'*H. triquetra*

Heterocapsa triquetra (Ehrenberg) Stein 1883 (souche Ifremer HT99PZ) a été cultivée dans des photobioréacteurs de type Scobalite de 100 à 300 L (Figure

47), ou en ballon de 10 L à partir d'un milieu constitué d'eau de mer microfiltrée à 0,2 µm de salinité 35 psu, et enrichit avec une solution nutritive de type L1 (Guillard et Hargraves, 1993).



Figure 47: photobioréacteurs d'*H. triquetra*: A gauche, culture avec régulation du pH (Ifremer Nantes) et à droite, Scobalite de 300 L sans régulation pH (Ifremer Bouin).

II.3.2 Culture d'*A. minutum*

Alexandrium minutum (Halim, 1960) (souche Ifremer AMBM89) a été cultivée dans des photobioréacteurs tubulaires de 100 L à partir d'un milieu constitué d'eau de mer microfiltrée à 0,2 µm de salinité 35 psu, et enrichit avec une solution nutritive de type L1 (Guillard et Hargraves, 1993).

Dans le cas d'un fonctionnement en continu ou semi-continu, une diminution de la taille des cellules à 12 µm a déjà été observée (Séchet *et al.*, 2008).

II.3.3 Culture de *P. lima*

Prorocentrum lima (Ehrenberg, 1860 - Stein, 1975) (souche Ifremer PL4V) est une espèce épiphyte et benthique responsable d'intoxications DSP. Ces cellules de grande taille, sont de formes ovoïdales et allongées, pour une longueur comprise entre 30 et 50 µm, et une largeur de 25 à 30 µm (Nascimento *et al.*,

2005). *P. lima* a été cultivée en ballon de 10 L (Figure 48) à partir d'un milieu constitué d'eau de mer de salinité 35 psu microfiltrée à 0,2 µm, puis enrichie avec un milieu f/2 sans ajout de silice (Guillard et Ruther, 1962).



Figure 48 : Cultures en ballon de 10 L de *P. lima* à Ifremer Nantes.

II.4 Moyens analytiques pour la caractérisation des eaux d'alimentation et des perméats/filtrats

II.4.1 Analyse de la phase particulaire

II.4.1.1 La turbidité

Cette mesure décrit l'opacité ou la transparence de l'eau par comparaison avec des étalons artificiels (formazine). Cette mesure consiste en la quantification de la diffusion de la lumière à 90°. L'unité généralement utilisée est le NTU (*Nephelometric turbidity unit*). Selon la norme NF-EN ISO 7027 (AFNOR, 2000), « la turbidité est la réduction de transparence d'un liquide due à la présence de substances non dissoutes ». Cette mesure a été réalisée à l'aide d'un néphélomètre Hach 2100AN IS.

L'échantillonnage peut se réaliser avec n'importe quel flacon. La seule précaution à prendre est d'éviter la décantation. La mesure doit se faire le plus rapidement possible après le prélèvement. Il n'est pas possible de conserver les échantillons (baisse irréversible des turbidités) (Aminot et Kérouel, 2004).

II.4.1.2 Les Matières En Suspension (MES)

Les MES représentent, sans distinctions, la masse totale des particules organiques et minérales retenues par un filtre à membrane de microfiltration. Suivant les auteurs, la taille des pores des filtres utilisés est variable mais généralement comprise entre 0,2 et 0,7 μm . Déterminées par pesée différentielle du filtre avant et après filtration, les MES représentent une masse de particules par unité de volume d'eau filtrée. Le volume de l'échantillon est à déterminer suivant le filtre choisi et le type d'eau étudiée. Ainsi, pour une eau oligotrophe, riche en picoplancton, il est préférable de filtrer un grand volume d'eau sur un filtre de 0,2 μm de taille de pore. Par contre, pour une eau chargée de type eau côtière ou estuarienne en milieu tempéré, un filtre Whatman *GF/F* (0,7 μm de taille de pore) peut être utilisé. Le volume d'eau filtré pourra également être plus faible. Dans le cadre de cette étude, les filtres Whatman *GF/F* ont été utilisés. L'unité est le mg/L d'après la norme NF EN ISO 872 (AFNOR, 1999g).

Après un passage au four à 450°C pendant six heures, il est possible de mesurer les Matières Volatiles en Suspension (essentiellement organiques) (MVS), et les Matières Non Volatiles en Suspension (essentiellement de nature minérale) (MNVS).

II.4.1.3 Analyses granulométriques

L'analyse granulométrique a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires d'une suspension, et la détermination de leur fréquence statistique.

II.4.1.3.1 Analyse d'images dynamiques pour l'analyse de la taille et de la forme des particules

Dans cette étude, les particules et microalgues sont mesurées par un analyseur de tailles et de formes QICPIC (Figure 49), équipé d'un système de dispersion LIXELL développé par Sympatec.



Figure 49 : Granulomètre QICPIC avec système de dispersion LIXELL (Sympatec).

Cet outil permet l'analyse des particules de 2 μm à 200 μm et repose sur un nouveau concept combinant une analyse d'image dynamique (DIA) avec un système de dispersion en voie humide (Witt *et al.*, 2008).

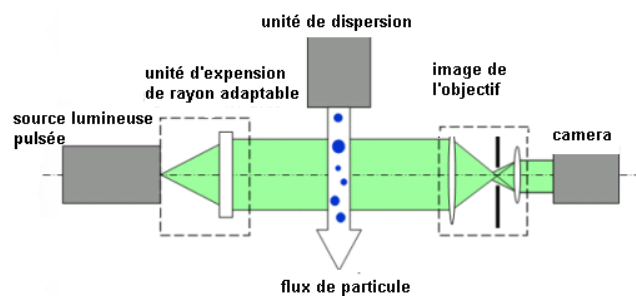


Figure 50 : Principe de fonctionnement du QICPIC.

Après traitement d'image avec le logiciel WINDOX, le QICPIC permet une mesure des tailles des particules (diamètre de Ferret, équivalent sphérique, longueur totale (LEFI), ...), et une analyse de forme (bidimensionnelle) des particules (rapport hauteur/largeur, sphéricité, concavité,...). Connaissant le volume d'analyse il est également possible de déterminer des concentrations particulières.

II.4.1.3.2 Compteur de particules

Le compteur de particules Multisizer III BECKMAN COULTER a été utilisé dans cette étude. Fonctionnant d'après le principe Coulter, cet outil analytique permet l'analyse de particules de tailles comprises entre 0,4 et 1200 μm .

Le principe Coulter repose sur la mesure de l'impédance entre deux électrodes placées dans un électrolyte (ex : NaCl). Ainsi, les particules passant

entre ces deux électrodes, en déplaçant leur propre volume d'électrolyte, créent une différence de potentiel. L'impulsion électrique ainsi émise étant directement proportionnelle au volume de la particule qui l'a produite, il est possible d'obtenir un comptage et une répartition granulométrique des particules. Le diamètre mesuré correspond au diamètre de la sphère de volume équivalent au volume d'électrolyte déplacé.

II.4.1.4 Dénombrement sur lame hématimétrique et Méthode d'Utermöhl

Des techniques plus traditionnelles ont également été utilisées dans cette étude. Ainsi, les microalgues ont été directement dénombrées sur lame hématimétrique (Nageotte ou Malassez), ou dans le cas de très faible concentration de microalgues dans un échantillon, la technique d'Utermöhl a été utilisée. Cette dernière technique bien connue des biologistes, permet sous microscopie inversée, après une fixation au lugol et une sédimentation dans la cuve d'échantillonnage (10 mL), le dénombrement de microorganismes (Utermöhl, 1931) (Figure 51).

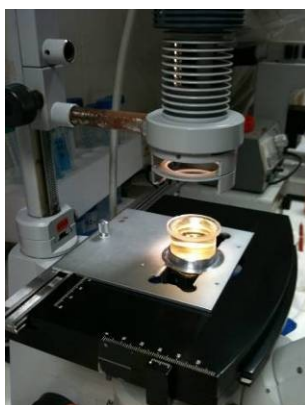


Figure 51 : Technique d'analyse d'Utermöhl.

II.4.1.5 Chlorophylle-a

Du fait du caractère ubiquitaire de ce pigment dans le règne végétal, le dosage de la chlorophylle-a permet d'estimer la biomasse photosynthétique contenue dans de l'eau. Plusieurs méthodes existent et chacune possède ses avantages et ses inconvénients. Parmi elles, la méthode de Lorenzen (équation monochromatique avec une acidification), la méthode normalisée T90-117 (équation trichromatique prenant en compte un indice de dégradation de la chlorophylle), et la méthode de mesure par fluorimétrie *in vivo* (sans étape d'extraction), permettant une mesure de la chlorophylle-a en continu, ont été utilisées dans cette étude.

Le tableau suivant (Tableau 9) présente les limites de détection des différentes méthodes (fluorimétriques et spectrométriques). Ces indications sont toutefois très variables en fonction des volumes filtrés, de la quantité de solvant utilisé, de la longueur du trajet optique, de la résistance des cellules à l'extraction, et des interactions (étalonnage, zooplancton, oxydation, chlorophylle-*b* et *c*, caroténoïdes, ...).

Tableau 9: Limites de détection et précisions des mesures en chlorophylle-a en fonction de l'appareil utilisé (Aminot et Kérouel, 2004).

<i>Appareil</i>	<i>Limite de détection</i>	<i>Précision</i>	
Fluorimètre	0,005 µg/L	15%	Volume de 0,1 litres, 10 mL de solvant, trajet optique de 1 cm
Spectromètre	0,05 µg/L	5%	Volume de 2 litres, 10 mL de solvant, trajet optique de 5 cm

II.4.2 Analyse de la matière organique marine

L'eau de mer est un fluide composé d'une multitude de molécules organiques ou inorganiques plus ou moins complexes. Parmi la Matière Organique Totale (MOT), les scientifiques ont l'habitude de distinguer au minimum trois compartiments organiques en fonction de la taille des molécules ou particules : la Matière Organique Particulaire (MOP), la Matière Organique Dissoute (MOD) et la Matière Organique Gélifiante (MOG) et/ou matière organique colloïdale (MOC). Cette distinction est arbitraire dans le sens où il n'y a pas de discontinuité dans la gamme de taille du matériel contenu dans l'eau.

Dans cette étude, seule les phases dissoutes et particulières sont considérées. La phase dissoute étant considérée comme la phase filtrée par un filtre GF/F Whatman (porosité nominale donnée à 0,7 µm).

Dans cette étude, la phase organique particulaire a été quantifiée par les mesures du carbone organique total (COT) et des sucres particulières. La phase organique dissoute, quant à elle, été quantifiée par la mesure du carbone organique dissous (COD), des sucres dissous et de l'absorbance UV.

II.4.2.1 Analyse du carbone organique

Les concentrations en Carbone Organique Total (COT) et Carbone Organique Dissous (COD) ont été mesurées par combustion à hautes températures, sur un

analyseur Shimadzu COT 5000 (Figure 52) pourvu d'une colonne de combustion en quartz, positionnée verticalement, et chauffée à 680°C. Cette colonne est remplie d'un catalyseur constitué de silice et d'1,2 % de platine (Cauwet, 1994; Cauwet, 1999; Grasshoff *et al.*, 1999). Au moment du prélèvement, les échantillons sont directement acidifiés à pH = 3 avec une solution de 2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de HCl. Immédiatement avant l'analyse, les échantillons sont purgés avec un bullage d'oxygène ou d'azote pur pendant 10 minutes, afin d'éliminer le carbone inorganique purgeable (CO_2 , HCO_3^-) (méthode NPOC). Les échantillons ont été collectés dans des tubes en verre de 10 ml préalablement décontaminés au four à 450°C pendant 6h. De petits volumes d'échantillon (50 à 100 μL) ont ensuite été injectés sur le catalyseur dans le four vertical. Le calibrage a été obtenu à partir de solutions étalons d'hydrogenophthalate de potassium dans une gamme de carbone allant de 0 à 50 mg/L. Le protocole d'analyse est présenté en annexe 8.

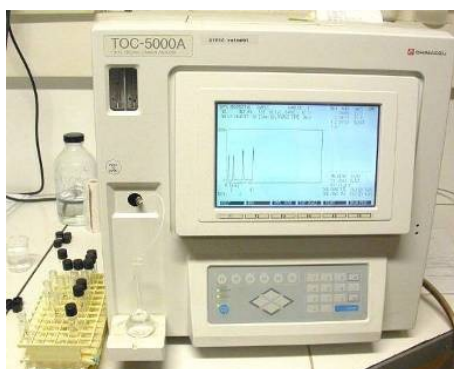


Figure 52 : COTmètre (Shimadzu COT 5000).

II.4.2.2 Analyses des sucres dissous

Les carbohydrates représentent le deuxième compartiment le plus important au sein de la matière organique dissoute (MOD). On les retrouve à des teneurs élevées dans le phyto/zooplancton et les bactéries, soit respectivement 20 à 40 % (15 à 30 % selon Deliat et Cauwet, 2001), et 17 % de la masse sèche (Parsons *et al.*, 1984 et Stouthamer, 1977). Chez les microalgues, ces composés sont directement issus de la photosynthèse, et forment les molécules de base des végétaux (Alginates, carraghénanes, cellulose, amidon,...). Ces molécules sont généralement solubles et se subdivisent en oses, alcools et polyholosides.

A l'état dissous dans l'eau, les carbohydrates sont représentés par des monosaccharides, oligosaccharides et des polysaccharides (polyholosides) dans des proportions assez variables, respectivement égales à 65 % 35 % et 81 % (moyenne

de 67 %) des carbohydrates totaux (Deliat et Cauwet, 2001). Il existe un grand nombre de molécules osidiques (simples ou polymériques), ne présentant pas toutes la même réactivité. Le glucose, le fructose, et l'amidon sont solubles et sont dégradables, alors que la cellulose est insoluble et très résistante aux dégradations. Bien souvent, les organismes vivants ont besoin d'enzymes spécifiques afin de métaboliser les sucres, notamment sous leur forme polymérique.

En plus d'être un indicateur de biomasse permettant de détecter la présence d'organismes vivants, les carbohydrates, et plus particulièrement les exopolysaccharides, sont souvent suspectés d'être à l'origine du colmatage des membranes de filtration (1.3.2.4.2 page 47).

Plusieurs méthodes sont disponibles pour l'analyse des sucres dissous. Il s'agit principalement de méthodes colorimétriques ou chromatographiques. Les techniques colorimétriques étant plus simples et moins onéreuses, elles ont été préférées dans le cadre de cette étude. D'après la littérature, trois méthodes colorimétriques sont potentiellement réalisables pour le dosage des carbohydrates dissous en milieu marin. Il s'agit des méthodes utilisant le réactif TPTZ (Myklestad et al., 1997), le réactif MBTH (Dean Pakulski et Benner, 1992) et l'acide sulfurique/phénol (Dubois et al., 1956). Les deux premières méthodes sont très majoritairement utilisées pour les applications océanographiques, même si la méthode de Dubois fut validée pour le milieu marin dès 1966 (Handa, 1966). Pour des raisons de simplicité de mise en œuvres, et pour les performances de cette méthode (Panagiopoulos et Sempéré, 2005), la méthode de Myklestad a été choisie dans cette étude.

Dans cette méthode, les polysaccharides, les monosaccharides ou les sucres non réduits subissent une hydrolyse à pH alcalin des liaisons glycosidiques, durant laquelle le Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+} . Le Fe^{2+} est alors mesuré colorimétriquement à 595 nm après condensation avec le chromogène 2,4,6-tripyridyl-*s*-triazine (TPTZ), pour former la couleur de bleu/violet du complexe $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2^{2+}$. Des solutions étalons ont été réalisées avec des solutions de D-glucose diluées à l'eau Milli-Q. Le protocole analytique est présenté en annexe 9.

II.4.2.3 Les Matières Organiques Naturelles (MON)

La Matière Organique Naturelle (MON) est composée d'un ensemble de diverses molécules organiques où l'on distingue habituellement deux groupes principaux (Humbert et al., 2007) :

-**Les Biopolymères** tels que les polysaccharides, les protéines, les sucres aminés,... qui sont généralement issus de la dégradation des organismes végétaux et animales (ex : cellulose, chitine, chondroïtine, laminarine,...).

-**Les Substances humiques (SH)**, issus d'un processus complexe : L'humification. Les SH (ex : acide humique, fulvique et d'humus) représenterait la majorité de la MON au niveau des eaux de surface.

Généralement, les SH représentent le matériel organique extrait d'après les protocoles définis par Thurman et Malcolm, 1981 et Leenheer, 1981. Ces techniques d'extraction reposent sur les propriétés de solubilité (polarité, masse moléculaire) des molécules dans l'eau. Ainsi les molécules hydrophobes, essentiellement les SH, sont absorbées sur résine XAD-8 à pH acide.

D'après de nombreuses études telles que celles de Duan et al., 2002, Lee *et al.*, 2004a, Violleau et al., 2005, Kimura et al., 2004, les SH sont considérées comme sérieusement encrassantes pour les membranes de filtration, et seraient en partie responsables d'un colmatage irréversible et de la dégradation de ces dernières. En milieu marin la concentration en SH avoisine les 0,5 à 5 mg/L en surface (contre 0,1 à 50 en eau douce). D'après Dalvi *et al.*, 2000, les SH peuvent représenter jusqu'à 90 % des MOD marines. Ces composés sont issus de la dégradation des végétaux terrestres puis se retrouvent en mer où ils se condensent. Ces substances sont souvent à l'origine de la coloration de l'eau de mer (couleur jaune/brun à noir).

Plusieurs méthodes sont réalisables afin de doser ces molécules. Le caractère aromatique des SH permet l'utilisation de l'absorbance UV à 254 nm. Couplé avec l'analyse du COD, il est possible de déterminer l'indice *SUVA* (absorbance UV spécifique) défini comme le rapport de l'absorbance UV à 254 nm par la teneur en COD de l'échantillon (Kimura *et al.*, 2004; Kecili *et al.*, 2006, Violleau *et al.*, 2005). Le *SUVA* est un paramètre caractéristique des aromatiques.

$$SUVA = \frac{DO_{UV254nm}}{COD} \quad (50)$$

avec *SUVA* exprimé en $L.mgC^{-1}.m^{-1}$.

II.4.3 Echantillonnage des eaux

L'analyse des phases particulaires et dissoutes des eaux de procédés étudiées a été réalisée suivant le dispositif décrit Figure 53.

Dans le but d'éviter toute contamination organique des échantillons, l'ensemble du matériel utilisé pour les analyses des eaux d'entrée et de sortie des procédés de filtration (verreries, filtres membranes GF/F, pipettes, flacon,...) est préalablement décontaminé de toutes matières organiques. Suivant le type de matériel, deux procédures sont possibles ; (i) Soit par une décontamination par un traitement thermique (passage au four à moufle à 450°C pendant au moins six heures, (ii) soit par un traitement chimique (bain d'acide chlorhydrique à 10 % pendant au moins 4 heures suivi d'un rinçage abondant avec de l'eau pure) (annexe 10).

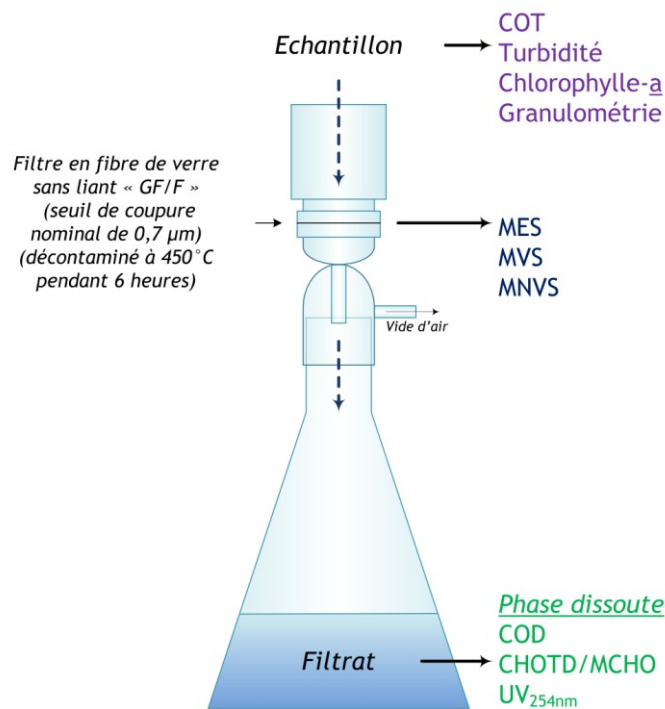


Figure 53 : Dispositif permettant l'échantillonnage des compartiments dissous et particulaires.

II.5 Sites expérimentaux

Trois sites expérimentaux ont été utilisés pour réaliser cette étude :

-Le laboratoire GEPEA - site du CRTT, pour les études d'échelle pilote concernant la filtration de microalgues non toxiques.

-La Station Ifremer de Bouin, pour l'étude des procédés à échelle semi-industrielle.

-Le Laboratoire Phycotoxines de Nantes, pour les études à l'échelle du pilote concernant la filtration de microalgues toxiques.

III Résultats et discussions

III.1 Sélection des membranes à fibres creuses

III.1.1 Avant-propos

Cette étude constitue le premier volet expérimental de ce travail de thèse concernant la séparation des microalgues toxiques et le contrôle de la qualité de l'eau dans les systèmes d'élevage des mollusques bivalves. Ce premier travail est une étape préliminaire destinée à sélectionner un type de membrane adapté à l'élimination des microalgues toxiques pour des applications conchylicoles.

Une des originalités de cette étude repose sur l'utilisation d'une microalgue leurre (*H. triquetra*) pour simuler le comportement de la microalgue toxique ciblée *A. minutum*, un des plus petits dinoflagellés toxiques retrouvé au niveau des côtes françaises. Les performances de filtration ont notamment été évaluées par une approche macroscopique utilisant l'évolution du flux de perméat en fonction du temps de filtration, l'utilisation de l'indice de colmatage *MFI*, et l'analyse des eaux d'entrée et de sortie. Une approche microscopique a également été mise en œuvre, par l'utilisation des outils d'autopsie membranaire MEB-EDX et AFM, afin d'identifier les mécanismes de colmatage intervenant dans la filtration.

Ce travail ayant fait l'objet d'une publication internationale dans la revue *Desalination* (Castaing, J.B., Massé, A., Pontié, M., Séchet, V., Haure, J., Jaouen, P., 2010. *Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae*. *Desalination* 253 (1-3), 71-77.), le présent chapitre a pour objectif de présenter les principaux résultats de l'étude sous leur forme originale, en anglais.

III.1.2 Résumé

Dans cette étude, une utilisation originale des membranes immergées MF/UF, de faible consommation énergétique, est proposée pour l'élimination totale des microalgues toxiques marines. Expérimentalement, une microalgue non toxique (*Heterocapsa triquetra*), présentant des similarités morphologiques et dimensionnelles (15-20 μm) avec *Alexandrium sp.*, une des plus petites microalgues toxiques marines, a été ultra et microfiltrée. Une sélection de membranes de différents seuils de coupure (10 kDa, 300 kDa et 0,2 μm) ont été mises en œuvre pour la filtration d'une suspension à 30 000 cellules par millilitre d' *H. triquetra* (concentration correspondant à une efflorescence phytoplanktonique importante).

Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus avec la membrane de microfiltration (0,2 μm) : un flux stabilisé de perméation de 29 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, sous une pression transmembranaire de 0,3 bar, après 180 minutes de filtration. Plus de 99 %, 87 % et 98 % des microalgues, des matières en suspension (MES), et de la turbidité, ont respectivement été éliminées. En combinant le suivi de la perméabilité hydraulique en fonction du temps, la détermination du MFI (*Modified Fouling Index*), et les observations issues des autopsies membranaires (observations MEB et AFM), il a été observé que le colmatage était principalement dû à la formation d'un gâteau de filtration.

Mots clés : Microalgues toxiques ; Prétraitement d'eau de mer ; Membranes immergées ; Microfiltration ; Ultrafiltration ; Colmatage ; MFI ; Autopsie ; MEB/AFM

Abstract

In this study, an original use of low-energy-consuming submerged MF/UF membranes was investigated for the total removal of toxic micro-algae (Alexandrium sp.) from seawater. Experimentally, a non toxic micro-alga (Heterocapsa triquetra) which has morphological and dimensional (15 - 20 µm) similarities with Alexandrium sp., one of the smallest toxic micro-algae in seawater, was ultra- and micro- filtered. A lab-scale membrane screening was operated on 10 kDa, 300 kDa and 0.2 µm membrane by filtration of 30,000 cells per millilitre of Heterocapsa triquetra suspension (equivalent to a major natural phytoplanktonic bloom).

The most promising results were obtained with microfiltration membrane (0.2 µm): the highest steady state permeate flux reached 29 L.h⁻¹.m⁻² under 0.3 bar of transmembrane pressure after 180 minutes of filtration. More than 99%, 87% and 98% of micro-algae, Total Suspended Solid (TSS), and turbidity were eliminated, respectively. Combining hydraulic permeability versus time with modified fouling index (MFI) determination and membrane autopsy (FEG-SEM and AFM observations), it is observed that fouling is mainly due to cake formation.

Keywords : Toxic micro-alga ; Seawater pre-treatment ; Submerged membranes ; Microfiltration ; Ultrafiltration ; Fouling ; MFI ; Autopsy ; FEG-SEM/AFM

III.1.3 Introduction

Undesirable and more particularly toxic micro-algae from seawater are harmful for a lot of applications such as freshwater preparation by reverse osmosis (Kim *et al.*, 2002; Kim and Yoon, 2005; Petry *et al.*, 2007), aquaculture or ship ballasting water treatment. Micro-algae efflorescences behave like colored tides and Harmful Algal Blooms (HAB) which expose shellfish farming to prohibition of sale. Algae blooms are composed of various species such as *Dinophysis sp.*, *Alexandrium sp.* and *Pseudo-nitzschia sp.* respectively responsible for diarrhetic phycotoxins (DSP), paralytic phycotoxins (PSP), and amnesic toxins (ASP). HAB are more and more frequently observed along worldwide coasts of many countries (Hallegraeff, 1993) and it is difficult to predict their occurrence. Many factors responsible for HAB have already been identified (Sellner *et al.*, 2003a). Among them, the most important are probably anthropic factors such as shellfish transfer from contaminated to safe areas and the transport of toxic dinoflagellate species via ships' ballast water (Hallegraeff, 1998).

In order to preserve commercial bivalves and to maintain their quality during a toxic event, one solution could be to isolate shellfish in semi-closed systems fed by seawater devoid of toxic micro-algae. This treated seawater could feed the ponds only during toxic events (2-3 months per year). The proposed plant has to supply salubrious water in case of emergency situations (a sudden toxic algae bloom), but also during the shellfish storage requiring a moderated flux. Keeping shellfish quality is ensured by a supplementary feeding in non-toxic micro-algae (Barillé *et al.*, 2003). Thus, such systems would allow commercial shellfish storage.

The present study deals with the separation of particulate material (micro-algae) from contaminated seawater by submerged ultrafiltration (UF) or microfiltration (MF) membranes (toxin separation is not considered in this study). Membrane constitutes a physical barrier for micro-algae. So, the retention will be achieved without chemicals use and will allow direct feeding of shellfish ponds with filtered seawater ; non-toxic micro-algae, with good nutritional properties, will be added to the filtered seawater. Submerged membrane technology has been chosen due to a lower energetic consumption compared to tangential filtration. Submerged membranes are already used in membrane bioreactor (MBR) for wastewater treatment (Spérandio *et al.*, 2005; Massé *et al.*, 2006), in marine aquaculture field or for seawater pre-treatment (Quéméneur *et al.*, 2001; Viadero

and Noblet, 2002; Visvanathan *et al.*, 2003; Kim and Yoon, 2005; Lorain *et al.*, 2007; Pulefou *et al.*, 2008; Visvanathan *et al.*, 2008). Moreover, contrary to tangential filtration which needs high recirculation flowrate (Gaucher *et al.*, 2002a), with submerged membranes, liquid passes through the membrane by using a suction pump set on permeate side; so the risk of micro-algae breakage and toxin release is reduced (Jaouen *et al.*, 1999b Vandanjon *et al.*, 1999b). In the case of toxin release, nanofiltration could be required (Oumar Anne *et al.*, 2001).

Alexandrium minutum (Halim, 1960), responsible for PSP, being one of the smallest toxic dinoflagellate observed during toxic blooms in French coastal waters, its retention by a membrane process will generate *de facto* other species retention. Cells are small, rounded and slightly longer than wide, around 20-25 μm long and 20-24 μm wide (Balech, 1989; Hansen *et al.*, 2003; Pitcher *et al.*, 2007) (Figure 54).

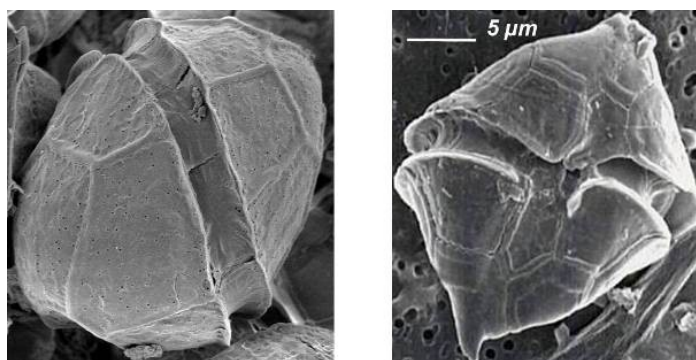


Figure 54 : FEG-SEM of *A. minutum* (20-23 μm) (left) and *H. triquetra* (18-25 μm) (right). (*A. minutum* photo : GEPEA-UMR CNRS 6144 ; *H. triquetra* photo : CNRC-NRC ISBN 0-660-96057-5).

The Dinoflagellate *Heterocapsa triquetra* (Ehrenberg) Stein 1883 species has been selected in this study for its morphological and size similarities with *A.minutum* and for its easy handling due to its harmless character. Moreover, *A.minutum* and *H.triquetra* are naturally co-occurrent species during algal blooms (Lassus *et al.*, 2004; Labry *et al.*, 2008). *A. minutum* and *H. triquetra* are known to reach very high concentrations during algal blooms ($>10^3$ cells.mL⁻¹) (Labry *et al.*, 2008).

The aim of this study is to select the best adapted submerged membrane among two UF (10 and 300 kDa) and one MF membrane (0.2 μm) for the total retention of micro-algae. Performances of separation (permeation flux, selectivity) are discussed for each tested membrane. Part of this paper is focussed on fouling

characterization and fouling mechanisms understanding in order to develop methods limiting fouling phenomenon during cells suspension filtration.

III.1.4 Material and methods

III.1.4.1 Pilot plant description

A schematic diagram of the laboratory pilot plant is show in Figure 33. The membrane bundle (lab scale unit) is placed into a tank containing 40 litres of reconstituted seawater enriched with the Dinoflagellate suspension to be filtered. Three different polysulfone hollow-fibre membranes were tested : 10 and 300 kDa molecular weight cut-off membranes and one 0.2 μm pore size membrane (Tableau 10).

Tableau 10 : Characteristics of the hollow-fibre membranes.

Membranes	10 kDa	300 kDa	0.2 μm
Internal diameter (μm)	680	683	700
External diameter (μm)	1270	1200	1217
Fiber lenght (cm)	9.8	8.5	9.5
Mean Roughness values (Ra) ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) (nm)	220 ± 50	260 ± 50	210 ± 50
Surface area (m^2)	0.40	0.33	0.37
Pure water permeability at 20°C ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}^{-1}$)	81	246	380

Membrane surface areas varied between 0.33 and 0.40 m^2 (Tableau 10). The pure water permeabilities determined at 20°C are equal to 81, 246 and 380 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}^{-1}$ for the 10 kDa, 300 kDa and 0.2 μm membranes respectively. Initial roughness values ranged between 210 and 260 nm for the three tested membranes in an area of $50 \times 50 \mu\text{m}$.

Air was injected at $625 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ through a porous media at the bottom of membrane module. Shear stress induces by bubbles on membrane surface and fibre movement prevent the fouling.

All filtrations were operated at constant transmembrane pressure (0.3 bar) and temperature (20°C). From permeate flux recording, the fouling resistance (R_f) was determined according to Darcy's law (Equation 1).

In accordance with membrane supplier instructions, the membranes have been chemically cleaned in three successive stages : 1h bath with 200 ppm of hydroxyde sodium, 1h with 50 ppm of oxalic acid and 4h with 200 ppm of chlorine solution. Before each bath, rinsing is carried out using deionised water. All solutions were prepared from deionised water (pH=7.3, COT < 1ppm and conductivity = 0.76 µS/cm). After membrane fouling, this cleaning procedure is repeated until initial permeability is totally recovered.

III.1.4.2 *Heterocapsa triquetra* suspensions

Seawater contaminated with *Alexandrium minutum* (toxic micro-alga) has been simulated by *Heterocapsa triquetra* suspension. Batch cultures of *H. triquetra* (HT99PZ strain) are developed in 10 L tanks fed with “L1 medium” (Guillard and Hargraves, 1993). The seawater used for the culture medium is prefiltered through 0.2 µm cartridge filter. Then, a 30,000-cells bloom per millilitre was reconstituted by diluting, with “L1 medium”, the batch cultures of *H. triquetra* (Tableau 11). The concentration of 30,000 cells per millilitre corresponds to an important natural bloom, although much higher bloom concentrations have already been observed for *A. minutum* (Lindholm and Nummelin, 1999; Pitcher *et al.*, 2007).

Tableau 11 : Reconstituted seawater characteristics.

Description	Concentration		
Micro-algae concentration (cells.mL ⁻¹)	30,000	±	5,000
Total Suspended Solid (TSS) (mg/L)	36.9	±	9.3
Salinity (g/L)	35.0	±	0.0
Turbidity (NTU)	10.5	±	0.4
Total Organic Carbon (TOC) (mg.L ⁻¹)	22.2	±	1.8
Total Carbohydrate (mg/L)	4.5	±	0.3
Dissolved polysaccharides (mg/L)	1.4	±	0.6

III.1.4.3 *Fouling Index (FI) determination*

In order to evaluate the particulate fouling potential of feed water, Modified Fouling Index (MFI) was determined.

This index was first defined by Schippers and Verdouw, 1980. Since then, other authors have regularly used this index, instead of SDI (ASTM, 1995), in order to evaluate fouling potential of water and fouling mechanisms (Boerlage *et al.*,

2004; Pontié *et al.*, 2005; Kecili *et al.*, 2006). In the present study, MFI determined with UF membranes (denoted MFI-UF) and MFI determined with MF membranes (denoted MFI-MF) are directly determined from submerged membrane filtration with flux *versus* time data. It allows evaluation of cake fouling intensity during the dead-end filtration at constant transmembrane pressure maintained at 0.3 bar.

As shown by cake filtration equation (Equation 14), MFI is linked to the applied transmembrane pressure (*TMP*) (Pa), the dynamic viscosity of permeate (μ) (Pa.s), the membrane surface area (*A*) (m²), the specific resistance of deposited cake (α) (m.kg⁻¹) and the mass of dry cake by volume of permeate (C_b) (kg.m⁻³).

with,

$$MFI = CFI = \frac{\mu \cdot C_b \cdot \alpha}{2 \cdot TMP \cdot A^2} \quad (51)$$

Thus the slope of *t/V versus V* curve allows to determine MFI value.

Conjugated with the fouling resistance calculation (R_f) and autopsy tools analyses, MFI can be a good indicator to evaluate the fouling potential of *H.triquetra* suspensions.

III.1.4.4 Membranes autopsy tools

Several tools can be used for membrane autopsies as recently reported (Pontié *et al.*, 2005; Pontié *et al.*, 2007). In the present study, Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) were used in order to characterize fouling morphology and topography. SEM analyses are also used to evaluate membrane surface cavity distribution. Hollow-fibres have always been sampled at the same place (in the middle of the fibers), before and after fouling and also after cleaning.

- *Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM)* allows to characterize morphology of membrane surface. The apparatus used was JSM-6301F from JEOL (SCIAM, Angers University, France). Images obtained were from secondary electrons under 3-5 keV with magnifications situated between 3000 and 5000. Membrane samples were desiccated and glued to a carbon support. First,

samples were washed three times in isotonic ammonium formate solution (S=35) to remove seawater salts. Then, samples were stored with glutaraldehyde solution (4 %), and progressively dehydrated with alcohol solution (10 % to 100 %) and dried during one night by slow evaporation. The samples were then attached to steel discs with double side-scotch tape. Finally, thin film carbon of 2 nm thickness was deposited by evaporation under vacuum (BAL-TEC MED 020 Balzers Lichtenstein apparatus).

- The AFM (Atomic Force Microscopy) analyses were conducted with a Nanoscope III device from Veeco (Dourdan, France). The membrane morphologies were imaged in contact mode in air with a scan rate of 1 Hz and 400 x 400 pixel resolution. The cantilevers used for such imaging were from Veeco, with a specified spring constant between 0.44-0.63 nN and a resonant frequency of 17-20 kHz. The mean roughness (denoted R_a) is the mean distance from surface to the centre plane. The plane for which the volume enclosed by the image above and below this plane are equal and R_a is calculated as indicated in section (II.1.7.2 page 105). The same cantilever was used for all AFM images and all the AFM treated in this way. The membrane samples were dried at room temperature in a desiccator, and then attached to steel discs with double side-scotch tape. The images were obtained from an area analysis of 50 μm x 50 μm . Image analysis was carried out by means of (SPMLab602) software from Veeco. The attention was focused on R_a values for virgin and fouled membranes. In the present study R_a values are resulting from two fields analyses on each sample.

III.1.4.5 Water analytical methods

Total Organic Carbon (TOC) concentrations are measured by high temperature combustion on a Shimadzu TOC 5000 Analyser according to the analytical procedure described by Cauwet, 1999. Carbohydrates analyses are measured in accordance with the colorimetric method of Myklestad (Myklestad *et al.*, 1997; Panagiopoulos and Sempéré, 2005). Standard solutions are made in Milli-Q water and D-glucose. The turbidity measurement is carried out with a Hach 2100AN IS turbidimeter. Cell concentrations are determined from cell counts in a Nageotte or Mallasez haemocytometer chamber under a photonic microscope and with a Coulter Counter Multisizer particle analyser (Beckman-Coulter).

III.1.5 Results and discussion

III.1.5.1 Submerged membrane performances

During ultrafiltration (10 kDa and 300 kDa) and microfiltration (0.2 μm) of *H. triquetra* suspensions ($30,000 \text{ cells.mL}^{-1}$), the mean permeate is sampled in order to evaluate the retention rate TR calculated from the Equation 4.

The average retention obtained for three samples is reported in Tableau 12.

Tableau 12 : Average retention rate obtained during MF/UF.

	Retention rate (%)		
	10 kDa	300 kDa	0.2 μm
Micro-algae	>99	>99	>99
Turbidity	99 ± 1	99 ± 1	99 ± 1
Suspended Solid Matter	94 ± 2	86 ± 8	87 ± 13
Total Organic Carbon	70 ± 3	74 ± 4	66 ± 8

Whatever the membrane, *H. triquetra* micro-algae are very well retained (> 99 %) retained and retention in turbidity, TSS and TOC are appreciably equivalent for each membrane. So, all membranes would allow to feed the basins with salubrious water. As expected, salts are not retained by all tested membranes (results not shown). As a consequence, these membranes will allow the transmission of a large quantity of nutrients contained in contaminated seawater while retaining toxic micro-algae.

For each filtration experiment, permeate flux was recorded (Figure 55).

Concerning the 10 kDa membrane, the permeate flux is progressively decreasing. For the 300 kDa membrane, permeate flux drops rapidly over the first 10 minutes of filtration and reaches the same pseudo-steady state value as the 10 kDa one, approximately two hours after the beginning of filtration. Finally, the MF membrane presents a rapid drop of permeate flux in the first 30 minutes followed by a moderate drop. At the steady state, the 10 kDa membrane keeps 46 % of its initial permeate flux against 16 % for the 300 kDa one. For the MF membrane, steady state permeate flux corresponds to 25 % of initial permeate flux.

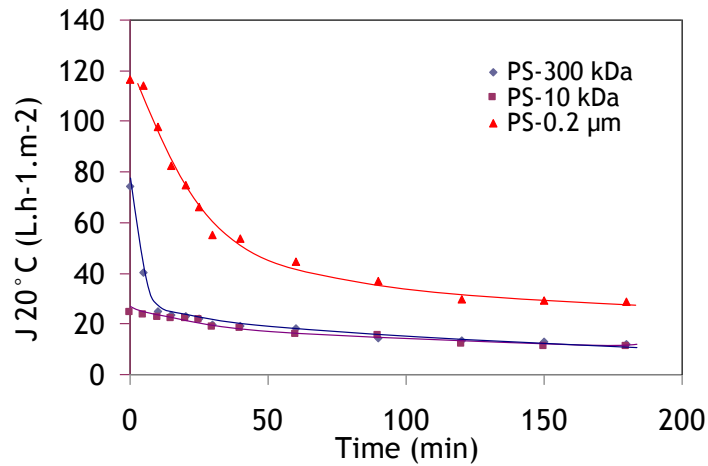


Figure 55 : Variation of permeate flux at 20°C during the filtration of marine *H.triquetra* culture.

At steady state, the permeate fluxes are equal to 11, 12 and 29 L.h⁻¹.m⁻² for the 10 kDa, 300 kDa and 0.2 μm membranes, respectively. Thus, for similar surface area, a higher quantity of filtered seawater could be produced with the 0.2 μm membrane. The results also show that steady state permeate flux was almost similar for 10 and 300 kDa membranes. This behaviour has previously been observed (Schippers and Verdouw, 1980; Quéméneur *et al.*, 2001).

Moreover, at steady state, total resistance to mass transfer is similar for both ultrafiltration membranes and equal to (9.3 x 10¹² m⁻¹) (Figure 56). But the intrinsic membrane resistance (R_m) is obviously lower as the mean pore size is high. As a consequence, concerning both UF membranes, the smallest molecular weight cut-off (10 kDa) induces the highest membrane resistance.

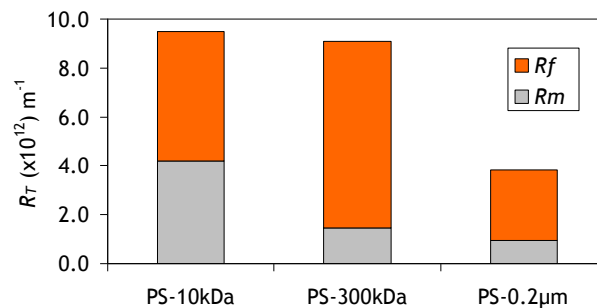


Figure 56 : Membrane (R_m) and fouling resistance (R_f) determined after 180 minutes of filtration.

Thus, fouling structure seems to be different from a membrane to another. Consequently, as observed on figure 55, the profile of permeate flux evolution is different for each membrane.

After filtration, the membranes were flushed and backwashed with permeate and the new R_f measurements (results not shown) indicated that fouling was predominantly backwashable. Thus, more than 90 % of fouling of the MF membrane can be considered as reversible.

III.1.5.2 Fouling characterization

For the three tested membranes and before filtration, FEG-SEM observations were realized on membrane external surfaces (Figure 57). SEM observations show that dimensions and density of cavities at the surface of membranes depend on membrane molecular weight cut-off. The surface cavities of ultrafiltration membranes (10 kDa and 300 kDa) have a mean diameter ranging from 0.1 to 3.0 μm against 0.1 to 0.8 μm for the microfiltration membrane. For both ultrafiltration membranes, one can observe that dimensions of surface cavities are higher than their MWCO.

Three elements determine the potential and applications of hollow-fibre membranes (Li *et al.*, 2008): (i) pore size and pore distribution, (ii) selective layer thickness, and (iii) properties of the membrane material. Knowing that pore size and distribution usually determine membrane applications, separation factor or selectivity, whereas the selective layer thickness controls the membrane flux or productivity (Jiang *et al.*, 2004), cavities observed cannot be effective pores. Thus, two hypotheses can be proposed ; (i) cavities are “craters”, marks resulting from the membrane fabrication, which emerge or not to the pore, (ii) cavities represent access of the selective layer.

So, for ultrafiltration membranes, internal pore diameter is smaller than surface cavity diameter.

Moreover, the surface cavity density is the higher for microfiltration membrane comparatively to both ultrafiltration membranes. It would explain the highest water permeability of the 0.2 μm membrane. Indeed, one observes for 10 kDa, 300 kDa and 0.2 μm membranes a cavity density approximately equal to 60,000 cavities/ mm^2 , 226,000 cavities/ mm^2 and 1,850,000 cavities/ mm^2

respectively. Thus, the 10 kDa membrane presents about four times less cavities than 300 kDa, and 30 times less than the 0.2 μm one.

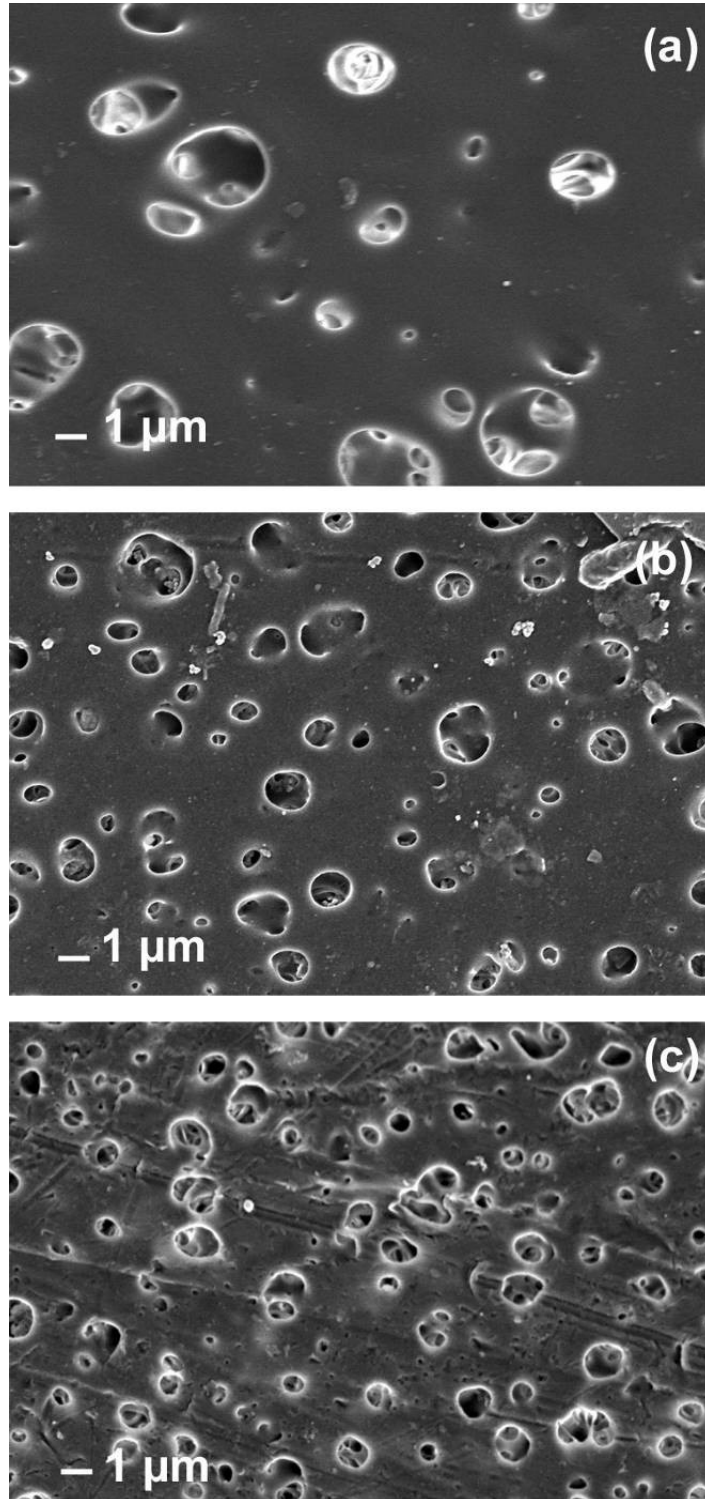


Figure 57 : 2D FESEM images of 10 kDa (a), 300 kDa (b) and 0.2 μm (c) outside surfaces, before filtration.

The FEG-SEM observations of virgin membranes could explain the filtration behaviour of each membrane (figure 57). Thus, the similarity of behaviour at 180 minutes between 10 kDa and 300 kDa membranes contrary to the 0.2 μm membrane, could be explained by the similarity of initial membrane surface properties (density and dimension of surface cavities).

FEG-SEM observations of membranes after 180 minutes of filtration are compared to initial surface membrane observation. Only 2D FEG-SEM image of external surface of 300 kDa membrane is shown (Figure 58).

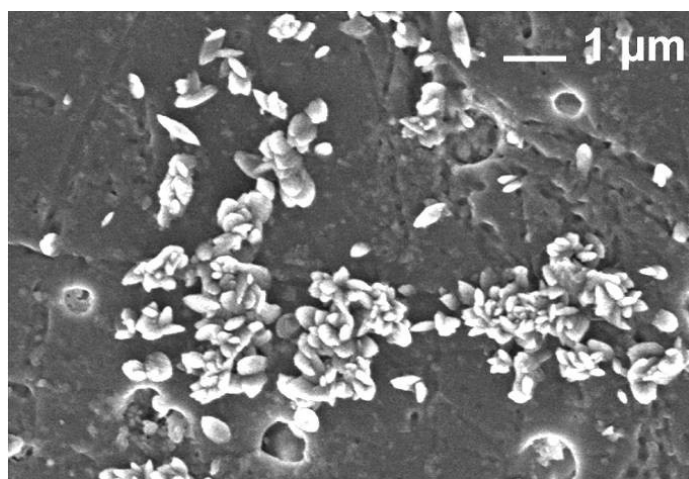


Figure 58 : 2D FESEM image of 300 kDa membrane after 180 minutes of filtration (external surface of membrane).

For the 300 kDa membrane (Figure 58) but also for all fouled membranes (results not shown) many particles of variable sizes but smaller than cavity sizes are visible. There is a partial obstruction of the cavities and an accumulation of fouling materials onto the membrane surface which forms a cake layer. FEG-SEM analyses indicate the presence of a fouling layer covering just a part of surface membrane. Moreover, microscopic observations do not reveal the presence of cells of *H. triquetra* on membrane surface. Several reasons can explain this absence. First, with a size around 20 μm *H. triquetra* is much bigger than pore size and/or cavities. Moreover, affinity does not seem to exist between the membrane and micro-algae.

Knowing that (i) FEG-SEM analyses result from samples of membrane fibres with a specific preparation and not from *in situ* membranes observation, (ii) that

the reversible fouling represents the major part of total fouling, (iii) that the R_f is correlated at 99 % with MFI while no cake nor micro-algae are observed, it is then possible to suspect micro-algae to be responsible for the fouling and as a consequence for the flux drop. Indeed, the fouling observed on Figure 58 is thus mainly related to small particles and dissolved organic substance like exopolysaccharides, which are known to generate severe fouling (Kim and Yoon, 2005, Rossi *et al.*, 2008, Morineau-Thomas *et al.*, 2002) due to the fact that Figure 58 shows bacteria aggregations.

Nevertheless, a fouling layer is observed on all membrane surfaces. The bubbling at the bottom of membranes is not sufficient to avoid fouling formation. So, a specific study must be realized on the influence of air flow rate on fouling formation. It will be necessary to find the optimum air flow rate which prevents fouling with minimum energetic consumption. According to the procedure described by Judd, 2006, and by Maurel, 2006, we calculated that the blower power requirements represent 83 % of the whole energetic consumption of the process, which is evaluated at 0.2 kWh/m^3 for the microfiltration membrane. As usually observed with submerged systems, the whole energy consumption is due to suction pump and air compressor (Gander *et al.*, 2000).

Moreover, fouling formation tends to increase the surface roughness in contact with the suspension to be filtered (Figure 59). Roughness values of $238 \pm 50 \text{ nm}$, $411 \pm 50 \text{ nm}$, $657 \pm 50 \text{ nm}$ are found for 10 kDa, 300 kDa and $0.2 \mu\text{m}$ fouled membranes respectively. These values are higher than initial roughness values presented on table 1, which indicates consequently a membrane surface modification. The value obtained in MF is in the range of the values reported in a recent work (Kecili, 2006). But in the case of UF membranes one can observe that roughness is very high, in fact similar to that of MF. Those values are not usual and very high for UF membranes but can be explained by the large cavities size. Then it should explain the high fouling propensity observed.

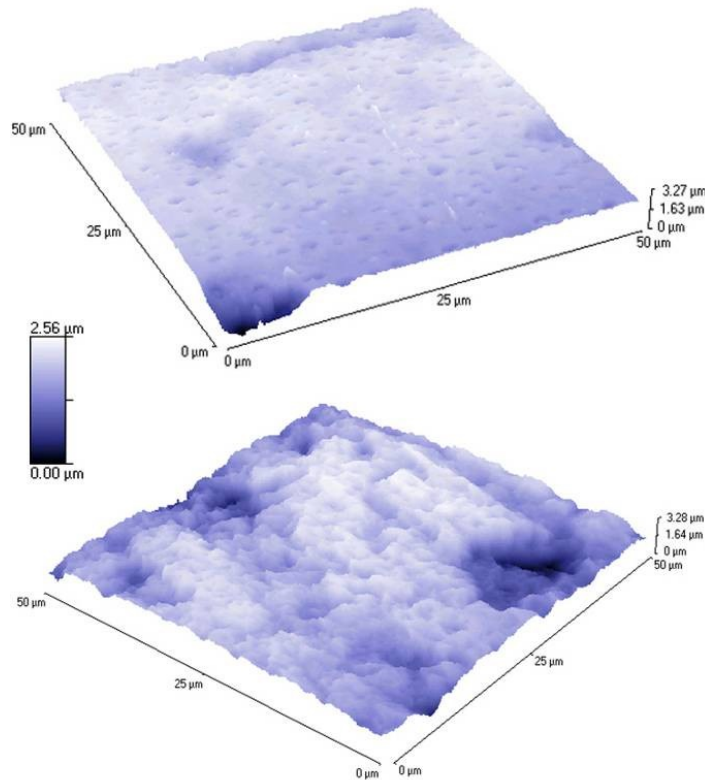


Figure 59 : 3D AFM images of 300 kDa membrane: before filtration (above) and clogged after 180 minutes of filtration (below) - analytical windows 50 x 50 μm^2 .

Figure 60 shows MFI values versus fouling resistance (R_f) after 180 minutes of filtration (steady state achieved).

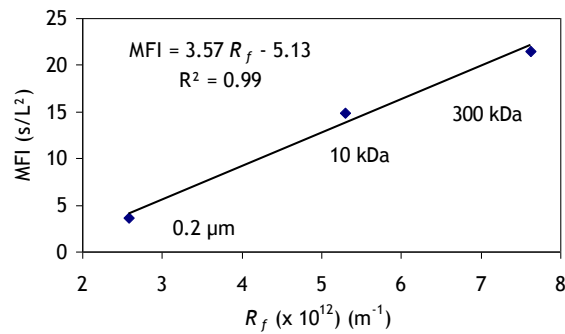


Figure 60 : Relationship between MFI and R_f for each filtration experiment.

The MFI values are in the same range as those found in recent works conducted on close conditions (comprised between 3.6 and 21.5 s/L^2) (Kecili, 2006; Kecili *et al.*, 2006). As previously observed (Figure 56) the highest fouling resistance ($R_f = 7.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$) is observed for the 300 kDa membrane.

Figure 60 also indicates a very good correlation, between the MFI values and the fouling resistance values. In fact, an increase of R_f is linked to an increase of MFI. But all experiments were carried out on the same micro-algal suspension (similar micro-algae concentration) at 0.3 bar of transmembrane pressure ; the filtration surface area is also the same. Moreover, the fouling resistance is due to adsorption, pore blocking or cake deposit, whereas MFI is a typical fouling index of cake layer. But an increase of fouling resistance corresponds to an increase of MFI. As a consequence, it seems that fouling which takes place on membranes is mainly of the cake deposit type.

Finally, FEG-SEM analyses are carried out on all membranes after applying the cleaning procedure recommended by membrane supplier (Figure 61).

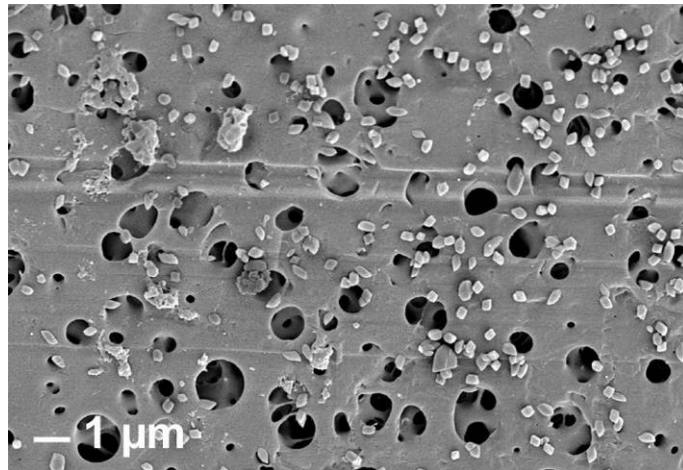


Figure 61 : 2D FESEM images of 0.2 μm membrane after 180 minutes of filtration followed by cleaning.

Some particles are still visible on membrane surface in spite of the recovery of initial water permeabilities. Moreover, for each membrane, initial roughness values (before filtration) are not recovered. The surface roughness after membrane cleaning is higher than membrane roughness before filtration. For the MF membrane, roughness value after cleaning is equal to $1.25 \pm 0.10 \mu\text{m}$. So, further works must be performed to optimize the cleaning procedure and recover initial surface properties of membranes.

III.1.6 Conclusion

This study deals with the technical feasibility to implement submerged polysulfone UF/MF membranes in semi-closed aquaculture systems during algal bloom episodes; membranes must totally retain toxic micro-algae. Three different membranes have been tested : 10 kDa, 300 kDa and 0.2 μm membranes. Filtrations of algal suspensions containing 30,000 cells per millilitre of *Heterocapsa triquetra* (a non toxic micro-alga) were carried out. The latter micro-alga was chosen for its morphological and dimensional similarities with *Alexandrium minutum*, a toxic micro-alga.

- The most promising results were obtained with microfiltration membrane (0.2 μm): more than 99%, 87% and 98% of micro-algae, Total Suspended Solid (TSS), and turbidity were respectively eliminated,
- the highest steady state flux (29 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) was obtained under 0.3 bar of transmembrane pressure after 180 minutes of microfiltration,
- Modified fouling index (MFI) determinations and membrane autopsies (FEG-SEM and AFM observations) allowed us to conclude that fouling is mainly due to cake formation (rather easily backwashable) but an irreversible fouling exists, attributed to fine particles and dissolved organic substances,
- FEG-SEM analyses show that dimensions and density of cavities at the surface of virgin membranes depend on membrane molecular weight cut-off and pore size : a density higher for microfiltration membrane and dimensions of surface cavities higher for ultrafiltration membranes,
- the classical procedure of membrane cleaning (given by membrane supplier) allows to recover the initial water permeability in spite of the presence of residual matter visible on membrane surface,
- all membranes allow to feed shellfish basins with salubrious seawater devoid of micro-algae. It seems better to use the 0.2 μm membrane due to its high permeate flux ; higher quantity of seawater could be produced comparatively to 10 kDa and 300 kDa membranes.

The methodology developed in the present paper allows us to follow the study by a specific experimental work aiming at total retention of *Alexandrium minutum* (the targeted toxic microalga) with the selected 0.2 µm submerged membrane. Complementary investigations through additional experimental studies must now be carried out in view of a better understanding of fouling phenomenon and control of key operating parameters (pressure, air flow-rate, backwash and cleaning procedures) in order to minimize as far as possible the global energetic requirements.

Considering the preliminary results obtained in the framework of this study (satisfactory flux, total retention of microalgae, moderate energy consumption), it seems that this technology, involving submerged hollow fibre membranes, bears a good potential in the future for different applications dealing with seawater treatment (aquaculture, removing toxic algae from ballast waters, pre-treatment before reverse osmosis...).

III.2 Etude de la MF par membranes immergées pour l'élimination des microalgues toxiques. Influence de l'espèce et de la concentration en microalgues - identification des mécanismes de colmatage

III.2.1 Avant-propos

Identifiée comme la plus adaptée pour la séparation des microalgues toxiques marines, la membrane de MF (0,2 μ m) est étudiée afin d'évaluer ses performances de filtration pour trois espèces de dinoflagellés (toxiques et non toxiques) dans des concentrations allant de 1000 à 30 000 cellules/mL. Les mécanismes de colmatage sont étudiés par différentes approches macroscopiques et microscopiques, faisant appel à des outils d'autopsie membranaire, et à de nouveaux indices de colmatage spécifiques issus des modèles de Hermia, 1982.

L'objectif de cette étude est d'évaluer le comportement de filtration des membranes immergées fibres creuses de MF, pour ces différentes suspensions de dinoflagellés présentant des caractéristiques différentes. La compréhension des mécanismes de colmatage intervenant dans la MF de ces espèces, vis-a-vis de la composition et des caractéristiques des eaux d'alimentation, devrait contribuer à l'optimisation des paramètres clés de conduite du procédé pour une diminution de ses coûts de fonctionnement, et une augmentation de la durée de vie des membranes.

Ce travail ayant fait l'objet d'une publication internationale dans la revue *Desalination* (Castaing, J.B., Massé, A., Pontié, M., Séchet, V., Haure, J., Jaouen, P., 2011. *Immersed hollow fibres microfiltration (MF) for removing undesirable microalgae and protecting semi-closed aquaculture basins*. *Desalination*, 276 (1-3)) les principaux résultats issus de cette étude sont présentés sous leur forme originale, en anglais.

III.2.2 Résumé

Dans cette étude, une utilisation originale des membranes immergées de microfiltration (MF-0,2 μm) est examinée pour l'élimination totale des microalgues toxiques de l'eau de mer devant alimenter des systèmes d'élevages de mollusques bivalves. Par l'utilisation d'autopsies membranaires, et une approche utilisant des modèles et des indices de colmatage (appelés *Pore Blocking Index*, *Pore Constriction Index* and *Cake Filtration Index*), trois suspensions de dinoflagellés (*Heterocapsa triquetra*, *Alexandrium minutum* et *Prorocentrum lima*) ont été microfiltrés, afin d'étudier l'influence de l'espèce de microalgue et de sa concentration (1000 et 30000 cellules/mL) sur les performances de filtration et les mécanismes de colmatage. Les résultats ont montré que la totalité des microalgues a été retenue après 180 minutes de filtration. Dans le cas d'une concentration de 30000 cellules/mL, les flux diminuent rapidement, et un colmatage interne se produit en début de MF avant le dépôt d'un gâteau de filtration. Dans le cas d'une concentration de 1000 cellules/mL, les flux déclinent lentement, principalement en raison d'un colmatage interne. Pour une concentration en microalgue donnée, le comportement de filtration et celui du colmatage sont très différents en fonction de l'espèce de microalgues microfiltrée. Les substances organiques dissoutes et la distribution de taille des particules sont des facteurs importants affectant le colmatage interne, mais également le colmatage externe. Les analyses MEB et les indices de colmatage se présentent comme des outils utiles, simples à mettre en œuvre, permettant l'étude du colmatage membranaire et l'optimisation de ces procédés.

Mots clés : Marée rouge ; Dinoflagellé ; Microfiltration ; Mécanismes de colmatage des membranes ; Bassins semi-fermés d'aquaculture

Abstract

*In this study, an original use of immersed microfiltration membranes (mean pore size equal to 0.2 μm) is investigated for the total removal of toxic dinoflagellates from seawater. Using a membrane autopsy and fouling model approach and the use of fouling indexes (called Pore Blocking Index, Pore Constriction Index and Cake Filtration Index), three dinoflagellate suspensions (*Heterocapsa triquetra*, *Alexandrium minutum* and *Prorocentrum lima*) have been microfiltered in order to study the influence of micro-algal species and its concentrations (1,000 and 30,000 cells/mL) on filtration yield and membrane fouling mechanisms. Results showed that all micro-algae have been retained after 180 minutes of microfiltration. At 30,000 cells/mL, permeate fluxes declined rapidly and an internal fouling occurred at the beginning of microfiltrations followed by a cake deposition. At 1,000 cells/mL, flux declined slowly and was mainly due to an internal fouling. For a given micro-algae concentration, the filtration behaviour and fouling behaviour can be very different based on the micro-algae species. The dissolved organic substances and particulate size distribution are important factors affecting internal but also external fouling. SEM analyses and fouling indexes are useful tools, simple to implement, and allow the study of membrane fouling and membrane process optimization.*

Keywords : Red tide ; Dinoflagellate ; Microfiltration ; Membrane Fouling mechanisms ; Semi-closed aquaculture basins

III.2.3 Introduction

Harmful Algal Blooms (HAB) and more particularly toxic dinoflagellate blooms regularly contaminate coastal water and cause a lot of adverse impacts already well described in the literature (Hallegraeff, 1998; Kim *et al.*, 2002; Sellner *et al.*, 2003a; Kim and Yoon, 2005; Petry *et al.*, 2007; Caron *et al.*, ; Etheridge, 2010). Thus, toxic micro-algae efflorescences regularly expose shellfish farming to sale prohibition.

Many studies relate to the separation of the micro-algae with various membrane processes (Jaouen *et al.*, 1999a; Rossignol *et al.*, 1999; Vandanjon *et al.*, 1999a; Rossignol *et al.*, 2000a; Rossignol *et al.*, 2000b; Morineau-Thomas *et al.*, 2001; Rossi *et al.*, 2004; Rossi *et al.*, 2005; Rossi *et al.*, 2008) but more especially, a previous study Castaing *et al.*, 2010 investigated immersed membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae. In our previous study (Castaing *et al.*, 2010), polysulfone immersed hollow fibres microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) membranes were compared. During these filtrations of *H. triquetra*, the best fluxes were obtained with MF membranes. Dead-end filtration mode was chosen rather than tangential filtration due to its lower specific energetic consumption.

Furthermore, a recent study focusing on MF and UF of marine bloom-forming algae suggests that dead-end, open tank membrane configurations similar to those used for membrane bioreactors (MBR) would be more appropriate than crossflow modules (Ladner *et al.*, 2010). Also, low-pressure membrane processes, such as UF (dead-end), are effective for treating algae-laden waters (Chiou *et al.*, 2010). In addition, hollow fiber membranes are especially widely used in MBR for wastewater treatment (Spérandio *et al.*, 2005; Massé *et al.*, 2006) but, for some years, have been used in marine aquaculture field or for seawater pre-treatments (Quéménéur *et al.*, 2001; Viadero and Noblet, 2002; Visvanathan *et al.*, 2003; Yoon *et al.*, 2004; Kim and Yoon, 2005; Lorain *et al.*, 2007; Pulefou *et al.*, 2008; Visvanathan *et al.*, 2008; Choi *et al.*, 2009a; Di Profio *et al.*, 2009; Sharrer *et al.*, 2010; Ye *et al.*, 2010; Di Profio *et al.*, 2011).

Micro-algae are known to cause fouling in MF and UF filtration, which results in higher operating costs related to the increase of trans-membrane pressure and intensification of cleaning procedure. Also, fouling caused by

deposition of materials on the surface and/or within the membrane material can be influenced by membrane characteristics (morphology and topography, porosity, charge and wettability), module properties and operating parameters such as trans-membrane pressure or air flow rate (Fane *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2008).

Several studies showed that small particles, colloids and extracellular organic matter such as humic substances, nucleic acids, or polysaccharides arising from cell lysis or secretion increase membrane fouling phenomena (pore-blocking, cake-layer resistance and adsorption mechanisms) (Drews *et al.*, 2006; Babel and Takizawa, 2010; Ladner *et al.*, 2010). According to Ladner *et al.*, 2010, algal cells themselves play a small role in permeate flux decline whereas the highly fouling fraction was cell-derived material larger than 0.22 μm .

In the present study, an immersed hollow fibre microfiltration (MF) membrane is investigated in order to supply seawater semi-closed systems, preserve commercial bivalves and maintain their quality during a toxic event. This treated seawater could feed the ponds only during toxic events (around 2-3 months per year). The proposed plant has to supply salubrious water in case of emergency situations (a sudden toxic algal bloom), but also during shellfish storage requiring a moderated flow and whose shellfish quality would be ensured by supplementary feeding in non-toxic micro-algae (Barillé *et al.*, 2003). Thus, such systems would allow commercial shellfish storage. In addition, this filtration process will also be used to minimise effluent discharges to the environment as reported by Jegatheesan *et al.*, 2007.

Through the microfiltration of three dinoflagellate species, known for causing harmful algal bloom (HAB) in seawater environment, process performances, limited by fouling, were analysed and discussed with the aim to better understand mechanisms implied in the fouling build-up during microfiltration. In particular, blocking and cake filtration models, specific fouling indexes are defined and used for fouling mechanisms description. Coupled with permeate and feed water characteristics and tools for membrane autopsies, fouling indexes should allow to optimise operating parameters (periodic backwash and cleaning procedure notably) and should be very useful to limit operating costs by playing a predictive role on membrane fouling.

The preliminary knowledge of seawater composition, of the behaviour of these components on membrane material and the use of specific fouling indexes,

will make it possible to durably develop adapted membrane processes for aquaculture activities.

In a first part, in order to study the influence of particle size, dissolved organic substances and species on microfiltration, blooms of 30,000 cells/mL of dinoflagellates were reconstituted by diluting the raw culture with isotonic water. The concentration of 30,000 cells/mL corresponds to an important natural bloom, although much higher concentrations have already been observed for these species, as reported by Lindholm and Nummelin, 1999, and Pitcher *et al.*, 2007. Also, *A. minutum* and *H. triquetra* are known to reach very high concentrations during algal blooms ($>10^3$ cells/mL) (Lindholm and Nummelin, 1999; Labry *et al.*, 2008).

In a second part, in order to study a more current bloom concentration of dinoflagellate, 1,000 cells/mL of *A. minutum* is also microfiltered.

Filtration theory in dead-end filtration at constant pressure, in particular from Poiseuille's law, allows to distinguish many models such as blocking models and cake filtration models. Hermans and Bredée, 1936, and Hermia, 1982, were the first to propose four models to explain membrane fouling. The general law used to explain blocking models and thus to identify the filtration mechanism is given by the relation between the volume second and first derivatives of t (Equation 5). With, k , the hydraulic resistance coefficient, is a constant and n , the blocking index, can take different values according to the fouling mechanisms involved. So, n equals 0, 1, 3/2 and 2 to define respectively cake, intermediate, standard and complete blocking filtration.

Finally, fouling appears to be a surface and/or an internal phenomenon. Concerning internal fouling, it is possible to summarise these mechanisms by two models : standard blocking model (also called pore constriction) and pore blocking model. Standard blocking model assumes that fouling occurs along the pore walls, causing the pore diameter to decrease, while pore density remains constant. Blocking model assumes that the number of pores that become plugged increases proportionally to the filtrate volume. In this case, pore diameter remains constant.

In the present study, these models are used in the same way in order to determine which type of fouling mechanism predominantly occurs and causes flow

decrease during microfiltration operation. In addition, transition mechanisms (such as intermediate blocking with $n = 1$) are not investigated in order to analyse the filtration in successive apparent steps during which only blocking mechanisms or cake filtration are predominant. Fouling Indexes presented below are obtained from Hermia's model and the details of the integrations can be found in Hermia, 1982.

According to Hermia's model with $n = 3/2$, we can define a new fouling index, denoted *PCI* for "Pore Constriction Index" (equal to $(k/2).Q_0^{-1/2}$ from Equation 5), representative of standard blocking and defined as the gradient of the linear region found in the plot of t/V versus t . *PCI* is expressed as m^{-3} . The details of integration can be found in Hermia, 1982:

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{Q_0} + PCI. t \quad \text{with,} \quad PCI = \frac{4 C_{SBM}}{A N_0 \pi d_0^2 L} \quad (52)$$

with Q_0 ($m^3.s^{-1}$) the initial flow rate, V (m^3), the accumulated permeate volume, t (s), the filtration time, C_{SBM} the compound volume per unit filtrate volume that deposits onto the pore walls, N_0 the number of pores per membrane surface area, A the membrane surface area (m^2), d_0 (m) the pore diameter and L (m) the pore length.

According to Hermia model with $n = 2$, we can define a new specific fouling index, denoted *PBI* for "Pore Blocking Index" (equal to k from Equation 5) and expressed as s^{-1} , defined as the gradient of the linear region found in the plot of Q versus V :

$$Q = Q_0 - PBI. V \quad \text{with,} \quad PBI = \frac{\pi d_0^4 \Delta P A C_{PBM}}{128 \mu L} \quad (53)$$

with C_{PBM} the number of pores per unit membrane surface area that becomes plugged per unit filtrate volume, ΔP (Pa) the applied transmembrane pressure and μ (Pa.s) the solution viscosity.

Surface fouling is evaluated by cake filtration model. A Modified Fouling Index (denoted MFI) was first defined by Schippers and Verdouw, 1980, in order to evaluate particles fouling potential of water by a cake filtration model. Since then, other authors have regularly used this index (Boerlage *et al.*, 2004; Pontié

et al., 2005; Kecili *et al.*, 2006) instead of SDI (ASTM, 1995) widely used in water process engineering (Lipp *et al.*, 1990; Brauns *et al.*, 2002; Yiantsios and Karabelas, 2003; Yiantsios *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2006a; Mosset *et al.*, 2008). In the present study, MFI is presently renamed to CFI for “Cake Filtration Index”. We considered CFI more explicit, in this study, to designate the type of cake fouling. CFI defined as the gradient of the linear region found in the plot of t/V versus V (Equation 5). So, CFI allows evaluation of cake fouling intensity during dead-end filtration at constant transmembrane pressure. Also, CFI is equal to $k/2$ with $n = 0$ from the Hermia’s model and is expressed as $s.m^{-3}$.

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{Q_0} + CFI \cdot V \quad \text{with,} \quad CFI = \frac{\mu C_b \alpha}{2 \Delta P A^2} \quad (54)$$

As shown by the Equation 5, *CFI* is linked to the applied transmembrane pressure (ΔP), the dynamic viscosity of permeate (μ), the specific resistance of deposited cake (α) ($m.kg^{-1}$) and the mass of dry cake per volume of permeate (C_b) ($kg.m^{-3}$).

This approach to determine the different fouling mechanisms during membrane filtration has already been chosen in some studies concerning dead-end MF (Tracey and Davis, 1994; Grenier *et al.*, 2008). In our case, we engage the same approach by assuming that our immersed hollow fibre MF operation is considered equivalent to dead-end filtration.

III.2.4 Material and methods

III.2.4.1 Pilot plant description

The surface membrane area was equal to 0.37 m^2 (table 1). The pure water permeability determined at 20°C was equal to $511 \pm 62 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$. Initial membrane roughness values ranged from 160 to 260 nm in an area of $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. Air was injected at $676 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ through a porous medium at the bottom of membrane module. Shear stress induced by bubbles on membrane surface and fibre movement contributes to prevent fouling. No backpulses were performed during the experiments except at the end of the runs (10 seconds with a pressure equal to 1 bar) in order to measure irreversible fouling (defined as the part of fouling not removable by backwashes but only by chemical cleanings).

A schematic diagram of the laboratory pilot plant is shown in Figure 33. The membrane bundle (lab scale unit) was placed in a tank containing 40 litres of reconstituted seawater prepared from deionised water (pH = 7.3, TOC < 1 ppm and conductivity = 0.76 $\mu\text{S}/\text{cm}$) adjusted at 35 g/L with NaCl enriched with the micro-algae suspension to be filtered. A microfiltration polysulfone hollow-fibre membrane of 0.2 μm pore size (*Polymem*) was used. Membrane characteristics are shown in Tableau 13.

Tableau 13 : Characteristics of MF membrane.

Internal diameter (μm)	700
External diameter (μm)	1217
Fiber length (cm)	9.5
Roughness values (Ra) (nm) (outside surface) ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$)	210 ± 50
Surface area (m^2)	0.37
Contact angle of outside/inside surfaces ($^\circ$)	$28 \pm 5 / 32 \pm 11$
Pure water permeability at 20°C ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	511 ± 62

All microfiltrations were operated at constant transmembrane pressure (0.3 bar). From permeate flux recording, the total fouling resistance (R_f) was determined according to Darcy's law (Equation 1).

In accordance with membrane supplier instructions, the membranes have been chemically cleaned in three successive stages : 1h bath with 200 ppm of hydroxyde sodium, 1 h with 50 ppm of oxalic acid and 4h with 200 ppm of chlorine solution. Before each bath, rinsing was carried out using deionised water. All solutions were prepared from deionised water (pH = 7.3, TOC < 1 ppm and conductivity = 0.76 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Cleaning procedure was carried out before each filtration. After membrane fouling, the cleaning procedure was repeated until the recovering of the initial permeability.

During microfiltration of *micro-algae* suspensions, the mean permeate was sampled in order to evaluate the retention rate RT calculated from the Equation 4.

III.2.4.2 Micro-algae suspensions

Three dinoflagellates species were used in this study. Reconstituted blooms characteristics are shown in Tableau 14 and microalgae images are shown in Figure 46.

Tableau 14 : Suspensions characteristics.

	<i>P. lima</i>	<i>A. minutum</i>	<i>H. triquetra</i>
Micro-algae concentration (cells/mL)	25,428 ± 2,219	29,504 ± 2,900	28,267 ± 2,320
Micro-algae size (µm)	25-50	15-30	10-25
Total Suspended Solid (TSS) (mg/L)	258.5 ± 30.8	47.2 ± 4.8	28.0 ± 5.0
Salinity (g/L)	35.0 ± 0.5	35.0 ± 0.5	35.0 ± 0.5
Turbidity (NTU)	104.0 ± 2.5	7.6 ± 0.5	11.2 ± 2.0
Total Organic Carbon (TOC) (mgC/L)	>50	14.2 ± 1.3	7.4 ± 0.5
Dissolved Organic Carbon (DOC) (mgC/L)	22.7 ± 3.0	6.3 ± 1.3	3.3 ± 0.2

Prorocentrum lima (Ehrenberg, 1860 - Stein, 1975) (strain PL4V) is an epiphytic-benthic dinoflagellate responsible for Diarrhetic Shellfish Poisoning (DSP) in consumers. Cells are generally oblong to ovate in shape and their length varies from 30 to 50 µm and their width from 25 to 30 µm (Nascimento *et al.*, 2005). *P. lima* was cultured in “f/2 medium” (Guillard and Ruther, 1962) without silica addition, in a 10 L tank bioreactor. Generally, cell concentration during natural bloom do not exceed 2,000 cell/L (QUADRIGE, Ifremer).

Alexandrium minutum (Halim, 1960) (strain AMBM89), is a pelagic dinoflagellate responsible for Paralytic shellfish poisoning (PSP) and one of the smallest toxic dinoflagellate observed during toxic blooms in French coastal waters. Cells are small, rounded and slightly longer than wide, around 20-25 µm long and 20-24 µm wide (Balech, 1989; Hansen *et al.*, 2003; Pitcher *et al.*, 2007). *A. minutum* was cultured in “L1 medium” (Guillard and Hargraves, 1993) in a 100 L tank bioreactor. In the case of continuous flow cultures in bioreactor, we observed a decrease in cell size down to 12 µm (Séchet *et al.*, 2008). Cell concentration during natural bloom can reach several thousands (millions in some cases) of cells per liter (QUADRIGE, Ifremer).

Heterocapsa triquetra (Ehrenberg) Stein 1883 (HT99PZ) is a non-toxic strain pelagic dinoflagellate which has been selected for its morphological and size similarities with *A. minutum* and for its easy handling due to its harmless character. Moreover, *A. minutum* and *H. triquetra* are naturally co-occurrent species during algal blooms (Lassus *et al.*, 2004; Labry *et al.*, 2008). *H. triquetra* was cultured in “L1 medium” (Guillard and Hargraves, 1993) in a 10-L tank

bioreactor. Cell concentration during natural bloom can reach several thousands (millions in some cases) of cells per liter (QUADRIGE, Ifremer).

Toxics micro-algae experiments were carried out under adapted safety conditions and compliance in a specialised laboratory.

Particle size distributions of each micro-algae culture are shown in Figure 62. The distribution density (q) expressed as mm^{-1} represents the normalised particles area fraction (ΔQ , dimensionless) divided by the size of the corresponding interval (Δx expressed as μm). These results had been obtained using QICPIC analyser (Sympatec, Clausthal-Zellerfeld Germany). Cultures were directly injected in the analytical cell without specific treatment.

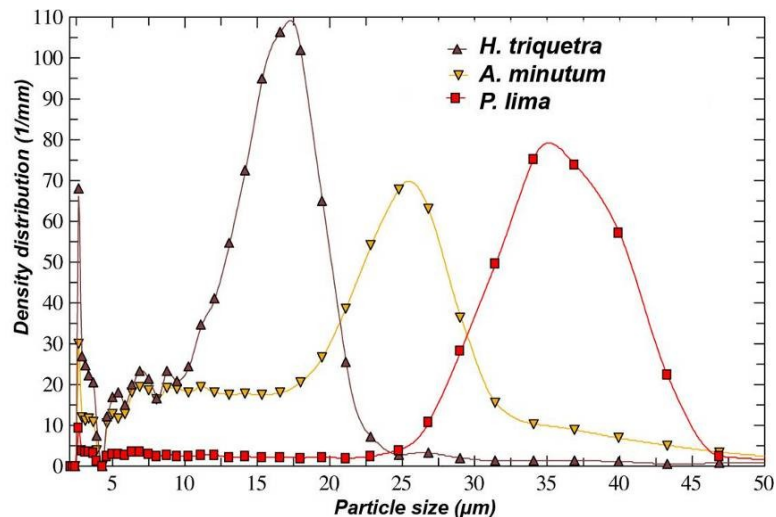


Figure 62 : Particle size distributions of the three micro-algae (QICPIC)

III.2.4.3 Membranes autopsy tools

Several tools can be used for membrane autopsies as previously reported (Pontié *et al.*, 2005; Pontié *et al.*, 2007; Shon *et al.*, 2009; Mohamedou *et al.*, 2010).

- **Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (SEM)**

In the present study, Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (SEM) has been used in order to characterise morphology of cleaned and fouled membrane surfaces. The apparatus used was JSM-6301F from JEOL (SCIAM, Angers

University, France). Images obtained were from secondary electrons under 3-5 keV with magnifications comprised between 3000 and 5000. Membrane samples were desiccated and glued to a carbon support. First, samples were washed three times in isotonic ammonium formate solution ($S = 35$). Then, samples were stored with glutaraldehyde solution (4 %), and progressively dehydrated with ethanol solution (10 % to 100 %) and dried for one night by slow evaporation. The samples were then attached to steel discs with double-sided scotch tape. Finally, a thin film carbon of 2 nm thickness was deposited by evaporation under a vacuum (BAL-TEC MED 020 Balzers Lichtenstein apparatus).

Hollow fibres have always been sampled at the same place (in the middle of the fibres), before and after fouling and also after cleaning.

Pore size and pore density on the membrane surface were measured by computer-assisted image analysis (OPTIMAS 6.51, Media Cybernetics).

- **Contact angle measurements**

The contact angle measurements were made by the sessile drop technique: a liquid droplet is placed on a flat homogeneous surface and the contact angle of the droplet with the surface is measured with a KRUSS DS10 contact angle metre. The contact angle measurements were made on dried membrane samples on both hollow fibre membrane sides : outside and inside. A droplet of MilliQ water solution (pH 6.5) with a volume of 100 nL was deposited on the surface using a micro-syringe and a camera measured the angles during the first second after water droplet deposition. Reported values are the averages of the contact angles (right and left) of three droplets.

- **Roughness analysis by AFM**

The AFM (Atomic Force Microscopy) analyses were conducted with a Nanoscope III device from Bruker (USA). The membrane morphologies were imaged in contact mode in air with a scan rate of 1 Hz and 400 x 400 pixel resolution. The cantilevers used for such imaging were from Veeco (Dourdan, France), with a specified spring constant between 0.44 and 0.63 nN and a resonant frequency of 17-20 kHz. The mean roughness (denoted R_a) is the mean distance from surface to the centre plane and is calculated in the Equation 49 presented

section II.1.7.2 page 105. The same cantilever was used for all AFM images and all the AFM treated in this way. The membrane samples were dried at room temperature in a desiccator. The samples were then attached to steel discs with double-side scotch tape. The images were obtained over the area 50 μm x 50 μm .

Image analysis was carried out by means of (SPMLab602) software from Veeco (France). We focused our attention on R_a values only for virgin membrane. In the present study R_a values are resulting from two field analyses on each sample using contact analysis mode. For R_a , the values reported are the average values of the two fields analysed (size 50 μm x 50 μm).

III.2.4.4 Water analytical methods

Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC) concentrations were measured by high temperature combustion on a Shimadzu TOC 5000 Analyser according to the analytical procedure described by Cauwet, 1999. DOC samples were collected in glass tubes and were obtained by filtering the TOC sample through a glass fibre filter (Whatman GF/F, 0.7 μm). All glass vessels and glass fibre filters were rinsed with Milli-Q-water and then combusted for 6h at 450°C prior to utilisation to remove organic contaminants (Sempéré and Cauwet, 1995; Yoro *et al.*, 1999b)

Total suspended solid analyses were performed using glass fibre filter GF/F.

The turbidity measurement was carried out with a Hach 2100AN IS turbidimeter.

Cell concentrations were determined from cell counts with either a Nageotte haemocytometer chamber under a photonic microscope, or with a Coulter Counter Multisizer particle analyser (Beckman-Coulter) or with a QICPIC particle analyser using image analysis (Sympatec, Clausthal-Zellerfeld Germany).

III.2.5 Results and discussion

III.2.5.1 Influence of particles size, dissolved organic substances and species on microfiltration performances

III.2.5.1.1 Selectivity and hydraulic performances

Selectivity and hydraulic performances are fundamental criteria to evaluate membrane treatment effectiveness.

Average rejection rates during MF are reported in Tableau 15.

Tableau 15 : Average rejection rate obtained during MF.

Micro-algae species	<i>P. lima</i>	<i>A. minutum</i>	<i>H. triquetra</i>
Micro-algae (%)	>99	>99	>99
Turbidity (%)	>99	>98	>98
Dissolved Organic Carbon (DOC) (%)	46 ± 11	22 ± 13	0 ± 9

As aimed in this study, all micro-algal species are retained by the process (RT > 99 %). Due to an analytical error estimated to 1%, RT is not equal to 100 % but no micro-algae were found in all the permeates during our experiments. These results are consistent with a previous study already carried out with the micro-alga *H. triquetra* (Castaing *et al.*, 2010). So, the permeate is a clarified seawater (turbidity < 0.2 NTU and S = 35) more or less charged in organic DOC with 12.2 ± 0.8 mgC/L, 4.9 ± 0.3 mgC/L and 3.3 ± 0.1 mgC/L respectively for *P. lima*, *A. minutum* and *H. triquetra*. The higher retention rates for DOC is obtained from *P. lima* permeate with 46 %. The nature of DOC has not yet been elucidated : it can be attributed to mucilage, exudates or intracellular material from microfiltered micro-algae. According to many studies (Ye *et al.*, 2005; Ladner *et al.*, 2010), DOC can be attributed to the macromolecular components and extracellular polymeric substances mainly composed of polysaccharides, nucleic acids and proteins.

Figure 63 shows the relative flux versus time microfiltration curves for each micro-algae suspension. Each curve can be divided into two regions. At the beginning of filtration, flow rate rapidly decreases and then slowly declines down to a pseudo-steady state. At pseudo-steady state, the permeate fluxes are equal to 15 ± 1 L.h⁻¹.m⁻² for *P. lima* and *A. minutum* microfiltration and 27 ± 1 L.h⁻¹.m⁻² for *H. triquetra* microfiltration.

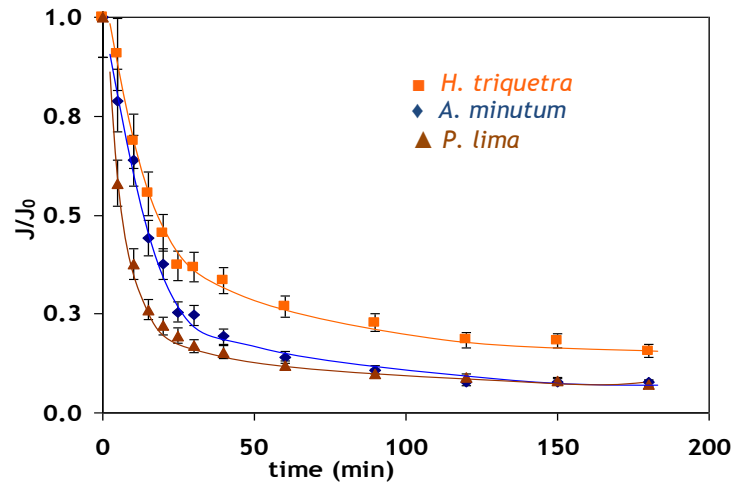


Figure 63 : Relative permeate flux at 20°C vs time for each tested microfiltration in presence of the different micro-algae studied.

Fluxes permeate data and permeate compositions indicate in particular that micro-algae are totally retained by the process and that DOC is partially retained on MF membrane, especially for the *A. minutum* and *P. lima* MF. At the end of the MF operation, it appears that *A. minutum* and *P. lima* are responsible for highest flux decline, although fluxes are similar at the beginning of MF for *H. triquetra* and *A. minutum*. This seems to indicate that fouling mechanisms are different for each case.

III.2.5.1.2 Fouling indexes determination

Figure 64 shows the fouling resistance versus filtration time for each MF during the first hour of microfiltration. Resistance curves increase with an increasing slope to a point of inflexion located between $t = 10$ min and $t = 20$ min and then slowly increase with a decreasing slope. This zone located in the first 20 minutes is also observed in Figure 63 where fluxes rapidly decrease. Indeed, the permeate fluxes lose 78 %, 62 % and 55 % for *P. lima*, *A. minutum* and *H. triquetra* microfiltration respectively in the first 20 minutes, while part of total fouling resistance only accounts for 28 %, 14 % and 22 % for *P. lima*, *A. minutum* and *H. triquetra* microfiltration respectively.

It was already shown that a plot of total resistance versus time is concave upward when $n > 1$ (n from Hermia's equation (Equation 5)) and concave downward when $n \leq 1$ (Tracey and Davis, 1994). Furthermore, as observed in this same study, it is advisable to choose a period of time during which effects of membrane

compaction and the lag in permeate delivery for short time and cake formation for long times are not included. Thus, it is consistent in our case to choose the period of time from 5 to 20 minutes for linear regression in order to determine PCI (Equation 52) and PBI (Equation 53).

Other studies concerning “dead-end” microfiltration have already shown that standard and pore blocking mainly occurred at the first stage of microfiltration and that cake filtration mainly occurred in a second phase (Belfort *et al.*, 1994; Tracey and Davis, 1994; Ho and Zydney, 2000; Boerlage *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2002; Bhattacharjee and Seungkwan, 2005; Hwang *et al.*, 2007).

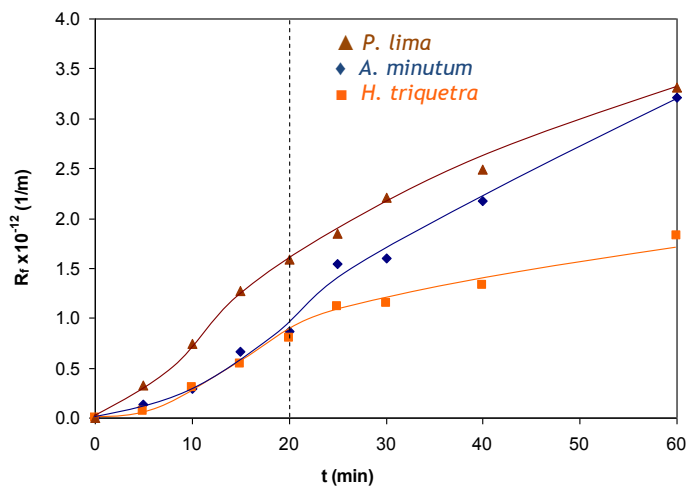


Figure 64 : Fouling resistance (R_f) of the MF membrane as a function of time for each MF filtration in presence of the three studied micro-algae.

Figure 65 and Figure 66 show t/V versus *time* MF curves (Standard blocking model) and Q versus V MF curves (Pore blocking model) respectively for each micro-algae suspension microfiltered. Values for PBI and PCI determined from the slopes for the period of time from 5 to 20 minutes are given in Tableau 16. PCI values show a standard blocking pore mechanism in the same range for *H. triquetra* and *A. minutum* microfiltration with 0.028 L^{-1} . However, *P. lima* microfiltration shows the highest value with 0.055 L^{-1} . The same tendency is observed concerning the PBI values with 3.2 h^{-1} and 3.6 h^{-1} for *H. triquetra* and *A. minutum* microfiltration respectively and 5.2 h^{-1} for *P. lima* microfiltration. This shows that both internal foulings occur in the three cases, but that during the *P. lima* microfiltration these phenomena are more significant. Thus, in this first stage of microfiltration, a decrease in pore diameter and pore density occurred, which induced a rapid decrease of permeate fluxes.

According to the cake filtration theory, the filtration curve can be regressed to a straight line to define the CFI. Based on cake filtration equation, CFI shows the consequence of deposited layer at the membrane surface. Figure 67 shows the t/V versus V and the linear regression of the data performed from $t = 20$ minutes and $t = 180$ minutes for each micro-algae suspension microfiltered. Indeed, in the manner of relative permeate fluxes curves (Figure 63), it is possible to distinguish two regions. From $t = 0$ to $t = 20$ minutes, filtration curves are not linear and then, they change to a straight line to indicate a cake filtration phenomenon. For each CFI determination, a linear correlation higher than 99 % is obtained ($r^2 > 0.99$).

CFI values presented in Tableau 16, show a filtration cake more significant and equivalent for *P. lima* and *A. minutum* microfiltration with 11.4 and 10.3 s/L² respectively. As for *H. triquetra* filtration, CFI is lowest with 3.5 s/L².

Consequently, the MF membrane shows the most propensities for internal and surface foulings for *P. lima* filtration, and lowest for *H. triquetra* filtration. On the contrary, *A. minutum* suspension had caused an internal fouling in the same range as *H. triquetra* and a surface fouling in the same range as *P. lima*.

Tableau 16 : Fouling Indexes (PCI, PBI and CFI) from linear regression of microfiltration data for each micro-algae suspension tested.

	<i>Proocentrum lima</i>	<i>Alexandrium minutum</i>	<i>Heterocapsa triquetra</i>
PCI (L ⁻¹)	0.055	0.028	0.028
PBI (h ⁻¹)	5.2	3.6	3.2
CFI (s/L ²)	11.4	10.3	3.5

These differences of MF behaviour can be attributed to the differences of DOC and particulates concentration measured in feed waters. Indeed, according to the filtration theory and some authors' reports (Bhattacharjee and Seungkwan, 2005; Grenier *et al.*, 2008), internal fouling occurred if particles, macromolecules and colloidal materials, smaller or comparable in size with pores diameter, can be captured in the selective layer thickness or in the membrane matrix by adsorption phenomenon to the pore walls or by physical blocking.

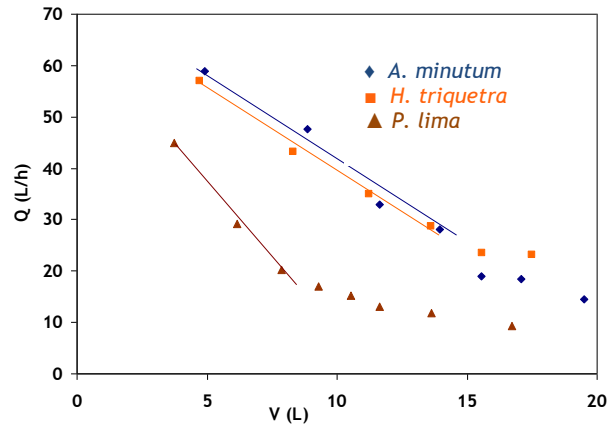


Figure 65 : A plot of permeate flow rate versus V microfiltration curves - Pore Blocking Index (PBI) determination.

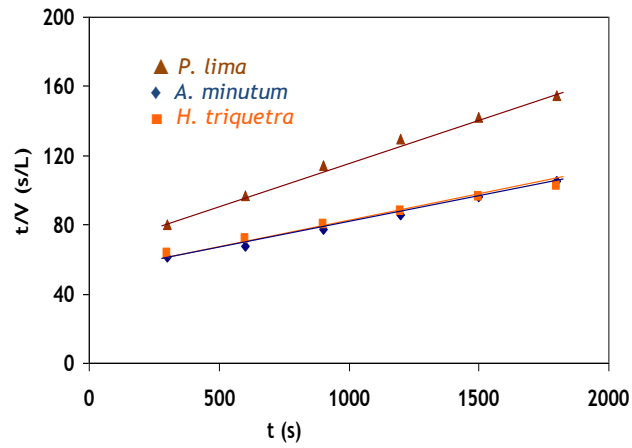


Figure 66 : A plot of t/V versus t microfiltration curves - Pore Constriction Index (PCI) determination.

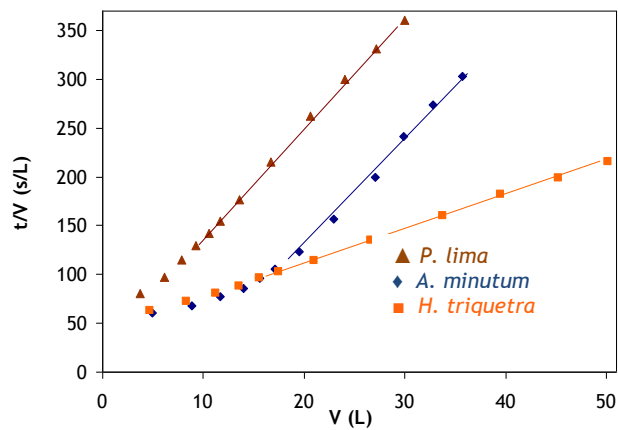


Figure 67 : A plot of t/V versus V microfiltration curves - Cake Filtration Index (CFI) determination.

Moreover, these compounds, responsible for internal fouling, can also cause the formation of a cake layer. On the contrary, if the water compounds are larger than the pore size, only surface fouling can arise.

Concerning *P. lima* microfiltration, high propensity to cause significant pore blocking and standard pore fouling can be explained by the following assumption: *P. lima* is known to exude high quantity of mucilage from its epiphytic mode of life and *P. lima* cultures have the higher values of DOC. Blended with high concentration in fine particles (smaller than MF mean pore diameter), DOC contents, composed primarily of dissolved living matter and exopolymeric substance (EPS) (exopolysaccharides, proteins, lipids, humic substances,...) and subject to cause internal fouling, can explain why *P. lima* causes the higher blocking and standard pore fouling for the membrane study.

However, concerning cake formation, *A. minutum* and *P. lima* present very close CFI values (10.3 and 11.4 s/L² respectively) despite a bigger cell size for *P.lima* than *A. minutum*. So, according to Equation 54, $C_{b-P.lima} \cdot a_{P.lima}$ is almost equal to $C_{b-A.minutum} \cdot a_{A.minutum}$. For the present study, $C_{b-P.lima}$ is superior to $C_{b-A.minutum}$ with C_b estimated by TSS values ($TSS_{P.lima} = 258.5 \text{ Kg/m}^3$ and $TSS_{A.minutum} = 47.2 \text{ Kg/m}^3$), and the specific cake resistance (a) for *P.lima* is lower than for *A. minutum* ($a_{A. minutum} = 1.39 \times 10^{12} \text{ m/Kg}$ and $a_{P.lima} = 2.71 \times 10^{11} \text{ m/Kg}$).

CFI obtained for *A. minutum* is higher than *H. triquetra* (3.5 versus 10.3 s/L²). This difference could be explained by a more compact cake from *A. minutum* due to higher value in TSS, DOC and a larger particle size distribution with the existence of fine particles despite its slightly larger mean diameter compared to *H. triquetra* suspension. Thus, $C_{b-A.minutum} \cdot a_{A.minutum} > C_{b-H.triquetra} \cdot a_{H.triquetra}$ and $CFI_{A.minutum} > CFI_{H.triquetra}$ even if higher value has been found for *H. triquetra* compared to *A. minutum* suspension ($a_{H.triquetra} = 9.45 \times 10^{11} \text{ m/Kg}$). Furthermore, higher values of DOC and TSS for *A. minutum* compared to *H. triquetra* are measured in the medium when *A. minutum* is operated in semi continuous culture mode. This phenomenon could be due to the presence of elderly cells in the medium with EPS exudation and foam formation.

Concerning *A. minutum* and *H. triquetra* microfiltration, the calculated internal fouling indexes (PCI and PBI) are in the same range (Tableau 16). This can notably be explained by close DOC values for these two species suspensions with $6.3 \pm 1.3 \text{ mgC/L}$ and $3.3 \pm 0.2 \text{ mgC/L}$ for *A. minutum* and *H. triquetra*

respectively. Indeed, *A. minutum* and *H. triquetra* are both pelagic dinoflagellates and thus are not susceptible to exude large quantities of mucilage in the manner of *P. lima* with a DOC value equal to 22.7 ± 3.0 mgC/L.

These results indicated that microalgae sizes and their mean diameters are not only parameters for determining fouling behaviour. Indeed, according to species and microalgae may have a deformable structure even under low pressure, may exude various amounts of EPS which can also be very different in nature. These substances may be more or less fragile and, in the case of cell breakage, induce a high quantity of fine particles in the medium, smaller than membrane pore diameter. EPS, fine particles and deformable cells could, alone or associated, contribute to internal fouling and/or a cake formation.

To conclude, it seems that internal fouling (pore blocking and pore constriction) would be mainly due to dissolved organic substances and cake filtration due to particles. Fine particles, alone or blended with dissolved organic substance, could be responsible for high value of specific cake resistance because of their ability to fill the void spaces between the micro-algae. In addition, a previous study using a fractal permeation model to study the mechanism of membrane fouling (Meng *et al.*, 2005) allowed us to describe these phenomena. Indeed, as already shown, particle size distribution and macromolecules are important factors affecting cake layer permeability (Meng *et al.*, 2005; Wakeman, 2007). Furthermore, in the microfiltration process, bigger particles can easily be back-transported from the cake layer into the bulk due to the shear force, and the smaller particles may be captured by viscous substance such as protein, carbohydrate and so on, and cause more severe membrane fouling (Meng *et al.*, 2005). In addition, it has already been shown (Hwang *et al.*, 2007) that complete blocking and standard blocking are promoted when microfiltration is operated under low and constant pressure (< 1 bar) as presently reported.

III.2.5.1.3 Scanning Electron Microscopy experiments

After 180 minutes of microfiltration, a backwash is operated from permeate under a pressure of 1 bar for 10 seconds. A permeation flux is then measured in pure water. If we consider that residual fouling corresponds to irreversible fouling, it appears that reversible fouling is responsible for 31 %, 18 % and 35 % of total flow loss caused by total fouling for *P. lima*, *A. minutum* and *H. triquetra* respectively. This indicates that irreversible fouling represents the main

contribution to fouling. In order to observe the surface morphology of membrane with irreversible fouling, SEM analyses are carried out.

As in a previous study (Castaing *et al.*, 2010), SEM analyses result from samples of membrane fibres with a specific preparation and not from *in situ* membrane observation. Figure 57 shows the clean MF membrane and Figure 68 shows SEM images of MF after 180 minutes of filtration and backwash for *P. lima* and *H. triquetra* microfiltration.

Figure 57 shows that 0.2 μm membrane presents a mean diameter ranging from 0.03 to 1.68 μm and a pores density approximately equal to 4.25×10^{11} pores/ m^2 .

Concerning fouled membranes (Figure 68), it appears clearly that a majority of pores are not visible anymore due to the presence of various particles of different shapes and sizes blended with an organic matrix. Concerning *H. triquetra* microfiltration (Figure 68 *a*), the layer is relatively porous contrary to that observed for *P. lima* microfiltration (Figure 68 *b*), which seems thicker and denser with many particles and aggregates covering the membrane surface. Linked with low values of TSS and COD content, this could explain why the flow is less limited for *H. triquetra*. Also, Jaouen *et al.*, 1999a, and Rossignol *et al.*, 1999, have already attributed pore clogging and internal fouling in MF caused by a progressive penetration in the membrane pores (around 0.2 μm) of small particles of equivalent size (cell fragments) and some dissolved macromolecules.

Furthermore, contact angle measured on membrane fouled by *H. triquetra* suspension shows an increase in the hydrophilicity of the membrane outside and inside the surface (inside surface evaluated at $7 \pm 1^\circ$ versus $32 \pm 11^\circ$ for the clean membrane, outside surface membrane evaluated at $17 \pm 4^\circ$ versus $28 \pm 5^\circ$ for the clean membrane). These measurements are consistent with an internal and an external organic fouling, which can be linked to the high adsorption potential of macromolecules (*i.e.* EPS suspected before) as already underlined by previous studies (Morineau-Thomas *et al.*, 2001; Morineau-Thomas *et al.*, 2002; Rossi *et al.*, 2004; Rossi *et al.*, 2005; Rossi *et al.*, 2008). These results indicate that the more significant irreversible fouling is, the faster reversible cake establishment will be and consequently a drastic drop of flux will be observed during the *P. lima* microfiltration. In order to prevent the drop of permeability, a solution could promote the formation of a filtration cake at the beginning of filtration in order to

prevent pore density and pore diameter reductions on the membrane surface, and finally limit severe internal fouling. Furthermore, as explained by Frappart *et al.*, 2011, irreversible fouling might also be limited by reducing EPS synthesis from micro-algae suspension, which is reduced by limiting yield stress and impact of hydrodynamics generated by the process.

In addition, the absence of micro-algae on membrane surfaces suggests that no strong affinities exist between micro-algae and membrane surface, as recently reported (Castaing *et al.*, 2010). This agrees with the fact that micro-algae mainly lead to cake formation, causing reversible fouling, and that SEM observations represent an irreversible fouling mainly caused by pore blockage and pore constriction mechanisms. Furthermore, according to Kennedy *et al.*, 1998, irreversible fouling is generally caused by pore blocking or adsorption phenomenon. This consolidates our conclusion from filtration models. SEM images show some particles smaller than pore diameter at the membrane surface (Figure 68). These compounds could participate in internal membrane fouling.

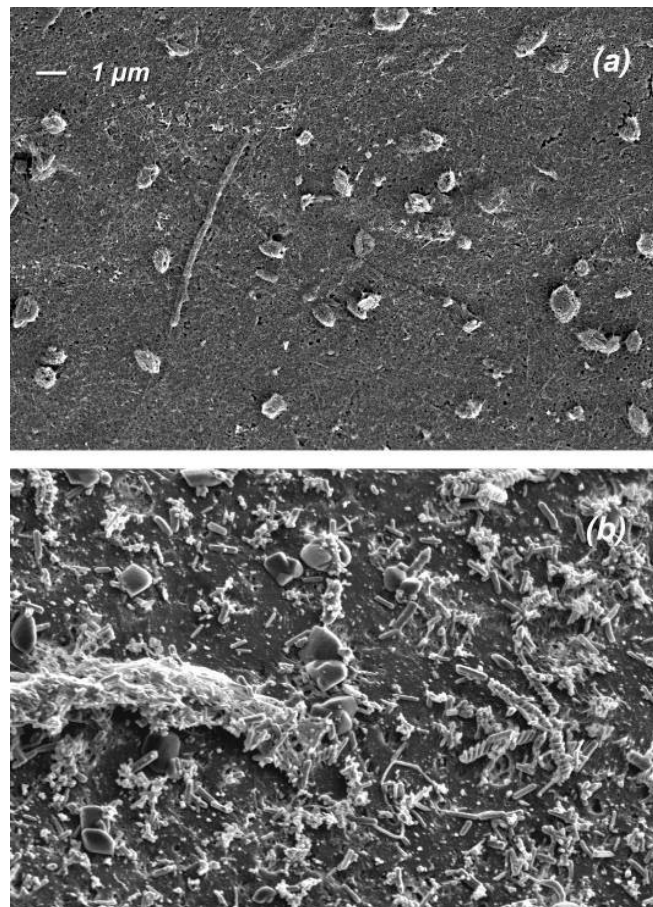


Figure 68 : SEM images of external surface of fouled HF-MF membrane with *H. triquetra* suspension (a) and with *P. lima* filtration (b).

Then the risk of a gel formation replacing the cake deposited is high for *P. lima* and it is wellknown that gel formation is a phenomenon limiting dramatically permeate flow.

As suggested by other studies (Kawakatsu *et al.*, 1995; Ho and Zydney, 2000; Hwang *et al.*, 2007), these models might coexist during microfiltration within transition mechanisms from pore blocking to cake filtration. Thus, this study confirms this observation and reveals that membrane pores, accessible in the first stage of microfiltration, can undergo internal fouling (standard and pore blocking mechanisms) to result in a decrease in pore diameter and pore density, and finally in a cake layer formation, increase in fouling resistance and decrease in permeate flow. However, fouling models evoked earlier are not perfect and do not take into account, for instance, the co-occurrence of all these phenomena or the fouling heterogeneity on membrane surfaces. To conclude, in order to simplify mechanisms coming into play and thus to better understand these phenomena, a schematic diagram is shown in Figure 69 in order to illustrate all three fouling models (standard blocking, pore blocking and cake filtration).

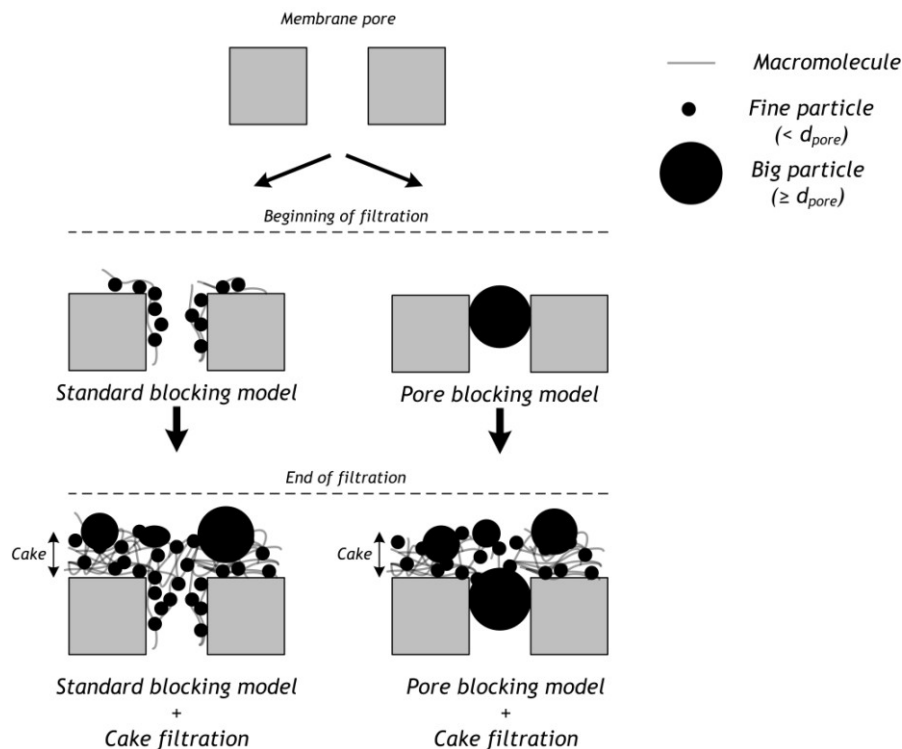


Figure 69 : Schematic representation of standard and pore blocking models and cake filtration occurring during a membrane MF operation.

The scheme in Figure 69 shows that a membrane pore is exposed to two types of internal fouling in the first moments of filtration: the same pore can undergo both phenomena (Standard blocking and pore blocking). Cake formation occurs only afterward, after the possible internal obstruction of the pores.

III.2.5.2 Influence of micro-algae concentration on microfiltration

In natural condition, it is exceptional to observe HAB concentration equal to 30,000 cells/mL. 1,000 cells/mL is more current and even high (Ifremer/Quadrige database, France). So, in order to compare MF performances obtained for these two dinoflagellate concentrations, an MF operation with 1,000 cells/mL was carried out. Cells, turbidity and TSS retention rate obtained were higher than 99 %. TOC and DOC values were too low to be significant. So, only hydraulic performances are discussed.

Relative flow rates versus time are shown in Figure 70 and discussed in the following part.

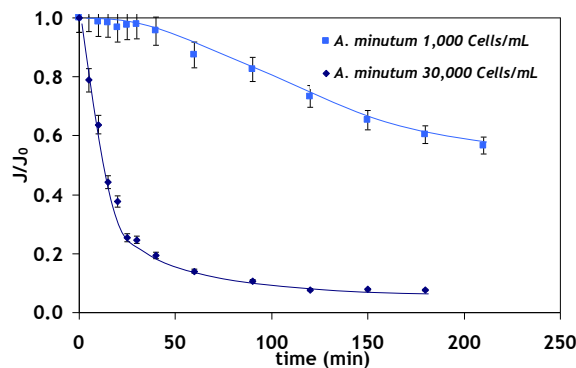


Figure 70: Relative permeate flow at 20°C versus time for *A. minutum* microfiltrations.

In 180 minutes of MF, the permeate flux is equal to $108 \pm 5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ for 1,000 cells/mL *A. minutum* microfiltration, that is sevenfold higher than for the MF with 30,000 cells/mL. The general curve appearance is also different compared to that obtained with 30,000 Cells/mL. Indeed, the 1,000 cells/mL curve slowly decreases and does not drastically drop like the 30,000 cells/mL curve.

Fouling resistance curve for 1,000 cells/mL *A. minutum* microfiltration is shown in Figure 71. During the first 30 minutes of MF, R_f does not increase significantly. Then, from this time to the end of MF ($t = 210$ minutes), R_f increases with an increasing slope in the same way as *A. minutum* 30,000 cells/mL.

However, from 180 minutes to 210 minutes, a point of inflexion is noticeable. Following the same reasoning as in the previous section, it is possible to identify standard and pore blocking phenomena during this microfiltration. Thus, indexes *PCI* and *PBI* can be determined during MF from 30 minutes to 180 minutes (Figure 72): *PCI* and *PBI* are equal to 0.002 L^{-1} and 0.20 h^{-1} , respectively.

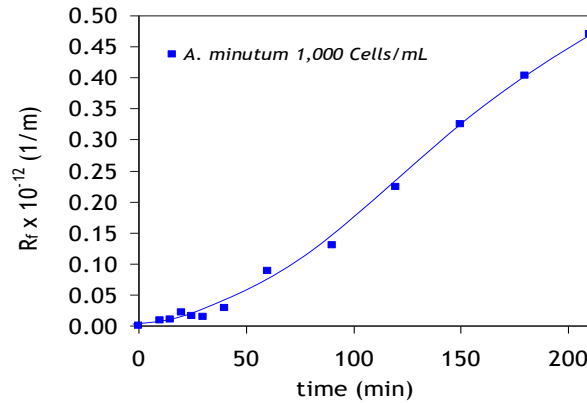


Figure 71 : Fouling resistance (R_f) as a function of time for 1,000 Cells/mL *A. minutum* microfiltration.

For *A. minutum* 1,000 cells/mL microfiltration, no cake filtration phenomenon is identified. So, after 210 minutes of filtration, fouling is essentially due to internal fouling during MF. Contrary to 30,000 cells/mL *A. minutum* MF, which causes rapid flow decline and high values of fouling indexes, 1,000 cells/mL *A. minutum* MF causes a slow decrease of flow mainly due to a low intensity of internal fouling. In addition, flow observed at 210 minutes is not a steady-state flow and a longer time of filtration should allow a filtration cake to build.

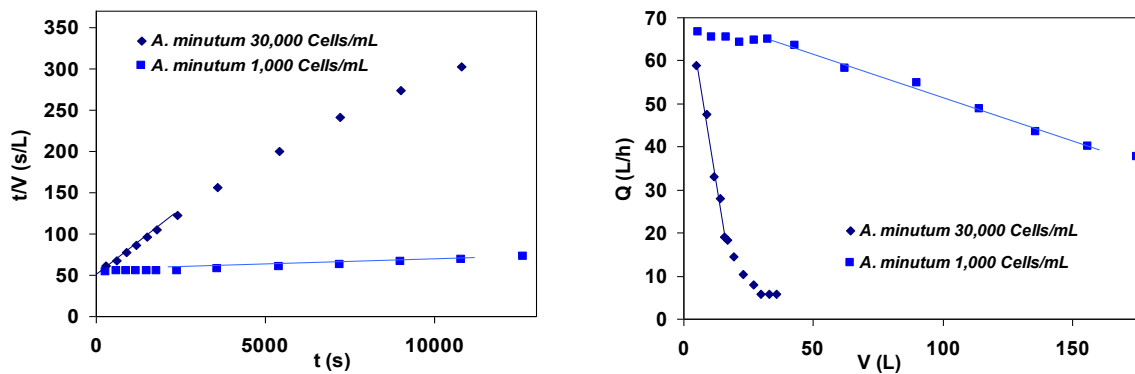


Figure 72 : Pore Constriction Index (*PCI*) (left) and Pore Blocking Index (*PBI*) (right) determination for *A. minutum* MF for 1,000 and 30,000 cells/mL.

After 210 minutes of filtration, a backwash is operated from permeate under a pressure of 1 bar for 10 s with the permeate flow measured in pure water. Considering that residual fouling corresponds to irreversible fouling, it appears that reversible fouling is responsible for 28 % of total flow loss caused by total fouling. As observed before, this indicates that irreversible fouling represents the majority of the fouling deposit in our condition.

The use of specific fouling indexes such as those quoted in the present work (Pore Constriction Index (PCI), Pore Blocking Index (PBI) and Cake Filtration index (CFI)) would make it possible to better apprehend and diagnose fouling diseases encountered during a membrane MF operation.

Indeed, irreversible and internal fouling, mainly caused by fine particles and DOC from microalgae, can be identified using PBI and PCI, whereas cake filtration can be evaluated using CFI. Furthermore, as already demonstrated by Nyström *et al.*, 1996, and more recently by Kecili *et al.*, 2006, DOC can cause a gel layer formation on the membrane surface which causes high values of CFI after several days of filtration. So, the fouling indexes approach will help to identify the type of fouling (internal, cake...) and prevent it.

Furthermore, this approach by fouling mechanisms understanding should allow specific power consumption reduction and physical process optimization, in particular by an adjustment of pre-treatment or an adjustment of operating parameters of the process, such as backwash cycle frequency, backwash duration, trans-membrane pressure, air flow rate or time necessary to clean and regenerate membranes... For instance, on the basis of fouling index values, the backwash could begin after the first stage of the filtration, during the internal fouling establishment, in order to avoid a cake filtration phenomenon. Also, the value of trans-membrane pressure of membrane filtration could be selected according to fouling indexes in order to limit fouling phenomena and obtain the best specific energy consumption. *e.g.*, as already suggested by Wu *et al.*, 2008, in order to protect the membrane from fine particles, colloids or macromolecules, and to avoid an irreversible fouling, high flux ($60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) could be operated for a short time (1-2 min) followed by lower flux and thus to promote a cake filtration.

In addition, as shown in some studies (Jaouen *et al.*, 1999b; Vandanon *et al.*, 1999b; Morineau-Thomas *et al.*, 2000; Gaucher *et al.*, 2002b; Velikovska *et al.*, 2004), special attention will be devoted to the shear stress from pumps and

valves and membrane process, which could cause micro-algae damage and thus increase of internal fouling caused by small particles and macromolecules from micro-algae.

III.2.5.3 Energy consumption

Energy consumption can be a limiting factor in membrane filtration process. Concerning immersed hollow fibers membranes, energy consumption arises from power requirements for permeate pumping and aeration which are evaluated according to the procedure described by Judd, 2006 and by Maurel, 2006.

P_{abs} , the power consumption (W) of the permeate suction pump is given by the Equation 43, the specific energy consumption (E_{sp}) of suction pump in kW.h.m⁻³ is given by the Equation 46, P_{air} the blower power consumption (kW) is calculated according to the Equation 47 (Judd, 2006) and the energy consumption (E_{cb}) of blower in kW.h.m⁻³ is given by the Equation 48.

In our conditions, with $T = 20^{\circ}\text{C}$ and ξ and η are assumed equal to 50 %, we calculated that the blower power requirements represent 87 to 93% of the whole energetic consumption (0.2 to 0.3 kWh.m⁻³) obtained for the MF with 30,000 cells/mL of dinoflagellates. For MF with 1,000 cells/mL of *A. minutum*, blower power requirements represent 64 % of the whole energetic consumption of the process (less than 0.1 kWh.m⁻³).

III.2.6 Conclusion

This study deals with the technical feasibility to implement submerged polysulfone MF membranes in semi-closed aquaculture systems during algal bloom episodes; membranes must totally retain toxic micro-algae. Three dinoflagellate suspensions of 30,000 cells/mL have been characterised and then microfiltered.

Retention rate results show that more than 99% of micro-algae are eliminated by MF membrane. Seawater produced is clarified (turbidity < 0.2 NTU) with DOC values equal to 12.2 ± 0.8 mgC/L, 4.9 ± 0.3 mgC/L and 3.3 ± 0.1 mgC/L respectively for *P. lima*, *A. minutum* and *H. triquetra* and can be considered

potentially suitable to be used for shellfish storage. The highest retention rates for DOC are obtained from *P. lima* permeate with 46 %.

It appears that fouling is responsible for flux decline, which is all the higher as particulate and DOC concentrations are high, and that pore constriction and pore blocking phenomena, which are mainly responsible for irreversible fouling, occurred mainly in the first stage of MF (from 0 to 20 minutes of filtration in our conditions). DOC can be mainly attributed to EPS from micro-algae.

PCI and PBI values are equal to 0.055 L^{-1} , 0.028 L^{-1} and 0.028 L^{-1} , and 5.2 h^{-1} , 3.6 h^{-1} and 3.2 h^{-1} for *P. lima*, *A. minutum* and *H. triquetra* microfiltration respectively. SEM analyses and internal fouling indexes allowed to conclude with an irreversible fouling attributed to fine particles (such as cell fragments) and dissolved organic compound. Besides, in the next study, longitudinal cuts of pores could be observed using SEM in order to better understand the structure and the organisation of internal fouling. For *H. triquetra* microfiltration, hydrophilicity increase is measured by contact angle after the operation. This is consistent with a fouling from biologic organic matter such as EPS.

Cake filtration phenomena occurred for each microfiltration after internal fouling ; CFI equal to 11.4 s/L^2 , 10.3 s/L^2 and 2.5 s/L^2 for *P. lima*, *A. minutum* and *H. triquetra* microfiltration respectively. Cake filtration is mainly responsible for reversible fouling and it is all the more significant as TSS and DOC load is high. Cell size of micro-algae is not the only factor influencing cake resistance, and it appears that dissolved organic substances, fines and particulate size distribution are important factors affecting cake layer permeability.

Microfiltration with 1,000 cells/mL of *A. minutum* has also been carried out. No cake filtration phenomenon is identified during the filtration time (180 minutes). Only pore blocking and pore constriction occur and irreversible fouling is responsible for 72 % of flux decline. In order to observe a cake filtration with weak concentration of microalgae, filtration time could be prolonged for several days, but the rise of gel formation will increase with filtration time.

In each case, cleaning procedure was efficient and initial permeability was recovered. The present approach allows us to identify fouling mechanisms predominant during MF just from filtration time and volume filtered. With this approach, it will be easier to adapt and adjust a pretreatment before a membrane

microfiltration process for industrial suspensions such as those found in aquaculture and to optimise the main parameters of control of the process (backwash and bubbling parameters, transmembrane pressure and cleaning procedure).

For a given micro-algae concentration (30,000 Cells/mL in our case), the filtration behaviour and fouling behaviour can be very different based on the micro-algal species. In order to confirm these initial findings, a pilot scale system operating in steady state condition for several weeks/month should be set up. Also, in order to improve and complete the approach of fouling indexes and autopsy analytical tools, modelling membrane mass transfer could be used in the next study.

Moreover, since low hydrodynamic shear limits the destruction of micro-algal cells and exudation, immersed hollow fibres microfiltration membranes present a good potential for the total removal of toxic micro-algae and could be considered in order to supply semi-closed and recirculating aquaculture systems with low-energy-consuming (around 0.1 kWh/m³).

III.3 Etude de la filtration sur sable pour l'élimination des microalgues toxiques - Influence du diamètre de grain

III.3.1 Avant-propos

Très largement utilisée et connue depuis longtemps dans le secteur aquacole, la filtration sur sable est un moyen simple, robuste, facile à mettre en œuvre, et de faible consommation énergétique. Néanmoins, du fait de son principe de fonctionnement, de ses nombreux paramètres opératoires et de la variabilité de la qualité des eaux à traiter, le filtre à sable peut présenter des performances discutables quant à la qualité des eaux produites. Bien que largement connue, la filtration sur sable n'a pourtant été que peu étudiée pour la séparation des particules en suspension en eau de mer. Pour ces raisons, nous nous proposons d'étudier ici, les performances de la filtration sur sable pour l'élimination des microalgues toxiques devant alimenter des systèmes de production de mollusques bivalves. Cette étude a pour objectif de proposer les conditions opératoires les plus adaptés pour une rétention maximale en microalgues. La granulométrie et la distribution de taille du sable, la vitesse superficielle de filtration, la qualité de l'eau d'alimentation et le temps de filtration, sont les principaux paramètres étudiés dans ce travail. A l'issue de cette étude, les performances de la filtration sur sable pourront être discutées en comparaison à celles de la filtration membranaire.

Ce travail préliminaire constitue une première étude concernant le potentiel de ce type de filtration « traditionnelle », comme une technique potentiellement efficace dans l'élimination des dinoflagellés toxiques. Initialement rédigé en anglais pour publication (Sabiri, N.E., Castaing, J.B., Massé, A., Jaouen, P., 2011. *Influence of grain size on the performance of sand filter for the removal of micro-algae in aquaculture production systems*. Environmental Technology (In press)), les résultats de cette étude sont présentés ici en anglais.

III.3.2 Résumé

Dans cette étude, un filtre à sable a été utilisé pour l'élimination de microalgues en suspension dans l'eau de mer destinée à alimenter des bassins aquacoles. Un pilote de filtration sur sable a été utilisé pour la filtration d'une suspension de 30 000 Cellules/mL d'*Heterocapsa triquetra*, une microalgue non toxique, présentant des similarités morphologiques et dimensionnelles (15 - 20 μm) avec un des plus petits dinoflagellés toxiques responsable d'efflorescence en milieu marin. L'efficacité de rétention et les mécanismes de capture, pour une vitesse superficielle fixée à $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, ont été évalués en fonction de la distribution de taille et du diamètre moyen des sables utilisés. Plusieurs sables (de diamètre compris entre 200 et 600 μm) ont été caractérisés et utilisés comme média filtrant. Les paramètres de structure des lits fixes ont été évalués, pour chaque media, par des mesures expérimentales de la chute de pression, en fonction de la vitesse superficielle pour des valeurs du nombre de Reynolds couvrant le régime de Darcy et le régime inertiel. Pour une durée de filtration de six heures, l'efficacité maximum ($E = 90 \%$) a été obtenue avec un sable dont la taille des grains est comprise entre 100 et 300 μm , pour un diamètre moyen de 256 μm . Les résultats obtenus montrent l'influence de la distribution de taille des grains de sable sur la qualité de rétention des microalgues étudiées.

Mots-clés : Taille de grain ; Diamètre de pore ; Efficacité de rétention ; Filtration sur sable ; Prétraitement d'eau de mer ; Microalgues toxiques

Abstract

In this study, a sand filter has been used to remove micro-algae from seawater feeding aquaculture ponds. A lab-scale sand filter was used to filter 30,000 cells/mL of H. triquetra suspension, a non-toxic micro-alga, which has morphological and dimensional (15 - 20 μm) similarities with Alexandrium sp., one of the smallest toxic micro-algae in seawater. Removal efficiency and capture mechanisms for a fixed superficial velocity ($3.5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$) have been evaluated in relation to size distribution and mean diameter of the sand. Various sands (average diameter ranging between 200 μm and 600 μm) were characterized and used as porous media. The structural parameters of the fixed beds have been evaluated for each medium using experimental measurements of pressure drop as a function of superficial velocity over a range of Reynolds numbers covering Darcy's regime and the inertial regime. For a filtration cycle of six hours, the best efficiency ($E=90\%$) was obtained with the following sand characteristics : sieved sand with a range of grain comprised between 100 and 300 μm and a mean grain diameter equal to 256 μm . Results obtained show the influence of the size distribution of sand on the quality of retention of micro-algae studied.

Keywords : Grain-size ; Pore diameter ; Sand filtration ; Seawater pre-treatment ; Toxic micro-algae

III.3.3 Introduction

The use of filtration systems at the entrance and exit of shellfish farming can be considered as a solution to securing the environment during disturbances related to the occurrence of blooms of toxic micro-algae. In this context, the sand filter can be used and the conditions for its implementation should be studied.

Sand filters are widely used in filtration to eliminate different kinds of compounds. A lot of work has been performed to study the various parameters that can play an important role in the process of granular filtration. The complexity of the phenomena that occur during the filtration process (mechanical, physico-chemical and biological), and the diversity of parameters involved require that each study be conducted under specific conditions. It has been demonstrated experimentally in a study (Naghavi and Malone, 1986) with sand of average size ranging between 0.064 and 0.335 mm that all media with median sand sizes of 0.200 mm or below gave consistently high micro-algae removal rates (the average removal was 97.3 %). From the simulation results based on six different pore size distribution functions, S. Vigneswaran and Chang, 1991, have confirmed that pore size distribution plays an important role in the removal efficiency as well as headloss inside the sand bed. Rolland *et al.*, 2009, studied the impact of the physical and mechanical characteristics of sands on the biological and hydraulic behaviours of sand filters.

Harmand *et al.*, 1996, have studied different operating conditions on packed synthetic model colloids : flow rate, ionic strength, colloid particle size and concentration. The results confirmed the strong influence of ionic strength and flow rate on the retention of particles having a diameter equal to 0.21 μm . The study allowed to distinguish fast trapping sites for which the transfer time is independent of flow rate, and the other relatively slow sites for which the transfer time is inversely proportional to the flow. Other studies are based on purely theoretical approaches. Based on the Kozeny-Carman equations (Carman, 1937), for flow in porous media to the cells of a non-homogeneous medium, and a consideration of the capture probability when a particle passes close to a filter grain, Stevenson, 1997, has developed a mathematical model of granular media filtration.

In civil engineering in particular, particle transport in porous media has been the subject of many studies. H. Q. Wang *et al.* proposed a method based on

tracer and mathematical model use (Wang *et al.*, 1987; Wang *et al.*, 2000), to determine hydrodispersive characteristics and the kinetics of deposition. The effect of solute size on diffusive-dispersive transport in porous media has been studied by Hu and Brusseau, 1994. Ahfir *et al.*, 2009, have studied the influence of internal structure and medium length on transport and deposition of suspended particles (silt of modal diameter 6 µm).

Slow sand filtration (SSF) is one of the earliest forms of potable water treatment and remains an important process for water purification throughout the world. For this reason, in the literature we find that many other works have been mainly focused on slow sand filtration with formation of biofilm. In conventional water treatment works, SSF (0.1 - 0.3 m/h) is generally the last stage of water purification prior to disinfection (Ellis and Wood, 1985). The removing of *Giardia* cysts has been studied in several works (Bellamy *et al.*, 1985; Hendricks, 1991; Fogel *et al.*, 1993) with slow sand filtration. The high efficiency of water treatment achieved by slow sand filters is partly attributed to biological process in the layer of slime material that accumulates above the sand surface (schmutzdecke) and within the upper layers of the sand bed (Huisman and Wood, 1974; Duncan, 1988; Nakamoto, 1993; Yordanov *et al.*, 1996).

Previous studies on the removal of toxic micro-algae has been achieved in our lab (Castaing *et al.*, 2010; Castaing *et al.*, 2011) with a process using submerged membrane. The objective of the present study is to evaluate the potential of the sand filter used as a single treatment technique or as a means of pre-treatment for filtration of aquaculture ponds and removal of toxic micro-algae.

III.3.4 Materials and methods

III.3.4.1 Water analytical methods

Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC) concentrations are measured by high temperature combustion on a Shimadzu TOC 5000 Analyser according to the analytical procedure described by Cauwet, 1999. DOC samples were collected in glass tubes and were obtained by filtering the TOC sample through a glass fibre filter (Whatman GF/F, 0.7µm). All glass vessels and glass fibre filters were rinsed with Milli-Q-water and then combusted during 6h at

450°C prior utilization to remove organic contaminants (Sempéré and Cauwet, 1995; Yoro *et al.*, 1999b).

Total suspended solid analyses were carried out using glass fibre filter GF/F and the turbidity measurement was done with a Hach 2100AN IS turbidimeter.

Cell concentrations in feed water and filtrates are determined from cell counts in a Nageotte haemocytometer chamber under a photonic microscope and with a QICPIC particle analyser using image analysis (Sympatec, Clausthal-Zellerfeld Germany).

III.3.4.2 Feed water and micro-algae suspensions

Reconstituted blooms characteristics are shown in Tableau 17 and in Figure 73.

Tableau 17 : Suspension characteristics.

Micro-algae (<i>H. triquetra</i>) concentration (cells/mL)	28,267 ± 2,320
Micro-algae size (µm)	10-25
Total Suspended Solid (TSS) (mg/L)	28.0 ± 5.0
Salinity (g/L)	35.0 ± 0.5
Turbidity (NTU)	11.2 ± 2.0
Total Organic Carbon (TOC) (mgC/L)	7.4 ± 0.5
Dissolved Organic Carbon (DOC) (mgC/L)	3.3 ± 0.2
pH	7.8

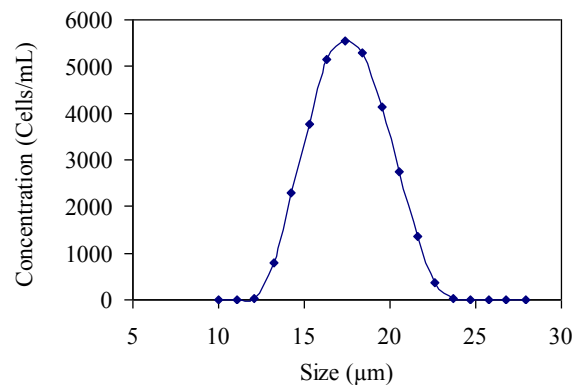


Figure 73: Particle size distributions of *H. triquetra* culture at 30,000 cells/mL.

Alexandrium minutum (Halim, 1960), responsible for PSP (Paralytic Shellfish Poisoning), is one of the smallest toxic dinoflagellate observed during toxic blooms

in French coastal waters. The Dinoflagellate *Heterocapsa triquetra* (Ehrenberg) Stein 1883 species has been selected in this study for its morphological and size similarities with *A. minutum* and for its easy handling due to its harmless character. Seawater contaminated with *A. minutum* (toxic micro-alga) has been simulated by *H. triquetra* suspension. Batch cultures of *H. triquetra* (HT99PZ strain) are developed in 10 L tanks fed with “L1 medium” (Guillard and Hargraves, 1993). The seawater used for the culture medium is prefiltered through 0.2 µm cartridge filter. For each test, the cultures are diluted up to 30,000 cells / mL with pure water, then salinity is adjusted to 35 psu. This cell concentration corresponds to an important natural red tide of *H. triquetra* (Lindholm and Nummelin, 1999) and *A. minutum* (REPHY: French data network monitoring phytoplankton, 1992, Belin and Raffin, 1998). Micro-algae images are shown in Figure 54 page 127.

III.3.4.3 Sand characterization

A silica sand with different size distributions has been used as filter medium, its chemical composition is given in Tableau 8 page 108. Measurement techniques for characterization of particle shape have developed with time in many application areas, in basic research and for industrial purposes. Sieving is a classical method for measuring grain-size distributions. However, the method is not suitable for the fine fractions (Persson, 1998).

In this study, sand was first sifted, and image analysis was used to measure various grain dimensions such as the mean diameter. For each type of sand, hundreds of particles have been observed and images have been recorded by a CCD camera. The image obtained is processed using commercial image analysis software (OPTIMAS, 6-Bioscan : media cybernetics, Silver spring, MD 20910 USA). The number of particles studied is rather important to represent the whole sample, the criterion chosen to estimate this number is based on the calculation of the standard deviation which must be stabilized.

A thin layer of gold coating (15 nm) was then deposited using an Edwards sputter coater (S150B, EDWARDS SA Gennevilliers, France) prior to the morphological examination using a scanning electron microscope (SEM) (Carl Zeiss EVO 40) operating at 15 kV. Pictures of grain recorded after SEM observations are shown in Figure 42 page 109 and Figure 74.

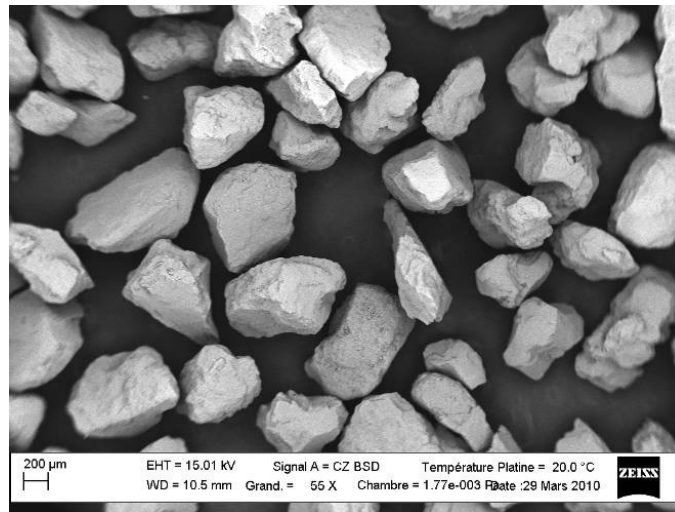


Figure 74 : SEM images of sand used.

Tableau 8 summarizes the chemical composition of the sand used. Grading parameters are reported in Tableau 18. In our calculation, the equivalent mean diameter of the grain is defined as the geometrical diameter of a sphere that has the same surface as the particle. Representative particle size distribution of different sands is presented in Figure 75. Circularity values were calculated from 2D sand images. The circularity is defined as the ratio of the area perimeter length (P) squared divided by the surface area (A) (*i.e.*, $C=P^2/A$). This is a dimensionless number with a minimum value of four pi (12.57) achieved only for circular boundaries (the value is 16 for square boundaries and 20.78 for equilateral triangular boundaries). Circularity values of sand grains ranged from 14 to 21 with a mean value close to 16. Thus, sand particles used in this study are non-spherical with a pseudo-cubic shape.

Tableau 18 : Geometric characteristics of sand obtained by image analysis.

Sand	$d_{g \min}$ (μm)	$d_{g \max}$ (μm)	$d_{g \text{mean}}$ (μm)
1 (sieving from 300 to 425 μm)	38	599	392
2 (sieving from 425 to 600 μm)	36	849	519
3 (sieving 0 to 1100 μm)	21	1018	389
4 (sieving from 100 to 300 μm)	26	496	256

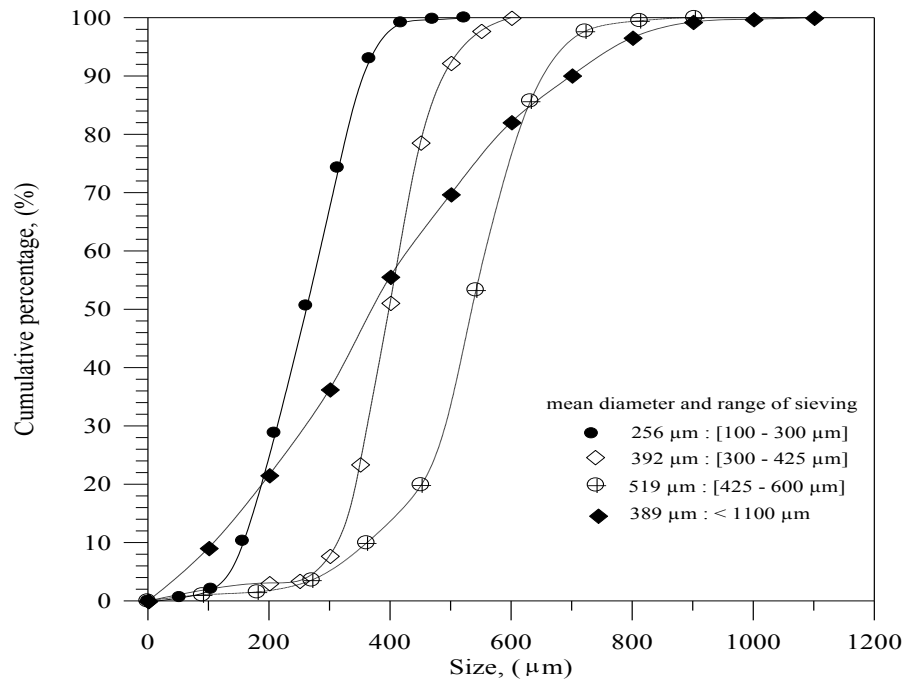


Figure 75 : Representative particle size distribution of different sands.

III.3.4.4 Experimental apparatus

Figure 76 shows a schematic diagram of the experimental setup used in our tests. The sand is contained in a plexiglass column (inner diameter of 60 mm) and the pressure measurements have been carried out, using differential pressure sensors DeltaBar (Endress and Hauser, Huningue, France), on different sections 10 cm in length ([P1-P2]; [P2-P3];[P9-P10]). The pressure sensors can perform measurements on nominal measuring range from 0 to respectively 25, 100 and 500 mbar with an accuracy of 0.1 % from the top of the scale. The measurements were repeated three times to ensure the reproducibility. Porosity was determined after packing the column, prior to experiments. It was calculated by measuring the volume of the solid phase needed to pack a column of known total volume and was found to be 0.45 ± 0.01 for the different sands. The water was circulated in the downward direction through the fixed beds using a volumetric displacement pump. The liquid flow rate was measured by a rotameter. The experiments were performed at 18°C, the value of the fluid temperature was controlled at the inlet of the filter.

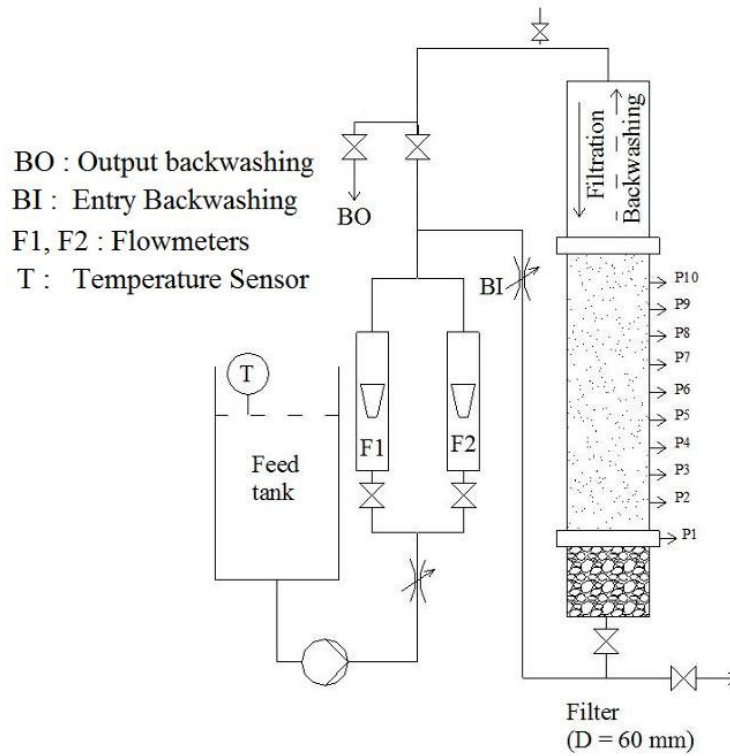


Figure 76 : Diagram of sand filter system used in laboratory scale

BO1: Output backwashing (Filter 1), BO2: Output backwashing (Filter 2), BI: Entry Backwashing, F1, F2: Flowmeters, T: Temperature Sensor.

III.3.4.5 Hydrodynamic characterization of filter media

Whatever the filtration mechanism, determination of its performance requires knowledge of the filter media and its properties. The main purpose of this part of the work is to obtain the characteristics of the porous medium such as specific area, permeability, tortuosity factor, and average pore diameter. These structural parameters of the filter medium were obtained from measurements of pressure drop during the flow of water through the fixed bed, and the use of an existing model.

Ergun, 1952, published an empirical relation for describing the pressure drop through porous media based on the porosity and a geometrical length scale :

$$\frac{\Delta P}{H} = A\mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_g^2} u_o + B \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_g} \rho u_o^2 \quad (55)$$

where ΔP is the differential pressure (Pa), u_0 the superficial velocity ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), μ is the dynamic viscosity (Pa.s) and ρ is the density of the fluid. For spherical particles the empirical constants have the following values $A = 180$ and $B = 1.8$ (Macdonald *et al.*, 1979). ε is the porosity of the packed bed. d_g (m) is the effective particle diameter calculated by $d_g = (6V)/S$, with V the volume of the particle (m^3), and S the surface area (m^2).

For beds packed with non spherical particles, A and B can have other values (Comiti and Renaud, 1989; Sabiri and Comiti, 1995; Sabiri and Comiti, 1997). In this work, the model used is based on the capillary-type representation of porous media proposed by Comiti and Renaud, 1989. In this model, the bed is considered as a bundle of identical cylindrical tortuous pores of diameter d and length L (m). If H is the height of the fixed bed (m), the tortuosity factor of the porous medium is defined as : $\tau=L/H$. Note that some authors have sometimes defined as “tortuosity factor” quantities $(H/L)^2$ (Bear, 1972), and $(L/H)^2$ (Dullien, 1991). The diameter of the pores is calculated by assuming that their developed surface area is identical to the fixed bed surface area actually reached by the fluid flow:

$$d_{pore} = \frac{4\varepsilon}{a_{vd}(1-\varepsilon)} \quad (56)$$

a_{vd} is the dynamic specific surface area of the porous medium (m^{-1}). It is defined as :

$$a_{vd} = \frac{\text{surface area presented by the particle to the flow (m}^2\text{)}}{\text{volume of solid (m}^3\text{)}} \quad (57)$$

The mean velocity u ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) in the pore is:

$$u = \frac{u_0 \tau}{\varepsilon} \quad (58)$$

This representation is associated to a model for pressure drop evaluation for Newtonian fluid flow. The general equation of the model allowing the calculation of pressure gradient, taking into account a correction for wall effects with a column diameter D , is :

$$\frac{\Delta P}{H} = Nu_o + Mu_o^2 \quad (59)$$

with,

$$N = 2\mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} a_{vd}^2 \tau^2 \left[1 + \frac{4}{a_{vd} D (1-\varepsilon)} \right]^2 \quad (60)$$

and,

$$M = \left[0.0413 \left(1 - \left(1 - \frac{d_g}{D} \right)^2 \right) + 0.0968 \left(1 - \frac{d_g}{D} \right)^2 \right] \tau^3 a_{vd} \rho \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (61)$$

Pressure drop measurements across the sand filter have been performed at different flow rates with a total thickness of the fixed bed of 30 cm. Pressure measurements have been carried out, on different sections 10 cm (between P1 and P4) in length so as to explore all areas from top to bottom of filter. Measurements of pressure drop occurred for superficial velocities comprised between $5 \cdot 10^{-3}$ m/s and $5 \cdot 10^{-2}$ m/s.

The application of capillary model presented above requires a significant inertial contribution. The coefficient N and M of both viscous and inertial terms of pressure gradient were determined experimentally.

The friction factor at the wall pore f and the Reynolds number of pore Re_{pore} , presented in Figure 78, are defined by the following expressions:

$$f = \frac{\Delta P}{L} \frac{d}{4} \frac{1}{\left(\frac{1}{2} \rho u^2 \right)} \quad (62)$$

$$Re_{pore} = \frac{4\rho \tau u_0}{\mu (1-\varepsilon) a_{vd}} \quad (63)$$

where L is the mean length of the pore, d is the mean diameter of the pore and u is the mean pore velocity. The fixed beds experiments have been performed in the range of $0.8 \leq Re_{pore} \leq 29$.

According to Hilfer, 1996, permeability is the most important physical property of a porous medium, just as the porosity is its most important geometrical property. In this study the permeability K (m^2) is calculated from measurements by using Darcy's law (Darcy, 1856):

$$u_0 = -\frac{K \Delta P}{\mu H} = -\frac{\Delta P}{\mu R} \quad (64)$$

with R (m^{-1}) the resistance to flow.

The Kozeny-Carman relationship, derived from the combination of the relationship Hagen-Poiseuille and Darcy's law gives the permeability K in the form:

$$K = \frac{\varepsilon^3}{k_0 \tau^2 (1-\varepsilon)^2 a_g^2} \quad (65)$$

where a_g is the specific surface area, k_0 is the shape factor of pores (comprised in the range [2-3] according to the shape of the pores) and τ is the average tortuosity of the pores.

III.3.4.6 Filtration process

After characterising each packing sand, filtration of the algal suspension described above was studied. Before the filtration step, the bed is completely fluidized by back-washing to fill the whole pipeline and remove the air bubbles trapped in the hydraulic system, then particules fall by sedimentation without compaction. This procedure is consistent with the industrial practice where cleaning of granular filters by water backwash is operated between two filtration cycles. After fluidisation and bed expansion, the structure is not homogeneous ; the different types of particles are fluidized at different minimum velocities. This creates a change in the structure of the packing along the filter. The finer particles are located in the upper section of the bed, while the larger ones are found at the bottom. For this reason, measurements of pressure drop were performed on different sections of the filter, and characteristics (specific surface area, tortuosity, pore size) were evaluated along the fixed bed. The evaluation of the structural parameters of different sand beds gave a higher pressure drop in the upper layers, which is due to the difference of particle diameter along the filter.

After the stage of fluidization and sedimentation, the packing is slightly compacted and the corresponding porosity ($\varepsilon = 0.45 \pm 0.01$) is estimated from the mass of sand used and the height of the filter bed. Samples of filtrate were made during the filtration cycle to monitor the evolution of certain characteristics such as turbidity and cell concentrations in order to determine the effectiveness of the filter. The capacity of the filter to capture particles is expressed in terms of efficiency E . The filtration efficiency E for a filter is given by:

$$E = \frac{C_e - C_s}{C_e} \quad (66)$$

where C_e and C_s are the concentrations of particles for a given size, respectively upstream and downstream of the filter media. Four different measurements were performed for each concentration and the deviation of measurements is estimated by calculating the mean relative absolute scatter from the following equation:

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=4} \frac{C_i - \bar{C}}{\bar{C}} \quad (67)$$

where \bar{C} is the average value of the concentration.

The efficiency E is calculated with a mean relative deviation less than 2 %.

III.3.5 Results and discussion

III.3.5.1 Clean bed experiments and structural parameters

Before filtration tests with micro-algal suspensions, it is necessary to know the different structural parameters and physical properties of clean media.

Pressure gradient across the upper section [P3-P4] is presented in Figure 77. The experimental correlation obtained shows that the regime is inertial, and fixed beds experiments have been performed in the range of $0.8 \leq Re_{pore} \leq 29$.

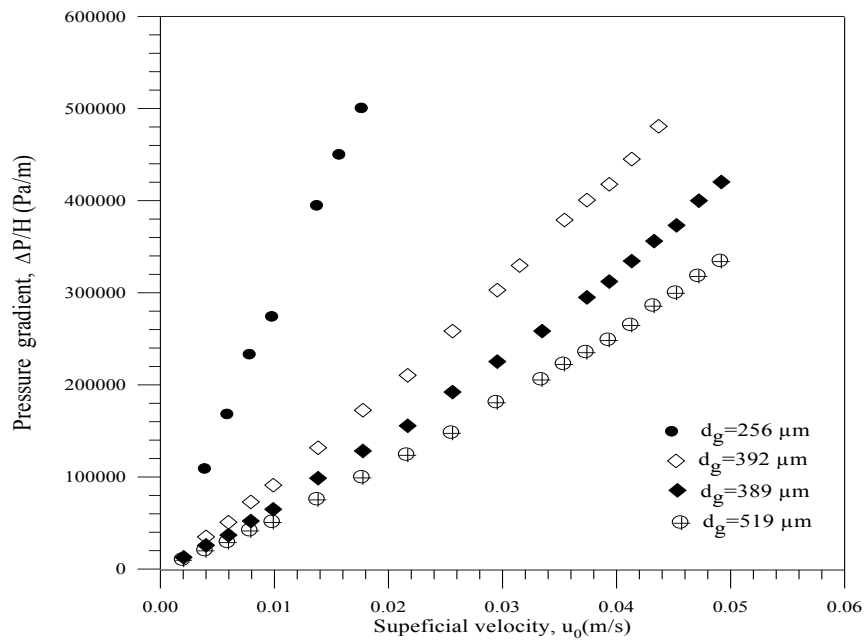


Figure 77 : Pressure gradient across the upper section [3-4] of the fixed bed as a function of superficial velocity.

The friction factor at the wall pore f and the Reynolds number of pore Re_{pore} , are presented in Figure 78.

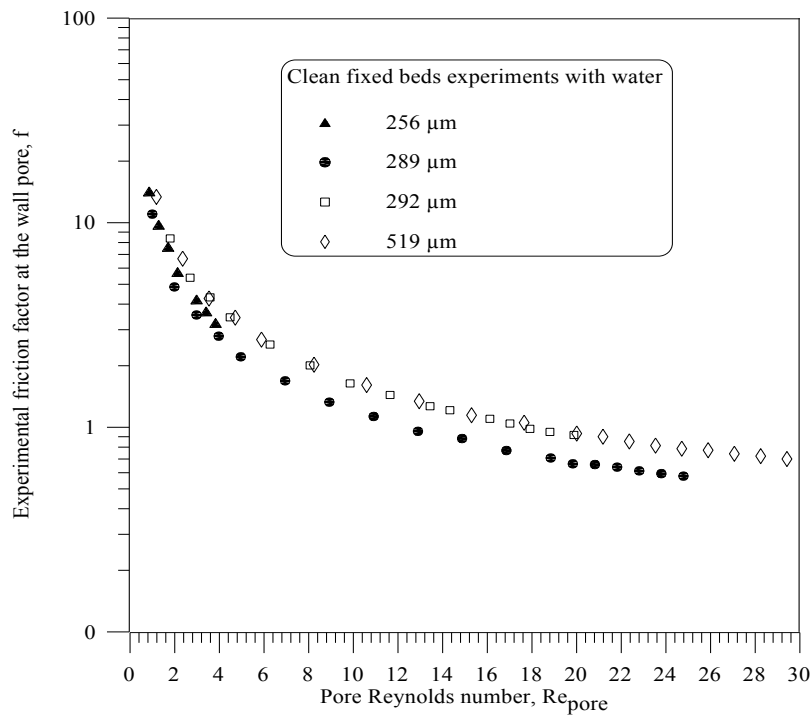


Figure 78 : Experimental friction Factor f as a function of pore Reynolds number Re_{pore} across the upper section [3-4] of the clean fixed beds

Figure 79 shows an example of correlations giving $\Delta P/(H.u)$ according to u obtained from experiments with one of the sands ($d_g = 392 \mu\text{m}$).

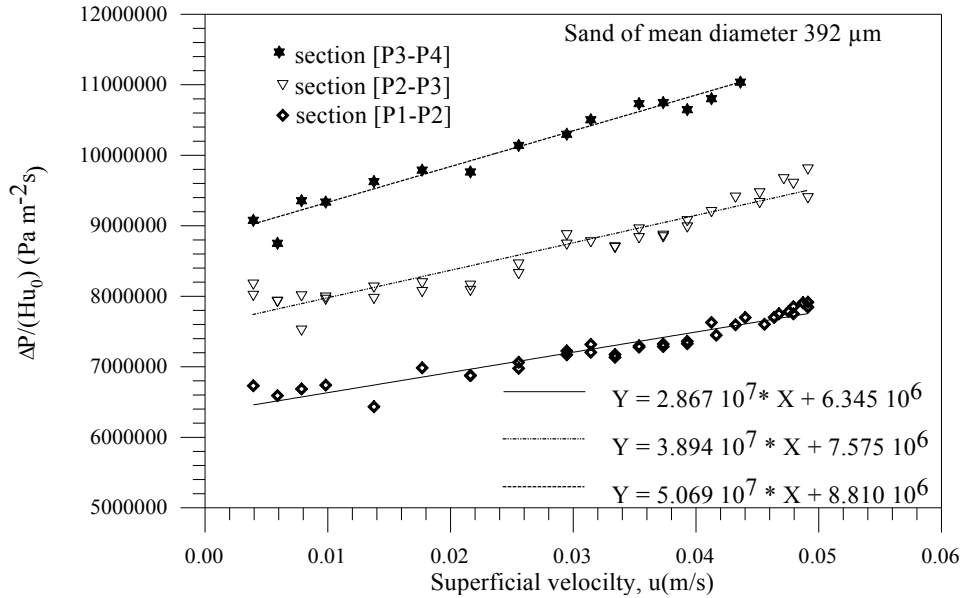


Figure 79 : $\Delta P/(H.u_0)$ as a function of superficial velocity for sand with a mean diameter $d_g = 392 \mu\text{m}$.

Obtaining these values and using the capillary model described before allowed us to evaluate both structural factors of the porous medium: τ and a_{vd} . Results concerning structural parameters obtained for each sand from pressure drop measurements are summarized in Tableau 19.

Tableau 19 : Structural parameters of the beds studied.

Sand and section	Coefficient $N \times 10^6$	Coefficient $M \times 10^7$	$d_{g \text{ mean}}$ (μm) and range	Tortuosity (τ)	a_{vd} (m^{-1})	Pore diameter (μm)	K (m^2)
[P1-P2]	6.319	2.795	392	1.26	26,149	130	\
[P2-P3]	7.575	3.895	38 - 589	1.42	25,365	134	\
[P3-P4]	8.810	5.069		1.56	24,893	137	9.1×10^{-11}
[P1-P2]	3.329	3.017	518	1.54	15,365	221	\
[P2-P3]	4.245	3.550	36 - 849	1.58	17,041	200	\
[P3-P4]	4.971	3.662		1.53	18,942	180	12.4×10^{-11}
[P1-P2]	3.264	3.042	389	1.56	15,085	225	\
[P2-P3]	4.680	3.417	20 - 1018	1.51	18,740	182	\
[P3-P4]	6.459	4.084		1.52	21,905	155	15.5×10^{-11}

For the finest sand (sieving from $100 \mu\text{m}$ to $300 \mu\text{m}$), we could not exceed the Darcy regime. For this reason, in order to estimate the dynamic specific area, we chose to do a rough calculation by setting reasonable value of tortuosity $\tau =$

1.50. Permeability (K) in the first section (upper section [P3-P4]) of each sand filter was determined using the results in Darcy regime.

Figure 80 shows the variation of pressure gradient based on the superficial velocity for the three sections of the bed. The experimental results are summarized in Tableau 20.

Tableau 20 : Surface area and average pore diameter corresponding to a tortuosity factor of 1.5 for the finest sand ($d_{g,mean} = 256 \mu\text{m}$).

$\tau=1.5$	Section [1 - 2]		Section [2 - 3]		Section [3 - 4]	
	$a_{vd} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$d_{pore} \text{ (}\mu\text{m)}$	$a_{vd} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$d_{pore} \text{ (}\mu\text{m)}$	$a_{vd} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$d_{pore} \text{ (}\mu\text{m)}$
	36,742	93	40,041	85	50,419	68

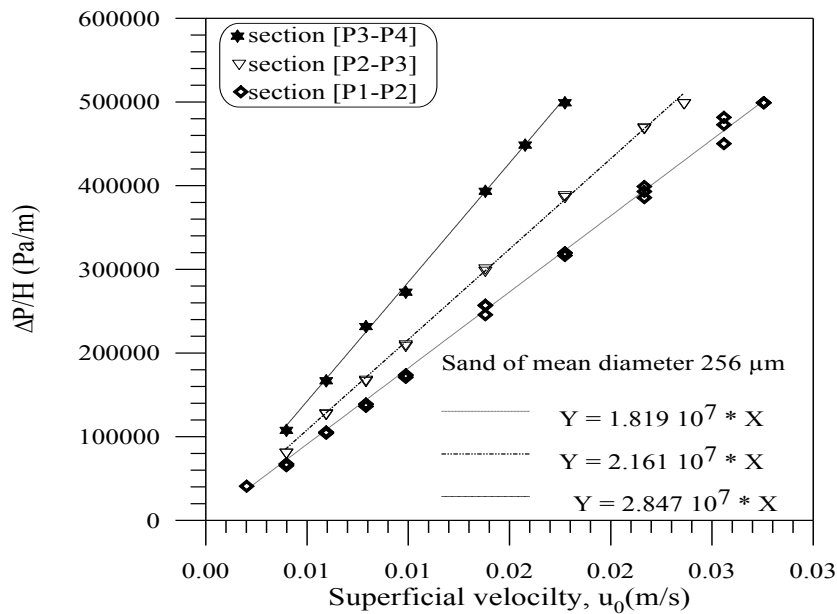


Figure 80 : Pressure gradient over a packed bed as a function of superficial velocity for sand with a mean diameter $d_g=256 \mu\text{m}$ in Darcy regime.

The tortuosity factor values obtained are very similar and do not vary greatly, depending on the size distribution of sand. The average experimental value of the tortuosity ($\tau = 1.52$) is close to that cited in the literature for spherical particles (Comiti and Renaud, 1989). The values of dynamic specific surface area are more important when the average grain diameter decreases, except for the 389 μm . This sand has the same dynamic surface area as the 518 μm but its average grain size is smaller. This result is consistent if we apply the

classical definition of the specific surface of the spherical grain $a_g = 6/d_g$. For the whole studied sands, average pore diameters values are comprised between 68 μm and 225 μm , which is much greater than the size of micro-algae to be retained.

III.3.5.2 Filter performance

III.3.5.2.1 Effect of filter mean sand grain size and bed depth

Filter performance over time for all the sands studied is recorded in Figure 81. The values of the concentration of micro-algae and the turbidity in the filtrate are presented in Tableau 21. For the sands filtration with a mean diameter greater than 350 μm carried out with a height of bed of 1 m and a feed rate corresponding to a superficial velocity of about $3.5 \text{ m}^{-3} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, the removal efficiencies after two hours depends on the mean grain diameter, and are comprised between 70 and 99 %. After six hours of filtration, micro-algae retentions are equal to 52 %, 45 % and 40 % for the sands of mean diameter equal to 392 μm , 519 μm and 389 μm respectively. Results obtained with sands of mean diameter greater than 350 μm show an entrainment of micro-algae in the filtrate with an increase in the concentration of particles at the filter output with filtration time (Figure 81). We notice on the one hand that for the sand with a mean diameter equal to 389 μm , the efficiency is smaller than sand with a mean diameter equal to 392 μm . For these two sands of the same average diameter, the ratio (d_{max}/d_{min}) is equal to 48 for $d_g \text{ moyen} = 389 \mu\text{m}$ and 15 for the $d_g \text{ moyen} = 392 \mu\text{m}$. This is due to the difference existing in the distribution size, the first being just sieved lower than 1100 μm while the second is sieved from 300 to 425 μm . On the other hand, for the sand of mean diameter equal to 389 μm , the efficiency evolution is almost similar to that of sand with larger grain (519 μm). The results for the characterisation of filter media gave the same average pore opening for the two sands (389 and 519 μm). This result shows the influence of the distribution of grain size on the distribution of pores. These results are consistent with another study concerning deep bed suspensions filtration (Jegatheesan and Vigneswaran, 1997b, a, 2000).

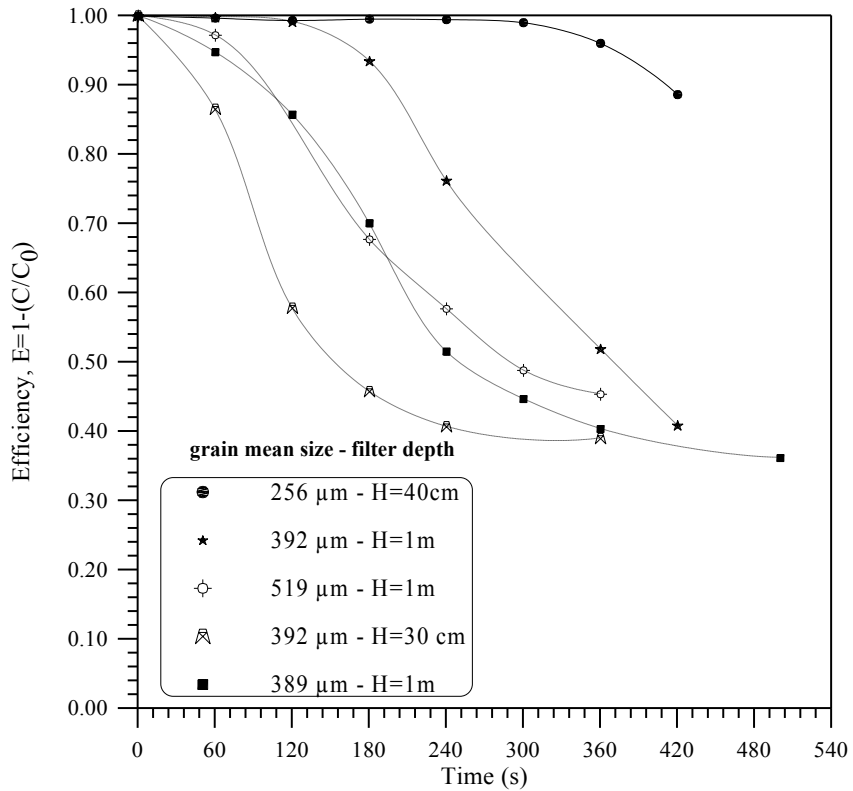


Figure 81 : Evolution of performance during the filtration time for different sizes of sand.

Tableau 21 : Efficiency values of the filter and the turbidity (NTU) of the filtrate during the filtration cycle.

$\bar{a}_g(d_{g_{min}} - d_{g_{max}})$ (μm)	392 (38-599) (H=1 m)		392 (38-599) (H=30 cm)		519 (36-849) (H=1 m)		256 (26-496) (H=40 cm)		389 (20-1018) (H=1 m)	
time (h)	E	NTU	E	NTU	E	NTU	E	NTU	E	NTU
0	1.00	8.73	1.00	11.77	1.00	8.73	1.00	14.07	1.00	\
60	1.00	0.69	0.87	2.81	0.97	0.95	1.00	0.37	0.95	0.91
120	0.99	0.85	0.58	4.92	0.71	2.39	0.99	0.26	0.86	1.35
180	0.94	1.00	0.46	5.81	0.68	1.82	1.00	0.45	0.70	2.36
240	0.76	2.10	0.41	6.14	0.58	2.90	1.00	0.87	0.52	3.31
300	\	\	\	\	0.49	3.55	0.99	1.25	0.45	3.68
360	0.52	3.58	0.41	6.10	0.45	3.92	0.96	1.25	0.40	4.40
420	0.41	4.49	\	\	\	\	0.89	1.83	\	\
500	\	\	\	\	\	\	\	\	0.36	4.55

So, the comparison presented in Figure 81 depicts the influence of average grain size distribution on evaluation of filtrate quality. A decrease of average grain size induces a decrease of concentration at the outlet. The smaller the grain size, the more attenuated this concentration increase will become. Tortuosity factor and porosity of the different filters have the same values regardless of the

filter media, which means that the average velocity u of the liquid through the pores can be considered similar.

In order to study the effect of the height of the bed on removal efficiency, tests are performed with the same sand (mean diameter 392 μm) by changing the height from 1 m to 30 cm. Results show a sizeable decrease in the efficiency, which is reduced by about: 40 % after two hours of filtration ($E = 99\%$ with 1 m and $E = 58\%$ with 30 cm) and 20 % after six hours ($E = 52\%$ with 1 m and $E = 41\%$ with 30 cm). These results seem to indicate that the height of filter media influences the duration of stable removal efficiency. In order to delay the increase of particles concentration in the filtrate, an average sand size ranging from 100 μm to 300 μm and a bed height equal to 40 cm was used. The results obtained show that about 90 % of micro-algae are eliminated after 6 hours of filtration. The size distribution of this sand corresponds to pores of average diameter less than 100 μm .

During filtration with the finest sand of mean diameter 256 μm , pressure drop measurements have been carried out on the first 35 centimetres of filter. The resistance to flow during filtration is then determined from values of ΔP ; the results are presented in Figure 82. The resistance varies between 5×10^9 and $37 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$.

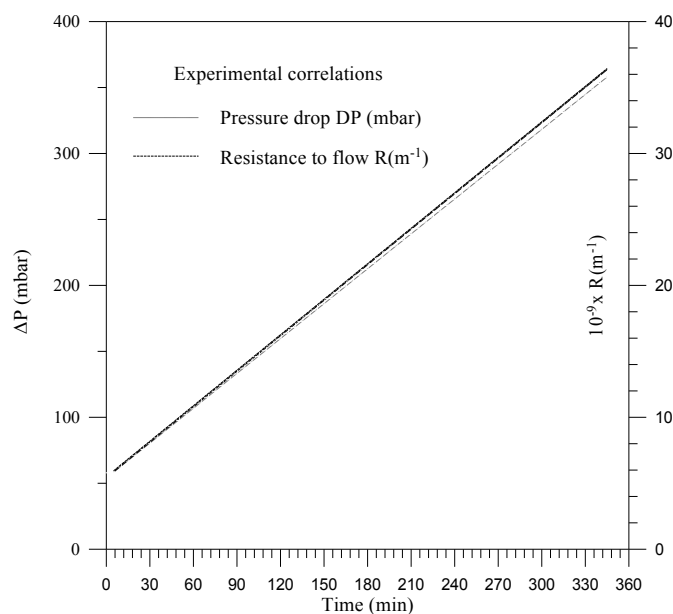


Figure 82 : Variation of the pressure drop (measurement carried out on the first 35 cm) versus filtration time at a fixed superficial velocity ($3.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) with a sand sieved from 100 to 300 μm .

These results make it possible to conclude that micro-algae retentions are all the higher as the mean sand diameter and the distribution range is lowest and the bed height is highest.

III.3.5.2.2 Micro-algae transport behaviour

The number of cells retained during the operating cycle (N_{acc}) is calculated from the mass balance of micro-algae between input and output of the filter.

$$N_{acc} = C_e \cdot Q_e \int_{t_0}^{t_1} \left(1 - \frac{C(t)}{C_e} \right) dt \quad (68)$$

where C_e is the initial concentration in the feed, Q_e is the feed flow rate, $C(t)$ is the concentration at time t , t_0 and t_1 are respectively the start time and end of the filtration cycle.

The ratio between the number of cells captured and the number of cells in suspension feeding the filter, calculated for a filtration time of six hours, is 75 %, 49 % and 61 % for sands with an average diameter 392 μm , 519 μm and 389 μm respectively. This ratio is equal to 99 % for the finest sand of average diameter 256 μm .

Finest sand SEM observations after filtration show the formation of a filter cake on the surface of the packed bed (Figure 83). The significant accumulation in this area compared to lower layers is probably due to the presence of finer grains after fluidization above filtering operation. Furthermore, in this zone the pore size is relatively small and the ratio of the media diameter to the particle diameter d_g/d_p may be less than 10, which favours retention with formation of cake (McDowell-Boyer *et al.*, 1986). By assimilating cells with spherical particles, the total volume of particles retained has been estimated. The volume of micro-algae retained during filtration calculated from a mass balance is extremely low compared to the total pores volume initially present in the porous medium. For sands for which the average pore diameter is greater than or equal 130 μm , the ratio of the volume corresponding to the retained cells to that of the pores does not exceed 0.25 %. Similarly, the number of cells retained corresponds to an

approximate total surface using the projected area diameter, which doesn't exceed 0.2 % of the total area developed by pores.



Figure 83 : SEM images of filter cake/surface mat above the media

So, this proves that pore size remains much greater to trap particles the mechanical way and that the small amount of particles retained occurred in the narrow passages particles will encounter during their random movement. Indeed, particle deposition in porous media results from several mechanisms which depend on the various physical and geometrical parameters (Yao *et al.*, 1971; McDowell-Boyer *et al.*, 1986; Zamani and Maini, 2009). Although pores diameters are much greater than the particles to be retained, deposition phenomena of micro-algae suspension can occur in the filter. Part of particles freely circulates in pores but it is possible to suppose that deposition mechanisms could occur due to particles straining, particles aggregation or particles sedimentation in the smallest pores and onto grains of the media (collectors), as already observed in several studies (Jegatheesan and Vigneswaran, 2000; Wang *et al.*, 2000; Ahfir *et al.*, 2009). These deposition mechanisms can be promoted because micro-algae are rich in mucilage and exopolysaccharides, which could increase their adhesivity properties, grains of sand are angular and pore velocity is low. Indeed, extracellular mucilaginous layer of micro-algae seems to improve the adhesiveness between the sand grains and micro-algae and micro-algae aggregation phenomena. Consequently, micro-algae aggregates, forming particles larger than pores diameter, and penetration into the media becomes difficult and a filter cake or surface mat can form above the media as explained in the literature (McDowell-Boyer *et al.*, 1986).

SEM analysis also indicates the presence of micro-algae in the top layers of the filter, which means that part of micro-algae can be removed by straining in

the depth of the bed. Figure 84 illustrates these phenomena of micro-algae deposition onto a grain surface after filtration process. In addition, as already observed, the removal efficiency of the filter can diminish or increase during filtration due to a change of the surface characteristics of grains caused by micro-algae or organic deposition (Jegatheesan and Vigneswaran, 1997b, 2000).

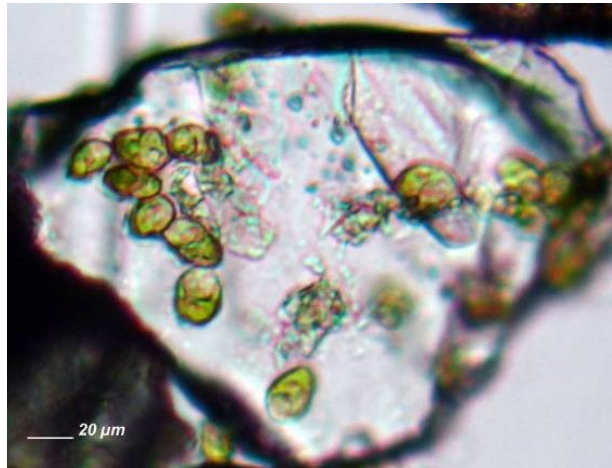


Figure 84 : Optical microscopy image of micro-algae (*H. triquetra*) deposited onto a sand grain after filtration.

Those results allow considering the sand filter as a means of reducing to 90% - or even eliminate - the presence of micro-algae in seawater before feeding the aquaculture ponds. For this application, one can provide the following design guidelines :

To renew the water of a 50 m³ pond in 5 hours, the minimum flow needed is 10 m³.h⁻¹ in the worst case (*i.e.* when the filter is saturated). If the water velocity in the filter is set at 5 m³.m⁻².h⁻¹, the minimum area of the filter is 2 m² and its diameter is 1.6 m. The filter media should have a quite small sand size ranging from 100 to 300 microns and the limit pressure-drop in the filter can be estimated at 1 bar for a thickness equivalent to 90 cm. Energy consumption will depend on the duration of operation. If total pressure loss in pipes is estimated at 2 bars, then the pump should have achieved a minimum pressure of 3 bars for a flow of 10 m³.h⁻¹ when the filter is saturated. For a pump efficiency of 54 %, the useful energy absorbed by the motor shaft is 1.55 kW. The nominal power of the engine must be greater than or equal to this value. If the engine operates at 83 % of its rated power, electricity consumption will be 1.94 kWh. This corresponds to 0.2

kWh/m³ of water filtered. These values could be used to evaluate annual electricity consumption.

III.3.6 Conclusion

The present work studies the effect of grain size on the performance of sand filter in aquaculture production systems. The average pore diameter of each sand has been experimentally evaluated through the determination of specific surface of the porous medium. The capture efficiency has been studied in the case of a suspension containing the Dinoflagellate *H. triquetra*.

The results obtained for a filtration rate of about 3.5 m³.m⁻².h⁻¹ show the potential to improve the removal efficiency of micro-algae by controlling the size distribution of sand grains.

Retention of 90% micro-algae has been obtained with the finest sand of average diameter less than 300 microns.

Implementation of the sand filter on an industrial scale is feasible and advantageous because energy consumption is lower (< 1 kWh per m³).

Other types of sand of different sizes should be tested in order to optimize removal efficiencies and better understand the capture mechanisms.

Further studies will provide some reliable recommendations for the driving process and control.

IV Changement d'échelle et étude technico-économique

IV.1 Contexte de l'étude

Destinés à affranchir les ostréiculteurs des conséquences économiques d'une fermeture sanitaire et de protéger les consommateurs des risques d'intoxications, les procédés de filtration étudiés dans ce travail doivent impérativement être compatibles économiquement avec la filière conchylicole. De plus, les systèmes de filtration envisagés dans ce travail de thèse devront être testés et évalués *in situ* avant d'être proposés sur le marché. En effet, testés à l'échelle réelle, intégrés dans des systèmes de production de mollusques bivalves (systèmes en eau re-circulée, ou bassins de sauvegarde), les procédés de filtration pourront être évalués plus justement en terme de coût opératoire, mais également évalués vis-à-vis de leurs impacts éventuels sur la qualité des bivalves.

Dans ce contexte, deux études préliminaires ont été réalisées dans le but (i) d'identifier l'offre existante concernant les procédés eux-mêmes à travers les principaux fournisseurs français spécialistes de la filtration, et (ii) d'analyser la fiabilité et la viabilité économique des dispositifs de filtration liés à la sauvegarde des mollusques bivalves.

IV.2 Typologie des entreprises ostréicoles

Une enquête réalisée dans le cadre du projet GERRICO, auprès d'une quarantaine d'entreprises ostréicoles de la baie de Bourgneuf, a permis d'établir une typologie des entreprises en trois classes (Le Grel et Le Bihan, 2009) :

-Groupe 1 : les entreprises à vocation industrielle, écoulant des tonnages relativement importants (60 t/an), travaillant avec de la main d'œuvre salariée et implantées sur plusieurs bassins ;

-Groupe 2 : les entreprises familiales, avec un tonnage moyen (30 t/an), sans réelle dynamique d'investissement ;

-**Groupe 3** : les entreprises avec un tonnage moyen (30 t/an), dirigées par de jeunes entrepreneurs.

Cette typologie donne une base pour le dimensionnement des dispositifs et des installations destinés à la sauvegarde des mollusques bivalves. Ce travail réalisé par le LEMNA (Laboratoire d'Economie et de Management de Nantes Atlantique), a permis d'évaluer un tonnage correspondant à la durée de sauvegarde souhaitée, et de développer une méthodologie d'évaluation du manque à gagner en fonction des différents groupes d'entreprises, de la période et de la durée de fermeture en jours.

Ainsi, les durées de fermetures sont au minimum estimées à trois semaines (21 jours) pour tenir compte des procédures réglementaires. La perte commerciale subie par une entreprise de chaque groupe, en fonction de la saisonnalité de ses ventes, est présentée Tableau 22. Cette estimation ne comprenant pas les conséquences liées à la perte d'image et au financement du différé de la trésorerie, ces chiffres sont à considérer avec prudence (Le Grel, 2011).

Tableau 22 : Estimation des pertes commerciales par mois entraînées par une fermeture sanitaire de 21 jours (en euro) (Le Grel, 2011).

	Entreprises moyennes		
	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
Janvier	2 065	1 478	423
Février	1 961	1 263	420
Mars	1 792	1 228	401
Avril	1 138	1 064	336
Mai	851	759	276
Juin	701	759	287
Juillet	738	669	456
Août	1 096	669	505
Septembre	1 086	979	404
Octobre	1 571	1 163	469
Novembre	2 215	1 378	516
Décembre	13 447	3 565	3 930

Le niveau de la perte commerciale évolue logiquement en fonction des quantités d'huîtres écoulées. La perte atteint donc son maximum au moment des fêtes de fin d'année.

Afin de tester et d'estimer la faisabilité et la viabilité économique des procédés de filtration d'eau de mer pour la sauvegarde des bivalves en systèmes fermés, une évaluation des besoins de stockage et de sauvegarde des ostréiculteurs de chaque groupe a du être réalisée, notamment à travers l'évaluation de la production commercialisée en mollusques bivalves (Tableau 23).

Le Tableau 23 met en évidence la saisonnalité différente des ventes pour les différents groupes. Ainsi, le groupe 3 écoule la moitié de sa production aux fêtes, à l'opposé du groupe 2, qui n'y réalise que le quart de ses ventes.

Tableau 23 : Estimation de la production commercialisée mensuellement (en tonnes) (Le Grel, 2011).

	Entreprises moyennes		
	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
Janvier	4,39	2,96	1,55
Février	4,17	2,53	1,54
Mars	3,81	2,46	1,47
Avril	2,42	2,13	1,23
Mai	1,81	1,52	1,01
Juin	1,49	1,52	1,05
Juillet	1,57	1,34	1,67
Août	2,33	1,34	1,85
Septembre	2,31	1,96	1,48
Octobre	3,34	2,33	1,72
Novembre	4,71	2,76	1,89
Décembre	28,59	7,14	14,40
Total	60,95	29,98	30,88

Il est toutefois difficile de calculer l'impact des dispositifs sur le coût de revient. Un bassin d'une capacité de trois tonnes peut être utilisé pour traiter seulement deux tonnes ou, à l'inverse, utilisé deux fois, pour voir passer six tonnes. Il est donc hasardeux de ramener le coût d'investissement des procédés à un tonnage d'huîtres précis. Les dispositifs de filtration présentent des coûts variables en fonction de leur capacité de traitement. Il est donc préférable de raisonner en terme de volume de bassin plutôt qu'en terme de tonnage en mollusques.

Afin de couvrir l'ensemble des besoins, deux scénarii ont ainsi été retenus :

- traitement de l'eau pour des bassins de 12 m³ (pouvant contenir 3 t d'huîtres),
- traitement de l'eau pour des bassins de 120 m³ (pouvant contenir 30 t d'huîtres),

En outre, les coûts de fonctionnement dépendent pour une grande part du nombre de jours d'utilisation (par exemple le coût énergétique) ; s'ils sont variables, ils n'en sont pas pour autant proportionnels à la production. Ce qu'on peut évaluer, c'est donc un prix de revient annuel en fonction du nombre de jours de fermeture, intégrant les coûts fixes d'investissement et de fonctionnement liés à la capacité du dispositif, et les coûts variables liés à sa mise en œuvre. Connaissant la perte commerciale entraînée par une journée de fermeture, il est possible de comparer ces deux grandeurs pour en tirer une indication quant à l'intérêt de chacun des différents dispositifs testés. La méthodologie retenue consiste donc à comparer le prix de revient annuel de mise en œuvre des dispositifs de sauvegarde ou de filtration, avec l'évaluation annuelle des pertes commerciales subies lors des fermetures par des ostréiculteurs moyens des trois groupes (Le Grel, 2011).

IV.3 Essais de filtration à l'échelle pré-industrielle

IV.3.1 Introduction

Faisant suite à une enquête que nous avons réalisée en juin 2008 (80 industriels consultés (annexe 11)), trois industriels ont été sélectionnés pour participer à des essais d'échelle préindustrielle. Les unités proposées étaient équipées de filtres à poches et/ou cartouches, de filtres double couche, ou de procédés membranaires. Expérimentalement, la méthodologie utilisée pour tester les unités de filtration a été la même pour chaque procédé : filtration à 2 m³/h d'eau de mer à 5 NTU, enrichie avec 1 000 cellules/mL d'*H. triquetra*. Deux des trois entreprises ont obtenu des résultats encourageants : Le premier système mis en œuvre (filtre à cartouches + filtre à poches) a permis d'obtenir une rétention en microalgues de 99 %. Les MES n'ont toutefois pas été totalement retenues avec une rétention de 75 %. Un deuxième procédé (membranes fibres creuses) a présenté des résultats proches de ceux obtenus avec les membranes immergées étudiées au laboratoire GEPEA : rétention de plus de 99 % des microalgues et production d'une eau parfaitement clarifiée exempte de MES.

IV.3.2 Mise en œuvre et évaluation des performances des procédés industriels

L'ensemble des industriels contactés et ayant accepté de participer à une campagne expérimentale, s'est proposé de répondre au cahier des charges suivant, défini dans le cadre du programme COMSAUMOL.

IV.3.2.1 Cahier des charges

Le procédé devra supporter de longues périodes de non fonctionnement (plusieurs mois) en l'absence d'efflorescences d'algues toxiques. Il devra être robuste, nécessiter peu de maintenance, peu de surveillance, et garantir de faibles dérives de performances dans le temps.

Suivant la taille de l'exploitation, deux capacités de traitement sont à considérer : 2 m³/h et 50 m³/h.

Quelle que soit la capacité de traitement, 100 % des particules dont le diamètre est supérieur à 5 µm devront être éliminées sans réduction de la teneur en nutriments et sels.

Les caractéristiques de l'eau de mer sont les suivantes :

- salinité : 25 à 40 g/L,
- température : 10 à 25 °C,
- pH : 7 à 9,
- concentration en matières en suspension (MES) : 5 à 200 mg/L
- concentration en carbone organique (COT) : 0,5 à 60 mg/L

Parmi les 80 entreprises spécialisées dans le traitement de l'eau que nous avons contactées (par courrier et/ou mail), dix ont répondu (soit moins de 13 %). Sur les dix réponses, huit présentaient des offres pouvant potentiellement répondre au cahier des charges. Finalement, trois entreprises ont été sélectionnées pour mettre en place des essais de filtration avec leur procédé respectif.

Pour les entreprises concernées (*Equip'Hydro* - Bordeaux, *Afig-Foessel* - Habsheim/Alsace et *Alisma Filtration* - Nantes), des essais ont été réalisés sous notre coordination conjointe (Ifremer/GEPEA) en Avril 2009 à la station Ifremer de Bouin, puis en octobre 2009 avec la société *Equip'Hydro* pour les essais membranaires. Après avoir réalisé une enquête, défini un cahier des charges et proposé un site expérimental, l'ensemble des essais ont été conduits sous la responsabilité des entreprises.

IV.3.2.2 Description des unités de filtration testées

IV.3.2.2.1 Filtres à cartouche et à poche et filtre double couche

- **Société Alisma Filtration**

La société *Alisma Filtration* a proposé un système de filtration à quatre étages en série: **dégrossissage** (filtre à gravité centrifuge (hydrocyclone Timex), seuil de rétention de 40 à 70 μ m), **clarification 1** (filtre à poche double paroi Cuno Duoflo taille 2, de seuil de rétention 1 μ m nominal, et d'une capacité de rétention de 5 kg), **clarification 2** (filtre cartouche Cuno PolyKLEAN de seuil de rétention de 5 μ m nominal), et une **stérilisation** (filtre cartouche Cuno PolyNet, de seuil de rétention de 10 μ m absolu).

- **Société Equip'Hydro**

Le pilote d'*Equip'hydro* est constitué d'une série de filtres cartouches *Pall* divisée en trois étages. Un traitement à l'UVc est placé en sortie des filtres. Chaque étage est composé de deux filtres cartouches de 25 centimètres de longueur. Les deux étages suivant l'alimentation sont des filtres de la gamme Claris, et permettent une filtration nominale de 50 μ m pour le premier, et de 20 μ m pour le deuxième. Le dernier étage issu de la gamme Nexis est de 10 μ m absolu.

- **Société Afig-Foessel**

Le pilote *Afig-Foessel* est constitué d'un filtre double couche, sable de Loire ($d_{grain} = 0,95$ mm), et d'Hydro-anthracite *H* suivit d'une filtration sur cartouche de 10 et 1 μ m de seuil de rétention nominal.

- **Société Equip'Hydro et Aquasource**

Le pilote membranaire étudié est constitué d'un module de sept mètres carré de membranes fibres creuses fonctionnant en mode frontal intérieur/extérieur. Le seuil de coupure nominal est de 0,02 μm , et la perméabilité initiale annoncée est égale à 340 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Les caractéristiques de la membrane sont présentées dans le Tableau 24. La filtration s'est effectuée à un débit constant de 700 L/h sans cycles de rétrolavage.

Tableau 24 : Caractéristiques des membranes Aquasource.

Membranes fibres creuses Altéon/Aquasource	
Sens de filtration	intérieur/extérieur
Matériau	Polysulfone hydrophile
Diamètre interne	1,08 mm
Diamètre des pores	0,02 μm
Seuil de coupure	150 kDa
Surface filtrante	7 m^2
Plage de pH	2 < pH < 12
Turbidité de l'eau produite	< 0,1 NTU
Abattement bactériologique et kyste	> 6 log

IV.3.2.3 Méthodologie

Afin de se placer dans le cas d'un *bloom* important mais réaliste, l'eau d'alimentation, pour chaque essai de filtration, a été réalisée par dilution d'une culture en scobalite de 300 L d'*H. triquetra* avec de l'eau de mer naturelle, pour atteindre une concentration de 1 000 cellules/mL. La turbidité a ensuite été ajustée à 5 NTU avec de l'argile naturelle. Une homogénéisation de l'eau d'alimentation dans le bac a été assurée par bullage, au moyen de trois bulleurs (Figure 85).



Figure 85 : Bac d'alimentation (7 m^3) : *Bloom* reconstitué avec 1000 Cellules/mL d'*H. triquetra*.

La caractérisation des eaux d'alimentation, et le suivi de la qualité des filtrats et perméats, ont été effectués par les analyses de la turbidité, des matières en suspension (MES), de la chlorophylle-*a*, par analyse granulométrique (QICPIC -Sympatec et Coulter Counter Multisizer - Beckman-Coulter), et par dénombrement des particules sur cellule de Nageotte. Le pouvoir colmatant des eaux filtrées a également été estimé par la mesure du *Silt Density Index (SDI)*.

Tableau 25 et la Figure 86 présentent les caractéristiques de l'eau d'alimentation utilisée dans cette étude.

Tableau 25: Caractéristiques de l'eau d'alimentation (moyenne sur l'ensemble des essais réalisés).

Description	Concentration
<i>H.triquetra</i> (Cellules/mL)	1000 ± 100
Matière en Suspension (mg/L)	16,0 ± 4,5
Température (°C)	15,7 ± 0,1
Salinité	32,1 ± 0,1
Turbidité (NTU)	4,6 ± 1,7
Chlo-a (µg/L)	8,3 ± 16,9

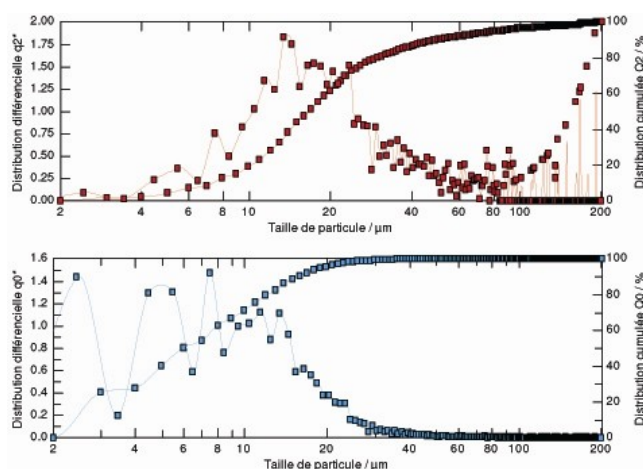


Figure 86 : Répartition granulométrique de l'eau d'alimentation (QICPIC) : en surface (en haut) et en nombre (en bas) - unité 1/mm et % cumulé

Un traitement d'image couplé au granulomètre optique (QICPIC) a permis d'obtenir une concentration particulaire par classe de taille de l'eau d'alimentation. Le Tableau 26 présente ces résultats en comparaison avec ceux obtenus avec le Multisizer. Ces analyses indiquent une concentration en particules correspondant à la microalgue cible *H.triquetra* plus importante que la concentration théorique de 1 000 cellules/mL. En effet, avec environ 3 000 particules/mL pour le Multisizer, et 5 000 particules/mL pour le QICPIC, il existe

des particules, naturellement présentes dans l'eau de mer côtière, présentant les mêmes particularités dimensionnelles qu'*H.triquetra*.

Tableau 26: Concentration particulaire de l'eau d'alimentation (moyenne sur les essais réalisés).

Description	Concentration (part./mL)
Particules de 10 à 20 µm (Multisizer)	3 025 ± 580
Particules de 2 à 200 µm (QICPIC)	56 581 ± 13 017
Particules correspondantes à la taille et forme d' <i>H.triquetra</i> (QICPIC)	5 026 ± 380

La grande majorité des particules, environ 90 %, présentent un diamètre inférieur à 15 µm (Figure 87). Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par Chen *et al.*, 1993, indiquant que pour une eau aquacole, 95 % des particules en suspension étaient des particules fines inférieures à 20 µm. Dans notre cas, la taille moyenne des particules est d'environ 27 µm, et 50 % des particules ont une taille inférieure à 15 µm.

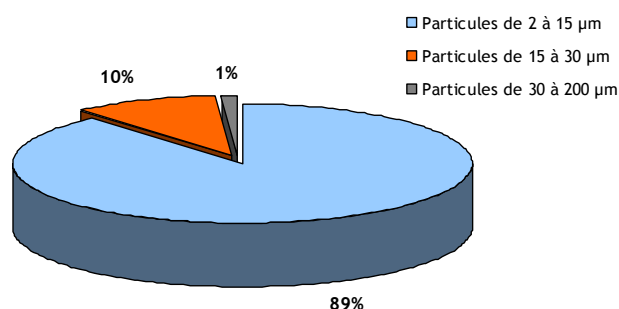


Figure 87 : Composition particulaire de l'eau d'alimentation (moyenne sur l'ensemble des essais réalisés).

IV.3.2.4 Résultats et discussion

IV.3.2.4.1 Sélectivité des procédés de filtration

La Figure 88, présente le taux de rétention ($TR=1-(C_p/C_0)$) en fonction du temps de filtration, de la Chlorophylle-*a*, des MES, et du nombre de particules comprises entre 10 et 20 µm (Multisizer). Les rétentions obtenues avec le procédé membranaire étant toujours supérieures à 99 %, elles ne sont pas représentées sur ces graphiques. De même concernant les rétentions en turbidité qui sont toujours supérieures à 90 %.

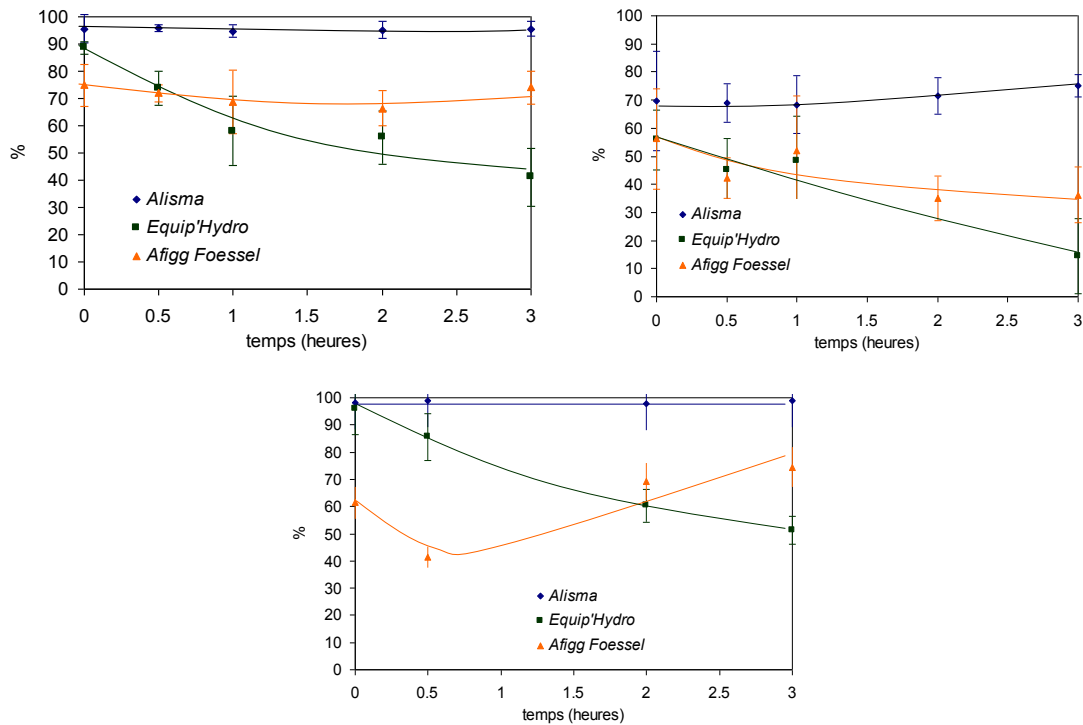


Figure 88: Rétentions en Chlorophylle-a (en haut à gauche), en MES (en haut à droite) et en particules (Multisizer) (en bas).

Les rétentions en chlorophylle-a en fin de filtration sont respectivement égales à $95,6 \pm 2,7$ %, $41,1 \pm 10,6$ % et $74,0 \pm 6,0$ % pour les sociétés *Alisma Filtration*, *Equip'Hydro* et *Afig-Foessel*.

Les rétentions en MES en fin de filtration sont respectivement égales à $75,0 \pm 4,0$ %, $14,4 \pm 13,3$ % (variabilité importante des valeurs des MES) et $36,2 \pm 9,9$ % pour les sociétés *Alisma Filtration*, *Equip'Hydro* et *Afig-Foessel*. Les rétentions en particules de taille comprise entre 10 et 20 μm en fin de filtration, sont respectivement égales à $99,0 \pm 1,0$ %, $51,4 \pm 10,0$ % et $74,5 \pm 10,0$ % pour les sociétés *Alisma Filtration*, *Equip'Hydro* et *Afig-Foessel*. Les résultats montrent que chaque procédé a pu produire une eau de mer clarifiée (turbidité < 1 NTU). Néanmoins, les filtrats n'étaient pas totalement exempts de matière particulaire (MES < 80 %). Cependant, la société *Alisma filtration* a pu fournir un filtrat de très bonne qualité : rétention moyenne en chlorophylle-a d'environ 95 %, et rétention moyenne en particules de 10 à 20 μm supérieure à 98%. Les mesures de la concentration en chlorophylle-a présentent une corrélation supérieure à 88 % ($R^2 > 0,88$) avec la concentration en microalgues dans l'eau de mer. Cette mesure étant un indicateur de présence des microorganismes photosynthétiques, l'évolution des concentrations en chlorophylle-a dans les eaux de sortie des procédés, peut

renseigner sur le pouvoir de séparation en microalgue. Etant non-spécifique à une espèce donnée, et l'eau d'alimentation contenant plusieurs espèces de microalgues naturellement présentes, la mesure en Chlorophylle-*a* doit être complétée par une analyse permettant de détecter la présence de l'espèce cible (*H. triquetra* dans notre cas). Cette analyse est réalisée par granulométrie optique couplée à une analyse d'images (QICPIC, *Sympatec*).

Le Tableau 27 présente les résultats du nombre de particules totales, et des particules présentant les caractéristiques dimensionnelles d'*H.triquetra*, pour chaque procédé de chaque société. Les taux de rétention y sont également présentés. D'après ces résultats, seules les sociétés *Alisma Filtration* et *Equip'Hydro - Aquasource* ont pu produire une eau de mer exempte, à plus de 98 %, de microalgues de type *H.triquetra*.

Tableau 27: Concentration particulaire et rétention des particules de type « *H.triquetra* » et des particules totales en fin de filtration (réalisé avec le QICPIC).

Particules présentant des similarités dimensionnelles avec " <i>H.triquetra</i> " en fin de filtration		
	Part./mL	R%
<i>Alisma Filtration</i>	56	98.9
<i>Equip'Hydro</i>	1474	70.7
<i>Afig-Foessel</i>	444	91.2
<i>Equip'Hydro - Aquasource</i>	8	99.8
Particules Totales au bout de 3h de filtration		
<i>Alisma Filtration</i>	938	98.3
<i>Equip'Hydro</i>	6931	87.8
<i>Afig-Foessel</i>	15157	73.2
<i>Equip'Hydro - Aquasource</i>	179	99.7

L'évaluation du pouvoir colmatant des eaux filtrées montre également la même tendance (Tableau 28). Soit le $SDI_{2\text{ minutes}/500\text{ mL}}$ le plus faible pour *Alisma filtration* et pour *Equip'Hydro - Aquasource*, avec respectivement 26 et 8,2 comme valeurs de *SDI*. Il est également important de noter que seule la société *Equip'Hydro - Aquasource* a pu produire une eau de mer dont un $SDI_{15\text{ minutes}/500\text{mL}}$ a pu être mesuré avec une valeur de 2,2.

Tableau 28: SDI des filtrats/perméat en fin de filtration.

	$SDI_{2\text{ min}, 500\text{mL}}$	$SDI_{15\text{ min}, 500\text{mL}}$
<i>Alisma Filtration</i>	26	\
<i>Equip'Hydro</i>	\	\
<i>Afig-Foessel</i>	33	\
<i>Equip'Hydro - Aquasource</i>	8,2	2,2

- **Qualité du perméat produit par le procédé membranaire**

D'après le résultat des analyses granulométriques réalisées sur le perméat en fin de filtration au bout de 180 minutes, 179 particules/mL entre 2 et 30 μm ont été détectées. Parmi elles, seulement huit particules/mL correspondaient aux critères de forme d'*H.triquetra*. Afin de confirmer ce dernier résultat, 1 L de perméat a été filtré sur un filtre disque de 0,45 μm de seuil de coupure et de 25 mm de diamètre. Ce dernier ayant ensuite été analysé au microscope optique. Cette analyse, bien que qualitative, a permis de révéler la présence de particules de formes variées, de nature non déterminée, mais *H.triquetra* n'a pu être détectée. Un dénombrement sur lame hématimétrique de Nageotte a également été réalisé sur le perméat, mais le résultat était également négatif. La présence de particules dont le diamètre est supérieur à 1 μm dans le perméat n'est théoriquement pas possible pour de l'ultrafiltration. Les particules retrouvées doivent probablement provenir de différentes sources de contamination (réseau de transport du perméat au niveau du pilote, vannes, tuyaux, pompes,...).

Couplé à l'analyse de la chlorophylle-*a* présentant une rétention d'environ 99 % (Tableau 29), ces analyses nous permettent de confirmer une rétention quasi-totale en microalgues.

Tableau 29 : Rétention dans le perméat en fin de filtration.

Description	Rétention (%) - ($TR=1-(C_p/C_f)$)
Concentration cellulaire (Cellules/mL)	99,2 \pm 0,0
Turbidité (NTU)	97,3 \pm 0,0
Chlo- <i>a</i> ($\mu\text{g/L}$)	98,9 \pm 0,0

IV.3.2.4.2 Performances hydrauliques du procédé membranaire

L'essai de filtration membranaire a été réalisé à débit constant (700 L/h). La perméabilité initiale à 20°C était comprise entre 350 et 400 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$.

L'essai a été clôturé au bout de trois heures de filtration (temps de rétrolavages en plus), après avoir produit deux mètres cube de perméat. La perméabilité à 20°C finale était de 180 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. La perméabilité à 20°C a diminué d'environ 40 % de la perméabilité initiale en trois heures, alors que le flux n'était pas encore stabilisé.

Suite à l'analyse de ces résultats, voici les principales conclusions de l'industriel :

-La perte de perméabilité est linéaire dans le temps.

-Par extrapolation de la courbe, la perméabilité finale, au bout de quatre heures, devrait être de $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à 20°C ,

-Les rétrolavages, quels qu'ils soient, n'ont pas permis pas de récupérer la perméabilité de début de cycle de filtration.

- 2 m^3 ont pu être produits en trois heures de filtration, il est donc possible, aux vues des perméabilités, de produire 2.7 m^3 en quatre heures (soit 8 m^3 avec trois modules en quatre heures).

Sur la base de ces essais, la faisabilité technique peut être considérée comme validée d'après la société *Aquasource*.

IV.3.2.4.3 Régénéralité des membranes « *Aquasource* »

Cette étape ayant été réalisée au sein de la société *Aquasource*, sans la présence d'un responsable du projet COMSAUMOL, il n'est pas possible de conclure sur l'efficacité du nettoyage. Cependant, voici les commentaires fournis par la société :

Le module a été stocké une quinzaine de jours dans de l'eau du réseau avant sa régénéralité. La perméabilité à 20°C était alors égale à $320 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. L'hypothèse pour expliquer cette augmentation de la perméabilité est que le colmatage des membranes a dû se « relaxer » durant la période de stockage, et être évacué lors du rétrolavage de reprise.

-Régénéralité à l'acide citrique 2 %

Un lavage d'une heure en circulation a été réalisé avec de l'acide citrique à une concentration massique de 2 %. La perméabilité est restée constante, l'eau de la boucle (appelée bouillon de lavage) n'a pas changé de couleur, preuve de la faible efficacité de ce lavage.

-Régénéralité à l'acide citrique 4 % et pH = 4

Un lavage d'une heure en circulation a été réalisé avec, de l'acide citrique à 4 % en concentration massique, et avec un pH de 4 ajusté à l'ammoniaque. La perméabilité est restée constante et les eaux de lavage se sont légèrement teintées de jaune. Cette teinte démontre une faible efficacité du lavage. Cependant, ce type de lavage pourrait s'avérer intéressant de façon préventive, afin d'éviter une accumulation de matières colmatantes.

-Régénération à l'Ultrasil 10 à 2 %

Un lavage de quatre heures en circulation avec de l'U10 à 2 % en concentration a été réalisé. La perméabilité est restée constante. Cependant, la coloration de la solution de lavage laisse présager de l'utilité de cette étape de nettoyage.

-Rinçage

Le module a été rincé durant 4 h à l'eau du réseau et conditionné dans du bisulfite de sodium (concentration non communiquée).

-Conclusion

Un lavage à l'acide citrique pourra être réalisé après chaque campagne de filtration. De façon préventive (une fois par an) et de manière curative, un lavage à l'U10 pourra être mis en œuvre afin de régénérer la membrane dans son intégralité. *Aquasource* préconise de rejeter, en rinçage, cinq fois le volume du module en station d'épuration (STEP), et 300 L/m² au milieu naturel. Ainsi, pour trois modules (unité à l'étude pour ce projet), 105 L d'eau de rinçage iraient en STEP et 6300 L au milieu naturel.

-Intégrité

Un test d'intégrité a été réalisé après les lavages chimiques. D'après *Aquasource*, le module est resté intègre.

IV.3.2.5 Conclusion

Les essais réalisés en association avec des fournisseurs de matériel de filtration constituent une étude préliminaire nécessitant un approfondissement. Toutefois, ils permettent d'ores et déjà d'envisager des procédés potentiellement adaptés à la filtration des microalgues toxiques à l'échelle réelle.

Ainsi, les filtrations sur poche et sur cartouche proposées par l'entreprise *Alisma Filtration*, semblent offrir de bonnes performances en terme de rétention en microalgues malgré une rétention incomplète des matières en suspension. Une rétention partielle de ces dernières n'est pas l'objectif recherché, mais il sera nécessaire dans de prochains travaux d'analyser précisément leur composition afin de vérifier l'absence de microalgues toxiques. Afin d'augmenter la sélectivité et d'assurer une rétention totale en microalgues, des essais supplémentaires devront

également être envisagés. Plusieurs paramètres peuvent ainsi être modifiés, tels que la pression de filtration, le seuil de rétention de la cartouche finale, ou celui des poches de préfiltration. Afin de diminuer les coûts et de définir les conditions opératoires les plus adaptés, il sera important de tester une filtration sur cartouche « Duoflo », sans préfiltration et avec des débits importants, et de mettre en place un protocole de régénération des filtres cartouches utilisés.

La filtration membranaire proposée par l'entreprise *Equip'Hydro* a été la seule capable de produire une eau clarifiée exempte de microalgues toxiques détectables. Malgré des coûts plus importants, la filtration sur membrane est le procédé le plus performant et le plus fiable pour assurer une rétention totale en microalgues toxiques. De plus, avec un seuil de coupure de 150 kDa (UF), ces membranes présentent également un intérêt dans l'élimination des bactéries nuisibles (ex : *Vibrio sp.*, *E. coli*,...).

Afin de conclure sur les performances de ces procédés en terme de rétention, de coût et de simplicité de mise en œuvre, des essais à l'échelle réelle seront nécessaires. Des cycles de filtration complets (filtration, rétrolavage, nettoyage) d'eau de mer réelle, réalisés sur des périodes prolongées (plusieurs jours ou semaines pendant une efflorescence de microalgues toxiques), permettraient d'évaluer les limites d'utilisation de ces procédés et d'évaluer plus précisément leur adaptabilité au milieu ostréicole. *In fine*, Seule une approche analytique des eaux produites (filtrats et perméats), et de la qualité des mollusques bivalves, permettraient de valider ou non ces procédés pour leur utilisation dans le cadre de la protection des bassins conchylicoles.

IV.4 Evaluation technico-économique

IV.4.1 Introduction

L'évaluation technico économique a été réalisée à partir, des informations transmises par les fournisseurs des procédés de filtration, et des hypothèses de travail définies dans le cadre du programme COMSAUMOL. Soit trois semaines d'interdiction par année, pour des bassins de 12 et 120 m³, pouvant contenir respectivement 3 à 30 tonnes d'huîtres.

Trois types de dispositifs de filtration ont été évalués en terme de coût dans le cadre de ce travail :

- la filtration par membranes fibres creuses ;
- le filtre à sable ;
- la filtration par cartouche.

Rappelons que la filtration membranaire est *a priori* plus performante que le filtre à sable d'après les études réalisées en laboratoire. Ce dernier permet de retenir au maximum 90 % des microalgues dans des conditions d'utilisation précises (granulométrie, vitesse de passage, hauteur de lit filtrant), alors que la filtration par membranes et sur cartouche permet de retenir la totalité des microalgues. Toutefois, quelques soient les procédés de filtration envisagés, des études complémentaires menées à l'échelle industrielle (pilotes de taille réelle filtrant de l'eau de mer réelle) devront être menés afin de conclure définitivement sur les performances de ces procédés. Seules de telles études permettraient d'évaluer l'impact, et la compatibilité de ces traitements de l'eau, sur les mollusques bivalves eux-mêmes.

Déjà connu par les ostréiculteurs, le filtre à sable est souvent mis en avant pour son caractère peu onéreux et sa simplicité d'utilisation. Technologiquement plus avancée, plus fiable, plus performante mais également plus onéreuse, la filtration membranaire présente elle aussi un maniement simple dans le cas des unités de faible débit, et peut donc être mise facilement en œuvre par l'ostréiculteur lui-même. Pour le traitement de volumes plus importants, une automatisation est nécessaire, ce qui renchérit le coût du procédé. Une alternative entre ces deux procédés est la filtration sur cartouche, qui pour des coûts *a priori* inférieurs à la filtration membranaire, offrirait une meilleure qualité d'eau filtrée que le filtre à sable. D'après les essais réalisés, seules les membranes de filtration ont permis, indépendamment du temps de filtration, la

production d'une eau de mer parfaitement clarifiée, et dépourvue de matières en suspension ou de microalgues.

Chaque système a été étudié pour des dimensionnements conformes aux deux scénarios sélectionnés pour l'étude :

- Traitement de l'eau pour des bassins de 12 m³ (pouvant contenir 3 t d'huîtres).
- Traitement de l'eau pour des bassins de 120 m³ (pouvant contenir 30 t d'huîtres).

Afin de couvrir l'ensemble des besoins des ostréiculteurs, en fonction de leur volume de production et de leur capacité de stockage, plusieurs unités de filtration de différentes capacités de traitement (2 à 50 m³/h) ont été proposées par les fournisseurs (Tableau 31). Dans ces estimations, la maintenance est estimée à 3% du coût d'investissement, le remplacement des membranes à une fois tous les deux ans, le remplacement des cartouches de filtration à deux fois par an, la main d'œuvre à deux heures par jour de filtration sur la base de 25 euros par heure, et la consommation énergétique spécifique estimée à 1 kWh/m³ sur la base de 0,07 euros/kWh.

Dans chaque cas, plusieurs options de débits ont été testées. Le débit jouant sur la vitesse de remplissage du bassin, et celle de son renouvellement, évalué à 10 % du volume total par jour (donnée Ifremer), le Tableau 30 présente le temps de remplissage nécessaire pour des bassins de 12 et 120 m³, et pour des débits de 2 à 50 m³/h.

Tableau 30 : Temps de remplissage pour des bassins conchylicoles de 12 et 120 m³

Capacité des installations (m ³ /h)	2	5	10	20	50
Bassins de 12 m³ (3 tonnes d'huîtres)					
Temps de remplissage (h)	6	2,4	1,2	0,6	0,24
Temps de renouvellement (h) (10 % du vol./j)	0,6	0,24	0,12	0,06	0,024
Bassins de 120 m³ (30 tonnes d'huîtres)					
Temps de remplissage (h)	60	24	12	6	2,4
Temps de renouvellement (h) (10 % du vol./j)	6	2,4	1,2	0,6	0,24

En envisageant un procédé de filtration uniquement pour renouveler 10 % du volume du bassin par jour, une unité de 2 m³/h pourrait convenir pour des bassins de 12 à 120 m³ (temps de remplissage en six heures maximum).

Il n'existe donc pas de lien direct entre la taille du bassin et l'importance du débit à mettre en œuvre. Un gros bassin peut parfaitement être utilisé avec un faible débit : la vitesse de remplissage sera moins grande et le temps de remplissage plus long. Si cette contrainte a été intégrée par l'ostréiculteur, et qu'il s'est organisé en conséquence pour avoir un bassin prêt en période à risques (prévoir un bassin déjà rempli, au moins en partie), il pourra faire l'économie d'une installation coûteuse assurant un gros débit. Un pré-remplissage du bassin pouvant également être assuré par camion-citerne.

Tableau 31 : Evaluation technico-économique des principaux procédés étudiés.

<i>Filtration par membranes fibres creuses (Equip'Hydro/Aquasource)</i>						
Capacité des installations (m ³ /h)	2	2	5	10	20	50
Automatisation	non	oui	oui	oui	oui	oui
Nombre de module	3	5	12	16	6	12
Prix d'un module (euros)	1500	1500	1500	1500	6550	6550
Surface filtrante par module (m ²)	7	7	7	7	55	55
Prix annoncés (k€)	24	63	104	172	254	350
Maintenance (évalué à 3% du prix initial) (€/an)	720	1890	3120	5160	7620	10500
Remplacement des membranes/cartouches (€/an) (remplacement 1fois/2ans)	2250	3750	9000	12000	19650	39300
Main d'œuvre (2h/j sur la base de 25 euros/h) (€/j de filtration)			50			
Nettoyage (€/j de filtration)			5 à 10			
<i>Procédés</i>	<i>Filtre à sable</i>		<i>Cartouche CUNO</i>			
	2	50	2	10	50	
Capacité des installations (m ³ /h)	2	50	2	10	50	
Automatisation	non	non	non	non	non	
Nombre de module	\	\	7	5	4	
Prix d'un module (euros)	\	\	511	1105	3536	
Surface filtrante par module (m ²)	\	\	\	\	\	
Prix annoncés (k€)	3	6	3.5	6	15	
Maintenance (évalué à 3% du prix initial) (€/an)	90	180	100	200	400	
Remplacement des membranes/cartouches (€/an) (remplacement 1fois/2ans)	0	0	1000	2210	7072	
Main d'œuvre (2h/j sur la base de 25 euros/h) (€/j de filtration)			50	50	50	
Nettoyage (€/j de filtration)			10	10	10	

Lors de son étude concernant l'utilisation d'une unité de filtration membranaire immergée fibres creuses (ZeeWeed 1000 - ZENON) pour le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse, Côté *et al.*, 2001, ont utilisé l'estimation présentée en Figure 89 pour l'évaluation des coûts. Il s'agit cependant d'une estimation concernant des installations industrielles de grande capacité. Ces données n'étant pas nécessairement directement extrapolables pour

des installations de faible capacité utilisées dans les conditions très spécifiques liées à l'activité ostréicole, ces chiffres ne sont donnés qu'à titre indicatif.

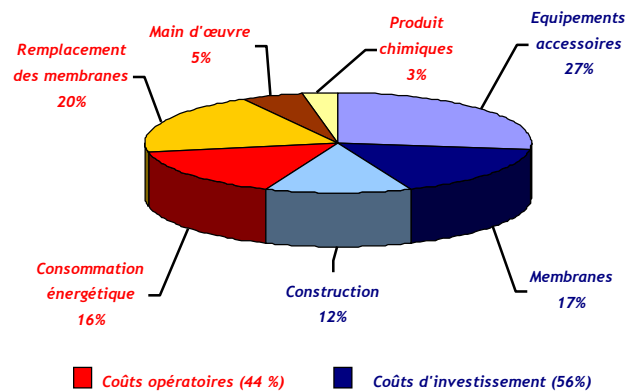
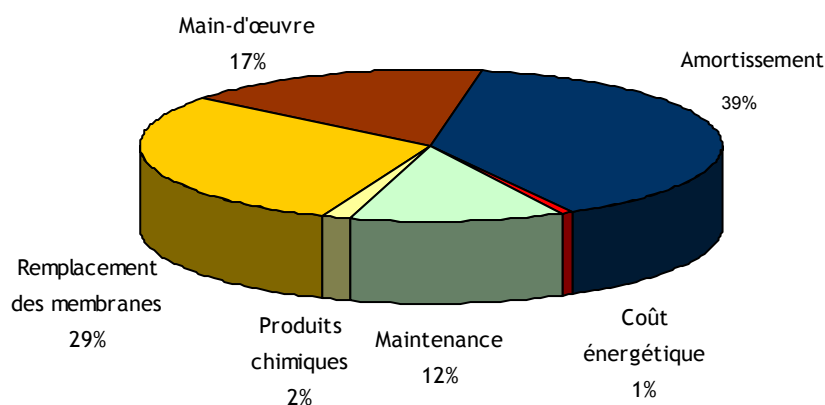


Figure 89 : Répartition des coûts d'une filtration par membranes (Côté *et al.*, 2001).

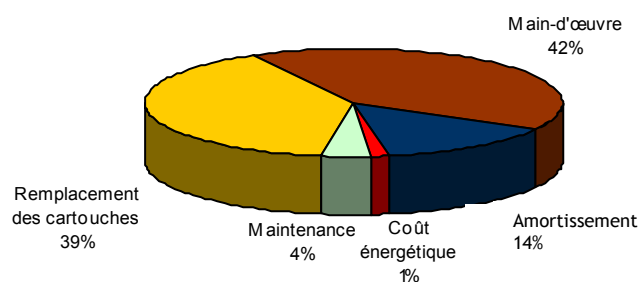
D'après l'estimation des coûts pour des systèmes capables de produire 2 m³/h (Tableau 31), et en se basant sur un fonctionnement continu pendant 21 jours par an, la Figure 90 présente le coût annuel total et sa répartition pour les trois types de procédés envisagés (filtre à sable, filtre cartouche et filtre membrane).

D'après ces estimations de coût et de répartition, il apparaît que le procédé membranaire est le plus onéreux, et que la répartition des coûts est très différente pour chaque procédé.

Procédé membranaire - coût annuel = 6100 euros/an



Filtre cartouche - coût annuel = 2490 euros/an



Filtre à sable - coût annuel = 1470 euros/an

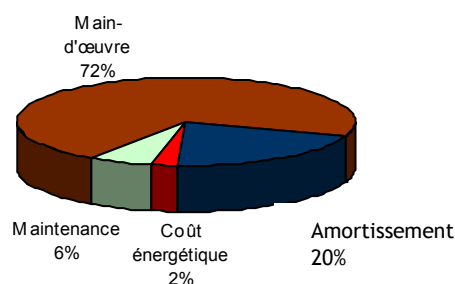


Figure 90 : Coût total annuel et répartition des coûts pour des systèmes de capacité de 2 m³/h fonctionnant 21 jours par an.

IV.4.1.1 Coûts d'investissement

Les coûts inhérents à la construction d'un bassin abrité ne sont pas pris en compte. Il est considéré que le système de filtration doit être adapté aux installations existantes.

C'est la filtration par membranes qui présente les coûts d'investissement les plus élevés. Pour des débits élevés de 20 et 50 m³/h, ce coût revient à des annuités supérieures à 20 000 € (soit 56 euros/m³ pour le traitement de l'eau d'un bassin de 120 m³ pendant trois semaines d'interdictions avec un renouvellement de l'eau de 10% par jour). Compte tenu des coûts de fonctionnement à ajouter, ces options de grande capacité de traitement apparaissent sans intérêt au regard des pertes commerciales à couvrir, et doivent donc être abandonnées.

Par ailleurs, les coûts ne sont pas proportionnels à la capacité d'accueil des mollusques bivalves, mais à la capacité de traitement de l'eau. Plus le débit est important, et plus les coûts associés au dispositif sont élevés. L'importance du débit n'influe en fait que sur la vitesse de remplissage du bassin. Celle-ci est essentielle lorsqu'il s'agit de remplir un bassin dans l'urgence, sous la pression d'une alerte sanitaire. Cependant, comme évoqué plus haut, les ostréiculteurs peuvent s'organiser en conséquence pour avoir un bassin prêt en périodes à risques.

IV.4.1.2 Coûts de fonctionnement

- **Remplacement des membranes et des cartouches**

Le coût de fonctionnement le plus important est constitué par le remplacement des membranes ou des cartouches de filtration. Les membranes sont idéalement à remplacer tous les deux ans, et les cartouches deux fois par an d'après les fournisseurs. Cependant, seule l'expérience permettra de définir précisément la fréquence de ces remplacements. Des études approfondies concernant le colmatage, notamment par l'utilisation d'outils d'autopsie, permettraient l'optimisation des paramètres opératoires et devraient permettre de diminuer ce coût. Les outils d'autopsie pourraient contribuer

- **Maintenance**

Le coût de la maintenance a été évalué à 3 % du coût du matériel par année conformément à des pratiques observées (Viadero et Noblet, 2002 ; Cheryan, 1998).

- **Nettoyage**

Un coût de 5 € par jour de fonctionnement est retenu aux fins de nettoyage du système. La fréquence des nettoyages restant à définir, il est difficile

d'annoncer un coût précis. Il s'agit donc d'un chiffre forfaitaire fixé par défaut, pouvant être revu à la baisse, et correspondant au coût des solutions chimiques et du matériel spécifique associé. Dans leur étude concernant la filtration membranaire d'une eau aquacole, Viadero et Noblet, 2002, ont évalué ce coût à environ 3,7 euros/an par mètre carré de membrane. Dans son étude, Côté *et al.*, 2001, présentent un coût lié aux produits chimiques représentant 3 % du coût global d'une filtration membranaire.

- **Coûts énergétiques**

La consommation énergétique des procédés correspond à l'énergie totale consommée pour assurer le remplissage des bassins et un renouvellement de l'eau à raison de 10 % par jour. Le remplissage du bassin n'intervenant qu'en début d'utilisation, *i.e.* au pire à chaque fermeture si l'on suppose que le bassin n'est pas utilisé en routine par l'ostréiculteur. La consommation est estimée à 1 kWh/m³ pour chaque procédé sachant que cette consommation est probablement surestimée. Ainsi, pour le remplissage d'un bassin de 12 m³, la consommation énergétique serait respectivement de 12 et 1,2 kWh pour le remplissage et le renouvellement. Pour un bassin de 120 m³, les consommations concernant les bassins de 12 m³ doivent être multipliées par 10, soit 120 et 12 kWh respectivement pour le remplissage et le renouvellement. Le coût de la consommation d'électricité est ici évalué au prix de 0,07 € le kWh.

-Pour un bassin de 12 m³ :

- coût fixe (correspondant au remplissage) : $12 \times 0,07 = 0,84$ € arrondi à 1 € ;
- coût variable (renouvellement de l'eau) : $1,2 \times 0,07 = 0,084$ € arrondi à 0,1 € ;

-Pour un bassin de 120 m³ :

- coût fixe (correspondant au remplissage) : $120 \times 0,07 = 8,40$ € ;
- coût variable (renouvellement de l'eau) : $12 \times 0,07 = 0,84$ € arrondi à 1 € ;

Par conséquent, pour une fermeture de 21 jours, le coût en électricité sera de 3,1 € pour un bassin de 12 m³, et de 29,40 € pour un bassin de 120 m³.

Les coûts liés aux dépenses énergétiques apparaissent donc négligeables devant les coûts d'investissement. Cependant, dans l'estimation de Côté *et al.*, 2001, présentée Figure 89, les dépenses énergétiques pourraient représenter jusqu'à 16 % du coût global dans le cas des membranes. Une attention toute

particulière devra donc être apportée sur ce coût lors d'études plus approfondies réalisées à l'échelle industrielle, et sur une utilisation prolongée (quelques mois minimum).

- **Main d'œuvre**

Le temps de main d'œuvre est estimé à deux heures par jour de filtration. Il s'agit essentiellement d'un travail de mise en route, de suivi, de surveillance et de mise à l'arrêt. Cette main d'œuvre est ici facturée à 25 € par heure. Ceci représente un coût de 50 € par jour de fonctionnement sur la base de deux heures de main d'œuvre par jour. Au vu des pertes commerciales mensuelles pour une interdiction de vente de mollusques bivalves de 21 jours (Tableau 22), un tel coût de maintenance suffit à obérer les chances de rentabilité du système dans la plupart des cas : pour les ostréiculteurs du groupe 3, par exemple, seule la perte quotidienne du mois de décembre y est supérieure. Compte tenu de la simplicité des tâches de surveillance, et du faible niveau de qualification requis qu'elles nécessitent et qu'une formation spécifique est envisageable, ce coût de main d'œuvre sera négligé dans la suite de l'évaluation. Coût pouvant vraisemblablement être couvert par un redéploiement de la main d'œuvre déjà présente sur l'exploitation.

IV.4.1.3 Financement de l'investissement

Le Tableau 32 récapitule le coût annuel de l'investissement en fonction de trois hypothèses d'autofinancement (0, 30 et 70 % du montant à financer) (Le Grel, 2011); les emprunts se font au taux de 4,5 % pour des durées équivalentes à la durée de vie des équipements. Conformément aux prescriptions des fabricants qui se sont engagés sur une durée d'utilisation de 10 ans, les matériels sont financés sur la même durée. Ceci à l'exception de filtres à sables, financés sur 5 ans.

Le coût annuel de l'investissement s'entend comme la somme de l'annuité de remboursement bancaire et de la quote-part de l'autofinancement (Le Grel, 2011).

Tableau 32 : Coût annuel de l'investissement (€) (Le Grel, 2011).

Autofinancement	0 %	30 %	70 %
Filtration par membrane, 2 m ³ /h, non automatisée	2 916	2 760	2 556
Filtration par membrane, 2 m ³ /h, automatisée	7 956	7 242	6 702
Filtration par membrane, 5 m ³ /h, automatisée	12 636	11 964	11 072
Filtration par membrane, 10 m ³ /h, automatisée	20 892	19 788	18 304
Filtre à sable, 2 m ³ /h, non automatisé	660	648	624
Filtre à sable, 50 m ³ /h, non automatisé	1 320	1 284	1 236
Filtration par cartouche, 2 m ³ /h, automatisée	420	405	377
Filtration par cartouche, 10 m ³ /h, automatisée	732	3 915	3 767
Filtration par cartouche, 50 m ³ /h, automatisée	1 824	1 722	1 602

IV.4.1.4 Comparaison des coûts des procédés de traitement de l'eau aux pertes résultant des fermetures sanitaires

L'examen des coûts fixes de chacun des différents dispositifs est présenté Tableau 33. Les coûts fixes d'électricité ne sont pas repris dans le tableau car ils sont négligeables au regard du total.

Tableau 33 : Récapitulatif des coûts fixes annuels des dispositifs de filtration (€) (Le Grel, 2011).

	Annuité d'investissement (1)	Remplacement (Membrane/ cartouche)	Maintenance	Total
Membrane, 2 m ³ /h, non automatisée	2 916	2 250	720	5 886
Membrane, 2 m ³ /h, automatisée	7 956	3 750	1 890	13 596
Membrane, 5 m ³ /h, automatisée	12 636	9 000	3 120	24 756
Membrane, 10 m ³ /h, automatisée	20 892	12 000	5 160	38 052
Filtre à sable, 2 m ³ /h, non automatisé	660	/	90	750
Filtre à sable, 50 m ³ /h, non automatisé	1 320	/	180	1 500
Cartouche, 2 m ³ /h, automatisée	420	1000	100	1 431
Cartouche, 10 m ³ /h, automatisée	732	2210	200	3 142
Cartouche, 50 m ³ /h, automatisée	1 824	7072	400	9 296

(1) dans le cas le plus défavorable du Tableau 32, i.e. avec 0 % d'autofinancement

Ces chiffres sont à comparer avec la perte commerciale correspondant à une année complète de fermeture ; celle-ci est de 12 945 € pour le groupe 3, 22 853 pour le groupe 2 et 43 972 pour le groupe 1 (voir paragraphe IV.2). Ainsi, les coûts fixes évalués à ce jour ne seraient pas couverts par une année complète de fermeture pour les professionnels du groupe 3. De même pour les groupes 1 et 2 exposés à une fermeture de 6 mois tous les ans, d'avril à septembre (les pertes commerciales sont respectivement de 8 566 € et 7 465 €).

Par conséquent, Les systèmes de filtration par membranes fibres creuses avec automatisation seront *a priori* trop chers au regard des risques commerciaux que les entreprises doivent supporter. Ce type de procédé membranaire pourrait néanmoins conserver un intérêt pour des entreprises commercialisant de plus gros volumes puisque les coûts fixes seront à rapporter à un risque commercial plus important (Le Grel, 2011). Par ailleurs, il convient de prendre en compte que les industriels contactés au cours de l'étude pensent pouvoir réaliser des économies de l'ordre de 30 % sur les prix des matériels, en cas de fabrication en série (ce qui s'entend par un minimum d'une centaine d'exemplaires).

L'étude des deux scénarii est donc menée pour le système de filtration non automatisé, débit 2 m³/h, les filtres à sable et la filtration par cartouche. L'analyse suivante est issue de l'étude de Le Grel (2011).

IV.4.1.4.1 Cas d'un bassin de 12 m³

- **Système de filtration membranaire non automatisé, débit 2 m³/h**

Pour un **ostréiculteur du groupe 1**, il ne couvre pas les pertes résultant de 18 semaines de fermeture entre avril et septembre (3 semaines par mois). Ce procédé peut néanmoins être envisagé à partir de plus de 10-15 semaines de fermeture entre avril et août en diminuant certains coûts tels que le coût d'investissement (réduit de 30 %) et le coût lié au nettoyage (réduit d'au moins 50 %).

Pour un **exploitant du groupe 2**, il a peu de chances d'être intéressant s'il est utilisé individuellement (il faudrait au moins 30 semaines de fermeture tous les ans entre mars et octobre). Par contre, deux professionnels utilisant le système en commun entre mai et août (mutualisation des systèmes), rentabilisent le système à partir de 10-15 semaines de fermeture tous les ans en diminuant certains coûts (investissement réduit de 30 % et coût nettoyage diminué).

Pour un **ostréiculteur du groupe 3**, le système n'est pas intéressant, il ne couvre pas les pertes résultant de 3 semaines de fermeture par mois de janvier à novembre. De même pour deux ostréiculteurs de ce groupe qui pourraient l'utiliser en commun entre janvier et juin (les autres mois leurs ventes mensuelles dépassent 1,5 t). Seule une diminution significative des coûts pourraient leur permettre d'accéder à cette technologie.

- **Systeme de filtre à sable, débit 2 m³/h :**

Pour un **ostréiculteur des groupes 1 et 2**, le système est intéressant à partir de cinq semaines de fermeture entre juin et juillet au plus bas du profil saisonnier de l'activité, ou trois semaines en avril ou septembre.

Pour un **ostréiculteur du groupe 3**, le système n'est intéressant qu'à partir de 6-7 semaines de fermeture hors les mois de creux de mai et juin dans la mesure où le coût d'entretien est diminué en minorant le coût associé nettoyage.

- **Systeme de filtre à sable, débit 50 m³/h :**

Pour un **ostréiculteur du groupe 1**, le système est intéressant à partir de neuf semaines de fermeture entre juin et août au plus creux de l'activité, ou six semaines en avril, mai ou septembre (cinq semaines avec un coût du nettoyage abaissé).

Ces résultats sont valables pour un **exploitant du groupe 2**.

Pour un **ostréiculteur du groupe 3**, le système est intéressant pour une utilisation en commun, à deux ostréiculteurs, à partir de 10 semaines de fermeture entre juin et septembre.

- **Systeme de filtration par cartouche, débit 2 m³/h :**

Pour un **ostréiculteur du groupe 1**, le système est intéressant en moins de 15 semaines de fermeture entre juin et juillet, en basse saison commerciale. C'est également le cas pour un **exploitant du groupe 2**.

Un **ostréiculteur du groupe 3** y trouve intérêt à partir de plus de 12 semaines de fermeture pendant l'été à condition de réduire de 50 % le coût du nettoyage quotidien.

- **Systeme de filtration par cartouche, débit 10 m³/h :**

Ce dispositif coûte deux fois plus cher que le précédent et deux fois plus de temps est nécessaire pour le rentabiliser, soit plus d'une quinzaine de semaines de fermeture entre juin et juillet pour les **ostréiculteurs des groupes 1 et 2**.

Pour un **ostréiculteur du groupe 3**, le système peut trouver de l'intérêt dans une utilisation à deux ostréiculteurs, dans une zone exposée à des fermetures de plus de quinze semaines hors les mois creux de mai et juin.

- **Système de filtration par cartouche, débit 50 m³/h :**

Pour un **ostréiculteur du groupe 1**, le système est difficilement envisageable : il n'est intéressant qu'à partir de plus de 24 semaines de fermeture entre avril et septembre (moins en diminuant les coûts de nettoyage).

Pareillement, un **ostréiculteur du groupe 2** ne trouve intérêt à ce dispositif qu'à partir de plus de 20 semaines de fermeture (moins avec des coûts de nettoyage réduits).

Le système paraît peu praticable pour des professionnels du groupe 3.

IV.4.1.4.2 Cas d'un bassin de 120 m³

Par rapport au cas du traitement de l'eau d'un bassin de 12 m³, celui d'un bassin de 120 m³ ne voit pas les coûts d'investissement modifiés. C'est le même matériel qui sert mais qui traite un volume 10 fois supérieur.

Dès lors, les seules différences interviennent au niveau des coûts de fonctionnement : le coût de remplissage du bassin passe de 1 à 8,40 € et le coût de renouvellement de l'eau augmente de 0,90 euros par jour, passant à 1 €/jour.

Ces changements ne sont pas de nature à modifier les résultats précédemment exposés qui sont donc reconduits.

Les filtres à sable donnent les meilleurs résultats en terme de comparaison coûts/bénéfices, mais les systèmes de filtration par cartouche sont également envisageables. Il serait intéressant d'affiner les tests menés sur la filtration par cartouche afin de vérifier le gain d'efficacité vis-à-vis des filtres à sable.

IV.4.2 Conclusion

La méthodologie d'évaluation des pertes commerciales consécutives à une fermeture de la commercialisation qui a été mise au point dans ce travail, a

permis de formaliser une règle de décision d'investissement de l'ostréiculteur moyen dans des dispositifs techniques permettant un maintien de la commercialisation des mollusques bivalves pendant des événements toxiques . Appliquée à une typologie des exploitants de la baie de Bourgneuf, elle a permis d'élaborer un outil d'aide à la décision basé sur la comparaison de ces pertes aux coûts à engager pour s'en prémunir (Le Grel, 2011).

Sur un plan pratique, les résultats montrent que les dispositifs de sauvegarde doivent s'entendre comme une adaptation des équipements déjà existants pour limiter les coûts d'investissement, et répondre aux contraintes foncières souvent rencontrées par les professionnels dans les zones littorales où ils travaillent.

Le principal facteur bloquant reste le niveau de l'investissement, alors que les coûts énergétiques semblent avoir un impact limité.

Par leurs coûts d'investissement limité, les filtres à sable se révèlent attractifs mais leur efficacité reste à démontrer, en terme de rétention particulaire (90 % maximum), pour garantir la sauvegarde des mollusques bivalves. La filtration par cartouche offre un compromis intéressant entre des performances proches de la filtration par membranes fibres creuses, et des coûts qui se rapprochent de ceux des filtres à sable.

Pour certains ostréiculteurs, peu de dispositifs ressortent comme économiquement viables. D'après le travail de Le Grel, 2011, la typologie des ostréiculteurs ne couvre pas toute la variété des situations que rencontrent les professionnels français. Il n'a pas été possible de développer d'outil d'analyse pour rendre compte de toutes les situations locales. En attendant qu'un travail complémentaire puisse être fait en ce sens, les résultats obtenus pour des entreprises produisant entre 30 et 60 t devraient tout de même permettre de dégrossir les éléments d'appréciation dans les autres zones. Il serait cependant intéressant de mener le travail pour des entreprises produisant de plus gros tonnages, tant il apparaît que des gains d'échelle sont possibles notamment pour les dispositifs de filtration.

V Conclusion générale et perspectives

La conchyliculture française doit aujourd'hui faire face à de nombreuses contraintes environnementales afin d'assurer sa durabilité. Parmi les nombreuses nuisances affectant les mollusques bivalves dans le milieu naturel, l'augmentation de l'occurrence des phénomènes d'efflorescences de microalgues toxiques au niveau des eaux côtières apparaît comme un des freins principal au développement de la conchyliculture. En effet, en cas d'intoxication des mollusques bivalves, la santé des consommateurs n'est plus garantie et les conchyliculteurs ne peuvent plus commercialiser leur production. Afin de s'adapter à ces changements, la conchyliculture doit remettre en question ses méthodes d'élevage et développer de nouvelles pratiques zootechniques.

Dans ce contexte, des programmes de recherche ont été mis en place dans le but de développer les connaissances et les techniques de production dans le domaine conchylicole. Ainsi, afin de proposer aux professionnels de nouveaux outils pouvant permettre le maintien de la qualité et la sauvegarde des mollusques bivalves et donc le maintien de leur commercialisation, différents axes de recherches sont explorés. Parmi les solutions de sauvegarde envisagées, le développement de systèmes d'élevage en eau re-circulée est apparu comme nécessaire, afin de protéger les mollusques bivalves du milieu contaminé, et de permettre aux professionnels de mieux contrôler leur production.

Dans de tels systèmes une alimentation en eau saine, exempte de microalgues et dont les caractéristiques hydrobiologiques sont compatibles avec la survie des mollusques bivalves, représente une étape indispensable. C'est dans ce cadre que ce travail de thèse est né et que les études réalisées ont été orientées. La partie expérimentale de cette étude repose sur la faisabilité technique de l'installation des membranes immergées fibres creuses en polysulfone d'ultrafiltration et de microfiltration et de filtres à sable pour traiter l'eau d'entrée de systèmes d'élevage de bivalves en eau re-circulée pendant l'apparition d'efflorescences de microalgues toxiques.

Pour chacun de ces « procédés », les exigences se posent tant en terme de qualité de l'eau (élimination totale des microalgues toxiques), qu'en termes de robustesse et rusticité des outils de traitement. En effet, afin d'être compatible avec le milieu conchylicole, les procédés doivent nécessiter peu de maintenance,

être robustes, présenter peu ou pas de dérives de performances dans le temps, nécessiter un faible investissement et être peu énergivores.

Trois membranes immergées fibres creuses ont été testées (10 kDa, 300 kDa et 0,2 μm) pour la filtration d'une suspension de 30 000 cellules/mL de la microalgue leurre *H. triquetra*. A l'issue de ces essais, la membrane de microfiltration (MF-0,2 μm) est apparue comme la plus performante en termes de flux et de dépense énergétique, bien que toutes les membranes testées aient répondu à l'objectif (rétention totale en microalgues).

Par une approche macroscopique et microscopique, utilisant des outils d'autopsie membranaire et la mesure d'indices de colmatage spécifiques, les mécanismes de colmatage ont ensuite été étudiés lors de la microfiltration de différentes espèces de microalgues toxiques et non toxiques (*P. lima*, *A. minutum* et *H. triquetra*).

Il est apparu que le colmatage était d'autant plus important que les concentrations en particules et en COD (principalement attribué aux EPS d'origine algale) étaient élevées. Le comportement de la filtration et du colmatage s'est avéré être très différent en fonction de l'espèce de microalgue utilisée. En effet, la teneur en macromolécules dissoutes, la distribution de taille, la quantité de petites particules (inférieures ou égales à la taille des pores membranaires), la taille des algues et leur forme, ainsi que la quantité et la nature de leurs exsudats, sont autant de facteurs pouvant influencer sur le comportement de la filtration.

Des phénomènes de colmatage interne (blocage et constriction des pores), principalement responsables d'un colmatage irréversible se sont avérés prédominants dans la diminution du flux de perméation, dès les premiers instants de la filtration (20 premières minutes). Ce colmatage irréversible est principalement dû aux particules fines, notamment constituées de débris cellulaires de taille inférieure ou égale à la taille des pores et aux matières organiques dissoutes.

L'établissement d'un gâteau de filtration, principalement responsable du colmatage réversible, a également été détecté après chaque microfiltration. Ce colmatage de surface était d'autant plus important que les concentrations en MES et COD étaient fortes. La taille des cellules algales n'était pas le seul facteur

influençant la résistance du gâteau : il est apparu que les substances organiques dissoutes, les particules fines, et la distribution de taille des particules, sont des facteurs pouvant influencer de manière importante la perméabilité du gâteau.

L'approche utilisée dans cette étude a permis d'identifier les principaux mécanismes de colmatage par une simple mesure du temps de filtration et du volume filtré et peut constituer un outil intéressant pour l'optimisation des procédés de filtration membranaire.

Les premiers résultats obtenus (flux de perméation satisfaisants, rétention totale en microalgues, consommation énergétique modérée) laissent apparaître un large potentiel d'utilisation des membranes pour la filtration d'eau de mer. Au delà des applications aquacoles, ce procédé pourrait également être envisagé pour d'autres applications confrontées aux phénomènes d'efflorescences de microalgues toxiques, tels que le traitement des eaux de ballast ou le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse.

Il sera nécessaire d'évaluer le comportement de la microfiltration par membranes fibres creuses sur des eaux plus complexes (exemple d'une eau de mer naturelle contenant des microalgues). Ainsi, des filtrations devront être étudiées sur des périodes plus longues, en intégrant des cycles de rétrolavage et des temps de relaxation. De même, le bullage étant souvent responsable d'une part importante des dépenses énergétiques pour ce type de procédé, une étude spécifique devra être menée dans un but d'optimisation.

Afin d'améliorer, de compléter, et d'approfondir la compréhension des mécanismes de colmatage, de nouveaux outils analytiques pourraient être mis en œuvre (analyse infrarouge, microscopie environnementale, dimensionnement fractale,...). La simulation et la modélisation des transferts de matière pourraient également apporter une contribution significative.

Finalement, il sera nécessaire d'effectuer prochainement des études à échelle réelle, en intégrant des membranes immergées à des systèmes de production de mollusques bivalves, afin d'évaluer l'adaptabilité de ce type de procédé en conchyliculture et de statuer définitivement sur la faisabilité technique et économique des membranes immergées pour cette application. De plus, de telles études permettraient d'évaluer l'impact global de ce traitement

sur les mollusques bivalves eux-mêmes. Une attention toute particulière devra également être portée sur le devenir du rétentat.

L'étude de la filtration sur sable s'est principalement concentrée sur les effets de la taille et de la distribution granulométriques des grains de sable, et de la hauteur du lit filtrant, sur l'efficacité du filtre. Les résultats obtenus pour une vitesse de filtration égale à $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, indiquent une augmentation du pouvoir de rétention du filtre en fonction de la distribution de taille des grains. 90 % des microalgues ont ainsi été retenues avec le sable le plus fin (diamètre compris entre 100 et 300 μm). Le temps de filtration est également apparu comme un facteur déterminant : l'augmentation de la durée de filtration augmente le risque d'entraînement de microalgues toxiques dans le filtrat.

Des études complémentaires concernant les effets d'autres types de sable (formes, taille et nature différentes), de différentes vitesses de passage, de différentes hauteurs de lit filtrant, et de différentes concentrations en microalgues devraient permettre d'améliorer les performances de ce procédé et de mieux comprendre les mécanismes de transport et de dépôt des microalgues dans le milieu poreux. L'utilisation de modèles de filtration et la mise en œuvre d'outils analytiques spécifiques devraient contribuer à l'amélioration des performances du filtre à sable.

A l'issue de cette étude, la filtration sur sable, bien que peu onéreuse, n'apparaît pas comme une solution de traitement fiable pour la protection des bassins aquacoles du fait des risques d'entraînement des particules dans le filtrat. Les performances de la filtration sur sable étant très variables en fonction de la qualité de l'eau entrante et des conditions opératoires, ce système ne peut être proposé, pour le moment, que comme une solution de prétraitement. Il sera néanmoins intéressant d'évaluer la synergie d'un couplage filtre à sable et microfiltration.

La filtration par cartouche présentant un coût intermédiaire entre la filtration membranaire et la filtration sur sable devra également faire l'objet d'études complémentaires pour l'élimination des microalgues toxiques.

Les résultats de ce travail sont donc prometteurs et méritent d'être exploités dans de prochaines études menées à l'échelle réelle. Une unité de filtration membranaire de $2 \text{ m}^3/\text{h}$ devra être spécifiquement construite afin de se

rapprocher au plus près d'un produit commercialisable et de permettre une adaptation optimale du dispositif à la réalité du secteur, tant sur le plan économique que sur celui de la conduite du procédé.

Bibliographie

A

- AFNOR, 1973. Détermination du pouvoir colmatant, NF T90-030.
- AFNOR, 1997. NF EN 1484 - T90-102: Ligne directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD). 13.
- AFNOR, 1999g. Norme NF EN 872. Dosage des matières en suspension. Méthode par filtration sur filtre en fibre de verre. . Qualité de l'eau, 2, 113-122.
- AFNOR, 2000. NF EN ISO 7027. Détermination de la turbidité: . Qualité de l'eau, 11p.
- AFNOR, 2007. Mise en œuvre des dispositifs d'assainissement non collectif (dit autonome). 16.
- Ahfir, N.-D., Benamar, A., Alem, A., Wang, H., 2009. Influence of Internal Structure and Medium Length on Transport and Deposition of Suspended Particles: A Laboratory Study. *Transport in Porous Media*, 76 (2), 289-307.
- Ahfir, N.-D., Wang, H., Benamar, A., Alem, A., Massei, N., Dupont, J.-P., 2007. Transport and deposition of suspended particles in saturated porous media: hydrodynamic effect. *Hydrogeology Journal*, 15 (4), 659-668.
- Aimar, P., Bacchin, P., Maurel, A., 2010. Filtration membranaire (OI, NF, UF): Aspects théoriques: perméabilité et sélectivité, J2790. *Techniques de l'ingénieur*, Paris.
- Almulla, A., Eid, M., Côté, P., Coburn, J., 2003. Developments in high recovery brackish water desalination plants as part of the solution to water quantity problems. *Desalination*, 153 (1-3), 237-243.
- Amiard, J.C., Journal, R., Bacheley, H., 2008. Influence of field and experimental exposure of mussels (*Mytilus sp.*) to nickel and vanadium on metallothionein concentration. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 147 (3), 378-385.
- Amin, I.N.H.M., Mohammad, A.W., Markom, M., Peng, L.C., Hilal, N., 2010. Analysis of deposition mechanism during ultrafiltration of glycerin-rich solutions. *Desalination*, 261 (3), 313-320.
- Aminot, A., Kérouel, R., 2004. Hydrologie des écosystèmes marins - Paramètres et analyses. Ed. Ifremer, Méthodes d'analyse en milieu marin.
- Amirtharajah, A., Raveendran, P., 1993. Detachment of colloids from sediments and sand grains. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73, 211-227.
- Amzil, Z., Fresnel, J., Le Gal, D., Billard, C., 2001. Domoic acid accumulation in French shellfish in relation to toxic species of *Pseudo-nitzschia* multiseriis and *P. pseudodelicatissima*. *Toxicon*, 39 (8), 1245-1251.
- Amzil, Z., Motteau, L., 2000. Toxines amnésiantes en France. Rapport interne IFREMER/DEL/MP /RST/00/07 Nantes 2000. 37.
- Anglès, S., Jordi, A., Garcés, E., Basterretxea, G., Palanques, A., 2010. *Alexandrium minutum* resting cyst distribution dynamics in a confined site. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 57 (3-4), 210-221.
- Arviv, R., Mourato, D., Cobrum, J., 2002. ZeeWeed membranes for water reuse and desalination applications. *Membrane Technology*, 2002 (12), 6-12.
- ASTM, 1995. Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of water, in: ASTM (Ed.), D 4189-95 ASTM.
- Avnimelech, Y., 2006. Bio-filters: The need for an new comprehensive approach. *Aquacultural Engineering*, 34 (3), 172-178.

B

- Babel, S., Takizawa, S., 2000. A study on membrane fouling due to algal deposition. *Water science & technology*, 41 (10-11), 327-335.
- Babel, S., Takizawa, S., 2010. Microfiltration membrane fouling and cake behavior during algal filtration. *Desalination*, 261 (1-2), 46-51.
- Babel, S., Takizawa, S., Ozaki, H., 2002. Factors affecting seasonal variation of membrane filtration resistance caused by *Chlorella* algae. *Water Research*, 36 (5), 1193-1202.
- Bacchin, P., Si-Hassen, D., Starov, V., Clifton, M.J., Aimar, P., 2002. A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions. *Chemical Engineering Science*, 57 (1), 77-91.
- Bahgat, M., Dewedar, A., Zayed, A., 1999. Sand-filters used for wastewater treatment: buildup and distribution of microorganisms. *Water Research*, 33 (8), 1949-1955.

- Bai, R., Tien, C., 1997. Particle Detachment in Deep Bed Filtration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186 (2), 307-317.
- Bai, R., Tien, C., 1999. Particle Deposition under Unfavorable Surface Interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218 (2), 488-499.
- Bai, R., Tien, C., 2000a. Effect of Deposition in Deep-Bed Filtration: Determination and Search of Rate Parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 231 (2), 299-311.
- Bai, R., Tien, C., 2000b. Transient behavior of particle deposition in granular media under various surface interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 165 (1-3), 95-114.
- Balech, E., 1989. Redescription of *Alexandrium minutum* Halim (Dinophyceae) type species of the genus *Alexandrium*. *Phycologia*, 28 (2), 206-211.
- Balech, E., 1995. The Genus *Alexandrium* Halim (Dinoflagellata). Sherkin Island Marine Station, 151.
- Barillé, L., Haure, J., Pales-Espinosa, E., Morançais, M., 2003. Finding new diatoms for intensive rearing of the pacific oyster (*Crassostrea gigas*): energy budget as a selective tool. *Aquaculture*, 217 (1-4), 501-514.
- Bates, S.S., Bird, C., De Freitas, A.S.W., Foxall, R., Gilgan, M., Hanic, L.A., Johnson, G.R., McCulloch, A.W., Odense, P., Pocklington, R., Quilliam, M.A., Sim, P.G., Smith, J.C., Subba Rao, D.V., Todd, E.C.D., Walter, J.A., Wright, J.L.C., 1989. Pennate Diatom *Nitzschia pungens* as the Primary Source of Domoic Acid, a Toxin in Shellfish from Eastern Prince Edward Island, Canada. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 46 (7), 1203-1215.
- Bear, J., 1972. Dynamics of fluids in porous media American Elsevier, New York.
- Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L., 1994. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 96 (1-2), 1-58.
- Belin, C., 2009. Cahier de Procédures et de Programmation REPHY 2009. Document de prescription IFREMER, 70.
- Belin, C., Raffin, B., 1998. Les espèces phytoplanctoniques toxiques et nuisibles sur le littoral français de 1984 à 1995, résultats du REPHY (réseau de surveillance du phytoplancton et des phycotoxines). IFREMER.
- Bellamy, W.D., Silverman, G.P., Hendricks, D.W., Logsdon, G.S., 1985. Removing Giardia cysts with slow sand filtration. *American Water Works Association Journal*, 77 (2), 52.
- Benamar, A., Ahfir, N.-D., Wang, H., Alem, A., 2007. Particle transport in a saturated porous medium: Pore structure effects. *Comptes Rendus Geosciences*, 339 (10), 674-681.
- Benamar, A., Wang, H., Ahfir, N.-d., Alem, A., Masséi, N., Dupont, J.-P., 2005. Effets de la vitesse d'écoulement sur le transport et la cinétique de dépôt de particules en suspension en milieu poreux saturé. *Comptes Rendus Geosciences*, 337 (5), 497-504.
- Bergendahl, J., Grasso, D., 2000. Prediction of colloid detachment in a model porous media: hydrodynamics. *Chemical Engineering Science*, 55 (9), 1523-1532.
- Berland, B., Lassus, P., 1997. Efflorescences toxiques des eaux côtières françaises: écologie, écopysiologie, toxicologie Quae ed. IFREMER.
- Bhattacharjee, S., Seungkwon, H., 2005. Fundamentals of particle fouling in membrane processes. *Korean Membrane Journal*, 7 (1), 1-18.
- Blancheton, J.-P., Canaguier, B., 1995. Bacteria and particulate materials in recirculating seabass (*Dicentrarchus labrax*) production system. *Aquaculture*, 133 (3-4), 215-224.
- Blancheton, J.P., 2000. Developments in recirculation systems for Mediterranean fish species. *Aquacultural Engineering*, 22 (1-2), 17-31.
- Blanco, J., Bermúdez de la Puente, M., Arévalo, F., Salgado, C., Moroño, Á., 2002. Depuration of mussels (*Mytilus galloprovincialis*) contaminated with domoic acid. *Aquatic living resources*, 15 (1), 53-60.
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M., Aniyé, M.P., Schippers, J.C., 2003a. Applications of the MFI-UF to measure and predict particulate fouling in RO systems. *Journal of Membrane Science*, 220 (1-2), 97-116.
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M., Tarawneh, Z., De Faber, R., Schippers, J.C., 2004. Development of the MFI-UF in constant flux filtration. *Desalination*, 161 (2), 103-113.
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Aniyé, M.P., Abogrean, E., Tarawneh, Z.S., Schippers, J.C., 2003b. The MFI-UF as a water quality test and monitor. *Journal of Membrane Science*, 211 (2), 271-289.
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Aniyé, M.p., Abogrean, E.M., El-Hodali, D.E.Y., Tarawneh, Z.S., Schippers, J.C., 2000. Modified Fouling Index_{ultrafiltration} to compare pretreatment processes of reverse osmosis feedwater. *Desalination*, 131 (1-3), 201-214.
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Aniyé, M.P., Abogrean, E.M., El-Hodali, D.E.Y., Tarawneh, Z.S., Schippers, J.C., 2001. Modified fouling index(Ultrafiltration) to compare pretreatment processes of reverse osmosis feedwater. *Desalination*, 133 (1), 89-89.
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Dickson, M.R., El-Hodali, D.E.Y., Schippers, J.C., 2002. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *Journal of Membrane Science*, 197 (1-2), 1-21.

- Bolster, C.H., Mills, A.L., Hornberger, G.M., Herman, J.S., 2001. Effect of surface coatings, grain size, and ionic strength on the maximum attainable coverage of bacteria on sand surfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*, 50 (3-4), 287-305.
- Bolton, G., LaCasse, D., Kuriyel, R., 2006. Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids. *Journal of Membrane Science*, 277 (1-2), 75-84.
- Bomo, A.-M., Husby, A., Stevik, T.K., Hanssen, J.F., 2003. Removal of fish pathogenic bacteria in biological sand filters. *Water Research*, 37 (11), 2618-2626.
- Bonnélye, V., Guey, L., Del Castillo, J., 2008. UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit. *Desalination*, 222 (1-3), 59-65.
- Bou-Hamad, S., Abdel-Jawad, M., Ebrahim, S., Al-Mansour, M., Al-Hijji, A., 1997. Performance evaluation of three different pretreatment systems for seawater reverse osmosis technique. *Desalination*, 110 (1-2), 85-91.
- Bowen, W.R., Calvo, J.I., Hernández, A., 1995. Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 101 (1-2), 153-165.
- Bowen, W.R., Hilal, N., Lovitt, R.W., Williams, P.M., 1996. Visualisation of an ultrafiltration membrane by non-contact atomic force microscopy at single pore resolution. *Journal of Membrane Science*, 110 (2), 229-232.
- Bradford, S.A., Bettahar, M., 2005. Straining, attachment, and detachment of *Cryptosporidium* oocysts in saturated porous media. *Journal of environmental quality*, 34 (2), 469-478.
- Bradford, S.A., Bettahar, M., 2006. Concentration dependent transport of colloids in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 82 (1-2), 99-117.
- Bradford, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., van Genuchten, M.T., Yates, S.R., 2006. Significance of straining in colloid deposition: Evidence and implications. *Water Resour. Res.*, 42 (12), W12S15.
- Bradford, S.A., Torkzaban, S., 2008. Colloid Transport and Retention in Unsaturated Porous Media: A Review of Interface-, Collector-, and Pore-Scale Processes and Models. *Vadose Zone Journal*, 7 (2), 667-681.
- Brauns, E., Van Hoof, E., Molenberghs, B., Dotremont, C., Doyen, W., Leysen, R., 2002. A new method of measuring and presenting the membrane fouling potential. *Desalination*, 150 (1), 31-43.
- Brest, G., Bussereau, D., Perrot, J.Y., 2007. Charte entre le MAP, l'Ifremer et le CNC pour une meilleure coordination de leurs actions dans le domaine de la conchyliculture. Ref.: n°07/1216407. 6 p.
- Bricelj, V.M., Shumway, S.E., 1998. Paralytic Shellfish Toxins in Bivalve Molluscs: Occurrence, Transfer Kinetics, and Biotransformation. *Reviews in Fisheries Science*, 6 (4), 315 - 383.
- Buestel, D., Ropert, M., Prou, J., Gouletquer, P., 2009. History, status, and future of oyster culture in France. *Journal of Shellfish Research*, 28 (4), 813-820.
- Burkholder, J.M., Glibert, P.M., Skelton, H.M., 2008. Mixotrophy, a major mode of nutrition for harmful algal species in eutrophic waters. *Harmful Algae*, 8 (1), 77-93.

C

- Carman, P.C., 1937. Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15, 150-166.
- Caron, D.A., Garneau, M.-É., Seubert, E., Howard, M.D.A., Darjany, L., Schnetzer, A., Cetinic, I., Filteau, G., Lauri, P., Jones, B., Trussell, S., 2010. Harmful algae and their potential impacts on desalination operations off southern California. *Water Research*, 44 (2), 385-416.
- Castaing, J.B., Massé, A., Pontié, M., Séchet, V., Haure, J., Jaouen, P., 2010. Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae. *Desalination*, 253 (1-3), 71-77.
- Castaing, J.B., Massé, A., Pontié, M., Séchet, V., Sabiri, N.E., Haure, J., Jaouen, P., 2011. Immersed hollow fibers microfiltration (MF) for removing undesirable microalgae and protecting semi-closed aquaculture basins. *Desalination*, 276 (1-3), 386-396.
- Cauwet, G., 1984. Automatic determination of dissolved organic carbon in seawater in the sub-ppm range. *Marine Chemistry*, 14 (4), 297-306.
- Cauwet, G., 1994. HTOCO method for dissolved organic carbon analysis in seawater: influence of catalyst on blank estimation. *Marine Chemistry*, 47 (1), 55-64.
- Cauwet, G., 1999. Determination of dissolved organic carbon and nitrogen by high temperature combustion, in: Grasshoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, M. (Eds.), *Methods of Seawater Analysis*. WILEY-VCH, Weinheim, pp. pp. 407-420.
- Cauwet, G., Miller, A., Brasse, S., Fengler, G., Mantoura, R.F.C., Spitz, A., 1997. Dissolved and particulate organic carbon in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44 (3-4), 769-779.

- Chellam, S., Xu, W., 2006. Blocking laws analysis of dead-end constant flux microfiltration of compressible cakes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301 (1), 248-257.
- Chen, S., Timmons, M.B., Aneshansley, D.J., Bisogni Jr, J.J., 1993. Suspended solids characteristics from recirculating aquacultural systems and design implications. *Aquaculture*, 112 (2-3), 143-155.
- Cheryan, M., 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic, Lancaster, PA.
- Chinu, K., Johir, A.H., Vigneswaran, S., Shon, H.K., Kandasamy, J., 2010. Assessment of pretreatment to microfiltration for desalination in terms of fouling index and molecular weight distribution. *Desalination*, 250 (2), 644-647.
- Chiou, Y.-T., Hsieh, M.-L., Yeh, H.-H., 2010. Effect of algal extracellular polymer substances on UF membrane fouling. *Desalination*, 250 (2), 648-652.
- Choi, B.-B., Choi, Y.-J., Choi, J.-S., Lee, S., Oh, H.-J., 2009a. Energy management in submerged microfiltration systems by optimum control of aeration. *Desalination*, 247 (1-3), 233-238.
- Choi, J.-S., Hwang, T.-M., Lee, S., Hong, S., 2009b. A systematic approach to determine the fouling index for a RO/NF membrane process. *Desalination*, 238 (1-3), 117-127.
- Chow, C.W.K., Panglisch, S., House, J., Drikas, M., Burch, M.D., Gimbel, R., 1997. A study of membrane filtration for removal of cyanobacterial cells. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, 46 (6), 324-334.
- Christophersen, G., Torkildsen, L., van der Meeren, T., 2006. Effect of increased water recirculation rate on algal supply and post-larval performance of scallop (*Pecten maximus*) reared in a partial open and continuous feeding system. *Aquacultural Engineering*, 35 (3), 271-282.
- Chua, K.T., Hawlader, M.N.A., Malek, A., 2003. Pretreatment of seawater: Results of pilot trials in Singapore. *Desalination*, 159 (3), 225-243.
- Chuang, C.-J., Li, K.-Y., 1997. Effect of coagulant dosage and grain size on the performance of direct filtration. *Separation and Purification Technology*, 12 (3), 229-241.
- Cojocaru, C., Macoveanu, M., Cretescu, I., 2011. Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: Application of artificial neural network modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384 (1-3), 675-684.
- Comité National de la Conchyliculture (CNC), 2010. L'ostréiculture Française aujourd'hui. Dossier de presse, 10p.
- Comiti, J., Renaud, M., 1989. A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles. *Chemical Engineering Science*, 44 (7), 1539-1545.
- Comps, M., Bonami, J.R., Vago, C., Campillo, A., 1976. Une virose de l'Huître portugaise (*Crassostrea angulata* Lmk). *C.R. Acad. Sc. Paris, D 282* (1991-1993).
- Comps, M., Duthoit, J.L., 1976. Infection virale associée à la "maladie des branchies" de l'Huître portugaise *Crassostrea angulata* Lmk. *C.R. Acad. Sc. Paris, D 283*, 1595-1596.
- Comps, M., Duthoit, J.L., 1979. Infection virales chez les huîtres *Crassostrea angulata* Lmk. et *Crassostrea gigas* th. *Haliotis*, 8, 301-307.
- COMSAUMOL, 2011. Rapport final COMSAUMOL (maintien de la COMmercialisation par la SAUvegarde et la détoxification des MOLLusques). Rapport interne IFREMER, 91p.
- Côté, P., Cadera, J., Coburn, J., Munro, A., 2001. A new immersed membrane for pretreatment to reverse osmosis. *Desalination*, 139 (1-3), 229-236.
- Cotter, E., Malham, S.K., O'Keeffe, S., Lynch, S.A., Latchford, J.W., King, J.W., Beaumont, A.R., Culloty, S.C., 2010. Summer mortality of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, in the Irish Sea: The influence of growth, biochemistry and gametogenesis. *Aquaculture*, 303 (1-4), 8-21.
- Couture, J.Y., Levasseur, M., Bonneau, E., Desjardins, C., Sauvé, G., Bates, S.S., Léger, C., Gagnon, R., Michaud, S., 2001. Variations spatiales et temporelles des concentrations d'acide domoïque dans les mollusques et des abondances de *Pseudo-nitzschia* spp. dans le Saint-Laurent de 1998 à 2000. *Rapp. tech. can. sci. halieut. aquat.*, 2375, vii + 25 p.
- Cui, Z.F., Chang, S., Fane, A.G., 2003. The use of gas bubbling to enhance membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 221 (1-2), 1-35.

D

- Davidson, J., Good, C., Welsh, C., Brazil, B., Summerfelt, S., 2009. Heavy metal and waste metabolite accumulation and their potential effect on rainbow trout performance in a replicated water reuse system operated at low or high system flushing rates. *Aquacultural Engineering*, 41 (2), 136-145.
- Davidson, J., Helwig, N., Summerfelt, S.T., 2008. Fluidized sand biofilters used to remove ammonia, biochemical oxygen demand, total coliform bacteria, and suspended solids from an intensive aquaculture effluent. *Aquacultural Engineering*, 39 (1), 6-15.

- D'Orbcastel, E.R., Blancheton, J.-P., Belaud, A., 2009. Water quality and rainbow trout performance in a Danish Model Farm recirculating system: Comparison with a flow through system. *Aquacultural Engineering*, 40 (3), 135-143.
- Dafner, E., Sempéré, R., Yoro, S.C., Agatova, A., Cauwet, G., 1999. Application of the wet oxidation method for dissolved organic carbon analysis in the Southern Ocean. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 329 (5), 345-350.
- Dahl, E., Aune, T., Aase, B., 1996. Reddish water due to mass occurrence of *Dinophysis* spp. 1996. Yasumoto, T., Oshima, Y. & Fukuyo, Y. (Eds.). *Harmful and Toxic Algal Blooms*. Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO. Japon, 265-267.
- Dalvi, A.G.I., Al-Rasheed, R., Javeed, M.A., 2000. Studies on organic foulants in the seawater feed of reverse osmosis plants of SWCC. *Desalination*, 132 (1-3), 217-232.
- Daranas, A.H., Norte, M., Fernández, J.J., 2001. Toxic marine microalgae. *Toxicon*, 39 (8), 1101-1132.
- Darcy, H.P.C., 1856. "Les fontaines de la ville de Dijon" Victor DALMONT, Paris. (English translation : Muskat, M.) *flow of homogeneous fluids through porous media*, Mc Graw - Hill, New York, 1937.
- Davidson, J., Helwig, N., Summerfelt, S.T., 2008. Fluidized sand biofilters used to remove ammonia, biochemical oxygen demand, total coliform bacteria, and suspended solids from an intensive aquaculture effluent. *Aquacultural Engineering*, 39 (1), 6-15.
- Dawes, T.M., Mills, W.R., McIntyre, D.F., Anderson, B.P., Kennedy, J.C., Snow, T.S., G.L. Leslie, G.L., 1999. Meeting the demand for potable water in Orange County in the 21st century. The role of membrane processes. AWWA Membrane Technology Conference, Long Beach, CA.
- De Bruijn, J.P.F., Salazar, F.N., Bórquez, R., 2005. Membrane Blocking In Ultrafiltration: A New Approach to Fouling. *Food and Bioproducts Processing*, 83 (3), 211-219.
- Dean Pakulski, J., Benner, R., 1992. An improved method for the hydrolysis and MBTH analysis of dissolved and particulate carbohydrates in seawater. *Marine Chemistry*, 40 (3-4), 143-160.
- Dégremont, L., Bédier, E., Boudry, P., 2010a. Summer mortality of hatchery-produced Pacific oyster spat (*Crassostrea gigas*). II. Response to selection for survival and its influence on growth and yield. *Aquaculture*, 299 (1-4), 21-29.
- Dégremont, L., Boudry, P., Ropert, M., Samain, J.-F., Bédier, E., Soletchnik, P., 2010b. Effects of age and environment on survival of summer mortality by two selected groups of the Pacific oyster *Crassostrea gigas*. *Aquaculture*, 299 (1-4), 44-50.
- Dégremont, L., Ernande, B., Bédier, E., Boudry, P., 2007. Summer mortality of hatchery-produced Pacific oyster spat (*Crassostrea gigas*). I. Estimation of genetic parameters for survival and growth. *Aquaculture*, 262 (1), 41-53.
- Deliat, G., Cauwet, G., 2001. *La Matière Organique Dissoute des zones côtières : Sources, Distribution et Biodégradabilité*, Doctorat. Université de Paris 06, Paris, FRANCE. 289.
- Di Profio, G., Ji, X., Curcio, E., Drioli, E., 2009. Exploring MBR technology as pre-treatment in reverse osmosis seawater desalination. Workshop "Membrane Technologies for alternative Water Resources", Session 4, 77-81.
- Di Profio, G., Ji, X., Curcio, E., Drioli, E., 2011. Submerged hollow fiber ultrafiltration as seawater pretreatment in the logic of integrated membrane desalination systems. *Desalination*, 269 (1-3), 128-135.
- Djehiche, A., Canseco, V., Omari, A., Bertin, H., 2009. Étude expérimentale du dépôt de particules colloïdales en milieu poreux : Influence de l'hydrodynamique et de la salinité. *Comptes Rendus Mécanique*, 337 (9-10), 682-692.
- Dominguez, H.J., Paz, B., Daranas, A.H., Norte, M., Franco, J.M., Fernández, J.J., 2010. Dinoflagellate polyether within the yessotoxin, pectenotoxin and okadaic acid toxin groups: Characterization, analysis and human health implications. *Toxicon*, 56 (2), 191-217.
- Drews, A., 2010. Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science*, 363 (1-2), 1-28.
- Drews, A., Lee, C.-H., Kraume, M., 2006. Membrane fouling - a review on the role of EPS. *Desalination*, 200 (1-3), 186-188.
- Duan, J., Wang, J., Graham, N., Wilson, F., 2002. Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions. *Desalination*, 150 (1), 1-14.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., 1956. Colorimetric method for determining sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350-356.
- Duclos-Orsello, C., Ho, C.-C., 2007. Comment on the combined pore blockage and pore constriction model. *Journal of Membrane Science*, 297 (1-2), 271-271.
- Duclos-Orsello, C., Li, W., Ho, C.-C., 2006. A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 280 (1-2), 856-866.
- Dullien, F.A.L., 1991. Characterization of porous media - pore level. *Transport in Porous Media*, 6 (5), 581-606.
- Duncan, A., 1988. The ecology of slow sand filters, in: N. J. D. Graham, E.H., Chichester (Ed.), *Slow Sand Filtration: Recent Developments in Water Treatment Technology*, pp. 163-180.

E

- Ebrahim, S., Bou-Hamed, S., Abdel-Jawad, M., Burney, N., 1997. Microfiltration system as a pretreatment for RO units: Technical and economic assessment. *Desalination*, 109 (2), 165-175.
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R.A., 1995. Particle deposition and aggregation: measurement, modeling, and simulation. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Ellis, K.V., Wood, W.E., 1985. Slow sand filtration. *Critical Reviews in Environmental Control*, 15 (4), 315 - 354.
- Epifanio, C.E., Mootz Logan, C., Turk, C., 1976. Culture of six species of bivalves in a recirculating seawater system, in: Persoone, G. et al. (Ed.) (1976). Proceedings of the 10th European Symposium on Marine Biology, Ostend, Belgium, Sept. 17-23, 1975: 1. Research in mariculture at laboratory- and pilot scale., pp. 97-108.
- Erard-Le Denn, E., Chrétiennot-Dinet, M.J., Probert, I., 2000. First Report of Parasitism on the Toxic Dinoflagellate *Alexandrium minutum* Halim. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 50 (1), 109-113.
- Ergun, S., 1952. Fluid flow through packed columns. *Chem. Engng. Prog.*, 48 (2), 89-94.
- Esen, I.I., Puskas, K., Banat, I.M., Al-Daher, R., 1991. Algae removal by sand filtration and reuse of filter material. *Waste Management*, 11 (1-2), 59-65.
- Espinosa-Bouchot, M., 2005. Contribution à l'étude d'un Bioréacteur à Membranes Immergées: Impact de la configuration du module et des conditions d'aération sur le colmatage particulaire et modélisation de l'activité biologique. Thèse de Doctorat, Génie des Procédés et de l'Environnement, INSA de Toulouse, 239.
- Estrada, M., Solé, J., Anglès, S., Garcés, E., 2010. The role of resting cysts in *Alexandrium minutum* population dynamics. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 57 (3-4), 308-321.
- Etheridge, S.M., 2010. Paralytic shellfish poisoning: Seafood safety and human health perspectives. *Toxicon*, 56 (2), 108-122.

F

- Fane, A.G., Chang, S., Chardon, E., 2002. Submerged hollow fibre membrane module - design options and operational considerations. *Desalination*, 146 (1-3), 231-236.
- Fane, A.G., Yeo, A., Law, A., Parameshwaran, K., Wicaksana, F., Chen, V., 2005. Low pressure membrane processes - doing more with less energy. *Desalination*, 185 (1-3), 159-165.
- FAO, 2004. Marine Biotoxins. FAO Food and Nutrition Paper - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 80, 278 p.
- FAO, 2006. State of world aquaculture. FAO Fisheries Technical Paper 500, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 134 p.
- Fernández-Álvarez, P., Vila, J., Garrido-Fernández, J.M., Grifoll, M., Lema, J.M., 2006. Trials of bioremediation on a beach affected by the heavy oil spill of the Prestige. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (3), 1523-1531.
- Fogel, D., Isaac-Renton, J., Guasparini, R., Moorehead, W., Ongerth, J., 1993. Removing giardia and cryptosporidium by slow sand filtration. *American Water Works Association Journal*, 85 (11), 77-84.
- Foley, G., 2006. A review of factors affecting filter cake properties in dead-end microfiltration of microbial suspensions. *Journal of Membrane Science*, 274 (1-2), 38-46.
- Forchheimer, P., 1901. Wasserbewegung durch Boden. *Z. Ver. Dtsch. Ing.*, 45, pp. 1781-1788.
- Forrest, B.M., Keeley, N.B., Hopkins, G.A., Webb, S.C., Clement, D.M., 2009. Bivalve aquaculture in estuaries: Review and synthesis of oyster cultivation effects. *Aquaculture*, 298 (1-2), 1-15.
- Frappart, M., Massé, A., Jaffrin, M.Y., Pruvost, J., Jaouen, P., 2011. Influence of hydrodynamics in tangential and dynamic ultrafiltration systems for microalgae separation. *Desalination*, 265 (1-3), 279-283.
- Frey, J.M., Schmitz, P., Dufreche, J., Gohr Pinheiro, I., 1999. Particle Deposition in Porous Media: Analysis of Hydrodynamic and Weak Inertial Effects. *Transport in Porous Media*, 37 (1), 25-54.
- Fu, X., Maruyama, T., Sotani, T., Matsuyama, H., 2008. Effect of surface morphology on membrane fouling by humic acid with the use of cellulose acetate butyrate hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 320, 483-491.
- Fülberth, M., Moran, D., Jarlbæk, H., Støttrup, J.G., 2009. Growth of juvenile Atlantic cod *Gadus morhua* in land-based recirculation systems: Effects of feeding regime, photoperiod and diet. *Aquaculture*, 292 (3-4), 225-231.
- Fuller, R.J., 2007. Solar heating systems for recirculation aquaculture. *Aquacultural Engineering*, 36 (3), 250-260.

G

- Gallardo Rodríguez, J.J., Sánchez Mirón, A., García Camacho, F., Cerón García, M.C., Belarbi, E.H., Molina Grima, E., 2010. Culture of dinoflagellates in a fed-batch and continuous stirred-tank photobioreactors: Growth, oxidative stress and toxin production. *Process Biochemistry*, 45 (5), 660-666.
- Gander, M., Jefferson, B., Judd, S., 2000. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. *Separation and Purification Technology*, 18 (2), 119-130.
- García, C., del Carmen Bravo, M., Lagos, M., Lagos, N., 2004. Paralytic shellfish poisoning: post-mortem analysis of tissue and body fluid samples from human victims in the Patagonia fjords. *Toxicon*, 43 (2), 149-158.
- García Camacho, F., Gallardo Rodríguez, J.J., Sánchez Mirón, A., Cerón García, M.C., Belarbi, E.H., Molina Grima, E., 2007. Determination of shear stress thresholds in toxic dinoflagellates cultured in shaken flasks: Implications in bioprocess engineering. *Process Biochemistry*, 42 (11), 1506-1515.
- García Camacho, F., Rodríguez, J.G., Mirón, A.S., García, M.C.C., Belarbi, E.H., Chisti, Y., Grima, E.M., 2007. Biotechnological significance of toxic marine dinoflagellates. *Biotechnology Advances*, 25 (2), 176-194.
- Gatidou, G., Vassalou, E., Thomaidis, N.S., 2010. Bioconcentration of selected endocrine disrupting compounds in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (11), 2111-2116.
- Gaucher, C., Jaouen, P., Comiti, J., Legentilhomme, P., 2002a. Determination of cake thickness and porosity during cross-flow ultrafiltration on a plane ceramic membrane surface using an electrochemical method. *Journal of Membrane Science*, 210 (2), 245-258.
- Gaucher, C., Legentilhomme, P., Jaouen, P., Comiti, J., 2002b. Influence of Fluid Distribution on the Wall Shear Stress in a Plane Ultrafiltration Module Using an Electrochemical Method. *Chemical Engineering Research and Design*, 80 (1), 111-120.
- GE Water & Process Technologies, 2007a. GE invests in Californian sea-water desalination project. *Membrane Technology*, 2007 (8), 2-3.
- GE Water & Process Technologies, 2007b. GE invests in desalination project. *Pump Industry Analyst*, 2007 (6), 3-3.
- GE Water & Process Technologies, 2007c. GE invests in Southern California desal project. *Filtration Industry Analyst*, 2007 (6), 3-3.
- GE Water & Process Technologies, 2009. GE introduces ZeeWeed 1500 pressurised membrane module. *Membrane Technology*, 2009 (5), 2-2.
- GERRICO, Juin 2010. Gestion Globale des Ressources et des Risques dans les espaces Côtiers - Rapport de synthèse (Volume 1) - Fiches d'actions par axe (Volume 2). 223 p.
- Gessner, B.D., Bell, P., Doucette, G.J., Moczydlowski, E., Poli, M.A., Van Dolah, F., Hall, S., 1997. Hypertension and identification of toxin in human urine and serum following a cluster of mussel-associated paralytic shellfish poisoning outbreaks. *Toxicon*, 35 (5), 711-722.
- Giani, M., Savelli, F., Berto, D., Zangrando, V., Cosovic, B., Vojvodic, V., 2005. Temporal dynamics of dissolved and particulate organic carbon in the northern Adriatic Sea in relation to the mucilage events. *Science of The Total Environment*, 353 (1-3), 126-138.
- Gimbel, R., Panglisch, S., Loi-Brügger, A., 2006. Particle removal with membranes in water treatment in Germany - state of the art and further developments. *Innovation of Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment Yokohama (22.11.2006)*, 5 p.
- Glueckstern, P., Priel, M., Gelman, E., Perlov, N., 2008. Wastewater desalination in Israel. *Desalination*, 222 (1-3), 151-164.
- Good, C., Davidson, J., Welsh, C., Snekvik, K., Summerfelt, S., 2011. The effects of ozonation on performance, health and welfare of rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* in low-exchange water recirculation aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 44 (3), 97-102.
- Grasmick, A., Spérandio, M., Wisniewski, C., Cabassud, C., 2007. Bioréacteurs à membranes et traitement des eaux usées. *Techniques de l'ingénieur*, Paris., W4140, 16.
- Grasshoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, M., 1999. *Methods of Seawater Analysis*. Third, Completely Revised and Extended Edition. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Deutschland.
- Grenier, A., Meireles, M., Aimar, P., Carvin, P., 2008. Analysing flux decline in dead-end filtration. *Chemical Engineering Research and Design*, 86 (11), 1281-1293.
- Guéguen, M., Bardouil, M.I., Baron, R., Lassus, P., Truquet, P., Massardier, J., Amzil, Z., 2008. Detoxification of Pacific oyster *Crassostrea gigas* fed on diets of *Skeletonema costatum* with and without silt, following PSP contamination by *Alexandrium minutum*. *Aquat. Living Resour.*, 21 (1), 13-20.
- Guibert, D., Aim, R.B., Rabie, H., Cote, P., 2002. Aeration performance of immersed hollow-fiber membranes in a bentonite suspension. *Desalination*, 148 (1-3), 395-400.

- Guillard, R.R.L., Hargraves, P.E., 1993. *Stichochrysis immobilis* is a diatom, not a chrysophyte. *Phycologia*, 32, 234-236.
- Guillard, R.R.L., Ryther, J.H., 1962. Studies of marine planktonic diatoms. I. *Cyclotella nana* Hustedt, and *Detonula confervacea* (Cleve) Gran. *Canadian Journal of Microbiology*, 8, 229-239.

H

- Hallegraeff, G.M., 1993. A review of harmful algal blooms and their apparent global increase. *Phycologia*, 32, 79-99.
- Hallegraeff, G.M., 1998. Transport of toxic dinoflagellates via ships' ballast water: bioeconomic risk assessment and efficacy of possible ballast water management strategies. *Marine Ecology Progress Series*, 168, 297-309.
- Hallegraeff, G.M., 2007. Foreword. *Harmful Algae*, 6 (4), 461-464.
- Hallegraeff, G.M., Bloch, C.J., 1992. Transport of diatom and dinoflagellate resting spores in ships' ballast water: implications for plankton biogeography and aquaculture. *J. Plankton Res.*, 14 (8), 1067-1084.
- Hallegraeff, G.M., Steffensen, D.A., Wetherbee, R., 1988. Three estuarine Australian dinoflagellates that can produce paralytic shellfish toxins. *Journal of Plankton Research*, 10 (3), 533-541.
- Handa, N., 1966. Examination on the Applicability of the Phenol Sulfuric Acid Method to the Determination of Dissolved Carbohydrate in Sea Water. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 22 (3), 79-86.
- Hansen, G., Daugbjerg, N., Franco, J.M., 2003. Morphology, toxin composition and LSU rDNA phylogeny of *Alexandrium minutum* (*Dinophyceae*) from Denmark, with some morphological observations on other European strains. *Harmful Algae*, 2 (4), 317-335.
- Harmand, B., Rodier, E., Sardin, M., Dodds, J., 1996. Transport and capture of submicron particles in a natural sand: short column experiments and a linear model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 233-244.
- Hayama, M., Kohori, F., Sakai, K., 2002. AFM observation of small surface pores of hollow-fiber dialysis membrane using highly sharpened probe. *Journal of Membrane Science*, 197 (1-2), 243-249.
- Heisler, J., Glibert, P.M., Burkholder, J.M., Anderson, D.M., Cochlan, W., Dennison, W.C., Dortch, Q., Gobler, C.J., Heil, C.A., Humphries, E., Lewitus, A., Magnien, R., Marshall, H.G., Sellner, K., Stockwell, D.A., Stoecker, D.K., Suddleson, M., 2008. Eutrophication and harmful algal blooms: A scientific consensus. *Harmful Algae*, 8 (1), 3-13.
- Heistad, A., Paruch, A.M., Vråle, L., Ádám, K., Jenssen, P.D., 2006. A high-performance compact filter system treating domestic wastewater. *Ecological Engineering*, 28 (4), 374-379.
- Hendricks, D.W., 1991. Giardia cyst removal by slow sand. *International Slow Sand Filtration Workshop*. 27-30 October, Durham, USA.
- Hering, R., 1910. Passage of bacteria through sand-filters. *Journal of the Franklin Institute*, 170 (1), 83-83.
- Hering, R., 1914. Sewage treatment. *Journal of the Franklin Institute*, 178 (4), 417-433.
- Hermans, P.H., Bredée, H.L., 1936. Principles of the mathematical treatment of constant-pressure filtration. *Journal of Society of Chemical Industry*, 55, 1-4.
- Hermia, J., 1982. Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-Newtonian fluids. *Institut of Chemical Engineers*, 60, 183.
- Herzig, J.P., Leclerc, D.M., Goff, P.L., 1970. Flow of Suspensions through Porous Media: Application to Deep Filtration. *Industrial & Engineering Chemistry*, 62 (5), 8-35.
- Hijnen, W.A.M., Dullemond, Y.J., Schijven, J.F., Hanzens-Brouwer, A.J., Rosielle, M., Medema, G., 2007. Removal and fate of *Cryptosporidium parvum*, *Clostridium perfringens* and small-sized centric diatoms (*Stephanodiscus hantzschii*) in slow sand filters. *Water Research*, 41 (10), 2151-2162.
- Hilfer, R., 1996. *Transport and Relaxation Phenomena in Porous Media*. Wiley, New York.
- Ho, C.-C., Zydney, A.L., 2000. A Combined Pore Blockage and Cake Filtration Model for Protein Fouling during Microfiltration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232 (2), 389-399.
- Hoek, E.M.V., Bhattacharjee, S., Elimelech, M., 2003. Effect of membrane surface roughness on colloid-membrane DLVO interactions. *Langmuir*, 19 (11), 4836-4847.
- Honda, H., Itoh, K., Shimono, T., Akiya, T., 2007. Process for producing ship ballast water, ship ballast water producing apparatus and use thereof. Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Minato-ku, Tokyo, JP)-Water re-use promotion center (Chuo-ku, Tokyo, JP) United States.
- Hong, K., Lee, S., Choi, S., Yu, Y., Hong, S., Moon, J., Sohn, J., Yang, J., 2009. Assessment of various membrane fouling indexes under seawater conditions. *Desalination*, 247 (1-3), 247-259.
- Hong, K., Lee, S., Choi, S., Yu, Y., Hong, S., Moon, J., Sohn, J., Yang, J., 2010. Erratum to "Assessment of various membrane fouling indexes under seawater conditions": [Desalination 247 (2009) 247-259]. *Desalination*, 256 (1-3), 201-201.

- Hu, Q., Brusseau, M.L., 1994. The effect of solute size on diffusive-dispersive transport in porous media. *Journal of Hydrology*, 158 (3-4), 305-317.
- Huisman, L., Wood, W.E., 1974. Slow sand filtration. Geneva: World Health Organisation, p28.21-28.18.
- Humbert, H., Gallard, H., Jacquemet, V., Croue, J.-P., 2007. Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water. *Water Research*, 41 (17), 3803-3811.
- Hung, M.T., Liu, J.C., 2006. Microfiltration for separation of green algae from water. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 51 (2), 157-164.
- Hurwitz, G., Guillen, G.R., Hoek, E.M.V., 2010. Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements. *Journal of Membrane Science*, 349 (1-2), 349-357.
- Hussenot, J., 2006. Les systèmes aquacoles en eau recyclée pour les mollusques bivalves - Synthèse bibliographique et proposition de recherche. Rapport interne IFREMER - programme QUALIPRO, 16 p.
- Hwang, K.-J., Chen, F.-F., 2009. Interpretation of particle fouling in submerged membrane filtration by blocking models. *Tamkang Journal of Science and Engineering*, 12 (1), 9-16.
- Hwang, K.-J., Liao, C.-Y., Tung, K.-L., 2007. Analysis of particle fouling during microfiltration by use of blocking models. *Journal of Membrane Science*, 287 (2), 287-293.

J

- Jacques, G., Sournia, A., 1980. Les "eaux rouges" dues au phytoplancton en Méditerranée. *Vie Milieu, Sér. A-B*, 28-29 ["1978-1979"] (2), 175-187.
- Jaime, E., Hummert, C., Hess, P., Luckas, B., 2001. Determination of paralytic shellfish poisoning toxins by high-resolution ion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A*, 929 (1-2), 43-49.
- Jaouen, P., Lépine, B., Rossignol, N., Royer, R., Quéméneur, F., 1999a. Clarification and concentration with membrane technology of a phycocyanin solution extracted from *Spirulina platensis*. *Biotechnology Techniques*, 13, 877-881.
- Jaouen, P., Vandanjon, L., Quéméneur, F., 1999b. The shear stress of microalgal cell suspensions (*Tetraselmis suecica*) in tangential flow filtration systems: the role of pumps. *Bioresource Technology*, 68 (2), 149-154.
- Javeed, M.A., Chinu, K., Shon, H.K., Vigneswaran, S., 2009. Effect of pre-treatment on fouling propensity of feed as depicted by the modified fouling index (MFI) and cross-flow sampler-modified fouling index (CFS-MFI). *Desalination*, 238 (1-3), 98-108.
- Jegatheesan, V., Vigneswaran, S., 1997a. The effect of concentration on the early stages of deep bed filtration of submicron particles. *Water Research*, 31 (11), 2910-2913.
- Jegatheesan, V., Vigneswaran, S., 1997b. Interaction between organic substances and submicron particles in deep bed filtration. *Separation and Purification Technology*, 12 (1), 61-66.
- Jegatheesan, V., Vigneswaran, S., 2000. Transient stage deposition of submicron particles in deep bed filtration under unfavorable conditions. *Water Research*, 34 (7), 2119-2131.
- Jegatheesan, V., Vigneswaran, S., 2005. Deep Bed Filtration: Mathematical Models and Observations. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35 (6), 515 - 569.
- Jegatheesan, V., Zeng, C., Shu, L., Manicom, C., Steicke, C., 2007. Technological advances in aquaculture farms for minimal effluent discharge to oceans. *Journal of Cleaner Production*, 15 (16), 1535-1544.
- Jensen, M.A., Ritar, A.J., Burke, C., Ward, L.R., 2011. Seawater ozonation and formalin disinfection for the larval culture of eastern rock lobster, *Jasus (Sagmariasus) verreauxi*, phyllosoma. *Aquaculture*, 318 (1-2), 213-222.
- Jenssen, P.D., Krogstad, T., Paruch, A.M., Mæhlum, T., Adam, K., Arias, C.A., Heistad, A., Jonsson, L., Hellström, D., Brix, H., Yli-Halla, M., Vråle, L., Valve, M., 2010. Filter bed systems treating domestic wastewater in the Nordic countries - Performance and reuse of filter media. *Ecological Engineering*, In Press, Corrected Proof.
- Jiang, L., Chung, T.-S., Li, D.F., Cao, C., Kulprathipanja, S., 2004. Fabrication of Matrimid/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 240 (1-2), 91-103.
- Johnson, P.R., Elimelech, M., 1995. Dynamics of Colloid Deposition in Porous Media: Blocking Based on Random Sequential Adsorption. *Langmuir*, 11 (3), 801-812.
- Judd, S., 2006. *The MBR book, Principles and Applications of Membrane Bioreactors in water and wastewaters treatment*. Elsevier, Oxford.

K

- Kat, M., 1983. Diarrhetic mussel poisoning in the Netherlands related to the dinoflagellate; *Dinophysis acuminata*. *Antonie van Leeuwenhoek*, 49 (4), 417-427.
- Kawakatsu, T., Nakajima, M., Nakao, S.-i., Kimura, S., 1995. Three-dimensional simulation of random packing and pore blocking phenomena during microfiltration. *Desalination*, 101 (3), 203-209.
- Kecili, K., 2006. Etude et caractérisation de membranes synthétiques organiques immergées de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) employées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine: Intensification des opérations de déconditionnement et de nettoyage, Docteur. Pierre et Marie Curie, Paris VI. 213.
- Kecili, K., Habarou, H., Suty, H., Croué, J.-P., Pontié, M., 2006. Approche analytique intégrée du colmatage de membranes MF-UF par les matières organiques naturelles (MON). Partie 1 : Caractérisations in situ et modèles de colmatage. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (9), 1178-1191.
- Kennedy, M., Kim, S.-M., Mutenyo, I., Broens, L., Schippers, J., 1998. Intermittent crossflushing of hollow fiber ultrafiltration systems. *Desalination*, 118 (1-3), 175-187.
- Khirani, S., Ben Aim, R., Manero, M.-H., 2006. Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF-MFI). *Desalination*, 191 (1-3), 1-7.
- Kim, H.N., Walker, S.L., Bradford, S.A., 2010a. Coupled factors influencing the transport and retention of *Cryptosporidium parvum* oocysts in saturated porous media. *Water Research*, 44 (4), 1213-1223.
- Kim, H.N., Walker, S.L., Bradford, S.A., 2010b. Macromolecule mediated transport and retention of *Escherichia coli* O157:H7 in saturated porous media. *Water Research*, 44 (4), 1082-1093.
- Kim, M.-J., Choo, K.-H., Park, H.-S., 2010c. Photocatalytic degradation of seawater organic matter using a submerged membrane reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2-3), 215-220.
- Kim, S.-H., Kim, G.-T., Yim, S.-K., Choi, K.-H., Yoon, C.-H., Choo, K.-H., Choi, S.-J., 2002. Application of energy efficient reverse osmosis system for seawater desalination. *Desalination*, 144 (1-3), 361-365.
- Kim, S.-H., Lee, S.-H., Yoon, J.-S., Moon, S.-Y., Yoon, C.-H., 2007. Pilot plant demonstration of energy reduction for RO seawater desalination through a recovery increase. *Desalination*, 203 (1-3), 153-159.
- Kim, S.-H., Yoon, J.-S., 2005. Optimization of microfiltration for seawater suffering from red-tide contamination. *Desalination*, 182 (1-3), 315-321.
- Kim, Y., Whittle, A., 2006a. Filtration in a Porous Granular Medium: 1. Simulation of Pore-Scale Particle Deposition and Clogging. *Transport in Porous Media*, 65 (1), 53-87.
- Kim, Y., Whittle, A., 2006b. Filtration in a Porous Granular Medium: 2. Application of Bubble Model to 1-D Column Experiments. *Transport in Porous Media*, 65 (2), 309-335.
- Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G., Ohkuma, N., 2004. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water Research*, 38 (14-15), 3431-3441.
- Kincl, J., Dolecek, P., Cakl, J., 2009. Filtration model for hollow fiber membranes with compressible cake formation. *Desalination*, 240 (1-3), 99-107.
- Kirn, S.L., Townsend, D.W., Pettigrew, N.R., 2005. Suspended *Alexandrium* spp. hypnozygote cysts in the Gulf of Maine. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 52 (19-21), 2543-2559.
- Kraume, M., Wedi, D., Schaller, J., Iversen, V., Drews, A., 2009. Fouling in MBR: What use are lab investigations for full scale operation? *Desalination*, 236 (1-3), 94-103.
- Kroken, G., Loken, J.P., Myklebust, B., 2006. Detoxification of shellfish. *FJORD TECHNOLOGY AS*, p. 15.

L

- Laabir, M., Amzil, Z., Lassus, P., Masseret, E., Tapilatu, Y., De Vargas, R., Grzebyk, D., 2007. Viability, growth and toxicity of *Alexandrium catenella* and *Alexandrium minutum* (Dinophyceae) following ingestion and gut passage in the oyster *Crassostrea gigas*. *Aquatic Living Resources*, 20, 51-57.
- Labry, C., Erard-Le Denn, E., Chapelle, A., Fauchot, J., Youenou, A., Crassous, M.P., Le Grand, J., Lorgeoux, B., 2008. Competition for phosphorus between two dinoflagellates: A toxic *Alexandrium minutum* and a non-toxic *Heterocapsa triquetra*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 358 (2), 124-135.
- Ladner, D.A., Vardon, D.R., Clark, M.M., 2010. Effects of shear on microfiltration and ultrafiltration fouling by marine bloom-forming algae. *Journal of Membrane Science*, 356 (1-2), 33-43.
- Lassus, P., Baron, R., Garen, P., Truquet, P., Masselin, P., Bardouil, M., Leguay, D., Amzil, Z., 2004. Paralytic shellfish poison outbreaks in the Penzé estuary: Environmental factors affecting toxin uptake in the oyster, *Crassostrea gigas*. *Aquatic Living Resources*, 17, 207-214.
- Lassus, P., Martin, A., Maggi, P., Berthome, J.P., Langlade, A., Bachere, E., 1983. Dinoflagelles toxiques sur les cotes francaises pendant l'ete 1983. Extension du dinoflagelle *Dinophysis acuminata* en

- Bretagne sud et consequences pour les cultures marines. Revue des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes, 47 (3-4), 122-133.
- Lassus, P., Proniewski, F., Maggi, P., Truquet, P., Bardouil, M., 1993. Wind-Induced toxic blooms of *Dinophysis cf. acurninata* in the Antifer area (France). in: Smayda, T.J., Shimizu, Y. (Eds.), Toxic phytoplankton blooms in the sea. Elsevier Science Publishers, New-York, pp. 519-523.
- Lavilla, I., Vilas, P., Millos, J., Bendicho, C., 2006. Development of an ultrasound-assisted extraction method for biomonitoring of vanadium and nickel in the coastal environment under the influence of the Prestige fuel spill (North east Atlantic Ocean). Analytica Chimica Acta, 577 (1), 119-125.
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. Journal of Membrane Science, 284 (1-2), 17-53.
- Le Grel, L., 2011. Evaluation technico-économique - Programme COMSAUMOL. Rapport interne IFREMER, 29.
- Le Grel, L., Le Bihan, V., 2009. Oyster farming and externalities: the experience of the bay of Bourgneuf. Aquaculture Economics & Management, 13 (2), 112 - 123.
- Leclerc, D., Baluais, G., 1997. Filtration: Aspects généraux, JB4, noJ3499. Techniques de l'ingénieur, Paris, FRANCE.
- Ledoux, M., Belin, C., Lassus, P., Lotfi, Y., Fremy, J.M., 1997. Domoic acid: state of contamination of shellfish in France. Toxicon, 35 (12), 1667-1667.
- Ledoux, M., Fremy, J.M., Nezan, E., Erard, E., 1989. Recent occurrence of paralytic shellfish poisoning (PSP) toxins from the northwestern coasts of France. Journal of Shellfish Research, 8 (2), 486.
- Lee, E.K., Chen, V., Fane, A.G., 2008. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration - effect of membranes and operation modes. Desalination, 218 (1-3), 257-270.
- Lee, N., Amy, G., Croué, J.-P., 2006. Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. Water Research, 40 (12), 2357-2368.
- Lee, N., Amy, G., Croue, J.-P., Buisson, H., 2004a. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). Water Research, 38 (20), 4511-4523.
- Lee, N., Amy, G., Croué, J.-P., Buisson, H., 2004b. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). Water Research, 38 (20), 4511-4523.
- Leenheer, J.A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. Environ. Sci. Technol., 15 (5), 578-587.
- Lemiere, S., Cossu-Leguille, C., Bispo, A., Jourdain, M.-J., Lanhers, M.-C., Burnel, D., Vasseur, P., 2005. DNA damage measured by the single-cell gel electrophoresis (Comet) assay in mammals fed with mussels contaminated by the 'Erika' oil-spill. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 581 (1-2), 11-21.
- Levasseur, M., Couture, J.Y., Sauvé, G., Michaud, S., 2001. Contamination des mollusques du Québec par les phycotoxines diarrhéiques (DSP) et amnestiques (ASP) et recherche des sources potentielles de phycotoxines DSP. Rapp. tech. can. sci. halieut. aquat., 2350, x + 41p.
- Li, H., Li, Z., Xiong, S., Zhang, H., Li, N., Zhou, S., Liu, Y., Huang, Z., 2011. Pilot-scale isolation of bioactive extracellular polymeric substances from cell-free media of mass microalgal cultures using tangential-flow ultrafiltration. Process Biochemistry, In Press, Corrected Proof.
- Li, N.N., Fane, A.G., Winston Ho, W.S., Matsuura, T., 2008. Advanced Membrane Technology and Applications. John Wiley, New Jersey.
- Liang, C.-P., Liu, C.-W., Jang, C.-S., Wang, S.-W., Lee, J.-J., 2011. Assessing and managing the health risk due to ingestion of inorganic arsenic from fish and shellfish farmed in blackfoot disease areas for general Taiwanese. Journal of Hazardous Materials, 186 (1), 622-628.
- Lindholm, T., Nummelin, C., 1999. Red tide of the dinoflagellate *Heterocapsa triquetra* (Dinophyta) in a ferry-mixed coastal inlet. Hydrobiologia, 393, 245-251.
- Lipp, P., Gorge, B., Gimbel, R., 1990. A comparative study of fouling-index and fouling-potential of waters to be treated by reverse osmosis. Desalination, 79 (2-3), 203-216.
- Liu, D., Johnson, P.R., Elimelech, M., 1995. Colloid Deposition Dynamics in Flow-Through Porous Media: Role of Electrolyte Concentration. Environmental Science & Technology, 29 (12), 2963-2973.
- Lorain, O., Hersant, B., Persin, F., Grasmick, A., Brunard, N., Espenan, J.M., 2007. Ultrafiltration membrane pre-treatment benefits for reverse osmosis process in seawater desalting. Quantification in terms of capital investment cost and operating cost reduction. Desalination, 203 (1-3), 277-285.
- Luna-Acosta, A., Kanan, R., Le Floch, S., Huet, V., Pineau, P., Bustamante, P., Thomas-Guyon, H., 2011. Enhanced immunological and detoxification responses in Pacific oysters, *Crassostrea gigas*, exposed to chemically dispersed oil. Water Research, 45 (14), 4103-4118.

M

- Macdonald, I.F., El-Sayed, M.S., Mow, K., Dullien, F.A.L., 1979. Flow through porous media-Ergun equation revisited. *Industrial Engineering Chemistry and Fundamentals*, 18, 199-208.
- MacMillan, R.J., Cawthorn, R.J., Whyte, S.K., Lyon, P.R., 1994. Design and maintenance of a closed artificial seawater system for long-term holding of bivalve shellfish. *Aquacultural Engineering*, 13 (4), 241-250.
- Mafra Jr, L.L., Bricelj, V.M., Fennel, K., 2010. Domoic acid uptake and elimination kinetics in oysters and mussels in relation to body size and anatomical distribution of toxin. *Aquatic Toxicology*, In Press, Corrected Proof.
- Malakahmad, A., Hasani, A., Eisakhani, M., Isa, M.H., 2011. Sequencing Batch Reactor (SBR) for the removal of Hg^{2+} and Cd^{2+} from synthetic petrochemical factory wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 191 (1-3), 118-125.
- Martins, C.I.M., Eding, E.H., Verdegem, M.C.J., Heinsbroek, L.T.N., Schneider, O., Blancheton, J.P., d'Orbcastel, E.R., Verreth, J.A.J., 2010. New developments in recirculating aquaculture systems in Europe: A perspective on environmental sustainability. *Aquacultural Engineering*, 43 (3), 83-93.
- Martin, J.L., 2008. Synthèse des essais de filtration réalisés avec *Pall* pour l'élimination des gamètes d'huîtres dans les eaux effluentes. Rapport interne Ifremer, 12p.
- Martin, J.L., Haure, J., Thebault, A., Gouletquer, P., 2003. Impact of hydrocarbon pollution on the ecophysiology and pathology of bivalves of commercial interest from the Atlantic coast. Actes du Séminaire LITEAU, Paris, 20-22 janvier 2003, 4 p.
- Massé, A., Spérandio, M., Cabassud, C., 2006. Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time. *Water Research*, 40 (12), 2405-2415.
- Maurel, A., 1993. Techniques séparatives à membranes - Considérations théoriques, Techniques séparatives à membranes, Opérations unitaires, Génie des Procédés, Techniques de l'Ingénieur, J2790.
- Maurel, A., 2006. Desalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce. Tec Doc, Paris.
- McDowell-Boyer, L.M., Hunt, J.R., Sitar, N., 1986. Particle transport through porous media. *Water Resour. Res.*, 22 (13), 1901-1921.
- Mendret, J., Guigui, C., Schmitz, P., Cabassud, C., 2009. In situ dynamic characterisation of fouling under different pressure conditions during dead-end filtration: Compressibility properties of particle cakes. *Journal of Membrane Science*, 333 (1-2), 20-29.
- Meng, F., Zhang, H., Li, Y., Zhang, X., Yang, F., 2005. Application of fractal permeation model to investigate membrane fouling in membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 262 (1-2), 107-116.
- Mériguet, G., 1997. Filtration - Technologie. Techniques de l'Ingénieur, traité de Génie des procédés, J3 510-511-J513 510-531.
- Mitrouli, S.T., Karabelas, A.J., Yiantsios, S.G., Kjølseth, P.A., 2009. New granular materials for dual-media filtration of seawater: Pilot testing. *Separation and Purification Technology*, 65 (2), 147-155.
- Moghadasi, J., Müller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M., Sharif, A., 2004. Theoretical and experimental study of particle movement and deposition in porous media during water injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 43 (3-4), 163-181.
- Mohamedou, E.O., Tang, M.-Y., Lebkiri, A., Rifi, E.H., Fernandez de la Puente Gonzalez, S., Penate Suarez, D.B., Ould Mahmoud, A.K., Lemine Fagel, M., Jaouen, P., Pontié, M., 2010. Autopsie d'une membrane d'osmose inverse usagée prélevée dans le Parc National du Banc d'Arguin (PNBA) en Mauritanie : cas d'étude de Teichitt. *Journal of Water Science*, 23 (2), 147-158.
- Mohan, D., Pittman, J.C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (1-2), 1-53.
- Morineau-Thomas, O., Jaouen, P., Legentilhomme, P., 2002. The role of exopolysaccharides in fouling phenomenon during ultrafiltration of microalgae (*Chlorella sp.* and *Porphyridium purpureum*): Advantage of a swirling decaying flow. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 25 (1), 35-42.
- Morineau-Thomas, O., Legentilhomme, P., Jaouen, P., Lépine, B., Rincé, Y., 2001. Influence of a swirl motion on the interaction between microalgal cells and environmental medium during ultrafiltration of a culture of *Tetraselmis suecica*. *Biotechnology Letters*, 23, 1539-1545.
- Morineau-Thomas, O., Lelièvre, C., Rossignol, N., Jaouen, P., Legentilhomme, P., 2000. Comparaison de deux types d'écoulements (tangential plan et tourbillonnaire) dans des modules d'ultrafiltration. Influence de la contrainte pariétale. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, 248-260.
- Mosset, A., Bonnelye, V., Petry, M., Sanz, M.A., 2008. The sensitivity of SDI analysis: from RO feed water to raw water. *Desalination*, 222 (1-3), 17-23.
- Mouchet, Bonnélye, 1998. Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *Aqua*, 47 (3), 125-141.

Myklestad, S.M., Skanoy, E., Hestmann, S., 1997. A sensitive and rapid method for analysis of dissolved mono- and polysaccharides in seawater. *Marine Chemistry*, 56 (3-4), 279-286.

N

Naghavi, B., Malone, R.F., 1986. Algae removal by fine sand/silt filtration. *Water Research*, 20 (3), 377-383.

Nakamoto, N., 1993. Schmutzdecke Sampler Reduces Filter Bed Damage. *OPF (American Water Works Association Journal)*, 19 (7), 1-4.

Nam, T.K., Timmons, M.B., Montemagno, C.D., Tsukuda, S.M., 2000. Biofilm characteristics as affected by sand size and location in fluidized bed vessels. *Aquacultural Engineering*, 22 (3), 213-224.

Nascimento, S.M., Purdie, D.A., Morris, S., 2005. Morphology, toxin composition and pigment content of *Prorocentrum lima* strains isolated from a coastal lagoon in southern UK. *Toxicon*, 45 (5), 633-649.

Nikolopoulou, M., Kalogerakis, N., 2008. Enhanced bioremediation of crude oil utilizing lipophilic fertilizers combined with biosurfactants and molasses. *Marine Pollution Bulletin*, 56 (11), 1855-1861.

Nyström, M., Ruohomäki, K., Kaipia, L., 1996. Humic acid as a fouling agent in filtration. *Desalination*, 106 (1-3), 79-87.

O

Ould Mohamedou, E., Penate Suarez, D.B., Vince, F., Jaouen, P., Pontie, M., 2010. New lives for old reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination*, 253 (1-3), 62-70.

Oumar Anne, C., Trébouet, D., Jaouen, P., Quéméneur, F., 2001. Nanofiltration of seawater: fractionation of mono- and multi-valent cations. *Desalination*, 140 (1), 67-77.

P

Palacio, L., Calvo, J.I., Prádanos, P., Hernández, A., Väisänen, P., Nyström, M., 1999. Contact angles and external protein adsorption onto UF membranes. *Journal of Membrane Science*, 152 (2), 189-201.

Palacios, G.L., Timmons, M.B., 2001. Determining design parameters for recovery of aquaculture wastewater using sand beds. *Aquacultural Engineering*, 24 (4), 289-299.

Panagiopoulos, C., Sempéré, R., 2005. Analytical methods for the determination of sugars in marine samples: A historical perspective and future directions *Limnology and Oceanography: Methods* 3,419-454.

Park, C., Kim, H., Hong, S., Choi, S.-I., 2006a. Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics. *Journal of Membrane Science*, 284 (1-2), 248-254.

Park, M.G., Kim, S., Kim, H.S., Myung, G., Kang, Y.G., Yih, W., 2006b. First successful culture of the marine dinoflagellate *Dinophysis acuminata*. *Aquatic Microbial Ecology*, 45, 101-106.

Parsons, T.R., Takahashi, M., Hargrave, B., 1984. Biological oceanographic processes.

Patrick, S., Olivier Le, M., Nicole, F., Daniel, R., Philippe, G., Philippe, G., 1999. Summer mortality of the oyster in the Bay Marennes-Oléron: Spatial variability of environment and biology using a geographical information system (GIS). *Aquat. Living Resour.*, 12 (2), 131-143.

Pearce, G.K., 2007. The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications. *Desalination*, 203 (1-3), 286-295.

Pearce, G.K., 2008. UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs. *Desalination*, 222 (1-3), 66-73.

Peng, H., Tremblay, A.Y., 2008. The selective removal of oil from wastewaters while minimizing concentrate production using a membrane cascade. *Desalination*, 229 (1-3), 318-330.

Pérez Agundez, J.A., Mongruel, R., Girard, S., Cochet, J.M., 2010. Viabilité économique des procédés de sauvegarde et détoxification accélérée de coquillages cultivés face aux efflorescences de microalgues toxiques. Rapport UMR-AMURE, IFREMER, Département d'Economie Maritime, Brest - Idée Aquaculture, Montpellier, ISSN 1951-6428 - Publication électronique Amure. Série Rapport n° R-16-2010- www.umar-amure.fr, 67.

Persson, A.-L., 1998. Image analysis of shape and size of fine aggregates. *Engineering Geology*, 50 (1-2), 177-186.

Petry, M., Sanz, M.A., Langlais, C., Bonnelye, V., Durand, J.-P., Guevara, D., Nardes, W.M., Saemi, C.H., 2007. The El Coloso (Chile) reverse osmosis plant. *Desalination*, 203 (1-3), 141-152.

- Pfeiffer, T.J., Rusch, K.A., 2000. An integrated system for microalgal and nursery seed clam culture. *Aquacultural Engineering*, 24 (1), 15-31.
- Piclet, G., Le Saux, J.C., Le Gal, D., Nézan, E., Raguénès, P., 1995. Etude de l'efficacité d'un système de filtration d'une eau colorée (*Alexandrium minutum*) dans un établissement de purification - Maintien de la salubrité des coquillages. Rapport interne Ifremer, Ifremer Concarneau, août 1995, 6 p.
- Piedrahita, R.H., 2003. Reducing the potential environmental impact of tank aquaculture effluents through intensification and recirculation. *Aquaculture*, 226 (1-4), 35-44.
- Pitcher, G.C., Cembella, A.D., Joyce, L.B., Larsen, J., Probyn, T.A., Ruiz Sebastián, C., 2007. The dinoflagellate *Alexandrium minutum* in Cape Town harbour (South Africa): Bloom characteristics, phylogenetic analysis and toxin composition. *Harmful Algae*, 6 (6), 823-836.
- Pontié, M., Rapenne, S., Thekkedath, A., Duchesne, J., Jacquemet, V., Leparç, J., Suty, H., 2005. Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review. *Desalination*, 181 (1-3), 75-90.
- Pontié, M., Thekkedath, A., Kecili, K., Habarou, H., Suty, H., Croué, J.P., 2007. Membrane autopsy as a sustainable management of fouling phenomena occurring in MF, UF and NF processes. *Desalination*, 204 (1-3), 155-169.
- Pulefou, T., Jegatheesan, V., Steicke, C., Kim, S.-H., 2008. Application of submerged membrane bioreactor for aquaculture effluent reuse. *Desalination*, 221 (1-3), 534-542.

Q

- Quéguiner, B., 2009. Structure et Fonctionnement des Ecosystèmes Pélagiques Marins. Centre d'Océanologie de Marseille, Aix-Marseille Université ; CNRS ; LOPB UMR 6535, Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie, OSU/Centre d'Océanologie de Marseille, 89 pp.
- Quéméneur, F., Jaouen, P., Maleriat, J.P., Schlumpf, J.P., Bon, L., Lebegue, E., 2001. Membrane filtration of suspended solids in a semi-closed aquafarming system. *Revue des sciences de l'eau (Journal of Water Science)*, 14 (1), 21-34.
- Quilliam, M.A., Wright, J.L.C., 1989. The amnesic shellfish poisoning mystery. *Analytical Chemistry*, 61 (18), 1053A-1060A.

R

- Raho, N., Pizarro, G., Escalera, L., Reguera, B., Marín, I., 2008. Morphology, toxin composition and molecular analysis of *Dinophysis ovum* Schütt, a dinoflagellate of the "*Dinophysis acuminata* complex". *Harmful Algae*, 7 (6), 839-848.
- Read, P., Fernandes, T., 2003. Management of environmental impacts of marine aquaculture in Europe. *Aquaculture*, 226 (1-4), 139-163.
- Redondo, J.A., 2001. Brackish-, sea- and wastewater desalination. *Desalination*, 138 (1-3), 29-40.
- Reingruber, H., Zankel, A., Mayrhofer, C., Poelt, P., 2011. Quantitative characterization of microfiltration membranes by 3D reconstruction. *Journal of Membrane Science*, In Press, Corrected Proof.
- Remigy, J.C., Desclaux, S., 2007. Filtration membranaire (OI, NF, UF): Présentation des membranes et modules, W4090. Techniques de l'ingénieur, Paris, FRANCE.
- Renault, T., Chollet, B., Cochennec, N., Gerard, A., 2002. Shell disease in eastern oysters, *Crassostrea virginica*, reared in France. *Journal of Invertebrate Pathology*, 79 (1), 1-6.
- Reynolds, O., 1900. *Papers on Mechanical and Physical Subjects*. Cambridge University Press
- Richards, B.S., Schäfer, A.I., 2002. Design considerations for a solar-powered desalination system for remote communities in Australia. *Desalination*, 144 (1-3), 193-199.
- Rolland, L., Molle, P., Liénard, A., Bouteldja, F., Grasmick, A., 2009. Influence of the physical and mechanical characteristics of sands on the hydraulic and biological behaviors of sand filters. *Desalination*, 248 (1-3), 998-1007.
- Roque d'Orbcastel, E., Person-Le Ruyet, J., Le Bayon, N., Blancheton, J.-P., 2009. Comparative growth and welfare in rainbow trout reared in recirculating and flow through rearing systems. *Aquacultural Engineering*, 40 (2), 79-86.
- Rosa, M.J., de Pinho, M.N., 1997. Membrane surface characterisation by contact angle measurements using the immersed method. *Journal of Membrane Science*, 131 (1-2), 167-180.
- Rossi, N., Derouiniot-Chaplain, M., Jaouen, P., Legentilhomme, P., Petit, I., 2008. *Arthrospira platensis* harvesting with membranes: Fouling phenomenon with limiting and critical flux. *Bioresource Technology*, 99 (14), 6162-6167.

- Rossi, N., Jaouen, P., Legentilhomme, P., Petit, I., 2004. Harvesting of Cyanobacterium *Arthrospira Platensis* Using Organic Filtration Membranes. *Food and Bioproducts Processing*, 82 (3), 244-250.
- Rossi, N., Petit, I., Jaouen, P., Legentilhomme, P., Derouiniot, M., 2005. Harvesting of cyanobacterium *Arthrospira platensis* using inorganic filtration membranes. *Separation Science and Technology*, 40, 3033-3050.
- Rossignol, N., Jaouen, P., Robert, J.-M., Quéméneur, F., 2000a. Production of exocellular pigment by the marine diatom *Haslea ostrearia* Simonsen in a photobioreactor equipped with immersed ultrafiltration membranes. *Bioresource Technology*, 73 (2), 197-200.
- Rossignol, N., Lebeau, T., Jaouen, P., Robert, J.M., 2000b. Comparison of two membrane - photobioreactors with free or immobilized cells, for the production of pigments by marine diatom. *Bioprocess Engineering*, 23, 495-501.
- Rossignol, N., Vandanjon, L., Jaouen, P., Quéméneur, F., 1999. Membrane technology for the continuous separation microalgae/culture medium: compared performances of cross-flow microfiltration and ultrafiltration. *Aquacultural Engineering*, 20 (3), 191-208.

S

- Sabiri, N.-E., Comiti, J., 1995. Pressure drop in non-Newtonian purely viscous fluid flow through porous media. *Chemical Engineering Science*, 50 (7), 1193-1201.
- Sabiri, N.E., Comiti, J., 1997. Ecoulement de fluides newtoniens et non newtoniens à travers des lits fixes stratifiés. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75 (6), 1030-1037.
- Salot, A., Derieux, S., Sadouni, N., Bouloubassi, I., Fillaux, J., Dagaut, J., Momzikoff, A., Gondry, G., Guillou, C., Breas, O., Cauwet, G., Deliat, G., 2002. Winter and Spring Characterization of Particulate and Dissolved Organic Matter in the Danube-Black Sea Mixing Zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54 (3), 355-367.
- Sauvage, C., Pépin, J.F., Lapègue, S., Boudry, P., Renault, T., 2009. Ostreid herpes virus 1 infection in families of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, during a summer mortality outbreak: Differences in viral DNA detection and quantification using real-time PCR. *Virus Research*, 142 (1-2), 181-187.
- Scheidegger, A.E., 1960. *The Physics of Flow Through Porous Media*. University of Toronto Press, Toronto
- Schippers, J.C., Verdouw, J., 1980. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. *Desalination*, 32, 137-148.
- Séchet, V., Bougaran, G., Lablanc, P., Bohec, M., Truquet, P., Sibat, M., Savar, V., Kass, R., Lukomska, E., Amzil, Z., 2008. Photobioreactors and factorial design as tools for growth and toxicity enhancement of *Alexandrium minutum*. *Proceedings of the 13th International Conference on Harmful Algae*. Hong-Kong, 121.
- Segarra, A., Pépin, J.F., Arzul, I., Morga, B., Faury, N., Renault, T., 2010. Detection and description of a particular Ostreid herpesvirus 1 genotype associated with massive mortality outbreaks of Pacific oysters, *Crassostrea gigas*, in France in 2008. *Virus Research*, 153 (1), 92-99.
- Sellner, K.G., Doucette, G.J., Kirkpatrick, G.J., 2003a. Harmful Algal Blooms and Eutrophication: Nutrient Sources, Composition, and Consequences *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30, 383-404.
- Sellner, K.G., Doucette, G.J., Kirkpatrick, G.J., 2003b. Harmful algal blooms: causes, impacts and detection. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 30 (7), 383-406.
- Sempéré, R., Cauwet, G., 1995. Occurrence of organic colloids in the stratified estuary of the Krka River (Croatia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 40 (1), 105-114.
- Sharp, J.H., Carlson, C.A., Peltzer, E.T., Castle-Ward, D.M., Savidge, K.B., Rinker, K.R., 2002. Final dissolved organic carbon broad community intercalibration and preliminary use of DOC reference materials. *Marine Chemistry*, 77 (4), 239-253.
- Sharrer, M.J., Rishel, K., Summerfelt, S.T., 2010. Evaluation of a membrane biological reactor for reclaiming water, alkalinity, salts, phosphorus, and protein contained in a high-strength aquacultural wastewater. *Bioresource Technology*, 101 (12), 4322-4330.
- Shon, H.K., Vigneswaran, S., Zareie, M.H., Aim, R.B., Lee, E., Lee, J., Cho, J., Kim, I.S., 2009. Physico-chemical pretreatment to seawater reverse osmosis (SWRO): organic characterization and membrane autopsy. *Desalination*, 236 (1-3), 282-290.
- Sim, L.N., Ye, Y., Chen, V., Fane, A.G., 2010. Crossflow Sampler Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFIUF)--An alternative Fouling Index. *Journal of Membrane Science*, 360 (1-2), 174-184.
- Sim, L.N., Ye, Y., Chen, V., Fane, A.G., 2011a. Comparison of MFI-UF constant pressure, MFI-UF constant flux and Crossflow Sampler-Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFIUF). *Water Research*, 45 (4), 1639-1650.

- Sim, L.N., Ye, Y., Chen, V., Fane, A.G., 2011b. Investigations of the coupled effect of cake-enhanced osmotic pressure and colloidal fouling in RO using crossflow sampler-modified fouling index ultrafiltration. *Desalination*, In Press, Corrected Proof.
- Smayda, T.J., 1997. What is a Bloom? A Commentary. *Limnology and Oceanography*, 42 (5), 1132-1136.
- Smayda, T.J., 2007. Reflections on the ballast water dispersal--harmful algal bloom paradigm. *Harmful Algae*, 6 (4), 601-622.
- Smayda, T.J., 2008. Complexity in the eutrophication-harmful algal bloom relationship, with comment on the importance of grazing. *Harmful Algae*, 8 (1), 140-151.
- Smayda, T.J., 2010a. Adaptations and selection of harmful and other dinoflagellate species in upwelling systems 1. Morphology and adaptive polymorphism. *Progress In Oceanography*, 85 (1-2), 53-70.
- Smayda, T.J., 2010b. Adaptations and selection of harmful and other dinoflagellate species in upwelling systems. 2. Motility and migratory behaviour. *Progress In Oceanography*, 85 (1-2), 71-91.
- Smayda, T.J., Reynolds, C.S., 2003. Strategies of marine dinoflagellate survival and some rules of assembly. *Journal of Sea Research*, 49 (2), 95-106.
- Smayda, T.J., Trainer, V.L., 2010. Dinoflagellate blooms in upwelling systems: Seeding, variability, and contrasts with diatom bloom behaviour. *Progress In Oceanography*, 85 (1-2), 92-107.
- Smith, P.J., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Ben-Aim, R., Nguyen, H., 2006. A new approach to backwash initiation in membrane systems. *Journal of Membrane Science*, 278 (1-2), 381-389.
- Sommer, H., Meyer, K.F., 1937. Paralytic shellfish poisoning. *Archives of Pathology*, 24, 560-598.
- Song, L., Elimelech, M., 1993. Dynamics of colloid deposition in porous media: Modeling the role of retained particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73, 49-63.
- Sournia, A., 1986. Atlas du phytoplancton marin, Volume I. Introduction, Cyanophycées, Dictyochophycées, Dinophycées, Raphidophycées., Editions du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) ed, Paris.
- Sournia, A., 1995. Red tide and toxic marine phytoplankton of the world ocean: An inquiry into biodiversity in: Lassus, P., Arzul, G., Erard, E., Gentien, P., Marcaillou, B. (Eds.), *Harmful Marine algal blooms*. Lavoisiers, Paris, pp. 103-112.
- Spérandio, M., Massé, A., Espinosa-Bouchot, M.C., Cabassud, C., 2005. Characterization of sludge structure and activity in submerged membrane bioreactor. *Water science & technology*, 52 (10-11), 401-408.
- Steicke, C., Jegatheesan, V., Zeng, C., 2007. Mechanical mode floating medium filters for recirculating systems in aquaculture for higher solids retention and lower freshwater usage. *Bioresource Technology*, 98 (17), 3375-3383.
- Stephan, E.A., Chase, G.G., 2001. A preliminary examination of zeta potential and deep bed filtration activity. *Separation and Purification Technology*, 21 (3), 219-226.
- Stevenson, D.G., 1997. Flow and filtration through granular media--the effect of grain and particle size dispersion. *Water Research*, 31 (2), 310-322.
- Stouthamer, A.H., 1977. Energetic aspects of the growth of microorganisms. *Symp. Soc. Gen. Microbiol*, 27, 285-315.
- Summerfelt, S.T., 2006. Design and management of conventional fluidized-sand biofilters. *Aquacultural Engineering*, 34 (3), 275-302.

T

- Thielker, J.L., 1981. Design and test operation of an intensive controlled-environment oyster production system. *Journal of the World Mariculture Society*, 12 (1), 77-93.
- Thomas, C., Cauwet, G., Minster, J.-F., 1995. Dissolved organic carbon in the equatorial Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 49 (2-3), 155-169.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 15 (4), 463-466.
- Tian, J.-y., Xu, Y.-p., Chen, Z.-l., Nan, J., Li, G.-b., 2010. Air bubbling for alleviating membrane fouling of immersed hollow-fiber membrane for ultrafiltration of river water. *Desalination*, 260 (1-3), 225-230.
- Torkzaban, S., Bradford, S.A., van Genuchten, M.T., Walker, S.L., 2008. Colloid transport in unsaturated porous media: The role of water content and ionic strength on particle straining. *Journal of Contaminant Hydrology*, 96 (1-4), 113-127.
- Touzet, N., Franco, J.M., Raine, R., 2008. Morphogenetic diversity and biotoxin composition of *Alexandrium* (Dinophyceae) in Irish coastal waters. *Harmful Algae*, 7 (6), 782-797.
- Tracey, E.M., Davis, R.H., 1994. Protein Fouling of Track-Etched Polycarbonate Microfiltration Membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 167 (1), 104-116.

- Tran, D., Haberkorn, H., Soudant, P., Ciret, P., Massabuau, J.-C., 2010. Behavioral responses of *Crassostrea gigas* exposed to the harmful algae *Alexandrium minutum*. *Aquaculture*, 298 (3-4), 338-345.
- Turner, A., Barrett, M., Brown, M.T., 2009. Processing of antifouling paint particles by *Mytilus edulis*. *Environmental Pollution*, 157 (1), 215-220.

U

- Ueda, T., Hata, K., Kikuoka, Y., Seino, O., 1997. Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor. *Water Research*, 31 (3), 489-494.
- Utermöhl, H., 1931. Neue Wege der quantitativen Erfassung des Planktons (mit besonderer Berücksichtigung des Ultraplanktons). *Verh. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol.*, 5, 567-596.

V

- Vale, P., Veloso, V., Amorim, A., 2009. Toxin composition of a *Prorocentrum lima* strain isolated from the Portuguese coast. *Toxicon*, 54 (2), 145-152.
- Van Kaam, R., 2005. Bioreacteur à membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques. Influence des conditions de filtration et de l'hydrodynamique sur les performances du procédé., Docteur. Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse.
- Van Kaam, R., Anne-Archard, D., Gaubert, M.A., Albasi, C., 2008. Rheological characterization of mixed liquor in a submerged membrane bioreactor: Interest for process management. *Journal of Membrane Science*, 317 (1-2), 26-33.
- Vandanjon, L., Jaouen, P., Rossignol, N., Quéméneur, F., Robert, J.M., 1999a. Concentration and desalting by membrane processes of a natural pigment produced by the marine diatom *Haslea ostrearia* Simonsen. *Journal of Biotechnology*, 70 (1-3), 393-402.
- Vandanjon, L., Rossignol, N., Jaouen, P., Robert, J.M., Quéméneur, F., 1999b. Effects of shear on two microalgae species. Contribution of pumps and valves in tangential flow filtration systems. *Biotechnology and Bioengineering*, 63 (1), 1-9.
- Vanucci, S., Guerrini, F., Milandri, A., Pistocchi, R., 2010. Effects of different levels of N- and P-deficiency on cell yield, okadaic acid, DTX-1, protein and carbohydrate dynamics in the benthic dinoflagellate *Prorocentrum lima*. *Harmful Algae*, 9 (6), 590-599.
- Velikovska, P., Legentilhomme, P., Comiti, J., Jaouen, P., 2004. Suction effects on the hydrodynamics in the vicinity of an ultrafiltration plane ceramic membrane. *Journal of Membrane Science*, 240 (1-2), 129-139.
- Viadero, R.C., Noblet, J.A., 2002. Membrane filtration for removal of fine solids from aquaculture process water. *Aquacultural Engineering*, 26 (3), 151-169.
- Vial, D., Doussau, G., Galindo, R., 2003. Comparison of three pilot studies using Microza® membranes for Mediterranean seawater pre-treatment. *Desalination*, 156 (1-3), 43-50.
- Vigneswaran, S., Chang, J.S., 1991. Effect of media pore size distribution on deep-bed filtration. *Separations Technology*, 1 (5), 259-266.
- Violleau, D., ESSID-TOME, H., Habarou, H., Croue, J.P., Pontie, M., 2005. Fouling studies of a polyamide nanofiltration membrane by selected natural organic matter: an analytical approach. *Desalination*, 173 (3), 223-238.
- Viñas, L., Franco, M.A., Soriano, J.A., González, J.J., Ortiz, L., Bayona, J.M., Albaigés, J., 2009. Accumulation trends of petroleum hydrocarbons in commercial shellfish from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. *Chemosphere*, 75 (4), 534-541.
- Visvanathan, C., Boonthanon, N., Sathasivan, A., Jegatheesan, V., 2002. Pretreatment of seawater for biodegradable organic content removal using membrane bioreactor. *Desalination*, 153 (1-3), 133-140.
- Visvanathan, C., Boonthanon, N., Sathasivan, A., Jegatheesan, V., 2003. Pretreatment of seawater for biodegradable organic content removal using membrane bioreactor. *Desalination*, 153 (1-3), 133-140.
- Visvanathan, C., Hung, N.Q., Jegatheesan, V., 2008. Hydrogenotrophic denitrification of synthetic aquaculture wastewater using membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 43 (6), 673-682.
- von Stosch, H.A., 1973. Observations on vegetative reproduction and sexual life cycles of two freshwater dinoflagellates, *Gyrodinium aureolum* Schiller and *Woloszynskia apiculata* sp. nov. *British Phycological Journal*, 8 (2), 105 - 134.
- Voss, K., Votapka, T., Bricker, C., 1980. Prechlorination treatment of water to reduce chloroform levels. *Water Research*, 14 (7), 921-926.

W

- Wakeman, R., 2007. The influence of particle properties on filtration. *Separation and Purification Technology*, 58 (2), 234-241.
- Wang, H., Lacroix, M., Masséi, N., Dupont, J.-P., 2000. Transport des particules en milieu poreux : détermination des paramètres hydrodispersifs et du coefficient de dépôt. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 331 (2), 97-104.
- Wang, H.Q., Crampon, N., Huberson, S., Garnier, J.M., 1987. A linear graphical method for determining hydrodispersive characteristics in tracer experiments with instantaneous injection. *Journal of Hydrology*, 95 (1-2), 143-154.
- Weiyang, L., Yuasa, A., Bingzhi, D., Huiping, D., Naiyun, G., 2010. Study on backwash wastewater from rapid sand-filter by monolith ceramic membrane. *Desalination*, 250 (2), 712-715.
- Wilf, M., Schierach, M.K., 2001. Improved performance and cost reduction of RO seawater systems using UF pretreatment. *Desalination*, 135 (1-3), 61-68.
- Wintgens, T., Gallenkemper, M., Melin, T., 2002. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination*, 146 (1-3), 387-391.
- Witt, W., List, J., Köhler, U., 2008. Possibilities of Dynamic Image Analysis in the Laboratory and Process Environment Particulate Systems Analysis, Stratford-upon-Avon, UK, 5.
- Witter, A.E., Luther, G.W., 2002. Spectrophotometric measurement of seawater carbohydrate concentrations in neritic and oceanic waters from the U.S. Middle Atlantic Bight and the Delaware estuary. *Marine Chemistry*, 77 (2-3), 143-156.
- Wolf, P.H., Siverns, S., Monti, S., 2005. UF membranes for RO desalination pretreatment. *Desalination*, 182 (1-3), 293-300.
- Wright, J.L.C., Boyd, R.K., De Freitas, A.S.W., Falk, M., Foxall, R.A., Jamieson, W.D., Laycock, M.V., McCulloch, A.W., McInnes, A.G., Odense, P., Pathak, V.P., Quilliam, M.A., Ragan, M.A., Sim, P.G., Thibault, P., Walter, J.A., 1989. Identification of domoic acid, a neuroexcitatory amino acid, in toxic mussels from eastern Prince Edward Island. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67 (3), 481-490.
- Wu, J., Le-Clech, P., Stuetz, R.M., Fane, A.G., Chen, V., 2008. Novel filtration mode for fouling limitation in membrane bioreactors. *Water Research*, 42 (14), 3677-3684.

X

- X-Flow, B.V., 1997. Reuse of sand filter backwash water using membranes. *Filtration & Separation*, 34 (1), 28-29.

Y

- Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahmood, T., Matsuo, T., 1989. Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Water. Science and Technology*, 21 (4-5), 43-45.
- Yao, K.-M., Habibian, M.T., O'Melia, C.R., 1971. Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environmental Science & Technology*, 5 (11), 1105-1112.
- Yasumoto, T., Oshima, Y., Sugawara, W., Fukuyo, Y., Oguri, H., Igarashi, T., Fujita, N., 1980. Identification of *Dinophysis fortii* as the causative organism of diarrhetic shellfish poisoning. *Bulletin of the Japanese Society for the Science of Fish*, 46, 1405-1411.
- Ye, Y., Le Clech, P., Chen, V., Fane, A.G., Jefferson, B., 2005. Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances. *Desalination*, 175 (1), 7-20.
- Ye, Y., Sim, L.N., Herulah, B., Chen, V., Fane, A.G., 2010. Effects of operating conditions on submerged hollow fibre membrane systems used as pre-treatment for seawater reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 365 (1-2), 78-88.
- Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., 2003. An assessment of the Silt Density Index based on RO membrane colloidal fouling experiments with iron oxide particles. *Desalination*, 151 (3), 229-238.
- Yiantsios, S.G., Sioutopoulos, D., Karabelas, A.J., 2005. Colloidal fouling of RO membranes: an overview of key issues and efforts to develop improved prediction techniques. *Desalination*, 183 (1-3), 257-272.
- Yoon, S.-H., Kim, H.-S., Yeom, I.-T., 2004. Optimization model of submerged hollow fiber membrane modules. *Journal of Membrane Science*, 234 (1-2), 147-156.

- Yordanov, R.V., Lamb, A.J., Melvin, M.A.L., Littlehohn, J., 1996.** Biomass characteristics of slow sand filters receiving ozonated water, in: Graham NJD, C.R. (Ed.), *Advances in slow sand alternative biological filtration*, UK: Wiley, pp. 107-118.
- Yoro, S.C., Panagiotopoulos, C., Sempere, R., 1999a.** Dissolved organic carbon contamination induced by filters and storage bottles. *Water Research*, 33 (8), 1956-1959.
- Yoro, S.C., Panagiotopoulos, C., Sempéré, R., 1999b.** Dissolved organic carbon contamination induced by filters and storage bottles. *Water Research*, 33 (8), 1956-1959.
- Yoshida, H., Tien, C., 1986.** Analysis of Brownian particle deposition and reentrainment in granular beds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111 (1), 189-196.
- Yu, Y., Lee, S., Hong, K., Hong, S., 2010.** Evaluation of membrane fouling potential by multiple membrane array system (MMAS): Measurements and applications. *Journal of Membrane Science*, 362 (1-2), 279-288.
- Yuan, W., Kocic, A., Zydney, A.L., 2002.** Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model. *Journal of Membrane Science*, 198 (1), 51-62.
- Yuan, W., Zydney, A.L., 1999.** Humic acid fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 157 (1), 1-12.

Z

- Zamani, A., Maini, B., 2009.** Flow of dispersed particles through porous media - Deep bed filtration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 69 (1-2), 71-88.
- Zenon Environmental Inc, 2005.** Chinese power plant uses Zenon's membranes. *Membrane Technology*, 2005 (6), 3-3.
- Zhang, Y., Tian, J., Nan, J., Gao, S., Liang, H., Wang, M., Li, G., 2011.** Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3), 1415-1424.
- Zhou, R., Zhu, L., Kong, Q., 2008.** Levels and distribution of organochlorine pesticides in shellfish from Qiantang River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (3), 1192-1200.

Annexes

Annexe 1

Conférence international sur la salubrité des mollusques bivalves
(Nantes, 2009)



Titre

Seawater treatment processes in aquaculture to save and maintain shellfish quality.

Résumé

The study deals with the development of seawater treatment process for shellfish safety and detoxification in order to guarantee harmlessness for human consumption.

In this work, the potentialities of a submerged hollow-fibres membrane filtration to retain toxic micro-algae are studied. Performances of the process in terms of flux and selectivity as well as energetic consumption were investigated. In a first approach and for practical reasons, non toxic Heterocapsa triquetra

cultures have been ultra or micro-filtered (100kDa, 300kDa, 0.2µm). The micro-algal strain has been selected for its morphological and dimensional similarities with the toxic micro-algae Alexandrium sp. which is one of the smallest toxic dinoflagellates. Its retention by membranes filtration will induce de facto the retention of other species.

Membrane filtrations were carried out at constant transmembrane pressure (0.3 bar) and air flow rate (250 L/h) without backwash procedure. The best results were obtained with a membrane pore diameter equal to 0.2 µm. In this case, more than 90% of suspended matter, 97% of turbidity, 99.9 % of algae, and 75 % of TOC were retained during the microfiltration of H. triquetra culture which contained 30,000 cells per millilitre (equivalent to a natural bloom). Energetic consumption was in the order of magnitude of 1kWh/m³.

Key words: *Seawater purification, post-harvest treatment, membrane processes, marine toxins, shellfish toxicity.*

Poster présenté (ICMSS 2009, Nantes)

Seawater treatment processes in aquaculture aimed at saving and maintaining shellfish quality

UNIVERSITÉ DE NANTES



J.-B. Castaing

A. Massé, N.-E. Sabiri, M. Pontié, P. Jaouen (GEPEA UMR CNRS 6144 - Saint-Nazaire)
J. Haure, V. Séchet J. Hussenot (IFREMER - Nantes - Bouin)

Ifremer



Context: French production of shells is approximately 200,000 tons/year, i.e 650 million euros (2nd European producer). Harmful Algal Blooms (HAB) regularly threaten the conchyliculture profession of sales prohibitions - 10% loss of turnover in 2006 in the "bassin d'Arcachon". The present work is realized within the Regional research programme GERRICO : "GEstion globale des Ressources marines et des Risques dans les espaces COTiers"

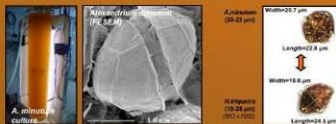
Objectives: Removing undesirable and toxic microalgae from seawater using rustic processes adapted (immersed membranes) to marine aquaculture (little maintenance, robustness, low investment and energy consumption, little drift performances)

Harmful Algal Blooms



Methodology

Reconstituted seawater with toxic microalgae



Heterocapsa triquetra microalgae has been selected for its morphological and dimensional similarities with the toxic microalgae A. minutum

Reconstituted strong bloom: 30 000 Cells/mL (Lindholm et al., 1999)

Synthetic seawater characteristics



Membranes Screening

Hydraulic performance, power consumption, fouling



PS-0.2µm
PS-300kDa
PS-10kDa

Energy consumption:
-Bubbling (625 L.h⁻¹.m⁻²)
-Extraction (TMP=0.3 bar)

Filtered Seawater

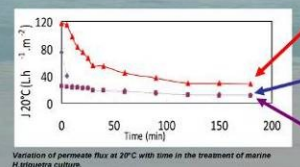
Use of treated water in shellfish ponds: integration in a semi-closed system



MARKETABLE AND CONSUMABLE MARINE BIVALVE MOLLUSCS



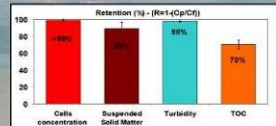
Steady state permeate flux, selectivity and specific energy consumption determination



0.2µm membrane:
J_{0.2µm}=29 L.h⁻¹.m⁻²
R_{0.2µm}=75%
R_{0.2µm}=2.9x10⁻² m²

300kDa membrane:
J_{300kDa}=12 L.h⁻¹.m⁻²
R_{300kDa}=84%
R_{300kDa}=7.6x10⁻² m²

10kDa membrane:
J_{10kDa}=11 L.h⁻¹.m⁻²
R_{10kDa}=54%
R_{10kDa}=5.3x10⁻² m²



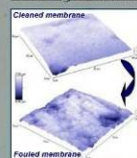
Good retention for each membrane tested. All microalgae are retained

Membranes:	10kDa	300kDa	0.2µm
Specific power consumption (kWh/m ³)	0.7 - 2.3	0.8 - 2.6	0.3 - 1.0

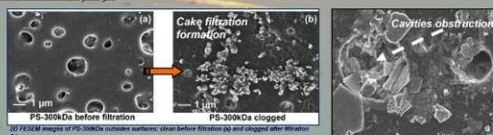
The MF membrane makes it possible to obtain the most significant flow while having a less significant sensitivity to fouling. The specific power consumption has been estimated at 0.3 to 1.0 kWh/m³

Results show that for a steady state permeate flux of 29 L.h⁻¹.m⁻², for an equivalent quality of permeate between all membranes tested, the MF membrane is better adapted than the UF membrane to separate the Dinoflagellate studied in our conditions.

Fouling characterization and membrane autopsy

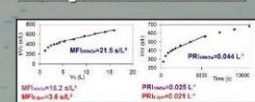


Atomic Force Microscopy (AFM) analysis:
modification of membrane roughness and topography



Field Emission Gun Scanning Electronic Microscopy (FESEM) analysis:
modification of membrane morphology

Fouling index determination



Fouling of cake type and standard blocking type

MEB/AFM analyses allowed the observation of a filtration cake. The MFI and PRI values indicate a double fouling of cake type and "internal" type.

Within sight of these results, the microfiltration membrane 0.2 µm seems the best adapted for the filtration of the Dinoflagellate *H.triquetra*.

Main results: Total retention of *H.triquetra* - Cake and internal fouling - Energetic requirement : 0.3 - 1.0 kWh.m⁻³

Annexe 2

Le programme GERRICO

(Gestion globale des ressources marines et des risques dans les espaces côtiers)

Débuté en 2007, le programme GERRICO a été un projet régional de trois ans financé par les Pays-de-la-Loire. Ce programme ambitieux vise à constituer une plate-forme d'expertise, reconnue par son approche intégrée et durable de l'exploitation du littoral et de ses ressources naturelles.

Les objectifs sont :

- (i) D'obtenir des connaissances scientifiques supplémentaires, croisant sciences du vivant, sciences pour l'ingénieur et sciences humaines et sociales, sur la gestion durable des ressources marines soumises à de multiples aléas dans les espaces côtiers,
- (ii) structurer la recherche régionale des Pays de la Loire à long terme dans ce domaine,
- (iii) développer son rayonnement au niveau européen et international.

Le programme GERRICO est structuré en trois axes thématiques:

-Axe 1 - Bioproductions et ressources marines : Cet axe vise à chercher et à développer les connaissances sur différents organismes marins et sur les procédés de valorisation dans le domaine de la conchyliculture, des microalgues et des coproduits de la pêche. La recherche et l'exploitation de ces organismes soulèvent également des questions de société liées à la brevetabilité du vivant et à la biodiversité des milieux littoraux auxquelles le Droit peut apporter des éléments de cadrage.

-Axe 2 - Risques : Identification et analyse pour une gestion durable : Au-delà des aléas naturels qui pèsent sur les ressources marines, la multiplication des

usages des espaces côtiers (urbanisation, tourisme...) fait courir de nouveaux risques aux usagers traditionnels de l'estran (saliculteurs, conchyliculteurs et pêcheurs à pied). En particulier, la surcharge des bassins conchylicoles, l'utilisation de la polyploïdie dans le production de naissain, les pollutions d'origine agricole ou liées à la navigation, les interactions avec les autres activités du milieu, constituent autant de facteurs de risque à caractériser et à prévenir par la recherche d'instruments de couverture adaptés.

-Axe 3 : Interactions nature/société : L'originalité de cet axe a consisté à développer une méthodologie permettant de prendre en compte, par l'intermédiaire d'une chaîne de modèles couplés (modèles physiques, biogéochimiques, biologiques et économiques), l'ensemble d'un espace depuis les bassins versants jusqu'à la mer côtière. Une telle approche apporte de nouveaux éléments de connaissance sur le fonctionnement d'un bassin conchylicole. Elle peut servir de support pour tester différents *scenarii* d'évolution du milieu ou de la pression anthropique, et favoriser la prise de décision des aménageurs.

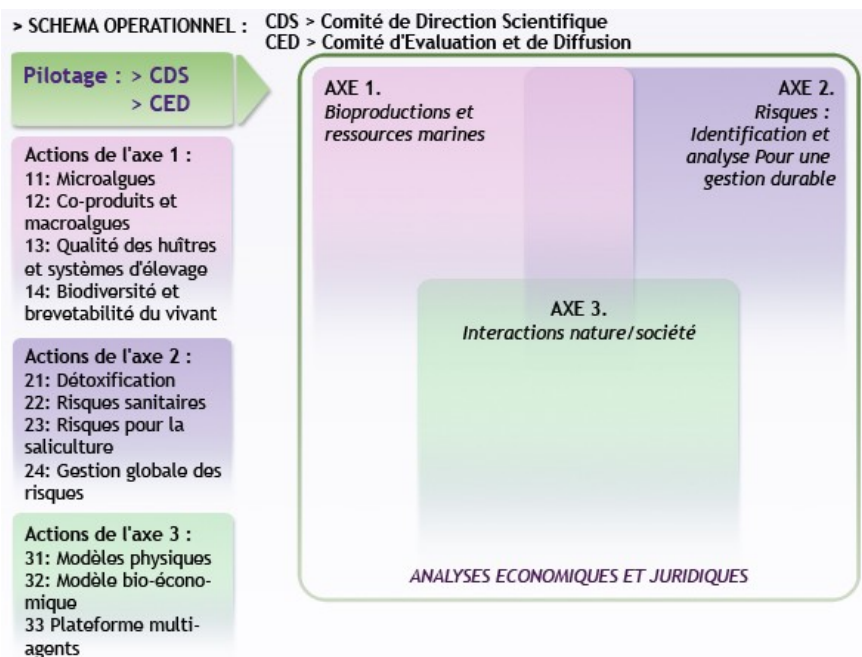


Schéma opérationnel du programme pluridisciplinaire GERRICO

Bien que GERRICO n'intègre pas explicitement la problématique de surmortalité estivale précédemment évoquée ou d'événements exceptionnels comme la tempête Xynthia de 2010, l'analyse de ces risques et des dispositifs de couverture initiés dans ce programme pourra faire l'objet d'un approfondissement dans des projets futurs (GERRICO 2010).

Ce travail de thèse prend part à l'axe 1 et 2 du programme concernant les « bioproductions et ressources marines » en s'intéressant plus spécifiquement aux techniques physiques de traitement de l'eau pour la sauvegarde et la détoxification de bivalves.

Annexe 3

Le programme COMSAUMOL

(Maintien de la Commercialisation par la sauvegarde et la détoxification des Mollusques)

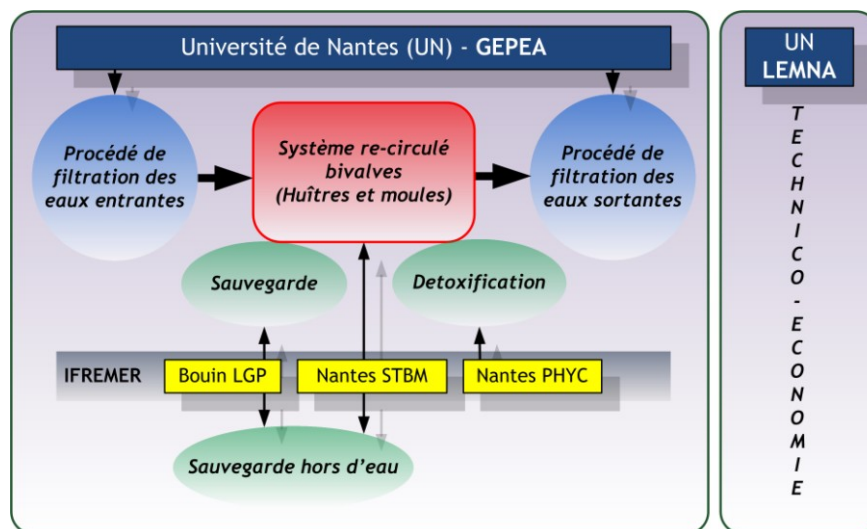
En février 2007, une charte a été signée entre le Ministère de l'Agriculture et de la Pêche (MAP), le Comité National de la Conchyliculture (CNC) et l'Ifremer (Brest *et al.*, 2007). Dans cet accord, les parties se sont engagées pour une durée de quatre ans au moins, à soutenir particulièrement les efforts de recherche concernant la conchyliculture, et plus particulièrement ceux concernant les microalgues toxiques. Ainsi, en 2008, le programme COMSAUMOL (Maintien de la Commercialisation par la sauvegarde et la détoxification des Mollusques) a été entrepris par l'Ifremer et l'Université de Nantes pour la mise au point de procédés à terre, afin de fournir aux conchyliculteurs les moyens techniques de sauvegarde et de détoxification des coquillages exposés aux efflorescences de microalgues toxiques.

Ce programme, approuvé par le Comité d'Orientation Scientifique et Technique (COSTE), est financé par quatre régions (Normandie, Bretagne, Pays de la Loire et Languedoc Roussillon).

Dans le cadre du programme, les efforts de recherche sont concentrés sur la contamination des moules et des huîtres, bivalves les plus produits, par les dinoflagellés toxiques appartenant aux genres *Dinophysis* et *Alexandrium*.

Ce programme est structuré en plusieurs ateliers, chacun étant confié à un laboratoire spécialisé :

- (i) La détoxification des bivalves (laboratoire PHYC du centre Ifremer de Nantes).
- (ii) Les procédés de sauvegarde en eau (systèmes re-circulés pour bivalves) et hors d'eau (chambre froide) (laboratoire LGP d'Ifremer Bouin).
- (iii) Les études technico-économiques (laboratoire LEMNA de l'université de Nantes).
- (iv) L'étude des procédés de traitement de l'eau de mer (laboratoire GEPEA de l'Université de Nantes).



Organisation générale du programme COMSAUMOL (COMSAUMOL, 2011)

Dans du programme COMSAUMOL, le présent travail de thèse contribue à la mise au point de procédés de filtration permettant le contrôle de la qualité de l'eau des systèmes d'élevage en eau re-circulée de mollusques bivalves. L'eau entrante devant être d'une qualité compatible à la survie des bivalves pendant la sauvegarde, et l'eau sortante d'une qualité acceptable pour être rejetée dans le milieu naturel pendant les opérations de détoxification.

Annexe 4

Poster de communication générale du sujet de thèse

PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DE L'EAU EN CONCHYLICULTURE POUR LA SAUVEGARDE ET LE MAINTIEN DE LA QUALITÉ DES COQUILLAGES

UNIVERSITÉ DE NANTES 

Ifremer

J.B. Castaing
A. Massé, N.E. Sabiri, P. Jaouen (Gepea UMR CNRS 6144)
J. Haure, J. Hussenot (Ifremer station de Bouin)
V. Séchet (Ifremer centre de Nantes)

Décontamination d'eau de mer : UF sur membranes immergées vs filtre à sable

Eau de mer brute
MES, microalgues toxiques, MON, colloïdes, toxines (DSP, PSP, ASP), sels



Eau de mer filtrée



Alexandrium



Heterocapsa



Dinophysis



Utilisation de l'eau traitée par les conchyliculteurs :
intégration dans un circuit semi-fermé



BIVALVES COMMERCIALISABLES ET CONSOMMABLES

Vers des procédés rustiques adaptés à l'aquaculture
(peu de maintenance, robuste, faibles investissements et consommation d'énergie, peu de dérives de performances)

Programme régional de recherche GERRICO :
GEstion globale des Ressources marines et des Risques dans les espaces COtiers



Annexe 5

Protocole de mesure du SDI

1- Installer un filtre (Amicon 0,45 μm ; 47 mm), ouvrir la vanne 1 et fermer la vanne 2. Régler la pompe à un débit moyen afin de purger le système de son air. « Tapoter » le porte filtre si besoin pour évacuer les éventuelles bulles d'air.

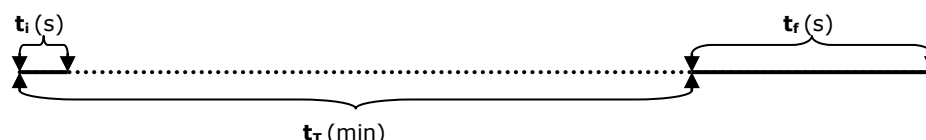
2 - Ajuster la pompe à 2,1 bars. Noter la valeur indiquée par l'affichage de la pompe, puis arrêter la pompe.

3- Ouvrir la vanne 1 et fermer la 2. Changer de filtre en veillant à ce qu'un « goutte à goutte » sorte de l'alimentation du filtre (ceci permet d'empêcher l'accumulation de bulles d'air à ce niveau).

4- Si le dispositif n'est pas pourvu d'une balance à acquisition numérique, prévoir une éprouvette graduée (500 mL) sous le porte filtre ainsi qu'un chronomètre. Régler la pompe à la valeur notée à l'étape « 2 », fermer la vanne 1 et ouvrir rapidement la vanne 2. Ajuster la pression à 2,1 bar si besoin. La mesure commence à ce moment (déclenchement du chronomètre).

5- Noter le temps de remplissage de ce premier volume d'eau (100 à 500 mL suivant l'eau utilisée). Ce temps est noté t_i (en seconde).

6- Après un temps donné de filtration (t_f en minutes : généralement 15 minutes pour une eau peu colmatante ou 2 ou 4 minutes pour une eau très colmatante), remplir l'éprouvette du même volume d'eau que lors du calcul de t_i . Noter ce temps de remplissage (t_f en seconde).



Remarques :

- Noter la température de l'eau à plusieurs reprises (Pas de variation de plus de 1°C).
- Inspecter la membrane de filtration. Si elle présente une coloration, noter celle-ci, car elle peut renseigner sur la nature du colmatage. Si la membrane présente des tâches blanches, il est nécessaire de recommencer la manipulation. En effet, ces dernières dénotent la présence de bulles d'air pouvant diminuer la surface filtrante.

7- Calcul de l'indice de colmatage :

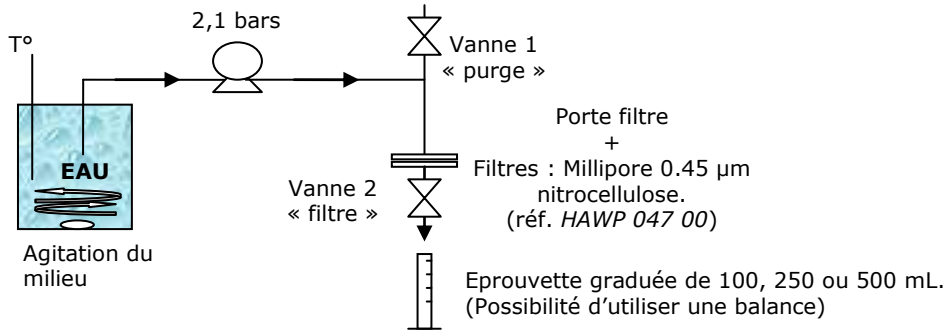
La détermination du SDI ne s'applique que si :

$$\left(1 - \frac{t_i}{t_f}\right) \times 100 \leq 75\%$$

Appliquer ensuite l'équation suivante (SDI en %/min) :

$$SDI = \left(1 - \frac{t_i}{t_f}\right) \times \frac{100}{t_f}$$

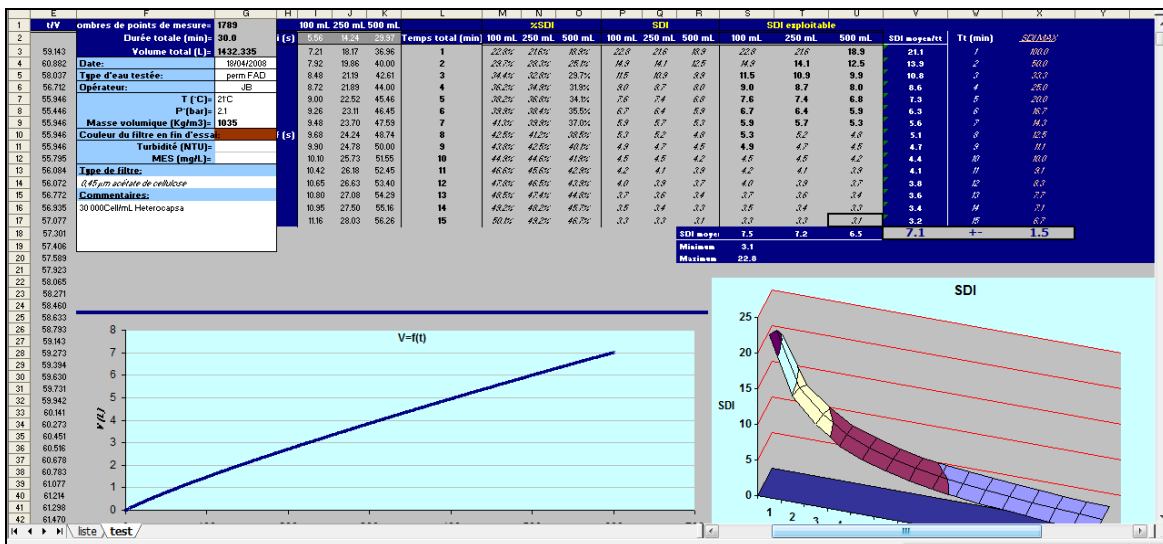
Schéma du montage :



Programme “SDI” Visual Basic (J.B. Castaing) :

Calcul tous les SDI d'une eau pour des volumes de 100, 250 et 500 mL et des t_T de 1 à 15 minutes

Interface :



Code VBA :

```

k = 3, i=2, s=0.1, c=73
Do
'calcul de nbval
Range("g1").Value = i - 2
nbval = Range("g1").Value
'calcul de V(L)
Range("d" & i).Value = Range("c" & i).Value / Range("g9").Value
'calcul de t/v
If Range("d" & i).Value > 0 Then
Range("e" & i).Value = Range("b" & i).Value / Range("d" & i).Value
End If
'calcul de tmax
If Range("b" & i).Value > Range("g2").Value Then
Range("g2").Value = Range("b" & i).Value / 60
tmaximum = Range("g2").Value
End If
i = i + 1
tmax = Range("b" & i).Value
Loop Until tmax = ""
'calcul de kmax
i = 3
Do While Range("l" & i).Value <= tmaximum And Range("l" & i).Value <> ""
kmax = i
i = i + 1
Loop
i = 2
nbligne = nbval + 2
'calcul de Mmax
Max = Range("d" & nbligne).Value
Range("g3").Value = Max
Do
If Range("b" & i).Value <= 600 Then
'calcul des ti avec 100 à 500 mL
If Range("d" & i) >= 0.1 And Range("d" & i - 1).Value <= 0.1 Then
t2 = Range("b" & i).Value
t1 = Range("b" & i - 1).Value
v2 = Range("d" & i).Value
v1 = Range("d" & i - 1).Value
ti1 = (t2 - ((v2 - 0.1) * (t2 - t1)) / (v2 - v1))
Range("i2").Value = ti1
If 0.1 = Range("d" & i).Value Then
Range("i2").Value = Range("b" & i).Value
End If
End If
If Range("d" & i) >= 0.25 And Range("d" & i - 1).Value <= 0.25 Then
t2 = Range("b" & i).Value
t1 = Range("b" & i - 1).Value
v2 = Range("d" & i).Value
v1 = Range("d" & i - 1).Value
ti2 = (t2 - ((v2 - 0.25) * (t2 - t1)) / (v2 - v1))
Range("j2").Value = ti2
If 0.25 = Range("d" & i).Value Then
Range("j2").Value = Range("b" & i).Value
End If
End If
If Range("d" & i) >= 0.5 And Range("d" & i - 1).Value <= 0.5 Then
t2 = Range("b" & i).Value
t1 = Range("b" & i - 1).Value
v2 = Range("d" & i).Value
v1 = Range("d" & i - 1).Value
ti3 = (t2 - ((v2 - 0.5) * (t2 - t1)) / (v2 - v1))
Range("k2").Value = ti3
If 0.5 = Range("d" & i).Value Then
Range("k2").Value = Range("b" & i).Value
End If
End If
End If
End If
If k > kmax Then
i = 2
k = 3
c = c + 1
s = 0.25
If s = 0.25 And c = 75 Then
s = 0.5
End If
End If
If Range("b" & i).Value = Range("l" & k).Value * 60 And k < kmax + 1
Then 'And c <= 75 Then
j = i + 1
If c = 73 And k = 17 Then
x = Range("l" & k).Value * 60
End If
Do 'calcul des tf avec 100 à 500 mL
If Range("d" & j).Value >= Range("d" & i).Value + s And Range("d" & j - 1).Value <=
Range("d" & i).Value + s Then
t2 = Range("b" & j).Value
t1 = Range("b" & j - 1).Value
v2 = Range("d" & j).Value
v1 = Range("d" & j - 1).Value
vv = Range("d" & i).Value + s
tf1 = t2 - ((v2 - vv) * (t2 - t1)) / (v2 - v1)
Range(Chr(c) & k).Value = tf1 - Range("l" & k).Value * 60
If Range("d" & j).Value = Range("d" & i).Value + s Then
Range(Chr(c) & k).Value = Range("b" & j).Value - Range("l" & k).Value * 60
End If
'calcul du sdi
psdi = 1 - (Range(Chr(c) & "2").Value / Range(Chr(c) & k).Value)
Range(Chr(c + 4) & k).Value = psdi

If psdi >= 0.75 Or psdi < 0 Then
Range(Chr(c + 10) & k).Value = ""
Range(Chr(c + 4) & k).Select
Selection.Font.ColorIndex = 3

Range(Chr(c + 7) & k).Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = (psdi / Range("l" & k).Value) * 100
With ActiveCell.Characters(Start:=1, Length:=5).Font
.Name = "Arial"
.FontStyle = "Italique"
.Size = 10
.ColorIndex = 3
End With

End If

If psdi < 0 Then
Range(Chr(c + 7) & k).Value = "<0%"
End If

If psdi >= 0.75 Then
Range(Chr(c + 7) & k).Value = ">=75%"
End If

If psdi < 0.75 And psdi > 0 And c < 76 Then
Range(Chr(c + 7) & k).Value = (psdi / Range("l" & k).Value) * 100
Range(Chr(c + 10) & k).Value = (psdi / Range("l" & k).Value) * 100
End If

End If
yy = Range("b" & i).Value
j = j + 1
y = i
Loop Until j = nbval + 2 Or Range("d" & j).Value = ""

k = k + 1
End If

i = i + 1
Loop Until c = 76

End Sub

```

Annexe 6

Procédure de nettoyage des membranes immergées fibres creuses en polysulfone (Polymem)

Toutes les procédures sont à réaliser vanne ouverte au maximum avec un bullage de 300L/h.
Durée totale : Plus de 6 heures

1- Rinçage :

- a- Immerger le module membranaire dans 3,5 L d'eau pure dans un bécher de 5 L : 10 min de REP (Rétrolavage-Extraction-Pause)=30''1'10''.
- b- Renouveler l'eau pure puis E de 30'' et R de 2'

2- Lavage Chimique :

-Colmatage organique : Nettoyage avec 200 ppm de **NaOH**
(Possibilité d'utiliser du liquide vaisselle ou NaOH à 400 ppm et une température de 30°C - il est également possible d'augmenter les temps de trempage jusqu'à 12h)

Réaliser des séquences REP=030''5' pendant 1h dans un bécher de 5 L (3,5 L de solution est préparée en ajoutant 723 mg de soude à 97%)
Réaliser l'étape de rinçage 1b.

-Colmatage minéral : Nettoyage avec 50 ppm d'**acide oxalique** (possibilité d'utiliser de l'acide citrique à 200 ppm)

Réaliser des séquences REP=030''5' pendant 1h dans un bécher de 5 L (3,5 L de solution est préparée en ajoutant 175 mg d'a. oxalique pur)
Réaliser l'étape de rinçage 1b.

-Colmatage bactérien : Nettoyage avec 200 ppm de **chlore**.

Effectuer un trempage de 4 heures dans un bécher de 5 L sans bullage et sans séquences de REP
(3,5 L de solution est préparée en ajoutant 26 mL d'eau de javel (hypochlorite de sodium) à 2,6% de chlore actif.
Réaliser l'étape de rinçage 1b deux fois.

3-Stockage :

Stocker le module membranaire dans un contenant fermé rempli d'une solution de **bisulfite de sodium** à 1% (10 g/L) : pour une solution à 40% ajouter 100 mL dans 3,9L.

Annexe 7

Protocole de prélèvement d'une fibre sur un module de membranes immergées fibres creuses « libre »

Matériels :

- ciseau de dissection
- pincette spatule
- cellophane
- bécher
- Air sec

Produits :

- sikaflex qualité marine
- Bisulfite (10%)
- Glutaraldéhyde (4%)

Protocoles :

1- Identifier une fibre accessible en périphérie et la couper transversalement.

Traitement de l'échantillon pour une analyse MEB :

- Faire tremper la fibre (3mm minimum) dans du glutaraldéhyde 4% pendant 1h dans une cloche à vide.
- Conserver la fibre dans une solution tampon (eau pure). Si cette fibre vient de subir une filtration d'eau de mer, la rincer dans du formiate d'ammonium et la conserver dans du perméat. Rajouter 1 goutte de Glutaraldéhyde 4 % et conserver à 4 °C pendant maximum 15 jours.

Traitement de l'échantillon pour une analyse AFM :

- Sécher la fibre à l'air sec et la conserver dans un pillulier.

2- Réparation de la membrane.

- 1- Recouvrir le module membranaire de papier célophane en laissant à l'air libre 1 à 2 cm de la fibre sectionnée
- 2- Sécher la partie libre à l'air sec.
- 3- Appliquer le sikaflex sur la fibre en essayant d'en faire pénétrer à l'intérieur. Il est possible d'utiliser un outil long et fin (aiguille, fibre rigide,...) pour aider le remplissage de l'extrémité . (voir photo)
- 4- Conditionner le module dans un sac en plastique adapté et le remplir de bisulfite (la fibre réparée doit rester à l'air libre). Le tout peut être placé dans un becher. Le séchage doit durer **24 heures**.



Réparation d'une fibre creuse après échantillonnage

Annexe 8

Dosage du Carbone Organique Total (COT) et Dissous (COD) en milieu marin

Matériel :

Shimadzu TOC 5000A.

Principe :

Oxydation du carbone organique présent dans l'eau en dioxyde de carbone par combustion.

La méthode de détermination des COD en milieu marin avec le TOC 5000A a été décrite par Cauwet, 1984 et Cauwet, 1994 et reprise par Grasshoff *et al.*, 1999. la norme NF EN 1484 AFNOR, 1997 en donne les lignes directrices. De nombreuses études concernant le milieu marin utilisent le TOC 5000A pour le dosage du COD (ex :Giani *et al.*, 2005; Dafner *et al.*, 1999; Thomas *et al.*, 1995; Saliot *et al.*, 2002 ou Sharp *et al.*, 2002

Après une acidification à pH 2/3 avec de l'HCl et un bullage à l'azote pour éliminer le carbone inorganique (TIC), l'échantillonneur automatique prélève un volume de l'échantillon puis réalise un mélange d'une solution de persulfate de potassium et de borax de sodium sous un traitement UV au niveau d'une bobine de quartz. Dans ces conditions une oxydation des MO est réalisée à 680°C au niveau d'un four vertical sur un catalyseur siliceux imprégné de platine à 1,2%. Le CO₂ résultant de cette oxydation est ensuite dosé par un détecteur à infrarouge non dispersif.

Echantillonnage :

Les échantillons sont prélevés dans des bouteilles propres et décontaminées de toutes matières organiques (4h minimum à 450°C ou bain d'acide HCl 10%).

Concernant le dosage des MOD une filtration à 0,3 µm (0,45 µm selon la norme) à l'aide d'un filtre pré-brûlé à 450°C pendant au moins 4 heures est nécessaire. Pour le COT une préfiltration à 100 µm est suffisante.

L'échantillon est ensuite ramené à un pH égale à 2 ou 3 avec de l'HCl 2N. L'échantillon peut ainsi être conservé une semaine à l'abri de la lumière à 4°C.

Analyse :

- 1) Utiliser un catalyseur de sensibilité « normale »
- 2) Réaliser un « blanc » avec de l'eau pure + HCl 2N (3% du volume) soit 300 µL pour 10 mL.
- 3) **Mode NPOC (carbone organique non volatil) ou POC (carbone organique purgeable):**
 - Préacidifier l'échantillon à pH=2-3 (HCl 2N - 3% du volume) (il est possible de stoker l'échantillon ainsi quelques jours à 4°C)
 - Avant l'analyse, prépurger 10' (bullage de 50 à 100 mL/min avec de l'O₂ ou du N₂ .
 - Volume de prélèvement en utilisant le mode **range*1** :
 - 50 µL pour des teneurs en carbone de 0 à 10 mg/L.
 - 100 µL pour des teneurs en carbone de 0 à 2 mg/L.
 - Rincer l'appareil en passant un volume d'eau pure à la place de l'échantillon.

Etalonnage :

L'étalonnage doit être réalisé avant chaque série d'essai si l'appareil n'est plus calibré (il faut le vérifier avec une solution de concentration connue).

Réaliser une solution mère de 100 mg/L d'hydrogénophthalate de potassium par dilution d'une solution à 1g/L. Cette solution mère peut être conservée 1 mois au frais à l'abri de la lumière (1 semaine selon la norme).

Pour des échantillons de 0 à 10 ppm de carbone organique réaliser une gamme étalon de 0 à 10 ppm avec des volume à injecter de 50 µg/L.

Condition de validité :

$$\frac{[\text{étalon ou échantillon}] \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} \times V_{\text{injecté}} \text{ (}\mu\text{L)}}{\text{Range(1, 5 ou 30)}} \leq 560$$

Maintenance de l'appareil :

1) Catalyseur :

!- La procédure suivante est également nécessaire si le catalyseur est neuf.

!- Pour des raisons de sécurité il est nécessaire d'attendre le refroidissement du tube de verre contenant le catalyseur avant de le retirer du four (au minimum deux heures après l'extinction du four.)

Du fait des fortes concentrations en sel de l'eau de mer (35g/L) il est nécessaire de rincer et de régénérer le catalyseur platine tous les 2 à 3 g de sel injecté. Soit tous les 500 à 1000 échantillons suivant la salinité et les volumes injectés. Si les échantillons sont très sales (eaux très chargées en MO) le nettoyage peut se faire tous les mois.

- 1- Vider le catalyseur dans un cristalliseur
- 2- Bain d'acide HCl 2N pendant 5-10'
- 3- Rinçage abondant avec de l'eau pure
- 4- Séchage à l'étuve à 100°C (2 heures)
- 5- Placer 2 grilles platine, 1 cm de coton Qtz et 13 cm de catalyseur dans le tube.

2) Bloc acide :

Démonter, rincer et nettoyer quand encrassement ou bruits suspects.

3) Piège à chlorure :

Le changer quand il est oxydé (couleur vert/noir au 1/3).

Annexe 9

Détermination des carbohydrates dissous (monosaccharides et oligo/polysaccharides) : Méthode colorimétrique de Myklestad et al. (1997).

Matériels :

- Spectrophotomètre d'absorption moléculaire (colorimétrie) - *visible*.
- Cuve en verre de 1 cm de trajet optique.
- Micropipette : P200, P1000.
- Hotte.
- Bain-marie ou bain-sec (utilisation à 100 et 150 °C).
- Balance de précision + spatule.
- Dispositif de filtration.
- Filtres Esters de cellulose (nitrate et acétate) "MF-Millipore" - 0.22 μm (réf. GSWP0)
- Tubes à essais bouchés en pyrex (utilisés par Déliat (2001) à la place des ampoules scellées utilisées par l'auteur) :
 - 5 pour une gamme étalon + 1 par échantillon.

Pour des raisons statistiques il est préférable de disposer d'au minimum trois tubes par essais. Dans ce cas multiplier par trois (au minimum) le nombre de tubes indiqués.

Verrerie *et traitement de décontamination :

	Réactif A	Réactif B	Réactif C	NaOH 1M	HCl 1M	Etalon*
Bain HCl 10%	FiOLE 500 mL	FiOLE 100 mL	FiOLE 100 mL	FiOLE 50 mL		FiOLE 1000 mL
Pour 3L: 811 mL HCl 37% + 2189 mL eau	Sabot de pesée *3	Pipette 10 mL	FiOLE 250 mL	Flacon 50 mL		FiOLE 100 mL
		Sabot de pesée *2	Sabot de pesée pipette graduée + propipette	Sabot de pesée		FiOLE 50 mL
Four (450 °C / 6h)		Becher 100 mL	Becher 120 mL		Becher 20 mL	Becher 50 mL*2 tubes à essais bouché * 10

(*) Choisir son matériel suivant la technique employée : par dilutions successives ou par pipetage. (voir paragraphe « Etalonnage »)

Temps de mise en oeuvre :

Si le dosage des carbohydrates totaux dissous (CHOTD) est réalisé il faut prévoir un temps supplémentaire pour l'hydrolyse (1h ou 20 h suivant le matériel dont on dispose).

Prévoir de préparer le matériel la veille de l'analyse (décontamination, réactif C, NaOH 1M) et la méthode est réalisable la journée suivante si on effectue l'hydrolyse des CHOTD en 1 heure (disposer dans ce cas d'un bain sec chauffant à 150 °C).

-Préparation des solutions et du réactif C : 1 heure.

-Préparation des réactifs A et B : environ 1 heure 30'.

-Préparation de la gamme étalon : 1 heure.

-Préparation du matériel :

Bain d'acide : Lavage successif puis rinçage à l'eau ultra pure : 1 heure, ou laisser une nuit.

Four : 4 heures minimum (une nuit de préférence)

-Réalisation de l'analyse : 2 heures minimum suivant le nombre d'essai.

Réactifs et produits : (conservation à 4°C et fraîchement préparés)

Produits :	Référence Merck
Ferricyanure de Potassium	104973
Acétate de sodium anhydre	106268
Acide acétique	100062
Acide citrique	100244
2,4,6-tripyridyl-s-triazine (TPTZ)	110238
Chlorure ferrique anhydre	8.03945
Acide chlorhydrique 1N Titrisol.	1.0997
Carbonate de sodium anhydre	71345

-Réactif A : Ferricyanure de potassium (0.7 mM) - 1 mL/tube

-400 mg de NaOH
 -20 g de NaCO₃
 -230 mg de K₃[Fe(CN)₆]

} Par litre, dans de l'eau MilliQ

-Réactif B : Chlorure ferrique (2mM) : (Conservation 2j à 4°C) - 1 mL/tube

-164 g d'acétate de sodium (anhydre)
 -42 g d'acide citrique
 -300 g d'acide acétique

} Par litre, dans de l'eau MilliQ

Puis dissolution de 32.4 mg de FeCl₃ (anhydre) dans 100 mL de cette solution.

-Réactif C : 2,4,6-tripyridyl-s-triazine (TPTZ, 2.5 mM) : (Conservation 1 semaine à 4°C.) - 2 mL/tube

0.78 mg/mL de TPTZ (ex :réf 110238 sigma) dans de l'acide acétique 3M

-Glucose. (Ex : D-(+)-Glucose « sigmaUltra, 99.5% (GC) »).
 -HCl 1N (9970 titrisol, Merck)
 -NaOH 1M.

Exemple pour une cinquantaine de dosages :

-Préparer Réactif C (réactif limitant en quantité- 100 mL/50 dosages)
 : 78 mg TPTZ dans 100 mL a.acétique 3M (44.68 mL d'acide acétique à 96% dans 250 mL H₂O).

-Préparer Réactif A : Pour 500 mL :

-200 mg NaOH
 -10 g carbonate de Na
 -115 mg de K₃FeCN₆

-Préparer Réactif B : Pour 100 mL :

-16.4 g Acétate de Na (anhydre)
 -4.2 g acide citrique
 -30 g acide acétique (29.76 mL pour la sol-96%)
 Puis dissoudre 32.4 mg de Chlorure ferrique anhydre.

Seuil de quantification :

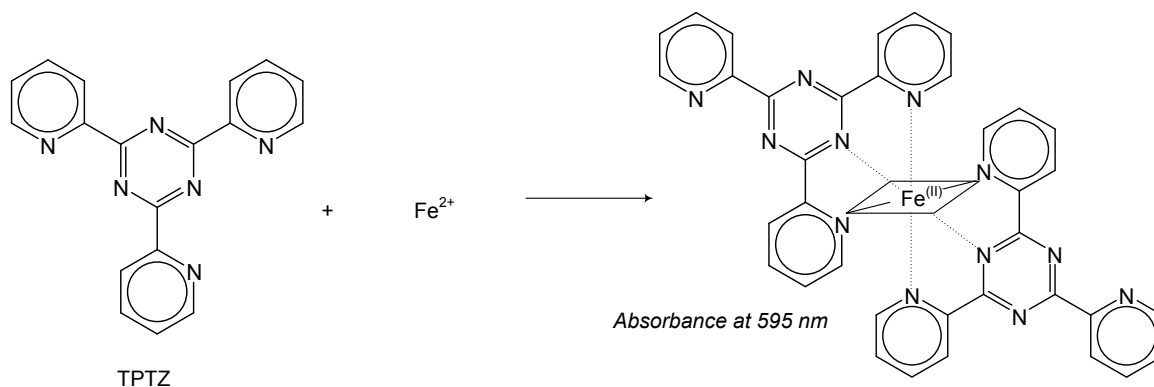
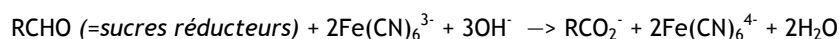
0.25 mg/L. Précision de 5 à 10 %, donnée comme coefficient de variation dans la méthode de Myklestad et al., (1997).

Principe :

Méthode basée sur la réaction ferricyanure alcaline, utilisant le réactif 2,4,6-tripyridyl-s-triazine (TPTZ, Tripyridyl-(2)-2,4,6-triazine-1,3,5.) pour donner un complexe fortement coloré avec le fer réduit.

Les monosaccharides dissous dans l'eau ou les polysaccharides et autres sucres non réducteurs rendus réducteurs par hydrolyse des liaisons glycosidiques, sont sujets à une réaction d'oxydation à pH alcalin, pendant laquelle les ions Fe³⁺ sont réduits en ions Fe²⁺. Les Fe²⁺ ainsi formés sont déterminés par

colorimétrie après condensation avec le chromogène TPTZ résultant en une coloration violette du complexe $Fe(TPTZ)_2^{2+}$.



On peut doser les glucides dissous par spectrophotométrie à 595 nm, une courbe d'étalonnage étant effectuée à partir d'une solution de D-glucose.

Echantillonnage :

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en verre, polyéthylène, ou polypropylène (teintés en brun) de 300 mL à 1 L, remplis à ras bord et bouchés sans laisser d'air. Préserver sur glace et acheminer au laboratoire dans les plus brefs délais. Une préfiltration de 300 μ m doit être effectuée au moment du prélèvement afin d'éliminer de l'eau naturelle les fragments de macrophyte ou autres particules macroscopiques.

Dosage des carbohydrates dissous :

Filtrer un 50 mL d'HCl 10% puis 100 mL d'eau ultra pure sur un filtre membrane de 0.2 μ m de seuil de coupure (*Filtres Esters de cellulose (nitrate et acétate) "MF-Millipore" - 0.22 μ m (réf : GSWPO)*) afin d'en éliminer les impuretés organiques. Vider la fiole à vide puis la rincer avec de l'eau ultra pure. Passer ensuite 200 mL de l'échantillon et vider de nouveau la fiole à vide. A présent, le dispositif est paré à filtrer le reste de l'échantillon (2 mL sont nécessaires pour l'analyse).

L'échantillon ainsi traité est normalement purifié du picoplancton et de la matière en suspension (MOP).

Il est possible de congeler l'échantillon (le plus froid possible -18°C minimum) s'il l'analyse ne peut pas se réaliser immédiatement.

Etalonnage :

A partir d'une solution mère de glucose à 100 mg/L (100 mg dans 1000 mL) que l'on dilue ensuite au dixième (10 mL de la solution mère dans une fiole de 100 mL), on réalise la gamme étalon suivante : (A réaliser pour chaque série de mesure car ne se conserve pas).

MCHO

Concentration de la solution mère (mg/L)	10	10	10	10	10
Concentration de la solution fille (mg/L)	0	0.25	0.5	1	2
Concentration de la solution fille ($\mu\text{M C}$)	0	8.33	16.67	33.33	66.67
Volume de solution mère (μL)	0	25	50	100	200
Volume d'eau ultra pure (μL)	1000	975	950	900	800

CHOTD

Concentration de la solution mère (mg/L)	10	10	10	10	10
Concentration de la solution fille (mg/L)	0	0.25	0.5	1	2
Concentration de la solution fille ($\mu\text{M C}$)	0	8.33	16.67	33.33	66.67
Volume de solution mère (μL)	0	100	200	400	800
Volume d'eau ultra pure (μL)	4000	3900	3800	3600	3200

Une autre méthode est possible pour la réalisation de la gamme étalon, notamment dans le cas où les micropipettes ne seraient pas parfaitement tarées. Si tel est le cas les différentes concentrations seraient irrémédiablement entachées d'une erreur. Pour pallier ce problème il faut procéder par des dilutions successives. Dans le cas où trois tubes seraient réalisés pour chaque étalon (triplicats) il est nécessaire de prévoir au minimum 6 mL de chaque concentration :

- 1) Dans une fiole jaugée de 50 mL introduire 5 mL de la solution mère de 10 mg/L puis ajuster avec de l'eau ultra pure. On obtient ainsi après homogénéisation une solution de 1 mg/L de glucose.
- 2) Dans un tube ou becher parfaitement propre, introduire au minimum 3 mL de la solution de 1 mg/L puis un même volume d'eau pure (l'utilisation de la même pipette pour prélever tout les volumes permet de diminuer grandement les erreurs).
- 3) Procéder de la même manière pour le reste des solutions d'étalonnage en s'assurant de bien rincer les cônes de la pipette automatique ou de la verrerie entre deux dilutions, ceci afin d'éviter toutes contaminations : *Ex : dilution au 5^{ième} de la solution de 10 mg/L pour la solution étalon de 2 mg/L, dilution au demi de la solution de 1 mg/L pour réaliser l'étalon de 0.5 mg/L et dilution au demi de cette dernière pour obtenir l'étalon de 0.25 mL.*

Dans cette gamme de concentration, il est possible d'appliquer la loi de Beer-Lambert. On peut donc facilement déterminer la concentration en mg/L d'équivalent glucose des échantillons.

Procédure :

Protocoles de détermination des concentrations en monosaccharides dissous (MCHO) (MCHO)

1 mL d'échantillon (étalon, eau de mer, eau de mer hydrolysée) (triplicats)

+1 mL de réactif A
(10 min au bain-marie à 100°C)

+1 mL de réactif B
+2 mL de réactif C
(Vortex)

Attendre 30 min minimum (à l'obscurité totale) puis lire l'absorbance à 595 nm dans une cuve de 10 ou 20 mm.
(Couleur stable quelques heures)

Protocoles de détermination des concentrations en carbohydrates totaux dissous (CHOTD)

Hydrolyse des liaisons glycosidiques

4 mL d'échantillon

+0.4 mL d'HCl 1M (titrisol), à 150°C pendant 1 h ou 100°C pendant 20h.

Après refroidissement, + 0.4 mL de NaOH 1M (neutralisation du pH) puis agiter au vortex

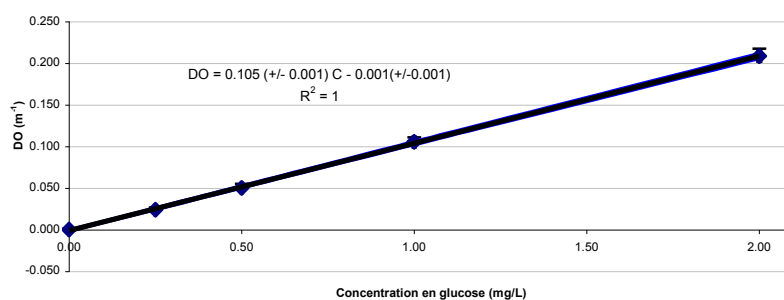
L'ensemble des manipulations doit se faire impérativement à luminosité minimale compte tenu de la forte photo-réactivité du complexe $Fe(TPTZ)_2^{2+}$.

Les périodes d'attentes du développement de la coloration doivent se faire à obscurité totale.

Expression des résultats :

Pour obtenir la concentration en polysaccharide dissous faire le calcul suivant :

$$PCHO = CHOTD - MCHO$$



Exemple de droite de calibration pour la détermination des concentrations de MCHO à une absorbance de 595 nm (cuve en verre de 1 cm).

Annexe 10

Procédure de décontamination de la verrerie pour l'analyse des Matières Organiques Dissoutes (MOD)

Plusieurs méthodes sont possibles. Dans la mesure du possible, il est préférable de brûler à 450°C dans un four à moufle plutôt que de décontaminer à l'acide. La décontamination au four n'étant pas possible pour la verrerie non adaptée (sodosilicates), la verrerie de précision (ballons, pipette,..) et le matériel en plastique en en matériaux organiques.

Selon Witter and Luther, 2002 :

- Bain HCl 10% pendant environ un week-end
- Rinçage à l'eau pure
- Couvrir la verrerie avec du papier aluminium et laisser au four à moufle à 500°C pendant 4 h.

Selon Yoro et al., 1999a :

- Pour les matériaux organiques (téflon, polyéthylène et polycarbonate) : Bain d'HCl 1%.
- Rinçage à l'eau pure
- Combustion pendant 6 h à 450°C

Selon Cauwet et al., 1997 :

- Filtres GF/F : Four
- Flacon : acide sulfurique-chromique

Selon Giani et al., 2005 :

- Filtre GF/F 4h à 450°C
- Verrerie : A. sulphochromic, rincer puis 4h à 450°C

Annexe 11

Liste des entreprises contactées dans le cadre de l'enquête COMSAUMOL

	Entreprises	Procédés/Spécialités
1	A.P.H (Application Provencale Hydraulique)	Aquaculture
2	Acte Environnement	/
3	Actibio SA	/
4	Afig Foessel	/
5	AKIS	filtres à sable
6	amafiltergroup Sa	/
7	Andritz	/
8	AQUA FDI	filtres à cartouche
9	Aquality France	membranes
10	Aquatechni-Universal	filtres à sable
11	Archimede Traitement	/
12	Assisteaux	/
13	AZ Industries	filtres à poche/filtres à cartouche
14	Bôbat	membranes
15	Catvis France	Aquaculture
16	Choquenat SAS (FALC)	/
17	CIFEC	filtres à sable/filtres à diatomées
18	Compagnie de L'Hydraulique et de la Filtration	filtres à sable/filtres à cartouche/filtres à poche
19	Compagnie Hydrotechnique Distributeur (SEA RECOVERY)	/
20	Concept Inox / Hyginox	filtres à sable
21	Corelec	/
22	CRF	à voir
23	Cuno (Alisma Filtration)	filtres à cartouche
24	Cuno Filtration SAS	/
25	Degrémont SA	/
26	DTF - DELLA TOFFOLA	filtres à diatomées/membranes
27	E.R.C. Plast	/
28	Eaton Filtration	filtres à poche/filtres à cartouche
29	Ecobome Industrie	/
30	Environnement Solutions	Filtre air et eau
31	Epuro SAS	filtres à poche/filtres à cartouche
32	Equip Hydro	membranes/cartouches/poche
33	ESF Filtration	filtres à cartouche/filtres à poche
34	Faivre	/
35	Filtration Services	filtres à cartouche/filtres à poche
36	Filterri	filtres à cartouche/filtres à poche
37	Filtres Equipements	filtres à cartouche
38	Filtres Fournier	filtres à diatomées
39	Filtres Monnet	filtres à tambour rotatif
40	FISA	/
41	France Eau 2000 (FE 2000)	/
42	Hayward Pool Europe	filtres à sable
43	Henkel Concorde SAS	/
44	Hydranet	filtres à sable
45	Hytec Industries	membranes
46	KMU France SARL	membranes
47	KWI France	filtres à sable
48	Le Bioépurateur	/
49	L'Eau Reine	filtres à sable/membranes
50	Lechler France	/
51	LEFCO	filtres à cartouche/filtres à poche
52	Millipore	membranes
53	Opalium	membranes
54	Orelis Groupe Novasep	membranes
55	Ortec Environnement Rouen	/
56	Pall Corporation	/
57	Pentair Water Filtration	filtres à cartouche/filtres à poche
58	Permo	filtres à sable/filtres à cartouche/membranes
59	Profilter	filtres à cartouche/filtres à poche
60	ProMinent France	filtres à sable/membranes
61	Protec Traitement des Eaux (Protec)	/
62	Quali Filtres	filtres à poche
63	RIME SAS	filtres à poche
64	SARL FM Filtration	membranes/filtres à cartouche
65	Scam Filtres	filtres à cartouche/filtres à poche
66	Serinol	filtres à tambour rotatif
67	Sermaz	/
68	SF Filtres	filtres à cartouche
69	Sidec	/
70	Simop	/
71	Société Poitevine de Filtration (S.P.F.)	/
72	Sté Française de Filtration Industrielle des Liquides (SOFFIL)	/
73	T3EI	/
74	Tami industries	membranes minérales
75	Technique Service Fourniture (TSF)	/
76	TIA	/
77	TMN Industries	/
78	Veolia Eau	/
79	Weltico	filtres à cartouche
80	WMA industrie	/