

# THESE

Présentée

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU HAVRE**

Spécialité : GENIE CIVIL

Par

**Mohamed Tahar AMMAMI**

## **Contribution à l'étude des processus électrocinétiques appliqués aux sédiments de dragage**

Soutenue le 08 juillet 2013 devant le Jury composé de :

F. BARAUD, Maitre de conférences (HDR) à l'Université de Caen	Rapporteur
Z. LAFHAJ, Professeur à l'école centrale de Lille	Rapporteur
N. ABRIAK, Professeur à l'école des Mines de Douai	Président du Jury
H. WANG, Professeur à l'Université du Havre	Directeur de thèse
A. BENAMAR, Maitre de conférences à l'Université du Havre	Encadrant
F. KOLTALO, Maitre de conférences HDR à l'Université de Rouen	Encadrante

Thèse préparée au sein du laboratoire LOMC de l'Université du Havre, en collaboration avec le  
laboratoire COBRA de l'Université de Rouen

# Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au **Laboratoire Ondes et Milieux Complexes du Havre (LOMC)** à l'Université du Havre en collaboration avec le laboratoire COBRA de l'Université de Rouen. La bourse de thèse a été financée par le conseil régional de Haute-Normandie, dans le cadre du projet RESSOLV (Restauration des Sédiments et SOLs Vulnérables) au sein du Grand Réseau de Recherches « Sciences de l'Environnement, Gestion des Risques » et du sous-réseau SCALE.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au Pr Huaqing WANG, Professeur à l'Université du Havre, pour avoir été mon directeur de thèse, pour ses nombreux conseils.

Je remercie vivement le Dr Ahmed BENAMAR, Maître de conférences à l'Université du Havre pour son encadrement éclairé. Sa disponibilité, ses qualités scientifiques, humaines et ses remarques pertinentes m'ont été des plus précieuses pour mener à bien ce travail.

Je tiens ensuite à remercier le Dr Florence Koltalo, Maître de conférences HDR à l'Université de Rouen, pour m'avoir accueilli et encadré au sein du Laboratoire COBRA sur le site d'Evreux. Ses connaissances scientifiques et son expérience ont été une source constante de savoir. Son sens critique aiguisé, ses qualités humaines, sa disponibilité et son vif caractère m'ont permis d'éprouver un grand plaisir à travailler avec elle : qu'elle trouve en ces quelques lignes ma profonde reconnaissance.

J'adresse également toute ma gratitude au Pr Zouheir LAFHAJ, Professeur à l'école centrale de Lille et au Dr Fabienne BARAUD, Maître de conférences HDR à l'Université de Caen, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'évaluer mon travail.

Je tiens à remercier également très sincèrement le Pr Nor Edine ABRIAK, Professeur de l'Ecole des Mines de Douai, pour l'intérêt qu'il a bien voulu accorder à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je remercie tous mes collègues de bureau et tous les membres permanents et non permanents du LOMC et de l'équipe SIMA du site d'Evreux pour leur bonne humeur, leur aide pendant ces années de thèse pour tous les moments que j'ai partagés avec eux et avec qui je garde des souvenirs impérissables....

Pour terminer, j'ai une pensée pour toutes celle et ceux qui m'ont permis de mener à bien cette thèse, à savoir ma famille et mes amis. Je remercie tous mes enseignants, du primaire à l'université.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.



# Table des Matières

Introduction générale .....	6
Chapitre 1 Les sédiments de dragage et les enjeux environnementaux.....	11
1 Les sédiments de dragage .....	12
1.1 Définition et origine des sédiments .....	12
1.2 Composition des sédiments .....	13
1.2.1 Composition granulométrique des sédiments.....	13
1.2.2 Phases constitutives des sédiments.....	13
1.3 Principaux contaminants dans les sédiments.....	15
2 Les éléments traces métalliques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	15
2.1 Les éléments traces métalliques .....	15
2.1.1 Définition et origine .....	15
2.1.2 Propriétés physico-chimiques .....	16
2.1.3 Toxicité des métaux .....	17
2.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) .....	18
2.2.1 Définition et origine .....	18
2.2.2 Propriétés chimiques des HAP .....	19
2.2.3 Toxicité des HAP.....	21
3 Réglementations et contexte législatif sur les sédiments.....	22
3.1 Immersion des sédiments .....	23
3.2 Mise en dépôt à terre des sédiments.....	25
4 Procédés de traitement des sédiments.....	26
4.1 Prétraitement des sédiments de dragage .....	27
4.1.1 Tri granulométrique des sédiments .....	28
4.1.2 Déshydratation des sédiments.....	28

4.2	Décontamination par traitements physico-chimiques et biologiques .....	31
4.2.1	Traitements biologiques pour la décontamination.....	31
4.2.2	Traitements physico-chimiques pour la décontamination .....	32
4.2.3	Traitements thermiques pour la décontamination.....	32
4.3	Electroremédiation.....	33
4.3.1	Généralités .....	33
4.3.2	Electroremédiation assistée.....	34
4.3.3	Additifs de type tensioactifs.....	35
4.4	Intérêt de l'élimination des polluants par simple dépôt à terre .....	36
5	Conclusion .....	37
Chapitre 2 Matériels & méthodes .....		39
1	Matériaux étudiés .....	40
1.1	Caractéristiques du sédiment modèle reconstitué .....	40
1.1.1	Démarche .....	40
1.1.2	Caractéristiques physico-chimiques du sédiment reconstitué .....	40
1.2	Caractéristiques du sédiment naturel de Tancarville.....	42
1.2.1	Sites de prélèvement, conditionnement.....	42
1.2.2	Caractérisation physico-chimique du sédiment de Tancarville.....	45
2	Méthodes d'analyse des polluants.....	49
2.1	Détermination des teneurs en métaux lourds .....	49
2.1.1	Les ETM dans le sédiment modèle.....	49
2.1.2	Les ETM dans le sédiment naturel de Tancarville .....	50
2.2	Méthodes analytiques pour la détermination des teneurs en HAP.....	56
2.2.1	Analyse des fractions solides.....	56
2.2.2	Analyse des phases aqueuses .....	57
3	Dispositifs électrocinétiques expérimentaux.....	60
3.1	Dispositifs d'électrodéshydratation .....	60
3.1.1	Dispositif d'électrodéshydratation d'origine (n°1).....	60
3.1.2	Dispositif modifié d'électrodéshydratation (n°2).....	61
3.2	Dispositif d'électroremédiation.....	62

4	Conclusion .....	64
Chapitre 3 Prétraitement du sédiment: l'électrodéshydratation .....		66
1	Les principes du traitement électrocinétique .....	67
1.1	Le transport électrocinétique.....	68
1.1.1	L'électrophorèse.....	68
1.1.2	L'électromigration .....	68
1.1.3	L'électro-osmose .....	69
1.1.4	Le potentiel de sédimentation .....	70
1.1.5	Le potentiel d'écoulement .....	70
1.2	Autres modes de transport .....	70
1.2.1	Le gradient hydraulique .....	70
1.2.2	Le gradient chimique.....	70
1.3	Les réactions électrochimiques .....	71
2	Protocole expérimental mis en œuvre pour l'électrodéshydratation .....	73
2.1	Dispositif d'électrodéshydratation d'origine.....	73
2.2	Dispositif modifié d'électrodéshydratation.....	74
3	Comportement des sédiments sous l'influence d'un champ électrique.....	75
3.1	Influence du gradient électrique sur la déshydratation .....	75
3.1.1	Evolution du courant électrique au cours du processus .....	75
3.1.2	.Evolution de l'électroosmose.....	76
3.1.3	Variation du pH et de la conductivité électrique à l'issue du traitement .....	77
3.1.4	Consolidation du matériau, consommation énergétique et durée du traitement .....	78
3.2	Influence de la durée du traitement sur la déshydratation .....	79
3.2.1	Profils du pH dans le sédiment.....	79
3.2.2	Teneur en eau dans le sédiment .....	80
3.3	Qualité des effluents obtenus au cours de la déshydratation .....	80
3.3.1	pH, conductivité électrique et potentiel redox des effluents .....	81
3.3.2	Métaux présents dans les effluents .....	82
4	Couplage de deux champs de force (électrique et mécanique) pour la déshydratation.....	83
4.1	Evolution de l'intensité électrique .....	84

4.2	Evolution du pH dans le sédiment après le traitement.....	86
4.3	Efficacité du couplage des processus électrique et mécanique.....	88
4.4	Qualité des effluents .....	89
5	Conclusions.....	91
Chapitre 4 Traitement du sédiment par électroremédiation.....		93
1	Mécanismes de fixation et de relargage des contaminants dans le sédiment .....	94
1.1	Les métaux lourds dans les sols et les sédiments.....	94
1.1.1	Mécanismes d'adsorption.....	94
1.1.2	Facteurs influençant la mobilité des métaux lourds .....	97
1.1.3	Spéciation des métaux lourds dans les sédiments.....	100
1.2	Devenir des HAP dans les sols et sédiments .....	100
1.2.1	Processus de rétention des HAP dans les sols et sédiments.....	100
1.2.2	Transfert et dégradation des HAP.....	102
2	Comportement des HAP à l'interface eau/sédiment.....	105
2.1	Protocole d'analyse des HAP à l'interface eau / sédiments.....	105
2.2	Adsorption des HAP sur le sable, le limon et le kaolin .....	106
2.3	Effet de la salinité, du pH et de la teneur en matière organique .....	108
2.4	Effet des agents tensioactifs sur la désorption des HAP des sédiments .....	109
2.4.1	Remobilisation des HAP adsorbés sur les particules d'argiles .....	110
2.4.2	Remobilisation des HAP adsorbés sur la matière organique .....	112
3	Traitement par électroremédiation d'un sediment modele.....	113
3.1	Protocole expérimental.....	114
3.2	Résultats et discussion .....	115
3.2.1	Évolution de l'intensité du courant électrique.....	115
3.2.2	Evolution du pH.....	117
3.2.3	Évolution de la conductivité électrique.....	119
3.2.4	Variation du potentiel redox .....	120
3.2.5	Effet de la salinité.....	121
3.2.6	Effet d'un acide fort inorganique et d'un acide faible chélatant .....	126
3.2.7	Effet d'un tensioactif anionique et non anionique .....	132

3.2.8	Effet de la combinaison entre un agent chélatant et un tensioactif.....	137
4	Electroremédiation du sédiment de Tancarville .....	142
4.1	Démarche expérimentale.....	142
4.2	Résultats et discussion .....	145
4.2.1	Évolution de l'intensité électrique .....	145
4.2.2	Évolution du pH.....	147
4.2.3	Évolution de la conductivité électrique (CE) .....	148
4.2.4	Evolution du débit électroosmotique .....	149
4.2.5	Décontamination du sédiment de Tancarville .....	151
5	Conclusions.....	158
	Conclusion générale et perspectives.....	162
	Références bibliographiques.....	167
	Activité scientifique.....	182
	Annexes.....	185



# Introduction générale



Les pratiques de dragage de sédiments accumulés dans les zones portuaires ou estuariennes constituent un enjeu pour le développement et le maintien des activités portuaires. En France, les quantités de matériaux dragués annuellement dans les ports et chenaux de navigation représentent des volumes considérables : ils sont de l'ordre de 50 millions de m<sup>3</sup>, parmi lesquels les sédiments fins, qui concentrent la majorité des polluants organiques ou inorganiques, qui représentent 24 millions de m<sup>3</sup> [Dubois, 2006]. A l'échelle internationale, les matériaux dragués se chiffrent à environ 45 millions de m<sup>3</sup> par an aux Pays-Bas (1997) et 250 millions de m<sup>3</sup> par an pour les États-Unis (1997) [Boutouil, 1998]. Les sédiments, une fois dragués, peuvent techniquement être immergés ou mis en dépôt à terre ou sur des îles. En effet, l'immersion en mer des sédiments a été l'ancienne pratique dominante. Il est désormais reconnu que les opérations d'immersion constituent un vecteur de transfert des polluants vers le milieu marin: il convient donc dorénavant de prendre des mesures pour limiter leur impact sur les écosystèmes.

L'avenir des sédiments dragués est régi par des règlements législatifs français, européens et internationaux de plus en plus rigoureux. Ces dispositions conduisent désormais à privilégier la filière terrestre, obligeant à terme les collectivités et les gestionnaires portuaires à prévoir un stockage des matériaux dragués dans des sites de dépôt, voire de confinement. La gestion de ces matériaux demeure donc une des préoccupations environnementales majeures et constitue un défi, principalement pour les collectivités et les agents de gestion. À l'encontre des opérations d'immersion en mer, l'absence de texte réglementaire concernant la filière terrestre est éloquente.

En effet, cette solution est d'une part coûteuse, du fait de l'aménagement de vastes espaces de dépôt ou de confinement, des frais de transport... et d'autre part conséquente par le risque de relarguer dans l'environnement des polluants organiques (hydrocarbures, hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, polychlorobiphényles PCB...) ou inorganiques (métaux lourds...). La présence de ces polluants provient majoritairement du cumul des activités anthropiques liées aux activités industrielles, aux pratiques agricoles, ou encore aux activités urbaines (transport, chauffage...). Dans ce contexte, et pour assurer un développement durable, la gestion des sédiments est orientée de plus en plus vers la valorisation pour limiter les volumes mis en dépôt et faire baisser les coûts des opérations de dragage, mais sous réserve de certaines conditions concernant la contamination des matériaux dragués.

En fait, divers scénarios s'offrent, depuis la décision de ne pas intervenir sur les sédiments dragués (mais les sites de dépôt sont d'ores et déjà saturés en Europe) jusqu'à celle d'éliminer en partie ou en totalité les contaminants présents dans les sédiments, afin de les valoriser par la suite (matériaux de remblai, de construction...). Cela amène à développer des technologies de prétraitement puis de traitement des sédiments. Après la phase de prétraitement, qui consiste le plus souvent à trier les matériaux selon leur granulométrie et à réduire le volume des sédiments fins en les déshydratants, les matériaux pollués peuvent être mis en centre d'enfouissement, ou bien subir différentes méthodes de traitement afin de les décontaminer (lixiviation, traitements thermiques, décontamination électrocinétique...).

L'étude menée dans le cadre de cette thèse, au sein de l'équipe Géo-Environnement et Milieux Poreux du laboratoire LOMC de l'Université du Havre, en collaboration avec le laboratoire COBRA de l'Université de Rouen, contribue à l'étude des processus électrocinétiques comme procédés de prétraitement et de traitement appliqués aux sédiments de dragage portuaires. Ce travail concerne donc deux axes : un axe qui traite de l'aspect du prétraitement des sédiments de dragage par électrodéshydratation et un deuxième axe orienté vers l'électroremédiation (décontamination électrocinétique). Les matériaux étudiés sont d'origine maritime (stockés dans la chambre de dépôt de Tancarville – Le Havre). Ils sont caractérisés par une forte teneur en particules fines, susceptibles de concentrer des contaminants organiques et inorganiques, et une très grande teneur en eau. Ces matériaux présentent également une faible résistance mécanique et donc une compressibilité élevée. En vue de transporter ces matériaux (pour éventuellement les valoriser) ou d'accélérer le processus de consolidation dans la chambre de dépôt, il est donc parfaitement judicieux de procéder à une phase de déshydratation, car le matériau à l'état initial possède des propriétés hydriques qui ne peuvent pas satisfaire les critères requis pour les matériaux aptes à une mise en œuvre ultérieure. D'autre part, une valorisation n'étant envisageable que si le taux de contaminants est inférieur à un seuil requis, la mise en œuvre d'un procédé de décontamination est indispensable pour abattre le taux de certains polluants toxiques, tels les métaux lourds (ETM) ou les hydrocarbures de type aromatiques polycycliques (HAP).

Face à ces défis, le procédé électrocinétique apparaît donc comme une méthode prometteuse, applicable in situ sur des sols ou des sédiments peu perméables et vise une large variété de polluants. Le procédé électrocinétique peut permettre en effet de réaliser un prétraitement (déshydratation), mais aussi le traitement de décontamination. Il repose sur l'application d'un courant électrique de faible densité dans une matrice de sédiment. Le courant est appliqué par

l'intermédiaire d'électrodes insérées dans la matrice contaminée à traiter. L'application d'un champ électrique dans le milieu, par la création d'une différence de potentiel entre des électrodes, provoque d'une part des mécanismes de transport, appelés électrocinétiques, qui sont responsables du transport des espèces dans la phase liquide vers l'une ou l'autre électrode, et d'autre part des réactions d'électrolyse de l'eau et d'électro-osmose. L'exploitation du pouvoir du procédé électrocinétique par le biais des mécanismes de transport permet d'assurer le prétraitement, c'est-à-dire le mouvement de l'eau au sein des sédiments de dragage (électro déshydratation), ainsi que leur traitement de décontamination (électroremédiation).

Ce document s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre correspond à une synthèse bibliographique qui comprend la problématique de gestion des sédiments de dragage, une présentation des principaux constituants des sédiments et l'origine des polluants qui affectent ces matériaux, en rappelant leurs caractéristiques physico-chimiques, ainsi que leur toxicité. Par la suite, une revue des différents aspects réglementaires pour la gestion des sédiments est exposée. Dans un second temps, les différentes méthodes de traitement des sédiments seront également présentées, ainsi que le procédé sur lequel portent principalement ces travaux, à savoir le procédé électrocinétique, avec ses développements récents.
- Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des matériels et méthodes mis en œuvre tout au long de ce travail. Une description des différents sites expérimentaux retenus, ainsi que de la caractérisation des sédiments prélevés et des protocoles expérimentaux adoptés (caractérisation physico-chimique des matériaux, techniques d'analyse des polluants) est donnée. La description du montage de laboratoire pour les essais d'électroremédiation, ainsi que les dispositifs adoptés pour les essais d'électro déshydratation, sont fournis.
- Le troisième chapitre présente l'ensemble détaillé des résultats d'électro déshydratation sur le sédiment prélevé sur le site de dépôt de Tancarville. À ce stade, l'accent est particulièrement mis sur la détermination des paramètres physico-chimiques influents et la contribution de deux champs de force (électrique – mécanique) appliqués au processus de déshydratation.
- Le quatrième chapitre, consacré aux résultats des essais d'électroremédiation, détaille les interactions qui existent entre la matrice de sédiment et les contaminants, notamment les

éléments traces métalliques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il présente en particulier des expériences en vue de la réalisation des isothermes de sorption des HAP à l'interface eau/sédiments. Il comporte aussi les résultats concernant les travaux préliminaires de décontamination électrocinétique à l'échelle du laboratoire, réalisés sur un sédiment modèle reconstitué, dopé en ETM et en HAP. Par la suite, sont exposés dans ce chapitre les travaux concernant un sédiment naturel très hétérogène et pollué (prélevé dans le site de dépôt de Tancarville) pour permettre d'évaluer le potentiel de décontamination du procédé vis-à-vis d'une matrice réelle.

Enfin, je conclurai sur le travail réalisé durant cette thèse et ouvrirai sur des perspectives de recherche.

# Chapitre 1

## Les sédiments de dragage et les enjeux environnementaux



## 1 LES SEDIMENTS DE DRAGAGE

Les pratiques de dragage de sédiments accumulés dans les zones portuaires ou estuariennes constituent un enjeu pour le développement et le maintien des activités portuaires. En France, les quantités moyennes de matériaux dragués annuellement dans les ports et chenaux de navigation représentent des volumes considérables : ils sont de l'ordre de 50 millions de m<sup>3</sup> de sédiments marins et de l'ordre de 5 millions de m<sup>3</sup> de sédiments fluviaux [Benard, 2009]. Les sédiments marins fins, qui concentrent la majorité des polluants organiques ou inorganiques, représentent quant à eux 24 millions de m<sup>3</sup> [Dubois, 2006]. Les sédiments, une fois dragués, sont soit immergés en mer ou mis en dépôt à terre. Les quantités gérées à terre sont estimées à environ 2 millions de m<sup>3</sup> par an pour les sédiments d'eau douce et de l'ordre de 5 millions de m<sup>3</sup> par an pour les sédiments marins [Benard, 2009].

### 1.1 Définition et origine des sédiments

Lorsque les roches subissent une érosion par le biais d'une action climatique, ou lors d'une précipitation chimique (précipitation des sels comme les chlorures, les sulfates) ou biochimique (accumulation de squelettes d'organismes vivants, des coquilles), les particules générées constituent les sédiments. Ces matériaux particuliers solides, d'origine minérale mais aussi organique (décomposition d'animaux ou végétaux morts), peuvent être transportés par l'air et l'eau plus facilement, et finissent par se déposer dans les rivières, les lacs et les mers. Outre ces matières naturelles, une grande variété de matériaux est également déchargée par l'activité anthropique dans l'hydrosphère et ajoutée à la matrice de sédiments. Généralement, les particules les plus grosses, lorsqu'elles sont rejetées dans les eaux, sont transportées par les courants près du rivage tandis que les particules les plus légères se dispersent davantage, se déposent dans les fonds et fusionnent avec d'autres particules. Le devenir des polluants est essentiellement conditionné par la dispersion des particules fines, qui peuvent adsorber ces polluants en plus grande quantité, et qui peuvent être par la suite transportés et dispersés dans un autre milieu (notamment la biosphère).

Dans les ports, les chenaux d'accès, les estuaires, les canaux, les fleuves, et les rivières, l'accumulation de ces matériaux déposés entrave la circulation des navires et augmente le risque des inondations. Pour maintenir l'accès à ces chemins fluviaux ou portuaires navigables, le recours à des opérations de dragage devient donc obligatoire. Mais ces matériaux dragués constituent un problème majeur pour les collectivités chargées de les gérer, par la présence des éléments polluants susceptibles d'être libérés dans le géo-environnement.

## 1.2 Composition des sédiments

### 1.2.1 Composition granulométrique des sédiments

Les sédiments peuvent être classés selon la distribution granulométrique de la phase solide du matériau (Tableau 1) :

TABLEAU 1. Classification granulométrique d'un sédiment

Cailloux	Graviers	Sables	Limons	Argile
> 20 mm	2 mm à 20 mm	63 µm à 2 mm	2 µm à 63 µm	< 2 µm

Généralement, la granulométrie d'un sédiment est fonction de l'origine géographique et du lieu de prélèvement (portuaire, fluvial...). Les sédiments sont généralement caractérisés par une importante fraction fine, relative aux particules inférieures à 80 µm. Selon la distribution granulométrique, on trouve plutôt des limons ou plutôt des argiles comme éléments dominants. Cette fraction fine est responsable des comportements complexes des sédiments, provoqués par les interactions de surface entre les particules solides (plasticité, perméabilité du matériau...) ainsi que par les interactions avec les ions présents dans la matrice aqueuse interstitielle (capacité d'échange de cations).

### 1.2.2 Phases constitutives des sédiments

Les sédiments sont des matrices hétérogènes qui peuvent être également caractérisés par leur composition chimique. Ils sont constitués généralement de trois phases principales : la fraction minérale (argiles et limons, carbonates, quartz et silicates...), la fraction organique (débris végétaux et résidus d'animaux, substances humiques) et la fraction aqueuse.

- Les silicates représentent le composant minéralogique des sédiments le plus important. On les trouve principalement dans le sable, les limons et les argiles. Les silicates sont des groupements chimiques anioniques très stables dont la structure est basée sur des tétraèdres de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Ils peuvent être présents sous la forme d'unités isolées ou liés entre eux par leurs sommets de façon à former des chaînes simples ou doubles, des couches ou des réseaux tridimensionnels [Sposito, 1989]. Les argiles sont généralement des silicates d'aluminium hydratés et parfois des silicates de magnésium ou de fer hydratés, qui présentent une structure feuilletée ou fibreuse, ce qui permet leur hydratation et conduit parfois à un phénomène de gonflement. Les charges de

surface négatives des argiles sont neutralisées par les cations de la solution et peuvent ainsi retenir les cations métalliques par leur capacité d'échange d'ions. Ce phénomène est d'autant plus important que la surface spécifique des argiles est très importante (jusqu'à 800 m<sup>2</sup>/g) et leur capacité d'échange de cations (CEC) est donc forte.

Les éléments siliceux font aussi partie du groupe des silicates, mais sont constitués de silice, de formule SiO<sub>2</sub>. Ils sont essentiellement constitués de grains de quartz, constituants principaux des sables. Leur charge de surface est également négative, par la présence de groupements hydroxyles de surface se formant par hydratation. Dans sa forme cristalline, la silice a une faible surface spécifique, ce qui limite sa capacité d'échange avec les cations.

- Les éléments métalliques aluminium, fer et manganèse sont très répandus dans la lithosphère et constituent la plupart des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes présents dans les sédiments. Ils sont souvent impliqués dans les réactions d'adsorption des éléments métalliques et peuvent avoir des affinités particulières pour certains métaux lourds (c'est le cas des oxydes de manganèse).
- Les carbonates font référence le plus souvent à la calcite (CaCO<sub>3</sub>), mais on trouve aussi la dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), la nahcolite (NaHCO<sub>3</sub>)... [*Sposito, 1989*]. Ils jouent un rôle important dans les sédiments, car leur équilibre de dissolution contrôle partiellement le pH ; ainsi, une basicité élevée peut être attribuée à la présence importante de carbonates, ce qui favorise l'ensemble des modes de fixation des métaux par augmentation du nombre global de charges négatives [*Ramaroson, 2008*]. De plus, la surface des carbonates est le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques par précipitation, adsorption ou même inclusion dans leur maille cristalline [*Blanchard, 2000*].
- La matière organique présente dans les sédiments est constituée de débris organiques végétaux ou animaux plus ou moins décomposés, mais également de micro-organismes vivants. Elle contient principalement des substances humiques (acides fulviques, acides humiques et humines) [*Citeau, 2005*], qui jouent un rôle prépondérant dans l'acidité du sédiment. Les acides humiques sont souvent associés à la fraction argileuse (complexe argilo-humique). La matière organique, notamment humique, a beaucoup d'affinité pour les polluants qu'ils soient organiques ou inorganiques, car elle possède une grande surface spécifique et un caractère lipophile (présence de nombreux noyaux aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques).

Certains groupement fonctionnels, tels les fonctions carboxyles, carbonyles, phénoliques (etc...) présentes dans les substances humiques ou fulviques, peuvent chélater très fortement et sélectivement certains métaux.

### **1.3 Principaux contaminants dans les sédiments**

Les sédiments constituent également une source importante de produits chimiques toxiques persistants et bioaccumulables qui présentent des risques pour l'écologie, voire même pour la santé humaine. La pollution des sédiments est due principalement aux activités anthropiques autour des voies maritimes et fluviales et provient de rejets industriels, urbains et agricoles. On y trouve une variété importante de contaminants inorganiques issus de l'agriculture (excès d'engrais, nitrates et phosphates), mais aussi tous les métaux, y compris les métaux toxiques tels que le plomb, le cadmium, le chrome et le mercure, et des métalloïdes tels que l'arsenic et le sélénium. L'excès de sels d'origine anthropique présents dans la matrice sédimentaire provient principalement de la maintenance hivernale des surfaces métalliques des bateaux, pour limiter la corrosion : on rencontre couramment le chlorure de sodium et le chlorure de calcium.

Les contaminants organiques sont également représentés par plusieurs classes : les hydrocarbures (alcanes, hydrocarbures aromatiques...), les polychlorobiphényles (PCB), les pesticides, le tributylétain (TBT), les dioxines.... Les sédiments peuvent contenir des pesticides utilisés en agriculture, pour l'entretien des espaces verts, des jardins (Atrazine, Chlordane, Chlorpyrifos, Lindane...). Les PCB, utilisés dans du matériel électrique, des revêtements de surface, des encres, des adhésifs, ou comme retardateurs de flamme, peuvent être retrouvés à terme dans les sédiments suite à l'incinération ou au stockage en décharge (mal géré) de déchets contenant ces substances. Concernant la présence du TBT, elle est due principalement à la peinture antisalissure destinée à protéger la carène des bateaux, même si une quantité non négligeable est apportée par les rejets industriels et urbains.

## **2 LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES**

### **2.1 Les éléments traces métalliques**

#### 2.1.1 Définition et origine

La désignation « métaux lourds » est un terme difficile à définir, car il n'y a pas de définition unique disponible. « Métaux lourds » est un terme général qui s'applique au groupe des éléments métalliques dont la masse volumique est supérieure à  $4000 \text{ kg/m}^3$  ou 5 fois plus

grande que celle de l'eau [Hashim *et al.*, 2011]. Ce terme est remplacé progressivement par les éléments trace métalliques (ETM) lorsque la teneur dans le sédiment est inférieure à  $1 \text{ g.kg}^{-1}$  de matière sèche et qu'elle est inférieure à  $0,1 \text{ g.kg}^{-1}$  chez les êtres vivants. Les principaux métaux que l'on retrouve dans les sédiments et qui sont concernés par la législation (arrêté du 14 juin 2000) sont : Cadmium, Chrome, Cuivre, Mercure, Nickel, Plomb et Zinc. Certains métalloïdes sont compris dans l'appellation « éléments traces », tels que l'arsenic, et sont également cités dans la législation sur les sédiments.

Certains métaux dans les sédiments sont d'origine naturelle, issus de l'altération des roches du sous-sol ou de l'érosion d'un bassin versant. Ils constituent donc le fond géochimique naturel, auquel s'ajoutent les polluants provenant des activités anthropiques, dont l'industrie (mines, fonderies...) et l'agriculture (épandage de boues, traitements tels que la bouillie bordelaise...) sont les deux principales sources, suivies des activités urbaines et domestiques (combustion des moteurs, usines thermiques utilisant des combustibles fossiles, décharges publiques sans tri sélectif (présence de piles, batteries...), usines d'incinération...).

### 2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les métaux lourds ont la propriété d'être non dégradables chimiquement ou physiquement, ils sont également non biodégradables et leur durée de vie est donc infinie ; ainsi ils s'accumulent dans pratiquement tous les compartiments de l'environnement (hydrosphère, pédosphère et biosphère), à l'exception de l'atmosphère. En effet, les éléments métalliques sont non volatils, à l'exception du mercure. La solubilité des éléments traces métalliques est fonction de l'élément considéré et des conditions chimiques qui régissent le milieu.

Les métaux lourds peuvent exister sous forme solubilisée en milieu aqueux ou sous forme liée à des particules de sol. Ils peuvent ainsi être adsorbés sur l'argile, complexés avec la matière organique, adsorbés et/ou coprécipités avec les hydroxydes de fer et de manganèse ou être liés à la matrice cristalline des particules [Olivier, 2001]. Dans la phase aqueuse, ils peuvent être sous forme d'ions libres hydratés, complexés avec des ligands inorganiques ou organiques dissous (protéines, acides fulviques). Ils peuvent également être associés à une phase colloïdale inorganique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou organique, comme les acides humiques [Olivier, 2001].

### 2.1.3 Toxicité des métaux

La toxicité d'un métal dépend de sa forme chimique (spéciation) autant que des facteurs environnementaux [Babich and Stotzky, 1980]. La spéciation conditionne la mobilité de l'élément métallique, donc sa biodisponibilité et en général, la forme libre ou ionique est la plus biodisponible et la plus toxique [Olivier, 2001].

La plupart des métaux sont indispensables au métabolisme des êtres vivants à faibles concentrations. Parmi ces éléments essentiels, Na, K, Ca et Mg sont présents en grande quantité dans les organismes (supérieurs à 1 mmole. kg<sup>-1</sup> de poids frais) tandis que d'autres éléments sont présents à l'état de traces (0,001 à 1 mmole. kg<sup>-1</sup> de poids frais) comme Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sn, V et Zn, mais également les métalloïdes As, Se, Si [Geffard and I., 2001]. Mais quand on dépasse une dose seuil, tous les métaux sont considérés comme toxiques et certains d'entre eux ont des propriétés cancérigènes et mutagènes [Merian, 1980; Wong, 1988]. Pour l'Homme, parmi les métaux et métalloïdes certainement cancérigènes, on trouve As, Be, Cd, Cr et Ni [Bal and Kasprzak, 2002]. Certains métaux ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas (Pb, Cd, Hg, Al).

Les métaux étudiés dans le présent travail sont le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le plomb (Pb) et le zinc (Zn). Le choix est motivé d'une part par leur présence dans les sédiments qui sont déposés dans la chambre de dépôt de Tancarville, et qu'ils dépassent le niveau N1 GEODE\*. D'autre part, certains auteurs estiment qu'ils sont parmi les plus représentés et les plus problématiques dans l'environnement [Hagopian-Schlekat et al., 2001; Haynes and Johnson, 2000]. Leurs effets toxiques ainsi que leur comportement au sein d'une matrice solide poreuse (mobilité, biodisponibilité) sont fonction de leur spéciation chimique (formes solubles et / ou insolubles) [Hashim et al., 2011; Yuan and Weng, 2006]. L'effet toxique est également lié à la voie d'exposition (voie cutanée, digestive...) et au niveau d'exposition (aigu ou chronique).

L'Agence de la Protection de l'Environnement Américaine (US-EPA) dispose d'une liste de 128 polluants prioritaires, à la fois organiques et inorganiques. Dans le groupe des métaux, le cadmium, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont considérés comme ayant les plus hauts dangers potentiels pour les animaux, les humains et les plantes [EPA, 2008].

---

\* Groupe d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement.

## 2.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

### 2.2.1 Définition et origine

Les polluants organiques regroupent plusieurs composés qui peuvent être classés selon leur origine (naturelle/anthropique), leur structure chimique ou leurs propriétés physico-chimiques. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) appartiennent à la famille des hydrocarbures et sont donc constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène formant deux ou plus cycles benzéniques juxtaposés. Ils font partie de la classe des composés organiques hydrophobes (COH), qui comprend aussi de nombreuses molécules comme les polychlorobiphényles (PCB), certains pesticides organochlorés (DDT, atrazine...), des molécules résidus de pétrole et de fuel...

Ils se trouvent naturellement dans l'environnement car ils proviennent de processus de combustion incomplète de la matière organique à haute température, dans des conditions déficientes en oxygène, et sont donc émis lors des feux de forêts, des éruptions volcaniques... Mais la majorité des HAP sont d'origine anthropique. Ils proviennent de la combustion domestique, des émissions de véhicules (en particulier les moteurs diesel), des productions industrielles (aciéries...) et d'énergie (centrales électriques au charbon ou au pétrole)... [Samanta et al., 2002]. Ces HAP sont donc d'origine pyrolytique. Ils ont également pour origine des fuites provenant d'usines pétrochimiques ou de carburants : ce sont alors des HAP pétrogéniques, non issus d'un processus de combustion. Les HAP sont présents dans tous les compartiments de la géosphère (atmosphère, hydrosphère, pédosphère et aussi biosphère), on dit qu'ils sont des polluants ubiquitaires. Les HAP pyrolytiques sont d'abord émis dans le compartiment atmosphérique et selon leur volatilité vont, soit rester en phase gazeuse (HAP légers), soit s'adsorber sur des particules solides fines (HAP lourds). Les HAP étant très peu solubles en phase aqueuse, ils finissent ensuite majoritairement dans les sols et sédiments suite aux précipitations, et ils ont tendance à migrer en profondeur sous la surface du sol [Office, 1995]. Les HAP ont donc tendance à s'accumuler sur les particules de sédiments plutôt que dans l'eau interstitielle [Juhasz and Naidu, 2000; Meador et al., 1995]. Les HAP constituent ainsi la troisième classe de polluants présents dans les sédiments après les éléments trace métalliques et les PCB.

### 2.2.2 Propriétés chimiques des HAP

A leur état pur, les HAP sont des solides souvent colorés et cristallins à température ambiante. Les propriétés physiques et chimiques des HAP varient selon leur masse molaire moléculaire et leur structure.

Les HAP composés de deux ou trois cycles benzéniques condensés possèdent un poids moléculaire compris entre 128 et 178 g.mol<sup>-1</sup> (Tableau 2) Tandis que les HAP qui comprennent quatre ou plus noyaux benzéniques condensés ont un poids moléculaire allant de 202 à plus de 280 g.mol<sup>-1</sup>. Les HAP sont donc subdivisés en deux groupes : les légers (2-3 noyaux aromatiques) et les lourds (4 et plus noyaux aromatiques).

Le devenir et la mobilité des HAP dans l'environnement sont principalement contrôlés par leur faible solubilité, leur hydrophobicité et leur pression de vapeur saturante. La tension de vapeur (Tableau 2) définit le point à partir duquel les HAP à l'état solide se volatilisent et passent à la forme gazeuse ou condensée de nouveau à l'état solide. Elle diminue au fur et à mesure que la masse molaire moléculaire des HAP augmente. La tension de vapeur joue un rôle important pour déterminer le risque associé au transfert des HAP entre les sols/sédiments (phase porteuse) et l'air : plus elle est faible, plus le transfert est faible. Les HAP peuvent être aussi caractérisés par la constante de Henry ( $K_H$ ), qui traduit le partage d'un composé entre une phase gazeuse et une phase aqueuse. Avec l'augmentation de la masse molaire moléculaire,  $K_H$  décroît et donc la volatilité décroît (Tableau 2).

**TABLEAU 2.** Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires selon l'US-EPA [Pazos *et al.*, 2010].

Composé	Nombre de cycles	Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg.L <sup>-1</sup> )	Tension de vapeur (Pa)	Coefficient de partage LogK <sub>ow</sub>	Constante de Henry à 20-25°C (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
Naphtalène	2	128,17	80,5	218	31,7	36,8	3,37	
Acénaphtylène	3	152,2	265 - 275	92 – 93	16,1	4,14	4,07	1,45 x 10 <sup>-3</sup>
Acénaphène	3	154,21	227	95	3,8	1,52	3,92	7,91 x 10 <sup>-3</sup>
Fluorène	3	166,2	295	116 – 117	1,98	0,715	4,18	6,5 x 10 <sup>-6</sup>
Phénanthrène	3	178,2	340	100	1,1	0,113	4,45	2,56 x 10 <sup>-5</sup>
Anthracène	3	178,2	342 - 340	218	0,045	0,0778	4,54	1,77 x 10 <sup>-5</sup>
Fluoranthène	4	202,26	375	111	0,26	8,72 x 10 <sup>-3</sup>	5,22	6,5 x 10 <sup>-6</sup>
Pyrène	4	202,3	393	156	0,132	0,0119	5,18	1,14 x 10 <sup>-5</sup>
Benzo[a]anthracène	4	228,29	435	162	0,011	6,06 x 10 <sup>-4</sup>	5,91	1 x 10 <sup>-6</sup>
Chrysène	4	228,3	448	255 – 256	0,0028	8,4 x 10 <sup>-7</sup>	5,6	1,05 x 10 <sup>-6</sup>
Benzo[b]fluoranthène	5	252,3	481	168,3	0,0015	6,7 x 10 <sup>-5</sup>	5,8	1,22 x 10 <sup>-5</sup>
Benzo[k]fluoranthène	5	252,31	481	215 – 217	0,0008	4,12 x 10 <sup>-6</sup>	6	-
Benzo[a]pyrène	5	252,3	495	179 – 179,3	0,0038	2,13 x 10 <sup>-5</sup>	6,04	4,9 x 10 <sup>-7</sup>
Dibenz[a,h]anthracène	5	276,3	524	262	0,00053	1,3 x 10 <sup>-8</sup>	6,6	7,3 x 10 <sup>-8</sup>
Benzo[g,h,i]pérylène	6	276,34	550	273	0,00025	2,25 x 10 <sup>-8</sup>	6,5	1,44 x 10 <sup>-7</sup>
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	6	278,35	530	163,6	0,0006	9,16 x 10 <sup>-8</sup>	6,75	6,95 x 10 <sup>-8</sup>

La solubilité dans l'eau des HAP est très faible en raison de leur caractère apolaire (lipophile), et en général, l'augmentation du nombre de cycles benzéniques diminue leur solubilité [Wilson and Jones, 1993] (Tableau 2), tandis que l'augmentation de la température augmente légèrement leur solubilisation en phase aqueuse. L'hydrophobicité (ou lipophilie) peut être estimée par le coefficient de partage octanol/eau ( $K_{ow}$ ). Ce coefficient traduit la répartition d'une molécule d'un soluté entre une phase lipophile (octan-1-ol) et une phase hydrophile (eau). Une grande hydrophobicité est caractérisée par une constante de partage  $K_{ow}$  élevée et donc une très faible affinité pour l'eau (Tableau 2). Cette constante de partage permet aussi d'estimer la capacité d'une molécule organique à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes: pour les HAP lourds,  $K_{ow}$  est élevée, ce qui signifie un important potentiel d'adsorption sur les matières particulaires en suspension dans l'air, dans l'eau (MES) ou dans la matière organique des sols ou des sédiments. Une autre constante d'équilibre est également utilisée pour estimer le partage des HAP entre l'eau et le carbone organique du sol ou des sédiments : il s'agit de  $K_{oc}$ . Plus  $K_{oc}$  est élevée (ce qui est le cas des HAP lourds), plus les HAP ont tendance à d'adsorber sur la matière organique des sols ou des sédiments.  $K_{ow}$  est également un indicateur sur le pouvoir de pénétration des membranes biologiques et donc d'accumulation dans les organismes vivants [Perelo, 2010] : plus  $K_{ow}$  est élevée, plus l'accumulation des HAP dans les graisses animales est importante. Cette bioaccumulation est corrélée également à leur persistance. En effet, les HAP sont des polluants organiques persistants (POP), c'est-à-dire peu dégradables par voie physico-chimique ou biologique. Les HAP légers sont plus rapidement dégradables par photolyse comparés aux HAP lourds, très persistants car très stables chimiquement, du fait de l'augmentation de leur système conjugué et donc du caractère aromatique [Cerniglia, 1992]. La biodégradation des HAP est également lente [Laha and Luthy, 1991] du fait de leur faible solubilité dans l'eau, ce qui les rend faiblement mobiles et peu biodisponibles pour les microorganismes dégradeurs [Rao, 1990]. Les HAP à deux ou trois noyaux aromatiques condensés sont relativement biodégradables, tandis que les HAP lourds sont peu ou pas biodégradables.

### 2.2.3 Toxicité des HAP

Le caractère lipophile des HAP est à l'origine de leur effet toxique cancérigène, voire même mutagène, car ils pénètrent facilement les membranes des cellules et s'accumulent dans les organismes vivants, préférentiellement dans les tissus lipidiques. Lors de la métabolisation des HAP dans les organismes, certaines enzymes oxydent tout d'abord les HAP, ce qui fragilise les liaisons éthyléniques et permet le clivage des noyaux aromatiques. Cependant,

certaines HAP oxygénés (HAP hydroxylés) ont la faculté de se lier irréversiblement à l'ADN (formation d'adduits) et cette modification de l'ADN induit alors des effets cancérigènes, voire mutagènes quand il s'agit de cellules reproductrices [Samanta *et al.*, 2002].

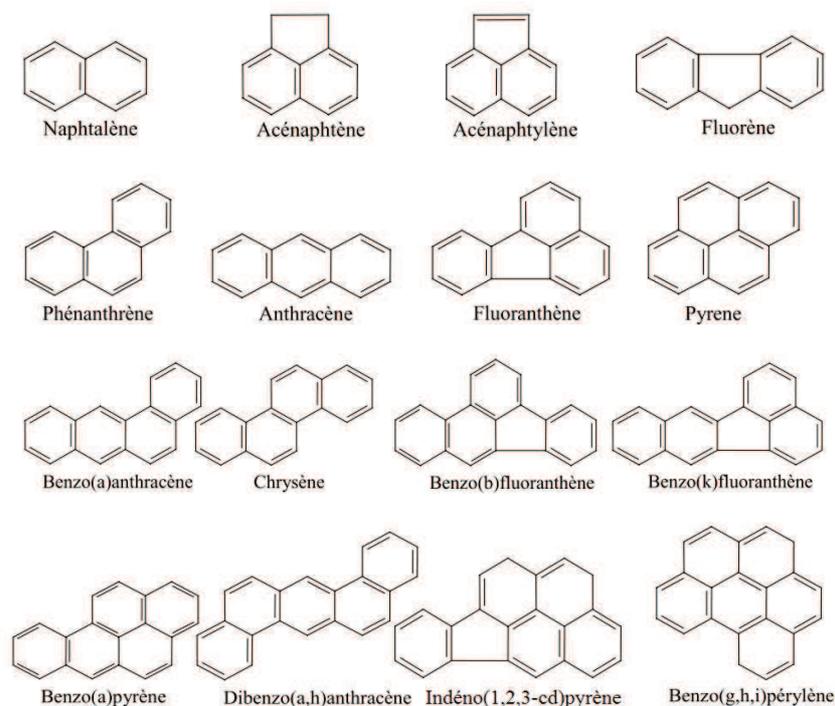


FIGURE 1. Structures des 16 HAP prioritaires (selon l'US-EPA).

Pour cette raison, seize HAP ont été classés prioritaires par la Communauté Européenne et par l'Agence de la Protection de l'Environnement Américaine (US-EPA) et 5 d'entre eux figurent parmi les 25 substances dangereuses qui représentent une menace importante pour la santé humaine [D Jin *et al.*, 2007] (Figure 1).

### 3 REGLEMENTATIONS ET CONTEXTE LEGISLATIF SUR LES SEDIMENTS

Le dragage de sédiments suscite l'intérêt de nombreux acteurs économiques et plusieurs études ont été menées par le ministère de l'écologie et du développement durable, le Groupe d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement (GEODE), les Voies Navigables de France (VNF) pour répondre aux questions environnementales et économiques. Il est en effet désormais reconnu que les immersions de sédiments dragués sont une voie de transfert des contaminants vers le milieu marin : il convient donc de prendre des dispositions de nature à en limiter les impacts sur les écosystèmes. Le devenir des sédiments est désormais régi par des réglementations qui définissent les teneurs limites en composés traces organiques et

inorganiques dans les sédiments dragués. De ces teneurs limites vont dépendre la gestion ultérieure des sédiments dragués. Ces modes de gestion sont répartis en deux voies :

- L'immersion ou la remise en suspension en mer.
- La voie terrestre, qui comprend l'élimination par mise en dépôt ou la valorisation.

### **3.1 Immersion des sédiments**

L'immersion de sédiments et la protection du milieu marin ont suscité l'intérêt de la communauté internationale depuis plus de trente ans, d'où la naissance de la convention OSPAR (convention d'Oslo-Paris relative à la protection du milieu marin, concernant notamment les sédiments de dragage de la zone Atlantique nord-est, 1992) et de la convention de Londres (prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion des déchets, 1972). En France, en se référant aux directives de ces conventions (instruments juridiques), le groupe d'étude GEODE a proposé des valeurs guides de teneurs limites en polluants à ne pas dépasser pour l'immersion en mer des sédiments dragués (exprimées en mg/kg de sédiment sec dans les sédiments prélevés). Le devenir des sédiments est régi par ces teneurs, appelées aussi « seuils de qualité » N1 et N2 (arrêté du 14 juin 2000 (Tableau 3)). Les opérations de dragage sont soumises à déclaration ou autorisation par le préfet, qui se réfère alors à ces valeurs guides. Le classement des sédiments marins ou estuariens, d'après cet arrêté du 14 juin 2000, se fait en fonction des teneurs (N1 ou N2) en éléments métalliques et en PCB (seules des recommandations sont émises pour les HAP).

Les arrêtés du 9 août 2006 et du 23 décembre 2009 ont complété le précédent (en fonction de l'évolution des connaissances scientifiques et techniques), et établi de nouveaux tableaux de référence, qui définissent des seuils de qualité pour certains contaminants organiques, uniquement pour les PCB totaux et les 7 congénères réglementaires de PCB, le tributylétain TBT, mais les valeurs de N1 et N2 pour les HAP restent des valeurs guides mais non réglementaires (Tableau 3).

En dessous du seuil N1, les opérations d'immersion sont autorisées, car l'impact de ces opérations sur le milieu marin est jugé neutre ou négligeable. Dans le cas où le seuil N2 est dépassé, les opérations d'immersion sont fortement déconseillées, car l'impact de ces opérations est jugé négatif. Donc, un score de risque est évalué et une investigation complémentaire (étude écotoxicologique) doit être réalisée afin de déterminer la sensibilité du milieu récepteur. La seule alternative est alors de déposer ces matériaux dragués et trop contaminés à terre.

**TABLEAU 3.** Valeurs guides des niveaux 1 et 2 pour les métaux, les PCB et les HAP (mg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec) retenues par la France (Arrêt du 14/06/2000).

Métaux	Niveau N1	Niveau N2
	(mg.kg <sup>-1</sup> MS)	
Arsenic	25	50
Cadmium	1,2	2,4
Chrome	90	180
Cuivre	45	90
Mercure	0,4	0,8
Nickel	37	74
Plomb	100	200
Zinc	276	552
Polychlorobiphényles (PCB)		
PCB 28	0,025	0,05
PCB 52	0,025	0,05
PCB 101	0,05	0,1
PCB 118	0,025	0,05
PCB 138	0,05	0,1
PCB 153	0,05	0,1
PCB 180	0,025	0,05
PCB TOTAUX (7)	0,5	1
HAP		
Fluoranthène	0,4	5
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthène	0,3	3
Benzo[ <i>a</i> ]pyrène	0,2	2
Benzo[ <i>ghi</i> ]pérylène	0,2	1
Indéno[1,2,3,cd]pyrène	0,2	1

Si la teneur en éléments traces dans les sédiments est comprise entre le seuil N1 et le seuil N2, les opérations d'immersion sont sous réserves, car l'impact de ces opérations est jugé non

négligeable. D'où la nécessité d'une étude écotoxicologique complémentaire afin d'évaluer la toxicité globale des sédiments susceptibles d'être remis en mer. L'autorisation d'immersion se fait alors en fonction de la quantité de sédiments et de leur qualité (degré de dépassement du seuil N1 des différentes classes de contaminants).

### 3.2 Mise en dépôt à terre des sédiments

Les dispositions concernant le devenir des sédiments dragués contaminés tendent désormais à privilégier les dépôts terrestres, obligeant à terme les collectivités à prévoir un stockage des sédiments dans des sites de dépôt, voire de confinement. À l'inverse des opérations d'immersion en mer, le problème majeur du dépôt à terre des sédiments est le manque de réglementation spécifique ou de guide « officiel » concernant leur gestion. On peut alors se référer à l'arrêté du 8 janvier 1998 de la législation spécifique à l'épandage des boues de stations d'épuration, qui quantifie les niveaux de référence prescrits en termes de concentration de différents contaminants (Tableau 4).

**TABLEAU 4.** Teneurs limites admissibles dans les boues de stations d'épuration et les sols.

Contaminants	Valeur limite dans les boues (mg.kg <sup>-1</sup> M.S)	Valeur limite dans les sols (mg.kg <sup>-1</sup> M.S)
Cadmium	15	2
Chrome	1000	150
Cuivre	1000	100
Mercure	10	1
Nickel	200	50
Plomb	800	100
Zinc	3000	300
Cr + Cu + Ni + Zn	4000	
PCB	0,8	
Fluoranthène	5	
Benzo[b]fluoranthène	2,5	
Benzo[a]pyrène	2	

Dans certains cas, les matériaux dragués peuvent alors être classés comme déchets (au même titre que les boues de station d'épuration) et selon le décret n° 2002-540 datant du 18 avril 2002, on classe alors les boues de dragage en deux catégories : les boues de dragage contenant des matières dangereuses (rubrique 17.05.05), les boues de dragage autres que celles visées à la rubrique 17.05.05 (rubrique 17.05.06). Généralement, la majorité des sédiments marins ne seront pas considérés dans ces deux catégories de classement, et ils seront plutôt rejetés en mer, s'ils y sont autorisés. Mais à l'issue de la classification sur les déchets, certains sédiments prennent toutefois le statut de déchets et doivent être envoyés dans des Centres de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU). En France, il existe alors trois classes de CSDU susceptibles d'accueillir les déchets de dragage selon leurs seuils de contamination.

Mais s'ils ne sont pas rejetés en mer, il est clair que la majorité des sédiments déposés à terre ne partent pas en sites de confinement et restent en chambre de dépôt, et cela pose de gros problèmes de stockage. En 2003, seulement 5 % des matériaux dragués ont été éliminés de la filière terrestre, les autres restants en dépôt. Dans ce contexte, et pour assurer un développement durable, la gestion des sédiments est orientée de plus en plus vers la valorisation pour limiter les volumes mis en dépôt (sites déjà en saturation) et faire baisser les coûts des opérations de dragage.

#### **4 PROCÉDES DE TRAITEMENT DES SÉDIMENTS**

Compte tenu de la présence de quantités importantes de sédiments contaminés entreposés à terre, leur gestion constitue un défi important pour les collectivités, d'un point de vue technologique, juridique, économique et environnemental. Les opérations d'immersion en mer n'étant que très peu autorisées, à cause du risque lié à la propagation des composants nuisibles vers l'écosystème, le recours à un traitement du matériau sédimentaire devient alors une nécessité pour les gestionnaires des sédiments, en vue d'éliminer en partie ou en totalité les contaminants présents, afin de les valoriser par la suite (matériaux de remblai, de construction...). En effet, seule la valorisation ultérieure des sédiments décontaminés permet de répondre au problème de saturation des sites de dépôt.

La problématique de la décontamination des sédiments provient de la complexité de déterminer l'origine de la pollution (multi-contaminations d'origines diverses : industrielles, urbaines, agricoles...) et de l'ancienneté des rejets (une contamination ancienne est beaucoup plus difficile à traiter, de par les interactions plus fortes avec les phases les plus rétives du sédiment). Les polluants sont mélangés et subissent une dispersion et des transformations

chimiques, les rendant difficiles à extraire. Le choix de la technique de décontamination est régi par la caractérisation préalable du matériau (dont sa teneur en polluants, en eau, sa granulométrie...) afin d'évaluer les performances du procédé selon des critères techniques, économiques et environnementaux.

Généralement, l'ensemble des techniques agit pour essayer d'éliminer, détruire ou rendre moins toxiques les contaminants. Le but est d'atteindre des teneurs en polluants acceptables (si possible en dessous des valeurs guides N1) pour une éventuelle réutilisation des sédiments dragués. Une autre technique consiste à fixer les contaminants et les rendre immobiles au sein du sédiment (solidification/stabilisation), pour éviter leur relargage vers l'écosystème marin ou les nappes phréatiques.

Deux procédures de traitement des sédiments sont envisageables : in situ ou ex-situ. Dans le premier cas, les traitements sur site ont un plus faible coût (pas de problèmes techniques liés à l'excavation, au transport...), les risques associés au traitement sont minimes (ils doivent avoir un faible impact environnemental), mais leur mise en œuvre est assez fastidieuse et surtout très longue. Les procédés ex situ ont quant à eux des coûts plus importants (extraction, transport, utilisation d'énergie...), sont plus risqués (les traitements sont plus agressifs) mais une fois transportés sur le site de traitement, les procédés sont industrialisés, relativement rapides et reproductibles à grande échelle.

Le type de traitement à mettre en place pour les sédiments est également conditionné par la composition granulométrique du matériau. En effet, il est couramment montré que la pollution se retrouve généralement sur les particules fines. Dans ce cas, il est économiquement plus viable de ne décontaminer que la fraction fine des matériaux. D'autre part, la plupart des contaminants récalcitrants et toxiques se retrouvent séquestrés dans la phase solide du matériau. Il est alors plus intéressant de traiter un sédiment en grande partie déshydraté, ce qui réduit également les coûts de transport. Dans ce cas, le sédiment subit une phase de prétraitement, avant le traitement de décontamination à proprement parler.

#### **4.1 Prétraitement des sédiments de dragage**

Les procédés de prétraitement consistent essentiellement à préparer le sédiment en vue d'un traitement ultérieur ou d'une valorisation, d'où la nécessité d'enlever les débris, de trier les particules et déshydrater le matériau.

#### 4.1.1 Tri granulométrique des sédiments

Le prétraitement peut être fait par un tri granulométrique afin de séparer les fractions grossières (graviers, sables), des particules fines (essentiellement des argiles et limons), ces dernières concentrant la pollution. De nombreux processus sont actuellement utilisés pour séparer différentes fractions, comme les bassins de décantation, le criblage, l'hydrocyclonage, la coagulation/floculation, l'attrition, etc...

- Le criblage permet de séparer les fractions fines et grossières d'un matériau par un tamisage mécanique qui assure l'élimination des débris ou détritiques qui peuvent perturber la phase de traitement. Il s'applique plus à des sédiments non liquides.
- Le bassin de sédimentation permet de réaliser la séparation des sédiments selon leur granulométrie, les particules grossières tombant par gravité, les fines restantes en suspension en phase aqueuse. Cette technique « ancienne » est longue et nécessite de la place, mais elle permet de déshydrater en grande partie les particules grossières.
- L'hydrocyclone assure aussi une séparation granulométrique en s'appuyant sur les différences de densité entre les éléments du matériau, les particules lourdes migrant vers la pointe de l'hydrocyclone par gravité, les particules fines en suspension étant récupérées par pompage de la partie haute liquide. Ce procédé est bien plus rapide que la simple sédimentation.
- Dans le cas où les particules fines (trop légères), et les colloïdes en suspension ne sédimentent pas (ou pas assez vite), on peut rajouter des sels et des additifs de floculation (polymères chargés), qui permettent aux colloïdes de s'agglomérer et donc de sédimenter.
- L'attrition consiste quant à elle à désagréger par frottement et usure les particules solides, et en particulier à nettoyer les surfaces minérales en les séparant de la couche de matière organique adsorbée.

#### 4.1.2 Déshydratation des sédiments

Le prétraitement peut consister aussi à abaisser la teneur en eau dans les sédiments dragués, ce qui conduit à une réduction de volume des sédiments et donc contribue à minimiser le coût de transport vers les sites de dépôt ou de traitement. Il contribue également à réduire la dépense énergétique lors des traitements thermiques de décontamination. De nombreux

processus sont actuellement utilisés pour la déshydratation des sédiments, comme les bassins de décantation (seules les fractions grossières sont alors déshydratées après leur tri), des techniques de déshydratation mécaniques (compression (filtres à presse ou à bande), consolidation sous vide, centrifugation, ...) ou thermiques (évaporation). Ces processus de déshydratation sont en général peu coûteux et faciles à mettre en œuvre, mais ils peuvent s'avérer longs et leur efficacité est plus ou moins bonne.

La déshydratation mécanique, la plus utilisée, consiste à séparer la phase liquide d'une phase solide sous l'effet d'une compression mécanique qui impose des pressions hydrauliques et conduit à la filtration, c'est-à-dire à l'évacuation du liquide, avec un nouvel arrangement de la matrice solide. Le procédé mécanique d'assèchement comprend alors deux étapes : la première est la formation d'un gâteau de filtration (après élimination d'une grande partie de l'eau), tandis que la deuxième étape est la compression.

Avec l'apparition du gâteau, une résistance apparaît à l'écoulement, qui augmente avec la présence des particules fines [Reichmann and Tomas, 2001]. La déshydratation mécanique génère des matériaux dont la teneur en eau reste toujours trop élevée, d'où la nécessité d'une étape de traitement complémentaire [Tarleton, 1992]. En effet, certains auteurs [Vaxelaire and Cézac, 2004] supposent que la phase aqueuse contenue dans les vases peut être répartie en quatre catégories :

- l'eau libre, qui n'est pas liée aux particules solides (et n'est pas affectée par la force capillaire) ;
- l'eau interstitielle, qui est piégée à l'intérieur des pores par des forces de capillarité ;
- l'eau qui est maintenue sur la surface des particules solides et constitue un film autour d'elles par adsorption ;
- L'eau liée dans les formules chimiques des substances, pour former les substances hydratées.

Il est généralement admis que l'eau qui peut être retirée relativement facilement des sédiments en utilisant la déshydratation mécanique inclut une grande partie de l'eau libre et interstitielle. Mais l'eau adsorbée reste très difficile à éliminer. Or, la position spatiale de l'eau dans le matériau détermine la grandeur de l'énergie d'entrée pour assécher le matériau [Vaxelaire and Cézac, 2004]. Même si les techniques de déshydratation mécanique, telles que la filtration/compression, la décantation gravitationnelle et la centrifugation ne sont efficaces

que pour éliminer l'eau libre, elles restent privilégiées pour leur faible dépense énergétique, comparées à la technique de déshydratation thermique [Vaxelaire *et al.*, 1999].

Par conséquent, un second traitement étant requis pour déshydrater plus efficacement les sédiments fins, l'application d'un champ électrique comme un pré ou post-traitement de la déshydratation mécanique apparaît comme un choix judicieux pour améliorer le processus. En effet, dans un champ électrique, l'eau se meut par électroosmose et peut donc être éliminée du matériau par d'autres mécanismes que des forces mécaniques. Dans la littérature, certains auteurs citent d'autres procédés hybrides, dont l'utilisation d'un champ magnétique d'ondes acoustiques ou celle d'une énergie thermique pour assister le procédé de séparation mécanique [Mahmoud *et al.*, 2010]. Ces procédés hybrides agissent sur l'eau encore piégée malgré la filtration mécanique [Bouzrara and Vorobiev, 2003]. La déshydratation mécanique assistée par un séchage thermique semble être une solution prometteuse [Mathioudakis *et al.*, 2009; Peuker and Stahl, 2001], mais cette technique entraîne un coût énergétique conséquent. La déshydratation mécanique assistée par des ultrasons [Dewil *et al.*, 2006], par des champs magnétiques [Eichholz *et al.*, 2008; Stolarski *et al.*, 2006], ou électro-acoustiques [Smythe and Wakeman, 2000] accélère de façon considérable les cinétiques de filtration par rapport à l'utilisation du seul champ mécanique. Toutefois, la déshydratation mécanique assistée par un champ électrique est suffisante pour éliminer une part importante de l'eau qui ne peut être enlevée en utilisant des technologies de déshydratation mécanique [Lee *et al.*, 2007] et elle réduit également les durées de traitement [Weber and Stahl, 2002].

L'intérêt de la technique d'électrodéshydratation porte sur la possibilité d'être appliquée directement sur les sédiments qui sont dans des sites de dépôt ou de stockage. Cette technique permet donc l'optimisation des espaces de stockage par l'accélération du processus de consolidation (diminution du volume des sédiments par déshydratation) et elle diminue le coût de transport de ces matériaux en vue d'un traitement de décontamination ultérieur. Le procédé d'électrodéshydratation a un potentiel intéressant en ce qui concerne les particules fines, notamment les colloïdes; cependant, la déshydratation des colloïdes reste très difficile en raison des effets de surface : les forces d'interaction à l'interface liquide / particules fines et les forces électrostatiques entre les petites particules sont relativement fortes et difficiles à rompre. Ces interactions moléculaires jouent donc un rôle important dans la cinétique de réduction de la teneur en eau.

L'électrodéshydratation des sédiments peut être améliorée par l'ajout d'agents de conditionnement, tels que certains polymères (polyacrylamide, acide polyacrylique...), qui permettent d'améliorer le processus de déshydratation et de renforcer la consolidation [Reddy *et al.*, 2006b]. Des concentrations même faibles en agents de conditionnement se sont avérées rendre plus efficaces l'élimination de l'eau. Généralement la consommation énergétique pendant le traitement électrocinétique est proportionnelle à l'efficacité de déshydratation : il s'agit alors de faire un compromis entre dépense énergétique et taux de déshydratation à atteindre.

## 4.2 Décontamination par traitements physico-chimiques et biologiques

### 4.2.1 Traitements biologiques pour la décontamination

Les traitements biologiques consistent à utiliser la capacité de certains organismes vivants (micro-organismes, plantes) à dégrader les polluants organiques [El Fantroussi and Agathos, 2005; Zeller and Cushing, 2006]. Plusieurs techniques peuvent être utilisées, dont la biodégradation bactérienne ou fongique [Reddy *et al.*, 2010] ou la phytoremédiation, etc...

La bioremédiation utilise l'activité des microorganismes (bactéries, champignons) pour dégrader les substances organiques ou pour accélérer leur décomposition. Les microorganismes utilisent les contaminants organiques comme sources de carbone et peuvent aller jusqu'à leur minéralisation complète, tandis que les contaminants inorganiques tels les métaux lourds, non dégradables, subissent des transformations (changement de spéciation) et peuvent être rendus moins toxiques. Ils peuvent également être éliminés plus facilement par lixiviation une fois que les microorganismes les ont rendus plus solubles [Tabak *et al.*, 2005].

La phytoremédiation consiste à cultiver sur les sites pollués certaines espèces végétales qui ont la capacité de retenir, transformer ou contribuer à dégrader les polluants. Cette technique dépend de la nature du sédiment, des polluants ciblés (inorganiques/organiques, concentration et spéciation) et de l'épaisseur de la couche du matériau à traiter. Certaines plantes comportent dans leur rhizosphère des communautés de microorganismes favorisant la dégradation des polluants organiques tels les HAP [Alkorta and Garbisu, 2001; Schnoor *et al.*, 1995]. D'autres plantes ont la capacité d'absorber en quantité certains métaux lourds (la sélection des plantes hyper-accumulatrices dépend alors de la spéciation des métaux). Cette technique présente certaines limites, liées à un temps de traitement long, au possible transfert des polluants non dégradables dans la chaîne alimentaire par les animaux, donc à la nécessité d'incinérer les plantes accumulatrices de métaux [Bianchi *et al.*, 2011; Vervaeke *et al.*, 2003].

L'efficacité de procédés biologiques de remédiation est régie par la température, l'humidité, la présence de nutriments et d'oxygène, ainsi que par le degré de contamination des sédiments. En effet, les procédés de bioremédiation sont peu adaptés aux milieux très contaminés, mais plus aux pollutions diffuses. Ces procédés présentent l'avantage d'être applicables in situ ou ex-situ et d'être écologiques.

#### 4.2.2 Traitements physico-chimiques pour la décontamination

Les traitements physico-chimiques s'appuient sur des interactions physico-chimiques ou des réactions chimiques (adsorption/désorption, oxydation/réduction, acidification...) pour laver ou immobiliser les contaminants, ou même les transformer voire les détruire.

Concernant les réactions chimiques utilisées pour éliminer les polluants organiques, ce sont essentiellement des réactions d'oxydation (réactions de type Fenton, ozonation...) qui conduisent à l'ultime conversion en CO<sub>2</sub> pour les hydrocarbures [Bogan *et al.*, 2003; Scott Alderman *et al.*, 2007]. Les traitements par lessivage (sous pression ou non), moins agressifs et donc moins destructurants pour le sol, incluent l'extraction par solvant peu polaire (comme l'acétone pour les HAP) ou par des phases aqueuses acidifiées ou contenant des agents chélatants pour les métaux. Le lessivage peut être combiné à une flottation (procédé consistant à introduire des bulles d'air dans la matrice, qui entraînent les substances polluantes, métaux et organiques lipophiles, vers la surface) avec ou sans l'aide d'agents tensioactifs [Ahn *et al.*, 2008]. En effet, les agents tensioactifs augmentent la solubilisation des polluants organiques lipophiles (comme les HAP) dans le milieu extractant. Enfin, pour les polluants métalliques, la lixiviation sous pression peut être employée, car ils sont solubles dans les phases aqueuses acidifiées, mais des procédés tels que la séparation magnétique ou l'électromigration [Ko *et al.*, 2000] permettent également d'extraire les éléments ionisés....

#### 4.2.3 Traitements thermiques pour la décontamination

Les traitements thermiques sont, depuis quelques décennies, adaptés aux décontaminations de sédiments de dragage, en complément à d'autres types de traitements (physico-chimiques, biologiques). Parmi ces méthodes, on peut citer : la désorption thermique (la plus courante pour les polluants volatils), la vitrification qui immobilise la pollution [Mulligan *et al.*, 2001], mais également l'incinération ou la pyrolyse, d'un coût énergétique important... D'une manière générale, les sédiments traités thermiquement sont fortement altérés, en particulier la fraction de matière organique.

La désorption thermique consiste à extraire les polluants par chauffage puis évaporation (surtout appliquée aux COV, composés organiques volatils), mais ils consistent aussi à dégrader les polluants organiques sous une température de l'ordre de 600 °C (ce qui réduit le volume du matériau contaminé). Ce type de traitement cible les polluants organiques, mais aussi les polluants inorganiques volatils (mercure et cyanure). L'efficacité de traitement est régie par le taux d'humidité du sédiment et la teneur en matière organique. Si la température est inférieure à 500°C, l'élimination de la plupart des composés organiques et inorganiques n'est pas suffisante [Mulligan *et al.*, 2001].

L'incinération des sédiments se fait à très haute température (800 °C – 1200 °C) et permet l'évaporation totale de l'eau, la destruction complète de la matière organique (et des polluants organiques) ainsi que l'oxydation des métaux lourds. Le mercure, l'arsenic et le cadmium peuvent être évaporés à 800 °C [Mulligan *et al.*, 2001].

La vitrification conduit à faire fondre la fraction argileuse des sédiments contaminés à 1250 °C et à les refroidir rapidement, ce qui conduit à une réorganisation cristalline à cause de la fusion. Elle permet la dégradation de la matière organique et la fixation des métaux non volatils. En fait, elle ne permet pas l'élimination des polluants inorganiques, ils sont plutôt immobilisés dans la matrice fondue, ce qui diminue considérablement les risques de transfert lors des phénomènes de lixiviation de la matrice. Le coût de ce traitement est élevé à cause de la dépense énergétique et nécessite une étude environnementale et un suivi dans le temps.

### **4.3 Electroremédiation**

#### 4.3.1 Généralités

L'électroremédiation est une méthode prometteuse qui suscite un intérêt croissant, applicable *in situ*, sur des sols ou des sédiments peu perméables et qui vise une large variété de polluants inorganiques mais aussi organiques [Pazos *et al.*, 2010]. Elle repose sur l'introduction d'un courant électrique de faible densité dans une matrice de sol ou de sédiment contaminée afin d'y mobiliser les polluants présents sous forme chargée ou non. Le courant est appliqué par l'intermédiaire d'électrodes insérées horizontalement ou verticalement dans la matrice contaminée à traiter. Une fois les contaminants concentrés à proximité des électrodes, une récupération ultérieure peut être envisagée par différentes méthodes. Le principe de cette méthode repose sur la présence d'eau interstitielle, qui assure la conductivité électrique du milieu.

Des phénomènes d'électrolyse de l'eau et d'électro-osmose apparaissent lors de l'électromigration. L'application d'un champ électrique dans le milieu, par la création d'une différence de potentiel entre des électrodes, provoque d'une part des mécanismes de transport électrocinétiques, responsables du transport des espèces ionisées (tels les cations métalliques) dans la phase liquide vers l'une ou l'autre des électrodes, et d'autre part des réactions d'oxydoréduction. La mobilité ionique est principalement régie par l'intensité électrique [Baraud *et al.*, 1997] et la vitesse ionique est directement influencée par la température [Al-Hamdan and Reddy, 2008; A Al-Hamdan and K Reddy, 2008]. Les réactions d'oxydoréduction permettent entre autres la fermeture du circuit électrique, mais aussi modifient le pH au voisinage des électrodes [Zhou *et al.*, 2005]. Il est également possible d'utiliser le phénomène d'électro-osmose (qui induit un mouvement de l'eau, en général vers la cathode) pour éliminer certains polluants non ionisables, à condition qu'ils soient solubles dans l'eau.

L'efficacité de ce traitement dépend de la combinaison de tous ces phénomènes (il y a en effet interaction entre de nombreux paramètres interdépendants [Yvon, 2008]), mais aussi de l'adsorption des contaminants sur la matrice. De plus, ces phénomènes modifiant les propriétés du sédiment en cours de traitement, il s'avère nécessaire d'adapter les conditions expérimentales pour favoriser la migration des polluants concernés (maintien de l'humidité, contrôle du pH...).

#### 4.3.2 Electroremédiation assistée

Plusieurs auteurs ont montré que l'ajout d'additifs dans la phase aqueuse de traitement était bénéfique, voire nécessaire pour une suppression réussie des contaminants, chacun des additifs agissant sur différents aspects du traitement. Généralement, une meilleure mobilisation des métaux lourds peut être obtenue par une modification du pH (acidification), de la force ionique (ajout de sels) ou par l'ajout de complexants. Les agents de conditionnement utilisés sont généralement des acides inorganiques (acide nitrique, acide chlorhydrique...), des acides organiques (acide formique, acide lactique...) [Baek *et al.*, 2009; Gu and Yeung, 2011; Kim *et al.*, 2011; Zhou *et al.*, 2005] ou des agents chélatants comme l'EDTA [Gheju *et al.*, 2011] ou l'acide citrique [Colacicco *et al.*, 2010]. Les agents tensioactifs anioniques ou non ioniques (SDS, Tween 80, Triton X-100...) sont plutôt utilisés pour favoriser la désorption, la solubilisation et l'élimination des contaminants organiques lipophiles, tels les HAP [Lima *et al.*, 2011; Maturi *et al.*, 2009; Scott Alderman *et al.*, 2007].

Des études ont révélé que la présence d'hétérogénéités dans la matrice, telles que des objets métalliques ou autres, risque d'atténuer l'efficacité de la méthode [Marceau and Broquet, 1999].

La technique d'électroremédiation peut être appliquée de façon complémentaire à d'autres méthodes de dépollution, selon la nature de la matrice, des contaminants et de leurs concentrations [Cang et al., 2011]. On peut ainsi appliquer le procédé électrocinétique et introduire en même temps des additifs dégradant les contaminants organiques (oxydants de type Fenton) [Pazos et al., 2013]. D'autre part, pour limiter l'impact du procédé d'électromigration sur l'environnement, on peut utiliser des additifs d'origine biologique facilement biodégradables. Ainsi, des biosurfactants peuvent être utilisés pour faciliter la décontamination de certains polluants organiques lipophiles, mais aussi de certaines espèces métalliques.

#### 4.3.3 Additifs de type tensioactifs

Les agents tensioactifs ou "surfactants" ("Surface Active Agent") sont des molécules qui abaissent la tension superficielle entre deux phases de polarités différentes en se plaçant à l'interface des milieux dans lesquels ils sont présents [Gabet, 2004]. Ce sont des molécules amphiphiles, constituées de deux parties : une à caractère hydrophile polaire et l'autre partie à caractère hydrophobe non polaire [Mulligan, 2005]. La partie hydrophile permet de classer les tensioactifs : cationiques, anioniques, non ioniques et les amphotères (chargés négativement et positivement). Les micelles de tensioactifs sont constituées à partir du regroupement entre les molécules : toutes leurs parties hydrophobes s'agrègent pour éviter au maximum d'être au contact de l'eau, et à l'inverse, les parties hydrophiles s'éloignent le plus possible les unes des autres (répulsions électrostatiques ou dipolaires) pour avoir un maximum de contact avec l'eau. Ce type de structure ne peut apparaître qu'à partir d'une certaine concentration en agent tensioactif, que l'on appelle concentration micellaire critique (CMC) [Mulligan, 2005]. Le cœur hydrophobe des micelles est donc capable de solubiliser les composés lipophiles (tels les HAP) dans le milieu aqueux [Jin et al., 2007].

Les tensioactifs peuvent être d'origine synthétique, principalement dérivés du pétrole et ils constituent un risque pour l'environnement car ils sont généralement relativement toxiques et peu ou pas biodégradables [Gabet, 2004]. Ils peuvent être aussi d'origine biologique (biosurfactants), et sont alors reconnus pour avoir un faible impact environnemental ; non toxiques, biodégradables, ils peuvent être utilisés dans des conditions extrêmes de pH et de

salinité, mais leurs coûts de production demeurent encore assez élevés et entravent leur utilisation [Wang and Mulligan, 2009]. Les biosurfactants présentent les mêmes caractéristiques physico-chimiques que les agents tensioactifs synthétiques. Ainsi, grâce à leur structure amphiphile, ils s'accumulent aux interfaces et diminuent la tension de surface (jusqu'à  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) [Van Hamme et al., 2006]. Leur concentration micellaire critique (CMC) varie entre 1 et  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Becher, 1988], valeur plus faible que celle des tensioactifs synthétiques, ce qui confère aux biosurfactants une plus grande efficacité. Par rapport aux tensioactifs synthétiques, les biosurfactants s'avèrent plus spécifiques et plus biodégradables [Mukherjee et al., 2006]. La nature des tensioactifs biologiques dépend du type de micro-organismes utilisé pour les produire.

Les biosurfactants comptent principalement les glycolipides (rhamnolipides...) et les lipides (acides gras, lipides neutres, phospholipides), les polymères tensioactifs (emulsan...), les lipopeptides-lipoprotéines non cycliques et cycliques dont, plus particulièrement, la surfactine [Ongena and Jacques, 2008], l'amphisine, la viscosine [Raaijmakers et al., 2006].

Pour le traitement des eaux, ce sont principalement les micelles de rhamnolipides qui assurent la séquestration des métaux [Mulligan et al., 1999] ou des hydrocarbures [Mulligan, 2005]. Afin de solubiliser les polluants hydrophobes, le sol est également traité par l'ajout de biosurfactant [Ochoa-Loza et al., 2007]. Les rhamnolipides et la surfactine favorisent la dépollution de terrains souillés par des HAP [Perfumo et al., 2007]. Les biosurfactants, alliés au procédé d'électromigration, ont donc un potentiel intéressant pour mobiliser aussi bien les métaux que les hydrocarbures. Le contexte réglementaire de plus en plus drastique concernant l'environnement pourrait fortement favoriser ces molécules « naturelles » par rapport à leurs homologues synthétiques [Fiechter, 1992].

#### **4.4 Intérêt de l'élimination des polluants par simple dépôt à terre**

Le dépôt à terre des sédiments conduit à des transformations physico-chimiques et/ou biologiques qui affectent la structure de certaines molécules toxiques pour les rendre moins toxiques, suite au processus de vieillissement naturel. Il peut alors être considéré comme un traitement, lent, qui permet une diminution de la toxicité des sédiments par atténuation naturelle. Ce procédé a déjà montré son efficacité pour les molécules organiques telles que les HAP [Amir et al., 2005; Vermeulen et al., 2007]. Il est à mettre au compte des procédés naturels de biodégradation par les microorganismes, de dégradation chimique par oxydation

du sédiment, de photodégradation mais aussi d'évaporation des contaminants les plus volatils et de lixiviation par la pluie.

Pour les transformations des éléments trace métalliques liées au vieillissement, l'approche adaptée consiste à suivre l'évolution de leurs formes chimiques et seules les analyses de spéciation peuvent les révéler. Pour les sédiments fluviaux, il a été montré que l'oxydation dans le temps du matériau dragué affecte la mobilité des éléments trace métalliques [Caille *et al.*, 2003; Cappuyens *et al.*, 2006; Stephens *et al.*, 2001]. Le changement de degré d'oxydation des métaux se produit en général en un temps inférieur à un an [Singh *et al.*, 1998]. Dans un premier temps, l'aération du sédiment permet une augmentation rapide de la solubilité des métaux, qui peuvent alors être éliminés par lixiviation, mais une rapide ré-adsorption des métaux se produit sur les nouvelles phases porteuses qui se forment après l'étape d'oxydation [Caille *et al.*, 2003; Stephens *et al.*, 2001]. De plus, comme les contaminants organiques, les métaux ont une forte affinité pour la matière organique, qui reste abondante dans les couches de sédiments inférieures, peu oxygénées, où les microorganismes ont une faible activité de dégradation. Concernant le mercure qui se trouve sous forme inorganique, il risque de se transformer en méthyl mercure par un processus biologique et devient plus facilement bioaccumulable, ce qui est préjudiciable [Merian, 1980]. Le Cr(III) peut s'oxyder en Cr(VI), bien plus toxique. Dans les sédiments anoxiques (pauvres en oxygène), les éléments trace métalliques se transforment majoritairement en sulfures métalliques [Caille *et al.*, 2003; Cappuyens *et al.*, 2006].

En fait, certains auteurs [SEBY *et al.*, 2009] ont suivi l'évolution des sédiments marins dragués et stockés pendant 10 mois et ils ont constaté que les concentrations en éléments métalliques restent élevées et ne diminuent pas de façon importante pendant le vieillissement. D'autre part, le fait que les contaminants organiques lipophiles et les métaux soient séquestrés dans la matière organique n'empêche pas à terme leur transfert, même s'il est lent, vers les couches sous-terraines et les nappes phréatiques. Le stockage à terre, même s'il permet d'envisager l'atténuation naturelle de certains composés, est un processus bien trop lent, voire inefficace pour certains éléments, et ne permet en aucun cas d'envisager des opérations rapides de valorisation des sédiments dragués.

## 5 CONCLUSION

Cette synthèse bibliographique montre que la gestion durable des sédiments de dragage constitue un réel défi pour les collectivités et les gestionnaires. Dans ce contexte, il apparaît

essentiel de développer des solutions innovantes afin de traiter ces sédiments dans le but de les valoriser ultérieurement. Dans un premier temps, il est indispensable de caractériser ces matériaux dragués afin de mieux cerner leurs caractéristiques physico-chimiques, minérales et environnementales. Dans un deuxième temps, il s'agit de mettre en œuvre des procédés de prétraitement et de traitement des sédiments, efficaces et économiques, principalement dans le but de les déshydrater et de les décontaminer pour les rendre aptes à une utilisation dans les domaines du BTP notamment. Pour répondre à ces deux exigences, cette étude a pour objectif de mettre au point des procédés électrocinétiques, afin de réaliser les deux phases du traitement : la phase de prétraitement consiste essentiellement à déshydrater le sédiment afin de le rendre plus maniable. La phase de traitement repose sur l'utilisation du procédé électrocinétique afin d'abattre le taux de contamination en polluants organiques (HAP) et inorganiques (ETM). Avant d'aborder les études expérimentales, nous allons présenter dans le chapitre qui suit le matériel et les méthodes choisis pour réaliser ce travail.



# **Chapitre 2**

## **Matériels & méthodes**



Ce chapitre comprend d'une part, une description du matériel et des méthodes utilisés pour réaliser ce travail et d'autre part, les différents sites expérimentaux étudiés ainsi que la caractérisation des sédiments prélevés. Le chapitre est scindé en trois parties. Dans la première partie, les matrices solides (sédiments utilisés dans cette étude) sont présentées avec leurs caractéristiques physico-chimiques, minérales et environnementales, en vue de leur traitement. Dans la seconde partie, les différentes techniques analytiques appliquées ainsi que leurs protocoles sont décrits. La troisième partie est dédiée à la description du schéma complet du montage de laboratoire pour l'électro-dépollution, ainsi qu'à celle des deux dispositifs adoptés pour les essais d'électro déshydratation.

## **1 MATÉRIAUX ÉTUDIÉS**

Deux types de matrices solides ont été étudiés:

- Un sédiment reconstitué dopé en éléments traces métalliques (ETM) et en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), considéré comme un modèle simplifié du sédiment naturel.
- Un sédiment naturel d'estuaire de la Seine, dénommé sédiment de Tancarville.

Leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs teneurs en ETM et HAP sont présentées ci-dessous.

### **1.1 Caractéristiques du sédiment modèle reconstitué**

#### 1.1.1 Démarche

L'utilisation d'un sédiment reconstitué est motivée par les avantages qu'il présente par rapport aux sédiments naturels : une variabilité expérimentale réduite, une matrice reproductible, un contrôle de la teneur en polluants. La reconstitution du sédiment modèle est basée sur les caractéristiques granulométriques et minéralogiques du sédiment naturel du canal de Tancarville. Cette démarche permet également de minimiser le coût associé à la collecte sur le terrain d'une quantité importante de sédiments pour les essais systématiques. Le sédiment reconstitué se présente alors comme une matrice privilégiée pour les travaux préliminaires de notre étude.

#### 1.1.2 Caractéristiques physico-chimiques du sédiment reconstitué

- Composition du sédiment modèle :

Il s'agit d'un mélange composé de kaolinite (Proclay, France), de limon récolté sur les plateaux crayeux de Haute-Normandie (Rouen, France) et du sable d'Hostun (France). Les différentes proportions de ce mélange ont été élaborées en reproduisant la distribution en taille du sédiment naturel de la chambre de dépôt de Tancarville. La matière organique utilisée dans le mélange est obtenue à partir de la décomposition de matière végétale (fournie par VEOLIA, France), séchée pendant 48 heures à 50°C puis broyée et tamisée à 355 µm. La composition minérale et organique du sédiment modèle est donnée dans le Tableau 5.

– Dopage par des métaux lourds

La proportion entre la phase liquide (aqueuse) et solide correspond à un mélange saturé (50% du poids en eau), la phase gazeuse étant exclue du système. Un mélange de cinq métaux lourds (tous obtenus auprès de Sigma-Aldrich, France) a été préparé pour doper le sédiment modèle (voir Tableau 5). Ces éléments (cadmium Cd, chrome Cr, cuivre Cu, plomb Pb, zinc Zn) ont été dilués dans 180 mL d'eau déminéralisée, respectivement à 0,130 g.L<sup>-1</sup>, 2,770 g.L<sup>-1</sup>, 0,452 g.L<sup>-1</sup>, 3,197 g.L<sup>-1</sup> et 0,639 g.L<sup>-1</sup>, puis mélangés avec 360 g du sédiment modèle déjà contaminé depuis plusieurs semaines par des HAP (voir « contamination par les HAP »). Le mélange est ensuite homogénéisé par agitation pendant trois jours (100 tours.min<sup>-1</sup>), puis il est transféré dans la cellule d'électroremédiation avec une agitation complémentaire de 15 minutes. Dans ces conditions, l'homogénéité de la matrice est favorisée. Les concentrations des polluants seront exprimées en M (mole.L<sup>-1</sup>) dans la phase liquide et en mg.kg<sup>-1</sup> par rapport au poids de sédiment sec (MS). Le Tableau 5 indique ainsi les concentrations massiques initialement introduites dans le sédiment reconstitué, qui représentent les teneurs de ces métaux au niveau N2 de la réglementation GEODE (voir chapitre 1 partie 3), excepté pour le Cd qui a été introduit à 10 fois son niveau N2.

– Contamination par des HAP

Pour réaliser cette opération, nous avons choisi 5 HAP "modèles" fréquemment retrouvés dans l'environnement et en particulier dans les sédiments contaminés. Ces substances sont le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, le chrysène et le benzo[b]fluoranthène. Un mélange de ces cinq HAP, tous obtenus auprès de Sigma-Aldrich, a été préparé dans l'acétone (chacun à 2000 mg.L<sup>-1</sup>). 25 mL de ce mélange ont été introduits dans 500 mg du sédiment modèle stérilisé (autoclavé à 110°C pendant deux heures), pour obtenir une contamination totale des 5 HAP de 500 mg.kg<sup>-1</sup>. Ensuite, le mélange a été placé sous hotte (et agité) pendant deux jours pour évaporer l'acétone, puis il a été mélangé à 4,38 kg de sédiment modèle stérilisé non

contaminé; enfin, 2,5% de matière organique ont été ajoutés (soit 0,125 g). Le mélange a été vieilli dans l'obscurité pendant deux mois, tout en étant homogénéisé régulièrement au cours de cette période. Ainsi, nous avons obtenu un sédiment modèle avec une contamination totale en HAP d'environ 50 mg.kg<sup>-1</sup>, qui est dix fois la teneur totale en HAP trouvée dans les sédiments naturels dragués de Tancarville. Après cette opération de dopage, des analyses de contrôle ont été réalisées pour évaluer les concentrations des éléments de dopage. En effet, plusieurs auteurs [*Hatzinger and Alexander, 1995*] ont montré que l'adsorption augmente avec le temps de contact entre les HAP et les sols. Les concentrations de dopage en HAP sont présentées dans le Tableau 5.

**TABLEAU 5.** Caractéristiques physico-chimiques du sédiment modèle.

Paramètres					
		ETM (mg.kg <sup>-1</sup> de MS) (n=5)		HAP (mg.kg <sup>-1</sup> de MS) (n=5)	
Argile (%)	20				
Limon (%)	75	Cadmium (Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O)	24 ± 1.2	Phénanthrène	8.6 ± 0.4
Sable (%)	5	Chrome (Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O)	180 ± 6	Fluoranthène	9.7 ± 0.4
% MO	2,5	Cuivre (Cu(SO <sub>4</sub> ), 5H <sub>2</sub> O)	90 ± 6.1	Pyrène	8.6 ± 0.4
pH	6,8	Plomb (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	200 ± 8.7	Chrysène	10.9 ± 0.6
Conductivité (μS. cm <sup>-1</sup> )	932	Zinc (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	552 ± 14,2	Benzo[b]fluoranthène	10.7 ± 0.8

## 1.2 Caractéristiques du sédiment naturel de Tancarville

### 1.2.1 Sites de prélèvement, conditionnement

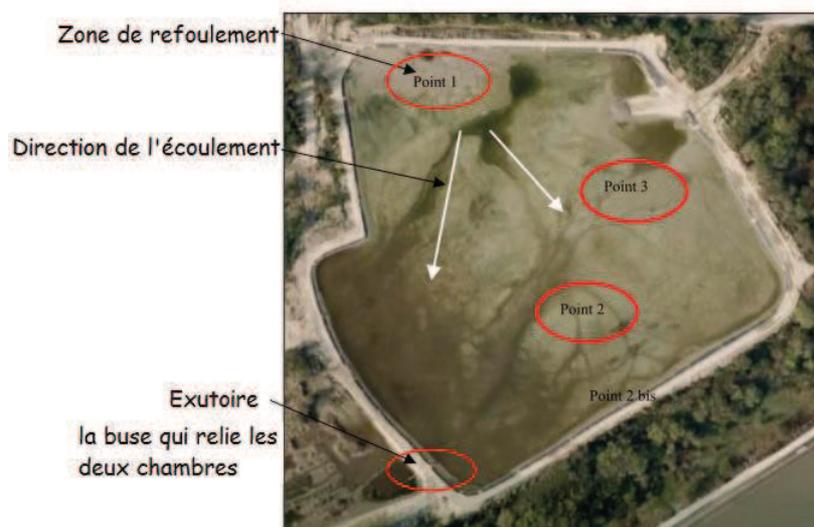
La chambre de dépôt de Tancarville du grand port maritime du Havre (GPMH) a été autorisée par la préfecture en 2006, et l'unique refoulement de sédiments a eu lieu en 2007 à partir de la darse aval du canal de Tancarville (Figure 2). La chambre est répartie en deux zones ; la

première, dont la superficie est de 57325 m<sup>2</sup>, est une zone de dépôt ; la deuxième zone, d'une superficie de 36115 m<sup>2</sup>, est dédiée à la décantation (Figure 2). L'opération de dragage a été assurée par une drague aspiratrice stationnaire à désagrégateur. Le terrain est constitué d'un sol naturel sableux, les talus sont recouverts de géomembranes; l'aménagement englobe toute la zone de dépôt afin de créer un système de drainage.



**FIGURE 2.** Vue d'ensemble de la chambre de dépôt de Tancarville, des écluses et de la zone de décantation.

Un suivi régulier a été prévu par le GPMH pour déterminer l'évolution mécanique et géochimique des sédiments. En mai et juin 2009, les premiers prélèvements ont été effectués par le laboratoire. Ces prélèvements se sont poursuivis en février, mars et juillet 2010. Certaines analyses géochimiques ont été effectuées au laboratoire, d'autres par des prestataires extérieurs. Trois points de prélèvement ont été sélectionnés en fonction de la topographie du site et des écoulements (Figure 3).



**FIGURE 3.** Positionnement des points de prélèvement de la chambre de dépôt de Tancarville.

Le premier point, référencé P1, se situe près du point de refoulement, à proximité de la buse située au nord-ouest de la chambre (Figure 2). Le deuxième, référencé P2, se trouve dans une zone située près du centre de la chambre, en plein milieu des eaux boueuses (selon les données du Port). Le troisième point, référencé P3, se situe au nord-est de la chambre.

L'étude d'électrodécontamination a porté plus particulièrement sur le sédiment prélevé au point 2. Ce choix est motivé par sa granulométrie, qui présente la plus grande proportion de particules fines de dimension inférieure à 63  $\mu\text{m}$ . Ce paramètre confère au sédiment une forte capacité d'adsorption des polluants. Effectivement, l'évaluation faite par le GPMH des teneurs en polluants cibles (ETM et HAP) a montré qu'un certain nombre d'entre eux dépassaient le niveau N1 GEODE. Ces analyses géo-environnementales sont présentées en Annexe 1.

Les outils de prélèvements ont varié en fonction de l'étude menée, de la résolution recherchée, et plus généralement des résultats attendus (géochimie, géotechnique...). Le travail expérimental de remédiation de la pollution par la méthode électrocinétique a été réalisé à partir de prélèvements effectués à l'aide d'une pelle (environ 40 kg de matériau), qui ont été placés et conservés dans des conteneurs étanches et hermétiques puis stockés dans un réfrigérateur à 4°C.

Pour la campagne expérimentale réalisée sur l'électrodéshydratation, le sédiment a été prélevé par pelle mécanique à partir d'un bateau depuis la darse amont de la nouvelle écluse de Tancarville. Visuellement, les échantillons prélevés avaient un aspect très liquide témoignant d'une concentration en solide faible.

Pour la caractérisation physico-chimique du sédiment (profils de teneur en eau, granulométrie, analyse géochimique, pH, potentiel électrique Eh...), un carottier (type Agrisearch Equipment, Netherlands) a été utilisé pour prélever des échantillons intacts dans des tubes de polyéthylène, à une profondeur inférieure à 1 m et sur une surface restreinte, afin de s'affranchir de l'hétérogénéité du terrain (Figure 4). Après chaque réception de lots d'échantillons, une homogénéisation a été réalisée par un malaxage à l'aide d'un agitateur muni d'une pale plate. Le malaxage a été réalisé pendant une dizaine de minutes jusqu'à ce que le matériau présente une consistance homogène.



**FIGURE 4.** Prélèvement par carottier et échantillons d'un carottage.

### 1.2.2 Caractérisation physico-chimique du sédiment de Tancarville

Certains paramètres permettent la classification des matériaux d'après leur nature, leur état et leur comportement. Ce sont des paramètres qui ne varient pas ou peu dans le temps, ou au cours de manipulations : il s'agit de la granulométrie, de l'indice de plasticité et de la valeur au bleu de méthylène. Une comparaison avec les résultats issus des analyses réalisées par l'Institut Pasteur de Lille sera réalisée.

#### – Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique constitue un premier mode d'identification des sédiments, qui permet d'observer la répartition dimensionnelle des particules constituant tout matériau granulaire. La courbe granulométrique permet donc de déterminer quantitativement les différentes fractions de sable, de limon et d'argile. La granulométrie des sédiments a été établie à l'aide d'un granulomètre laser (Malvern Multisizer 2000). Le principe de cet appareil repose sur la diffraction d'un faisceau laser par des particules mises en suspension dans un fluide et permet de déterminer la taille de particules allant de 0,02 à 2000  $\mu\text{m}$ .

Le Tableau 6 montre la granularité du sédiment ; les diamètres  $D_{10}$ ,  $D_{30}$  et  $D_{60}$  représentent respectivement les diamètres moyens des particules correspondant à 10%, 30%, 60% de tamisat cumulé. Le facteur d'uniformité ou de Hazen  $C_u$  est donné par :  $C_u = D_{60}/D_{10}$  et le facteur de courbure  $C_c$  par :  $C_c = D_{30}^2 / (D_{60} * D_{10})$ . Les sédiments prélevés dans la chambre de dépôt de Tancarville présentent tous des facteurs  $C_u > 2$  et  $C_c < 1$ , pour l'ensemble des points de prélèvements, donc la granulométrie est dite étalée mal graduée.

**TABLEAU 6.** Composition granulométrique du sédiment aux points P1, P2 et P3.

	P 1	P2	P3
Teneur en particules fines (< 80 µm)	85 %	94%	95 %
Argile (< 2 µm)	4,75 %	6,3 %	6,7 %
Limon (2 µm à 63 µm)	74 %	86,2 %	85,3 %
Sable (63 µm à 2 mm)	21,25 %	7,5 %	8 %
D <sub>10</sub>	3,75 µm	3,17 µm	3 µm
D <sub>60</sub>	30 µm	20 µm	19 µm
D <sub>30</sub>	10 µm	7,5 µm	6,5 µm
C <sub>U</sub>	8	6,3	6,44
C <sub>C</sub>	0,88	0,88	0,75

Les résultats mettent en avant le caractère extrêmement fin du matériau. Les particules fines (dites communément les « fines » < 80 µm) sont largement prédominantes, avec des teneurs allant de 85% à 95%. Si les sédiments sont composés majoritairement de limons, on trouve également une fraction argileuse (< 2 µm) relativement importante, allant d'environ 4,75% à 6,7%, et une fraction sableuse (> 63 µm) inférieure à 10% pour les points P2 et P3 et supérieure à 20% pour le point P1. Les résultats obtenus classent ce sédiment selon la classification GTR 92\* dans la catégorie : limon légèrement sableux.

– La teneur en eau

La teneur en eau est mesurée selon la norme NF P 94-050. Les échantillons sont séchés à l'étuve à 105°C ± 5°C jusqu'à masse constante. La différence entre le poids avant et après séchage exprime la teneur en eau de l'échantillon initial.

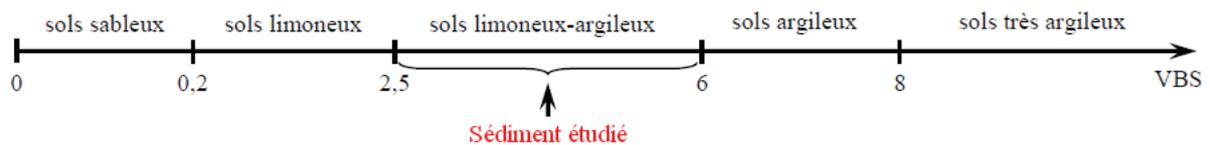
– Valeur au bleu de méthylène (VBS)

L'essai au bleu de méthylène a été réalisé selon la norme NF P 94068 et a pour objectif de caractériser la quantité et l'activité de la fraction argileuse contenue dans un sol. Cette mesure est basée sur la capacité de ces éléments fins à adsorber une molécule colorée, le bleu de

\* GTR 92 : Guide des Terrassements Routiers

méthylène. L'essai consiste à introduire progressivement des doses d'une solution de bleu de méthylène dans une suspension de matériau maintenue en agitation jusqu'à ce que les particules argileuses en soient saturées. L'adsorption est contrôlée après chaque ajout : à l'aide d'une baguette de verre, une goutte de la suspension est déposée sur un papier filtre. Dès qu'une auréole bleutée apparaît autour de la tâche, on considère que l'adsorption du bleu de méthylène sur les particules d'argiles est terminée. A partir du volume de bleu de méthylène adsorbé et de la quantité de matériau utilisée, on calcule la valeur du bleu de méthylène « VBS ». Les résultats obtenus sont donc exprimés en grammes de bleu pour 100 grammes de matériau. Le résultat obtenu pour le sédiment étudié (point P2) est  $4,8 \pm 0,2$ .

Selon le « Guide technique pour la réalisation des remblais et des couches de forme » (GTR. 1992), en fonction de la valeur au bleu de méthylène, le sédiment prélevé au point 2 est placé dans le groupe des sols limoneux-argileux (Figure 5).



**FIGURE 5 :** Classification des sédiments en fonction de la valeur VBS.

– Limites d'Atterberg

La limite de liquidité d'un matériau ( $W_L$ ) est déterminée à l'aide de la méthode de Casagrande [norme NF P 94 051]. L'essai consiste à déterminer la relation entre la teneur en eau (en %) et le nombre de chocs imposés à une coupelle contenant le matériau, induisant la fermeture, sur 1 cm, d'une rainure préalablement formée dans le matériau. Par définition, la limite de liquidité est la teneur en eau qui correspond à une fermeture sur un centimètre pour 25 chocs.

La limite de plasticité ( $W_P$ ) d'un matériau est déterminée par la méthode du rouleau [norme NF P 94 051]. Par définition, la limite de plasticité est définie comme la teneur en eau (en %) d'un cylindre du matériau, qui se brise en 2 ou 3 morceaux au moment où son diamètre atteint 3 mm.

Ces limites d'Atterberg sont des paramètres géotechniques et apportent de précieux éléments destinés à identifier un sol et caractériser son état au moyen de son indice de consistance. A partir de la limite de liquidité et de la limite de plasticité, on peut calculer l'indice de plasticité ( $I_P$  : c'est la différence numérique entre ces deux limites. L'indice de plasticité donne aussi une

indication de la compressibilité. Plus  $I_p$  est élevé, plus la compressibilité du sol est grande. Les valeurs obtenues pour le sédiment étudié sont données dans le Tableau 7.

TABLEAU 7. Limites d'Atterberg du sédiment de Tancarville

	$W_L$ (%)	$W_P$ (%)	$I_p$ (%)
Sédiment au point P2	147,7	106,7	41

D'après ces résultats et selon l'abaque de Casagrande (Figure 6), notre sédiment appartient à la classe des limons très plastiques; il se caractérise par une plasticité élevée et est également proche des argiles de forte plasticité.

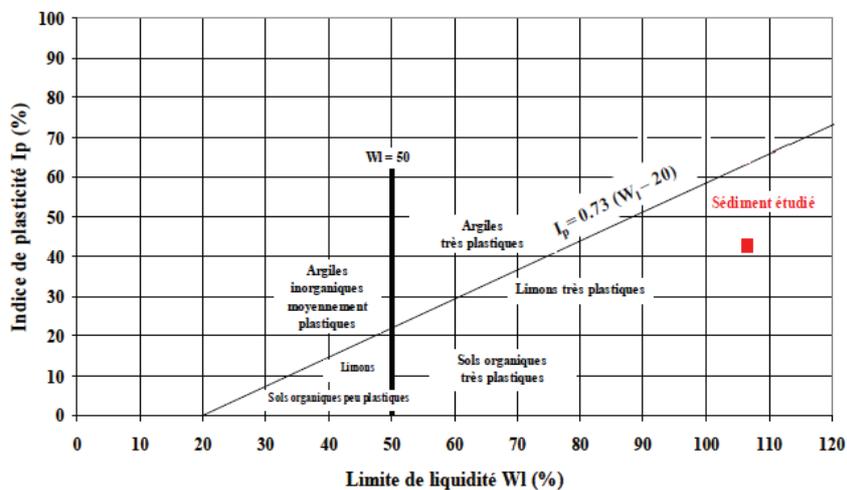


FIGURE 6 : Diagramme de plasticité de Casagrande.

– pH, Eh et conductivité électrique

Les valeurs de pH ont été obtenues à partir de la norme NF X 31-103, dont le principe est la mise en équilibre ionique d'une certaine masse de solide avec un volume donné d'eau déminéralisée. Le ratio de la masse de sédiment sur la masse d'eau est fixé à 1/5 (g/g). La mesure du pH se fait dans la suspension aqueuse à l'équilibre (après 60 minutes d'agitation à  $20 \pm 2$  °C, suivie de 2 heures de repos). Le résultat obtenu pour le sédiment étudié (prélevé au point P2) est  $pH = 8,4 \pm 0,2$  ( $n = 5$ ). Ce pH basique peut être attribué à une richesse du sédiment en carbonates.

La mesure du potentiel redox (Eh) est assurée à l'aide d'une électrode combinée pour potentiel redox, insérée dans la suspension aqueuse et après stabilisation du potentiel, environ

dix à quinze minutes, on prend la mesure sur l'échelle mV. La mesure du pH et Eh est assurée par un pH/Eh mètre (MeterLab - PHM2xx).

La conductivité électrique (CE) est une mesure qui donne une indication (approximative) de la concentration des sels solubles présents dans l'échantillon. On s'appuie sur la norme NF X 31-113 pour la déterminer. Le rapport entre la masse de sédiment sec et la masse d'eau est égal à 1/5. La mesure est assurée par un conductimètre multi-gammes de modèle HI 8733. Le mélange est agité pendant 30 minutes et après filtration, on mesure la conductivité de la solution obtenue. Les mesures pour le sédiment au point P2 donnent une valeur de  $CE = 1,57 \pm 0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$  ( $n = 5$ ).

## **2 MÉTHODES D'ANALYSE DES POLLUANTS**

### **2.1 Détermination des teneurs en métaux lourds**

La détermination de la concentration totale (appelée généralement pseudo-totale) en ETM permet d'apporter une évaluation du degré de contamination global des sédiments. Elle consiste à solubiliser quasiment totalement les échantillons solides en milieu acide très fort (minéralisation acide), assistée par micro-onde (ce qui augmente la vitesse de minéralisation)

Pour les teneurs totales en ETM dans le sédiment naturellement contaminé de Tancarville, on dispose de différentes analyses qui nous permettent de caractériser notre sédiment à l'état initial : celles réalisées par le GPMH (prestations extérieures), celles effectuées dans le laboratoire de Recherche en Aliments Bioprocédés Toxicologie Environnements (ABTE) (Université de Caen) et enfin, certaines analyses ont été effectuées par nos soins au laboratoire COBRA (Université de Rouen), en collaboration avec l'équipe du CERTI SPEA de l'INSA de Rouen. Concernant le sédiment modèle, les minéralisations acides, suivies des analyses, ont été réalisées par l'équipe BioSol de l'Esitpa, à Rouen.

#### **2.1.1 Les ETM dans le sédiment modèle**

Le but est de doser le cadmium, le plomb, le cuivre, le zinc et le chrome présents dans le sédiment modèle dopé. Pour cela, il faut les extraire de la matrice. Tout d'abord, un prétraitement de l'échantillon est réalisé par lyophilisation (durant 48 heures) selon la norme NF ISO 16720. Le sédiment est déposé dans un flacon ouvert en verre, congelé à une température de  $-80^{\circ}\text{C}$ , puis placé dans le lyophilisateur. Sous l'effet du vide, l'eau solide se transforme directement en vapeur, puis le matériau est séché à froid et peut être retiré de l'appareil. Par la suite, le sédiment sec est tamisé à 200 microns. La minéralisation totale des métaux lourds est réalisée suivant la norme NF EN 13346 (ou X33-010), c'est-à-dire à l'eau

régale (mélange d'acide nitrique (pureté : 69%) et d'acide chlorhydrique (pureté : 30%) dans un rapport 1/3 (v/v)) dans un four à micro-ondes (Mars X, CEM Corporation). L'extraction est réalisée à partir de 0,50 g de sédiment, introduits dans un liner, en présence de 2 mL d'eau désionisée et 8 mL d'eau régale. Une minéralisation est réalisée avec une programmation en plusieurs étapes avec une alternance entre chauffage et refroidissement (trois périodes de chauffage de 50 secondes à 840 W séparées par deux périodes de refroidissement). Des essais ont été réalisés avec une programmation différente (une période de chauffage de 15 minutes à 300W puis une période de refroidissement) mais la programmation avec alternance entre chauffage et refroidissement a montré une meilleure extraction.

La minéralisation permet de détruire quasiment complètement la matrice constituant le sédiment de manière à libérer les métaux. Une fois la minéralisation terminée, les 10 mL d'extrait sont dilués 10 fois. Cette dilution permet de diminuer l'effet de matrice apporté par l'eau régale. Ensuite, pour chaque échantillon, 30 mL sont prélevés et centrifugés à 9000 rpm pendant 7 minutes. Le surnageant est ensuite dosé par spectrométrie d'absorption atomique par flamme. L'analyse se base sur l'absorption de photons (émis par une lampe dont la longueur d'onde d'excitation est appropriée à l'élément à analyser) par une vapeur d'atomes à l'état fondamental (ici, les métaux de l'étude) : le signal ré-émis par l'élément au cours de la désexcitation est proportionnel à la quantité de matière mesurée. Après avoir établi une droite d'étalonnage pour chacun des métaux, à partir d'une gamme étalon et sur une zone linéaire de quantification, le dosage des 5 métaux à l'état trace a pu être réalisé dans des gammes allant du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (ppb) au  $\text{mg.L}^{-1}$  (ppm).

### 2.1.2 Les ETM dans le sédiment naturel de Tancarville

#### a. Teneur pseudo-totale en ETM

La minéralisation réalisée à l'ABTE est faite selon le protocole suivant : 0,2 g de sédiments secs et broyés sont mélangés à 10 mL d'eau régale HCl/HNO<sub>3</sub> 3/1 (v/v) et placés dans un minéralisateur à micro-ondes Berghof speedwave MWS-2. Chaque minéralisât est ensuite dilué 5 fois puis conservé à 4°C et à l'obscurité. Le Tableau 8 résume les étapes de la minéralisation par micro-ondes. Après minéralisation acide, chaque lessivât est filtré à 0,45  $\mu\text{m}$  avant analyse par ICP-AES (ionisation induite par plasma (Inductively Coupled Plasma) couplée à un détecteur spectrophotométrique (Atomic Emission Spectrometry)) (Varian Vista-MPX). Le matériau de référence HR-1 (Humber River, Toronto, Canada) a été utilisé pour valider les résultats des minéralisations acides (eau régale).

**TABLEAU 8.** Programme de minéralisation à l'ABTE (puissance du four micro-ondes : 1000 W).

Etape	Puissance	Temperature	Temps
1	80%	175°C	20 min
2	40%	100°C	20 min
3	40%	80°C	10 min

La minéralisation aux micro-ondes effectuée par notre soin au laboratoire COBRA a été effectuée selon une autre méthode, la méthode TO 3051A. En effet, lorsqu'on utilise une ICP-AES pour doser ultérieurement les métaux, la présence d'une forte teneur en acide chlorhydrique peut augmenter les difficultés de quantification de certains métaux. La minéralisation a donc été effectuée dans 9 mL d'acide nitrique (à 69%) et 3 mL d'acide chlorhydrique (à 30%) (Le rapport des acides est inversé par rapport à l'eau régale). Un échantillon de 0,5 g de sédiment est dissous dans le mélange acide pendant 10 minutes, à (150°C), en utilisant un chauffage à micro-ondes d'une puissance de 1200 W (Mars X, CEM Corporation). Après refroidissement, l'extrait est filtré et dilué au volume de 100 mL. Il est ensuite analysé par ICP-AES (INSA de Rouen), après avoir établi les droites d'étalonnage de chacun des métaux cibles (dix points dont la concentration est comprise entre 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  et 100  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Le matériau de référence HISS-1, (Marine sediment, Canada) a été utilisé pour valider les résultats des minéralisations acides.

Le Tableau 9 récapitule les concentrations totales de chacun des métaux lourds ciblés, évaluées par le GPMH (prestation extérieure), l'ABTE et le laboratoire COBRA. On voit sur ce tableau que les ordres de grandeurs sont globalement similaires selon les méthodes employées pour l'analyse totale des ETM. Cependant, la reproductibilité inter-laboratoires n'étant pas excellente, il faut s'assurer qu'une même série d'analyses est toujours effectuée par le même laboratoire.

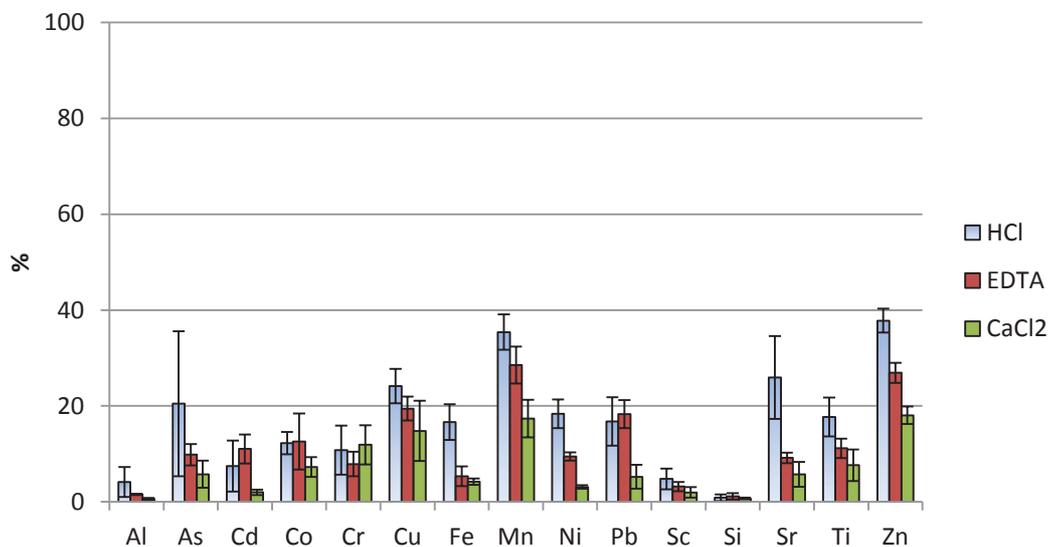
**TABLEAU 9.** Analyses géochimiques du sédiment de Tancarville (point P2).

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	(mg.kg <sup>-1</sup> en MS)								
GPMH	3,9	14	1,7	100	58	0,91	33	82	470
COBRA (n= 3)	-	-	5±0,1	85,1±0,2	56,3±0,2	-	-	64,7±0,2	406±0,7
ABTE (n= 3)	5,2 ±2	11,2±4	2,4±0,6	21,2±3	47,1±19	-	34,4±7	60,3±17	261,5±28

## b. Extractions simples

Les extractions simples consistent à étudier la capacité de rétention des différents constituants du sédiment vis-à-vis des ETM. Dans ce type d'approche, une seule étape et un seul réactif d'extraction sont mis en œuvre, qui permettent à priori de déterminer les formes mobiles des cations métalliques ou les cations échangeables. Trois types de réactifs sont couramment utilisés [Leleyter and Baraud, 2005] : des sels solubles ( $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) qui mobilisent facilement les ETM par simple échange ionique, des complexants organiques (EDTA  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ ) qui forment des complexes stables avec les ETM et des acides forts ( $\text{HCl}$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) qui provoquent la rupture des liaisons fortes entre des groupements de surface et les ETM.

Pour chaque extraction, 1 g de sédiment sec est mis en contact avec 10 mL de réactif à température ambiante, placé sur table d'agitation durant 1 h, puis filtré à  $0,45 \mu\text{m}$ . La figure 7 montre la répartition des ETM dans le sédiment de Tancarville, en fonction des réactifs employés. Les teneurs extraites par les différents réactifs sont comparées à celles d'une extraction pseudo-totale (considérée comme une extraction à 100%).



**FIGURE 7 :** Répartition des ETM en fonction de différents extractants, en comparaison avec une extraction pseudo-totale (100%).

En accord avec de nombreuses études, l'extraction par HCl se trouve être la plus agressive des extractions simples testées, d'où la plus forte teneur en ETM extraits par rapport aux deux autres extractants [Leleyter and Baraud, 2005]. D'autre part, on peut observer que parmi les 5 métaux les plus étudiés ultérieurement (Cu, Zn, Cd, Cr et Pb), Zn et Cu sont les métaux les

plus mobiles car ils sont plus facilement extraits par simple échange d'ions. En revanche, Cd et Cr sont les moins mobiles, car ils sont plus difficilement extraits par échange d'ions ou par complexation. Si on restreint l'étude au lessivage par le CaCl<sub>2</sub>, le Pb rejoint le groupe des éléments peu mobiles. Toutefois, aucun ETM extrait du sédiment de Tancarville n'appartient au groupe des éléments très mobiles, comme résumé dans le tableau 10.

**TABLEAU 10.** Répartition des ETM en fonction de leur mobilité pour chaque extraction simple (sédiment de Tancarville).

extractant	HCl	EDTA	CaCl <sub>2</sub>
ETM extraits (%)			
peu mobiles x < 15 %	Al – <b>Cd</b> – Co – <b>Cr</b> Sc – Si	Al – As – <b>Cd</b> – Co – <b>Cr</b> - Fe – Ni – Sc – Si – Sr - Ti	Al – As – <b>Cd</b> – Co – <b>Cr</b> - Fe – Mn – Ni – <b>Pb</b> – Sc – Si – Sr - Ti
Mobiles 15 < x < 50 %	As – <b>Cu</b> – Fe – Mn Ni – <b>Pb</b> – Sr – Ti <b>Zn</b>	<b>Cu</b> – Mn – <b>Pb</b> – <b>Zn</b>	<b>Cu</b> – Mn – <b>Zn</b>
Très mobiles x > 50 %	-	-	-

### c. Extractions séquentielles

Cette approche repose sur des attaques successives des sédiments par des réactifs spécifiques à chaque fraction minéralogique du sédiment, afin de connaître la répartition des métaux lourds dans ces différentes phases. Dans la plupart des cas, il s'agit de détruire cette fraction du sédiment afin de libérer dans la phase aqueuse les ETM qu'ils contiennent (afin de les doser) et de les associer ainsi à cette fraction. Ce type d'approche consiste à soumettre le sédiment contaminé à une séquence de solutions présentant une agressivité chimique croissante (eau distillée, acides faibles, bases, agents complexant et solutions oxydantes) afin de procéder à des lessivages successifs. De cette manière, il est possible de connaître la répartition des ETM dans les différentes phases géochimiques du sédiment : soluble,

échangeable, carbonatée, oxyde/hydroxyde, matière organique et résiduelle (Tableau 11) ainsi que la mobilité qui leur est associée.

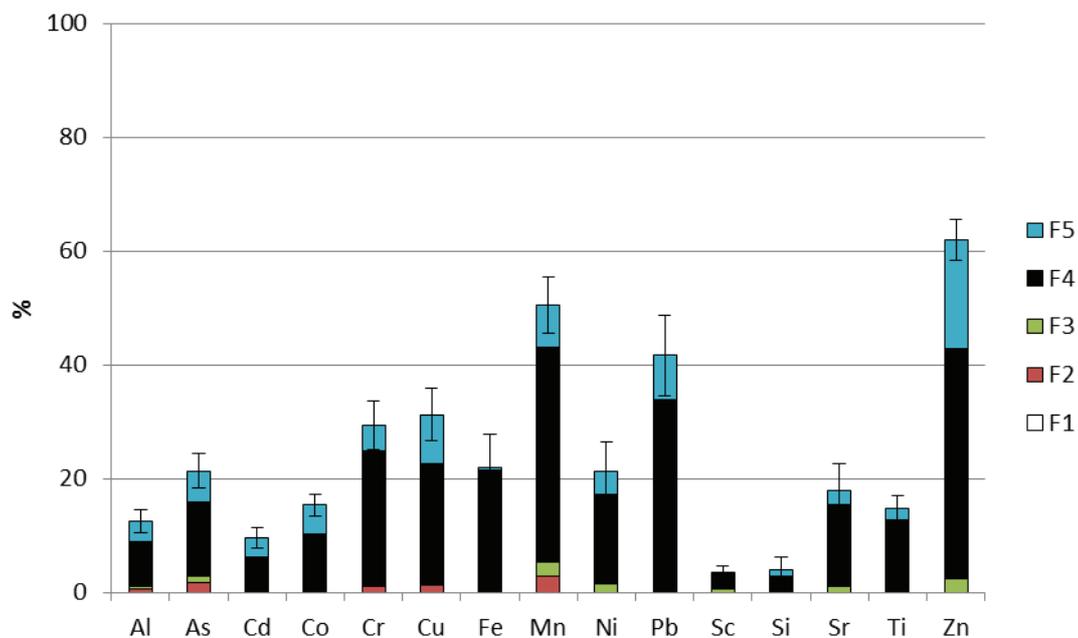
- La fraction soluble  $F_1$  est extractible à l'aide d'une solution d'eau distillée et la fraction échangeable  $F_2$  à l'aide de sels de cations monovalents ou divalents. La variation de l'équilibre électrolytique du milieu lors de cette première phase de l'extraction séquentielle confère une mobilité apparente très élevée aux cations ainsi déterminés.
- La fraction de métaux associée aux carbonates  $F_3$  est facilement solubilisée et mobilisée suite à une diminution de pH (proche de 5).
- Les fractions réductibles  $F_4$  ou oxydables  $F_5$  (oxydes/hydroxydes) concernent les métaux dont la mobilité est rendue élevée en conditions oxydantes ou réductrices. Les métaux présents dans la fraction de la matière organique sont de mobilité très faible, les complexes organométalliques sont en effet très résistants à faible pH, et sont solubilisés à l'aide de solvants concentrés fortement alcalins ou très oxydants.
- Enfin, la fraction résiduelle contient les métaux de mobilité apparente extrêmement réduite et peu ou pas biodisponibles ; ils sont généralement d'origine lithogénique, c'est-à-dire qu'ils font partie intégrante des réseaux cristallins des minéraux. On emploie généralement des acides extrêmement forts pour solubiliser cette fraction de métaux (l'eau régale n'est en principe pas assez agressive, on emploie un mélange contenant de l'acide fluorhydrique HF pour y parvenir). La somme des 6 fractions conduit à la teneur totale en métaux.

Les extractions séquentielles, réalisées à l'ABTE, reposent sur des attaques successives des sédiments par des réactifs spécifiques de chaque fraction minéralogique du sédiment, afin de connaître la répartition des métaux lourds dans ces différentes phases. Le protocole utilisé [Leleyter and Probst, 1999; Leleyter and Baraud, 2006] permet de distinguer successivement cinq fractions minéralogiques (dont une qui permet la distinction en trois sous-fractions) des sols ou sédiments. L'extraction s'effectue sur le même échantillon de sédiment en sept étapes et permet de distinguer successivement les cinq fractions minéralogiques. La somme des cinq fractions représente alors la fraction labile totale. Le Tableau 11 résume le protocole d'extraction séquentielle utilisé.

**TABLEAU 11.** Protocole d'extraction séquentielle (m= 1 g de sédiment et V=10 mL d'extractant).

Fraction		Extractant	pH	Temps
F1 : soluble à l'eau		Eau ultra pure	5,7	30 min
F2 : échangeable		Nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2$ 1 mol L <sup>-1</sup>	5,0	2 h
F3 : acido-soluble (carbonatée)		acétate de sodium + acide acétique NaOAc/HOAc 1 mol L <sup>-1</sup>	4,5	5 h
F4 : réductible	Oxyde de manganèse	Hydroxylamine + acide chlorhydrique NH <sub>2</sub> OH/HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	3,5	30 min
	Oxyde de fer amorphe	oxalate d'ammonium (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,2 mol L <sup>-1</sup> + acide oxalique H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,2 mol L <sup>-1</sup>	3,0	4h
	Oxyde de fer cristallin	0,2 mol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,2 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,1 mol L <sup>-1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (Acide ascorbique)	2,3	30 min
F5 : oxydable		acide nitrique/peroxyde d'oxygène : 35% HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , puis 3,2 mol L <sup>-1</sup> (acétate d'ammonium) NH <sub>4</sub> OAc	2,0	5 h

Chaque lessivât est filtré à 0,45 µm et stocké à 4°C avant analyse par ICP-AES. La figure 8 présente, pour chacune des fractions du sédiment et chaque élément étudié, le pourcentage d'éléments mobilisés (par rapport à la concentration pseudo-totale initiale).



**FIGURE 8 :** Pourcentage d'ETM répartis dans les différentes fractions minéralogiques (F1 à F5).

D'après la figure 8, on en déduit que pour le sédiment de Tancarville, la majeure partie des ETM labiles (relativement mobiles) se trouve localisée dans les fractions réductibles (F4) et oxydables (F5). Très peu de métaux se trouvent dans la fraction carbonatée, pourtant relativement importante compte-tenu du pH du sédiment, et encore moins dans les fractions les plus faciles à mobiliser (F1 et F2).

## **2.2 Méthodes analytiques pour la détermination des teneurs en HAP**

### **2.2.1 Analyse des fractions solides**

Le sédiment à analyser doit être préalablement séché avant l'analyse des HAP (48 h à 35°C), puis il est ensuite broyé le plus finement possible à l'aide d'un mortier. On introduit ensuite 10 g de sédiment dans le réacteur destiné à l'extraction assistée par micro-ondes (MAE) (modèle MARS X, CEM Corporation) avec 40 mL d'un mélange toluène/acétone 50/50 (v/v). L'ensemble est chauffé à 140°C pendant 30 minutes, avec une puissance de 1200 W. Après refroidissement, le solvant d'extraction est filtré à 0,45 µm à l'aide d'un filtre inerte en Téflon PTFE et le mélange est ensuite évaporé à moins de 2 mL à l'aide d'un rotavapor (Büchi) (45°C, pression de 250 à 60 mBar). On ajoute 10 µL de phénanthrène perdeutééré comme étalon interne (100 mg.L<sup>-1</sup>) dans 990 µL de chaque extrait liquide. 1 µL d'échantillon est ensuite injecté (vaporisation à 280°C) dans un chromatographe en phase gazeuse (modèle 6850 d'Agilent) couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) (modèle 5975 C d'Agilent). Le détecteur MS fonctionne par bombardement d'électrons à 70 eV et à une tension de 1600 V en mode d'ions positifs (température de la ligne de transfert: 300°C). La séparation en GC a été effectuée à l'aide d'une colonne capillaire de 30 m x 0,25 mm (film d'épaisseur 0,25 µm), dont la phase stationnaire est constituée de 5% de greffons phényles et 95% de greffons méthyles (J&W Scientific). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur (1,2 mL.min<sup>-1</sup>). La température du four a été programmée à 55°C pendant 1,2 minute, puis augmentée à 180°C (à 40°C.min<sup>-1</sup>), puis à 300°C à 4°C par minute. La quantification est basée sur le suivi d'ions sélectionnés (ions moléculaires) en fonction du temps, pour une meilleure sensibilité. Les droites d'étalonnage de chaque HAP ont été déterminées à partir d'une solution étalon, pour des concentrations allant de 0,1 mg.L<sup>-1</sup> à 5 mg.L<sup>-1</sup>. Chaque analyse est la moyenne de trois extractions. Un matériau de référence certifié a été utilisé pour valider la méthode d'extraction des HAP. Les résultats sont présentés dans l'annexe I.

## 2.2.2 Analyse des phases aqueuses

### a. Enrichissement de traces et purification par SPE

Les concentrations de HAP présents dans les milieux aqueux à analyser se sont avérées la plupart du temps inférieures aux limites de quantification du détecteur employé (fluorimètre), aussi une technique de reconcentration des échantillons par SPE (Solid Phase Extraction) a dû être développée. Elle est quantitative et reproductible lorsqu'elle est bien optimisée. Cette technique est également une étape de purification, pour les particules en suspension qui sont restées en phase aqueuse même après une étape de centrifugation. Cette technique consiste à piéger un volume important de HAP, peu concentrés dans un milieu aqueux, sur une phase stationnaire rétensive, puis de les élué quantitativement grâce à un faible volume de solvant organique. Nos HAP sont donc reconcentrés dans ce solvant organique. Les cartouches SPE Strata X (Phenomenex), contenant 60 mg de phase solide polymérique apolaire, sont couplées à des filtres Phenex en téflon de 0,45  $\mu\text{m}$  (Phenomenex). Afin d'obtenir des rendements d'extraction supérieurs à 80%, il s'est avéré nécessaire d'homogénéiser le surnageant aqueux, obtenu après centrifugation, en rajoutant 20% en volume d'acétone, ce qui permet également d'éviter la sorption des HAP sur les parois du verre [Werres *et al.*, 2009]. Les cartouches SPE sont préalablement conditionnées avec 8 mL d'acétone, puis 10 mL d'acétone/eau 20/80 (v/v). Ensuite, la phase aqueuse à analyser est percolée à faible débit à travers la cartouche SPE, puis celle-ci est rincée avec le mélange acétone/eau 20/80 (v/v) et séchée. La cartouche est enfin éluée à faible débit avec 5 mL de dichlorométhane. Après l'ajout de 60  $\mu\text{L}$  de diméthylsulfoxyde, le dichlorométhane est évaporé sous flux d'azote et les solutés sont re-solubilisés à nouveau dans 1 mL d'acétonitrile. L'échantillon est ensuite injecté dans le système analytique (HPLC-fluorimétrie).

### b. Analyse des HAP par HPLC-Fluorimétrie

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) nous permet de séparer les 16 HAP que l'on veut étudier (définis comme prioritaires par l'US-EPA) à l'aide d'une colonne de silice greffée avec des greffons alkyles  $\text{C}_{18}$  (Envirosep PP, Phenomenex) (longueur : 150 mm, diamètre : 4,6 mm, diamètre des particules : 5  $\mu\text{m}$ ). Celle-ci est apolaire, comme les HAP. Cela permet la rétention des HAP sur la phase stationnaire. 20  $\mu\text{L}$  du mélange à analyser sont injectés en tête de colonne et entraînés par la phase mobile, à un débit de 1  $\text{mL min}^{-1}$ , à l'aide de pompes (Beckman-Coulter, modèle 126). La phase mobile est constituée d'un mélange

eau/acétonitrile. Plus le pourcentage en acétonitrile est important, plus l'élution des HAP (surtout les plus lourds et les plus retenus) est rapide.

Le Tableau 12 indique le gradient de phase mobile mis au point, afin d'obtenir une bonne résolution de tous les pics détectés en un minimum de temps. Les HAP sont détectés à l'aide d'un fluorimètre (Prostar 363, Varian) car ils ont des propriétés de fluorescence de par la présence de leurs noyaux aromatiques juxtaposés. Chaque HAP a sa propre longueur d'onde d'excitation et d'émission : le Tableau 12 récapitule les longueurs d'onde sélectionnées en fonction du temps, afin d'optimiser la sensibilité de leur détection.

**TABLEAU 12.** Gradient d'élution en HPLC et conditions de détection en fluorimétrie.

Temps (min)	Gradient d'élution	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	HAP détectés	
0	Acétonitrile/eau 55/45%	220	330	Naphtalène (1)	
5	Acétonitrile/eau 55/45%				
7	Gradient linéaire en 20 min	220	315	Acénaphène (2) Fluorène (3)	
10		250	370	Phenanthrène (4) Anthracène (5)	
13,4		235	420	Fluoranthène (6) Pyrène (7)	
17		267	385	Benzo[ <i>a</i> ]anthracène (8) Pyrène (9)	
21,7		260	420	Benzo[ <i>e</i> ]pyrène (10)*	
25		Acétonitrile/eau 100/0%	290	410	Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthène (11) Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthène (12) Benzo[ <i>a</i> ]pyrène (13)
27,4					Dibenzo[ <i>a,h</i> ]anthracène (14) Benzo[ <i>g,h,i</i> ]pérylène (15)
29,8	Indéno[ <i>1,2,3-cd</i> ]pyrène (16)				
35	Acétonitrile/eau 55/45%	220	330		

On obtient un chromatogramme (Figure 9), qui montre que les 16 HAP sont analysés en moins de 35 minutes, avec une résolution très satisfaisante.

\* Le benzo[*e*]pyrène ne fait pas partie des HAP prioritaires définis par l'US-EPA.

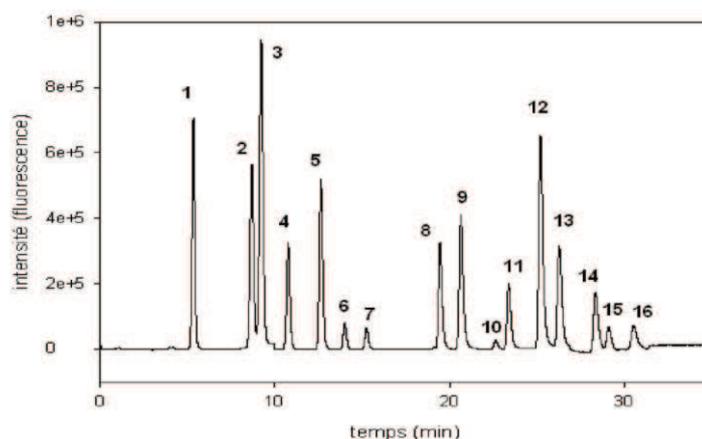


FIGURE 9 : Chromatogramme de 16 HAP en HPLC-fluorimétrie ([HAP]=0,1 mg.L<sup>-1</sup>).

### c. Analyse de biosurfactants par HPLC-UV

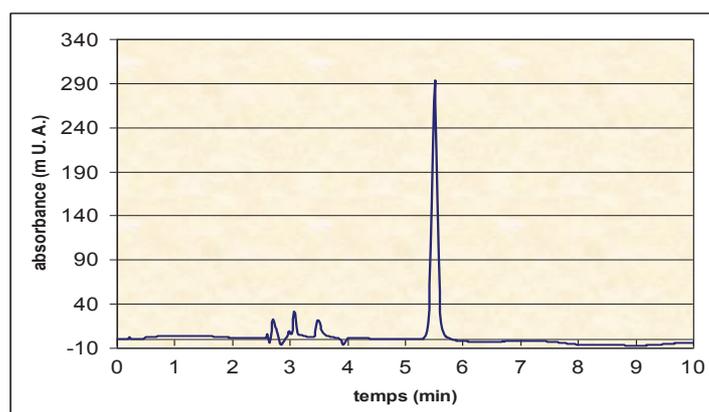
En ce qui concerne le biosurfactant utilisé dans une partie de l'étude, il a été produit par le Laboratoire de Microbiologie–Signaux et Microenvironnement de l'Université de Rouen. Il s'agit d'un biosurfactant anionique de type cyclolipopeptide (CLP), produit par une bactérie, *Pseudomonas fluorescens* DSS73. Ce CLP (amphisine) est constitué d'une partie polaire comprenant un enchaînement de 11 acides aminés cyclisés, l'acide aspartique étant le seul à être ionisé à pH > 3,9, et d'une chaîne hydrocarbonée lipophile à 10 carbones. La Figure 10 montre la structure du CLP déterminée en HPLC-MS [García-Falcón *et al.*, 2004].

Amphisine (m/z H <sup>+</sup> =1395,8 Da)											
C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> –	Leu	Asp	Thr	Leu	Leu	Ser	Leu	Gln	Leu	Ile	Asp
	284,2	1112,6	482,3	914,5	708,4	688,4	908,6	488,2	1149,7	247,1	
		399,2	997,6	595,4	801,4	795,5	601,3	1036,6	360,2	1262,8	134,0

FIGURE 10 : Structure de l'amphisine produite par *Pseudomonas fluorescens* DSS73

La souche *Pseudomonas fluorescens* DSS73 est une souche rhizosphérique isolée d'un champ de betterave. Le milieu de culture utilisé est le milieu Davis Minimal Broth ou DMB auquel est rajouté de l'agar (15 g/L) et une solution de traces contenant des oligoéléments. C'est sur ce type de milieux que les bactéries, quand elles sont carencées en nutriments, produisent une quantité maximale de biosurfactant [Groboillot *et al.*, 2011]. Les souches sont ensuiteensemencées sur gélose DMB, les 200 boîtes de Petri étant par la suite incubées une semaine à 8°C. Après incubation, la totalité des tapis bactériens obtenus est mise en suspension dans de l'eau minérale très peu minéralisée, par raclage en surface des géloses. La suspension obtenue est ensuite centrifugée (30 min, 4°C, 18000 g). Le surnageant contenant les biosurfactants est ensuite récupéré puis purifié par extraction liquide-liquide : 100 mL de

surnageant aqueux, auxquels ont été ajoutés  $4.10^{-3}$  mol.  $L^{-1}$  d'acide trifluoroacétique (TFA), sont mélangés pendant 1 heure avec 80 mL de dichlorométhane, puis introduits dans une ampoule à décanter. En milieu acide, le CLP n'est plus chargé négativement et est transféré dans le solvant organique. La phase organique est récupérée et deux autres extractions de la phase aqueuse sont nécessaires pour récupérer tout le biosurfactant. Les phases organiques sont ensuite réunies et évaporées à 45°C et 250 mBar à l'évaporateur rotatif. Afin de se débarrasser du résidu d'eau, le CLP est ensuite lyophilisé (lyophilisateur semi-pilote SMH15, Usifroid), la période de sublimation proprement dite durant au moins 48 h. On obtient alors un échantillon solide qui, après re-solubilisation dans l'acétonitrile, est analysé en HPLC-UV à 206 et 210 nm, sur une colonne  $C_{18}$  Beckman (4,6 x 250 mm, diamètre des particules : 5  $\mu$ m) à l'aide d'une phase mobile constituée d'eau + 0,1% de TFA et d'acétonitrile (25% de phase aqueuse, 75% d'acétonitrile), à un débit de 1 mL.min<sup>-1</sup>. La Figure 11 suivante montre le chromatogramme obtenu. Contrairement à d'autres souches bactériennes, la souche *Pseudomonas fluorescens* DSS73 produit bien un seul type de biosurfactant.



**FIGURE 11 :** Analyse de l'amphisine produite par *Pseudomonas fluorescens* DSS73 par HPLC-UV,  $\lambda = 210$  nm

### 3 DISPOSITIFS ÉLECTROCINÉTIQUES EXPÉRIMENTAUX

#### 3.1 Dispositifs d'électrodéshydratation

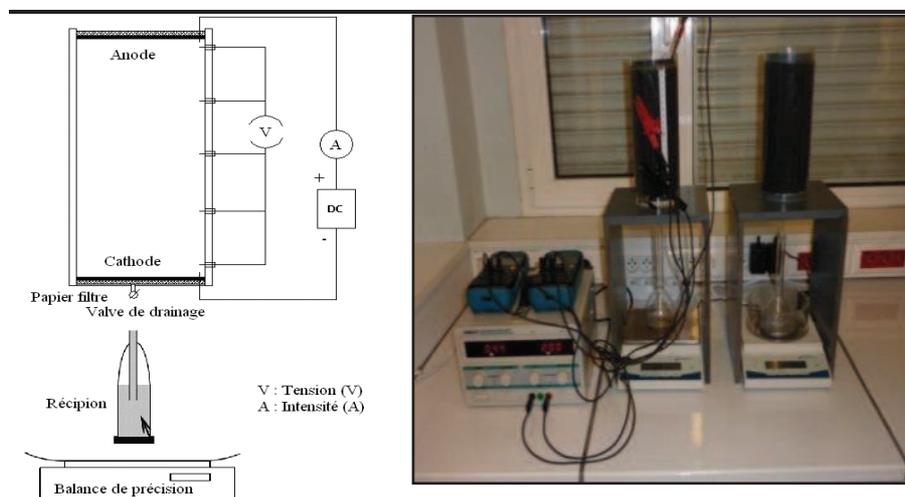
Deux dispositifs ont été mis au point pour réaliser les essais de déshydratation du sédiment.

##### 3.1.1 Dispositif d'électrodéshydratation d'origine (n°1)

Le montage d'origine est constitué d'une cellule cylindrique (diamètre interne = 9 cm, longueur = 20 cm), en acrylique transparent, équipée à chaque extrémité d'une électrode en graphite percée de 9 orifices (1 cm de diamètre). La matrice solide est retenue à l'intérieur de la cellule par deux papiers filtres (porosité : 0,45  $\mu$ m) permettant le passage de la phase

liquide uniquement. Le courant électrique est généré par une alimentation de courant continu réglable et les paramètres de contrôles électriques sont mesurés par un multimètre. La cellule cylindrique est positionnée verticalement, l'anode placée au sommet, comme le montre la Figure 12. Pour assurer une consolidation uniforme et un contact permanent entre l'électrode supérieure (anode) et le sédiment, on applique un poids.

Le protocole d'essai consiste à imposer un potentiel électrique (0,1 ; 0,3 ; 0,6 ; 0,9 V.cm<sup>-1</sup>) pour chaque colonne et de comparer les résultats avec une colonne soumise à l'effet de la gravité seule (0 V.cm<sup>-1</sup>). Durant les essais, on mesure le volume de l'effluent aqueux sortant, ainsi que le tassement du sédiment. A la fin de chaque test, on mesure la teneur en eau du sédiment, le pH et la conductivité électrique du sédiment traité (extraction de tranches de 5 cm d'épaisseur), ainsi que dans l'effluent aqueux final total.



**FIGURE 12** : Premier dispositif expérimental d'électrodéshydratation

### 3.1.2 Dispositif modifié d'électrodéshydratation (n°2)

Le couplage de deux processus de consolidation, électrocinétique et mécanique, a exigé la conception d'un nouveau montage expérimental pour l'étude de la déshydratation. Le dispositif n°2 a été conçu pour rendre la cellule plus apte à supporter un chargement mécanique. La cellule, de forme cylindrique, est en PVC pour mieux supporter les contraintes de pression, et est encastrée dans un châssis rigide en matériau Dural. Cette cellule est constituée de deux parties: la partie inférieure où est introduit l'échantillon, et la partie supérieure pourvue d'un piston en Téflon qui sert à compacter l'échantillon (Figure 13). Elle est équipée de deux électrodes en graphite percées de 9 orifices de 1 cm de diamètre. La partie

inférieure est composée de deux parties complémentaires : l'une contient l'échantillon (diamètre interne = 9 cm et longueur = 20,5 cm) et l'autre est le compartiment de drainage (une des électrodes de graphite est incorporée dans ce compartiment). Dans la cellule, l'échantillon se trouve entre le piston et le châssis rigide, ce qui permet d'une part d'encaisser l'effort appliqué à l'échantillon, et d'autre part d'assurer un bon contact électrique entre l'électrode et le sédiment. Deux papiers filtres (porosité : 0,45  $\mu\text{m}$ ), permettant le passage de la phase liquide, sont intercalés entre l'échantillon et les électrodes de graphite. Une pression est appliquée à l'échantillon en faisant agir une vis, en contact avec le piston. L'effort appliqué sur l'échantillon est transmis à un capteur de force encastré dans le châssis. La cellule est également pourvue d'un orifice de drainage permettant de recueillir l'effluent aqueux. Le courant électrique est généré par une alimentation de courant continu réglable et les paramètres de contrôles électriques sont mesurés par un multimètre. Deux thermocouples de type K sont associés aux deux électrodes, pour mesurer l'évolution de la température. La cellule cylindrique est positionnée verticalement, l'anode placée au sommet.



A



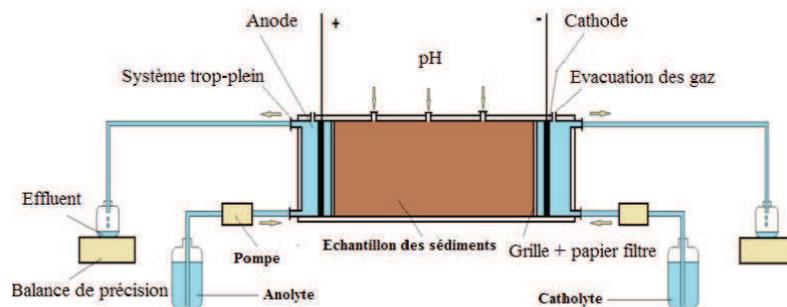
B

**Figure 13 :** Détails du dispositif d'électrodésiccation modifié A : Piston en Téflon + loge de l'échantillon et compartiment de drainage en PVC ; B : Piston en Téflon + électrode de graphite + joint d'étanchéité.

### 3.2 Dispositif d'électroremédiation

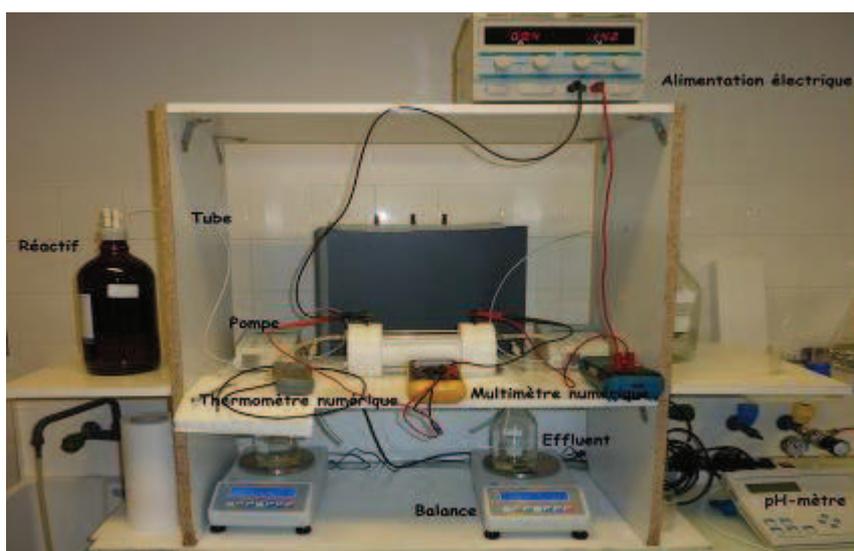
La Figure 14 donne une représentation schématique du montage expérimental utilisé au laboratoire pour l'électromigration d'éléments chimiques au sein du sédiment, et sa réalisation est montrée sur la Figure 15. Le montage est constitué d'une cellule en Téflon-PTFE,

matériau qui présente l'avantage d'être stable thermiquement et inerte chimiquement, d'une contenance de 260 cm<sup>3</sup> (14 x 4,9 x 4,9 cm). La cellule de forme cylindrique (Figure 16A), se compose de trois parties indépendantes : une partie centrale contenant le matrice poreuse et, à chacune des extrémités, un compartiment aménagé pour recevoir l'électrode et le réactif. La séparation entre les compartiments est réalisée avec un papier filtre (porosité : 0,45 µm) et une grille introduite après le papier, laissant le passage des solutions et des ions mais retenant la phase solide. Trois trous taraudés sur la face extérieure du compartiment central permettent d'introduire une électrode pour mesurer le pH.



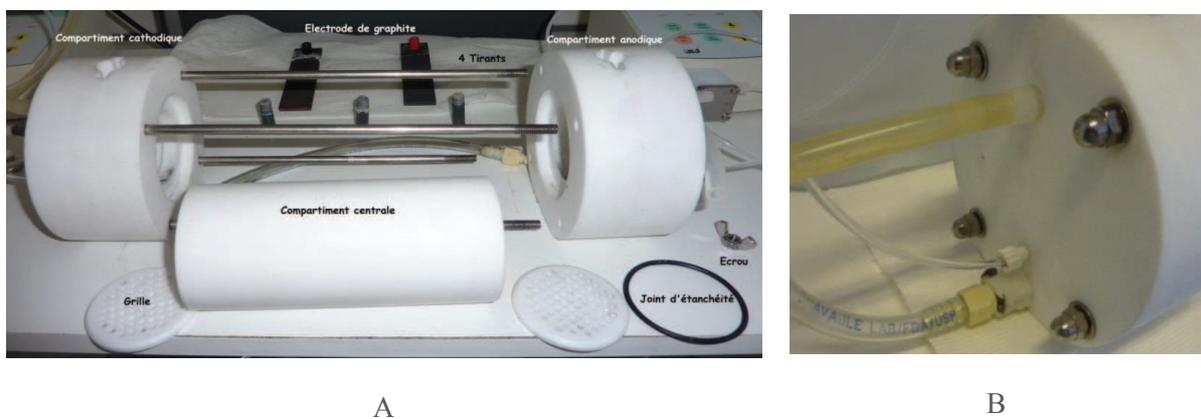
**FIGURE 14 :** Schéma du dispositif expérimental

Les électrodes en graphite, plongées dans les solutions des compartiments anodiques et cathodiques à chaque extrémité, sont reliées à une alimentation électrique permettant d'imposer une tension continue. Les électrodes en graphite sont inertes chimiquement, ce qui leur confère la particularité de ne pas se corroder, ni de se passiver lors des diverses expériences menées au sein du laboratoire.



**Figure 15 :** Vue d'ensemble de la réalisation du dispositif expérimental

Des solutions de réactifs sont injectées en continu dans chacun des compartiments, par des pompes doseuses (entre autres pour contrôler le pH). Des systèmes de trop-plein permettent de récupérer les anolytes et catholytes (Figure 16B). Ce système évite en outre le développement de gradients hydrauliques aux extrémités de la cellule. La tension est maintenue constante et c'est l'intensité du courant électrique qui varie en fonction de la résistivité du milieu et des espèces ioniques mises en jeu. La décontamination est réalisée sous un gradient de tension moyen de  $1 \text{ V.cm}^{-1}$  dans l'échantillon. Ce gradient reste théorique car la tension ne varie pas de façon régulière dans l'espace inter électrodes.



**FIGURE 16** : Détails du dispositif d'électroremédiation A : détails de la cellule ; B : systèmes d'alimentation et de trop plein.

Les essais d'électrodécontamination nécessitent un suivi expérimental continu afin d'observer la bonne marche de l'expérience au cours du temps ; pour cela, certains paramètres (le pH, la température, les gradients de tensions, l'intensité du courant et les débits des solutions d'additifs) sont mesurés régulièrement. Des prélèvements quotidiens des effluents anodiques et cathodiques sont réalisés au fur et à mesure de l'avancement du traitement car cela permet de déterminer les quantités d'espèces polluantes extraites et d'évaluer la fin du traitement. En effet, au bout d'un certain temps de fonctionnement, les quantités extraites sont négligeables et il devient alors judicieux d'arrêter le traitement d'un point de vue de la consommation énergétique. A la fin de chaque essai, la matrice solide est découpée en quatre tranches, qui seront analysées.

#### 4 CONCLUSION

La caractérisation des matériaux de dragage de la chambre de dépôt de Tancarville a montré, en premier lieu, qu'ils sont peu maniables, d'un point de vue hydrique, pour une utilisation ultérieure dans le BTP et qu'une consolidation accélérée est nécessaire s'ils doivent être

maintenus en chambre de dépôt. En second lieu, ces produits peuvent constituer une menace potentielle pour l'environnement s'ils sont laissés en l'état. En effet, leur composition en particules fines est élevée dans la composition granulométrique, et les concentrations moyennes des métaux lourds observées dans ces produits sont comprises entre les valeurs de référence GEODE N1 et N2. Les concentrations en HAP sont également 10 à 50 fois plus élevées que les concentrations « de fond » relevées dans les sols haut-normands avoisinants.

Il est clair que les caractéristiques de ce matériau sédimentaire fin ne vont pas faciliter le prétraitement (déshydratation) en vue d'une éventuelle valorisation. D'autre part, les métaux s'avèrent être essentiellement localisés dans des fractions relativement difficiles à mobiliser. L'atténuation de la contamination, afin d'abaisser les valeurs des contaminants en deçà des niveaux N1, peut donc s'avérer également délicate. Pour répondre à une double attente, en terme de déshydratation mais aussi d'atténuation de la contamination inorganique et organique dans le sédiment de dragage, des dispositifs expérimentaux ont donc été conçus afin d'évaluer les performances des procédés électrocinétiques et de montré l'existence d'alternatives technologiques aux dispositions classiques de traitement des sédiments. Le chapitre 3 suivant décrira la mise en œuvre et l'évaluation du procédé électrocinétique de déshydratation, tandis que le chapitre 4 s'attachera à décrire la mise en œuvre et l'évaluation du procédé d'électroremédiation.

# Chapitre 3

## Prétraitement du sédiment: l'électrodéshydratation



Ce chapitre est dédié à une présentation du traitement de déshydratation des sédiments de dragage grâce à un champ électrique (électrodéshydratation). Le but de cette partie est tout d'abord de fournir une compréhension générale du processus électrocinétique et des phénomènes prédominants en œuvre, puis de rappeler brièvement le principe du protocole expérimental mis en œuvre pour une application à la déshydratation des sédiments. Est ensuite abordée l'étude expérimentale du comportement des sédiments sous l'effet d'un champ électrique, avec un accent particulier sur la détermination des paramètres physico-chimiques.

## 1 LES PRINCIPES DU TRAITEMENT ÉLECTROKINÉTIQUE

L'application d'un champ électrique à un milieu poreux a pour conséquences des phénomènes de transport de matière, de charges et des réactions chimiques et électrochimiques. Il existe six phénomènes liés à l'application d'un champ électrique [Mahmoud *et al.*, 2010], qui sont généralement regroupés sous le terme de phénomènes électrocinétiques : l'électrophorèse, l'électromigration, l'électroosmose, le potentiel de sédimentation, le potentiel d'écoulement et les réactions électrochimiques. Il existe également d'autres modes de transport de matière résultant de l'action d'un autre champ de force, autre que le champ électrique (gradient hydraulique, gradient chimique...).

Selon plusieurs auteurs, certains phénomènes dominent les procédés électrocinétiques, tandis que d'autres, de faible intensité, sont peu compétitifs et peuvent être négligés en première approximation [Baraud, 1997]. Les deux principaux mécanismes qui régissent le transport de matière durant un procédé électrocinétique sont donc l'électro-osmose pour les espèces neutres et l'électromigration pour les espèces ioniques [Roach *et al.*, 2009]. Le principe de fonctionnement du processus peut être simplement illustré par la Figure 17 et sera expliqué par la suite.

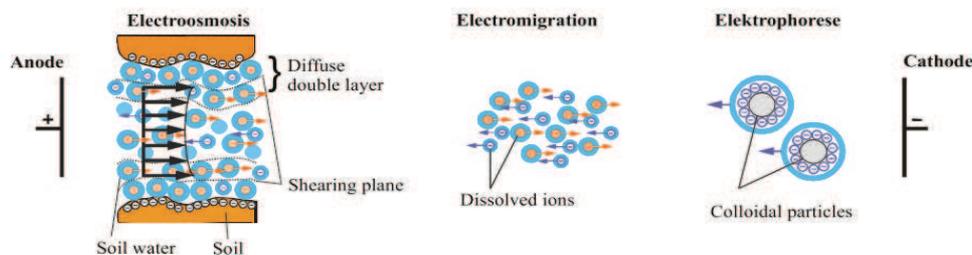


FIGURE 17: Principaux processus de transport électrocinétique sous l'effet d'un champ électrique continu [Wieczorek, 2004]

## 1.1 Le transport électrocinétique

### 1.1.1 L'électrophorèse

C'est le déplacement relatif, provoqué par un champ électrique, de deux phases chargées, l'une constituée des particules solides chargées (phase colloïdale) par rapport à une phase liquide (souvent aqueuse) (Figure 17). Dans le cas d'un système compact, comme l'est le sédiment, ce mode de transport est assez limité [Alshawabkeh and Acar, 1996].

### 1.1.2 L'électromigration

L'électromigration correspond au mouvement des espèces ioniques chargées en solution sous l'effet d'un champ électrique [Puppala et al., 1997], comme le montre la Figure 17. Elle peut être considérée comme un cas particulier de l'électrophorèse, lorsque la taille des particules est proche de zéro (échelle moléculaire) [Blanco, 1996]. Cette migration constitue la conductivité du milieu poreux. Le transport par électromigration n'est possible que lorsque l'équilibre d'électro neutralité dans un système est rompu par l'échange des électrons, suite à des réactions électrochimiques au niveau des électrodes. L'électromigration agit pour rétablir l'équilibre d'électro neutralité. Au cours du traitement électrocinétique, les concentrations des espèces ioniques dans le système varient, par conséquent la conductivité aussi varie. Le processus électrocinétique débute par le mouvement des ions  $H^+$  et  $OH^-$  générés par l'électrolyse de l'eau à l'anode et à la cathode respectivement, et qui se déplacent à travers la matrice poreuse.

Si la tension est maintenue constante, cela permet le contrôle de la vitesse de transport des ions et c'est alors l'intensité électrique qui varie, en fonction principalement de la résistivité du milieu et de la quantité d'espèces ioniques mises en jeu [Shapiro and Probst, 1993; Thevanayagam and Rishindran, 1998]. Dans le cas où l'intensité électrique est maintenue constante, on peut alors contrôler la quantité totale des espèces récupérées dans les compartiments anodiques et cathodiques [Alshawabkeh and Acar, 1996].

Chaque espèce se déplace selon sa propre mobilité ionique, qui est fonction du champ électrique, de la charge électrique de l'espèce, de la taille des ions, du coefficient de diffusion dans le milieu et de la température [Mahmoud et al., 2010]. L'électromigration est un transport rapide non affecté par l'état électrique de la surface des particules solides [Baraud, 1997]. Des changements de polarité et/ou de solubilité des espèces peuvent influencer la vitesse de migration par une modification de la mobilité ionique ou de la direction de

migration [*Hicks and Tondorf, 1994*]. Le rôle de l'électromigration dans les processus d'électro déshydratation est encore méconnu car on ne dispose pas d'assez de données à cet égard dans la littérature scientifique [*Tuan and Sillanpää, 2010*].

### 1.1.3 L'électro-osmose

L'électro-osmose est le mouvement de la phase liquide le long d'une surface solide, induit par un champ électrique [*Coelho et al., 1996*], comme le montre la Figure 17. L'électro-osmose, qui a été découverte par Reuss en 1809, est un phénomène de surface lié à l'existence de la double-couche électrique. En raison de la charge de la surface solide, une accumulation d'ions de signe opposé (contre ions) se produit dans la solution au voisinage de la surface, afin de contrer les charges de surface et pour maintenir l'électro neutralité de l'interface solide/liquide. Dans le cas des argiles, généralement de charge négative, la densité des cations de la solution sera plus importante au voisinage de la surface tandis que les anions de la solution seront repoussés. L'interface entre la surface chargée et la couche de liquide électriquement neutre est appelée double couche électrique. Les contre ions en excès dans la double couche vont transmettre une force d'entraînement plus importante à la solution aqueuse. En effet, dès l'application d'un champ électrique, celui-ci induit un mouvement net du fluide dans la direction de migration des contre ions de la double couche diffuse. Dans le cas de particules argileuses chargées négativement, en contact avec un milieu aqueux, cela se traduit par un mouvement de la double couche vers la cathode, entraînant avec elle les molécules d'eau. L'intérêt de l'électro-osmose augmente avec des matériaux fins peu perméables, car même si un gradient hydraulique est peu efficace dans ce cas, l'électroosmose (ou flux électroosmotique) permet le transport des molécules d'eau à l'échelle moléculaire. L'électroosmose est beaucoup influencée par la variation de pH [*Beddiar et al., 2005*], qui peut modifier l'état de charge de surface des particules solides. En effet, dans certaines conditions de pH acide, les particules argileuses ne sont plus chargées, il n'y a donc plus de double couche électrique et le flux électroosmotique devient alors nul. Dans ce cas, le potentiel zêta  $\zeta$  de la surface est devenu nul (le potentiel zêta est la charge de surface qui nous renseigne sur l'intensité de la charge des contres ions dans la double couche, et qui permet donc de prédire le sens du flux d'électro-osmose). Généralement, si  $\zeta$  est négatif, l'écoulement s'effectue de l'anode vers la cathode tandis que s'il est positif, le sens de l'écoulement s'effectue vers l'anode. Le potentiel zêta est donc fonction du pH mais aussi de la force ionique [*Palaprat et al., 2002*].

Le transport électroosmotique de la phase interstitielle du sédiment peut affecter la pression des pores, la composition chimique de la phase aqueuse (puisque même les substances neutres peuvent migrer dans le sens du flux de la phase aqueuse), le potentiel électrique, la température du milieu, ainsi que les déformations, voire les fissurations du matériau [Palaprat et al., 2002].

#### 1.1.4 Le potentiel de sédimentation

C'est le déplacement des particules chargées sous l'effet de la gravité (en raison de forces gravitationnelles) dans un liquide et qui peut produire un champ électrique (une différence de potentiel électrique) dans le système [Amatore, 2002]. Cette situation est à l'opposé de l'électrophorèse, car c'est le mouvement même des particules qui crée le champ électrique.

#### 1.1.5 Le potentiel d'écoulement

C'est le déplacement d'un liquide par rapport au solide sous l'effet d'un gradient hydraulique [Amatore, 2002], il en résulte l'apparition d'un potentiel électrique dans le système [Amatore, 2002]. Les contre ions de la partie mobile de la couche diffuse sont entraînés en raison du gradient hydraulique ; il en résulte une accumulation d'ions dans le sens de l'écoulement, ce qui génère une différence de potentiel. Cette situation est à l'opposé de l'électro-osmose, car c'est le mouvement même du liquide qui crée le champ électrique.

### 1.2 Autres modes de transport

Les autres modes de transport résultent de l'action d'un champ de force, autre que le champ électrique, tels qu'un gradient hydraulique ou un gradient chimique.

#### 1.2.1 Le gradient hydraulique

Pour les matériaux de faible perméabilité, contenant principalement de l'argile, la conductivité hydraulique (perméabilité du milieu poreux) est très faible; la contribution au transport global des substances ou particules est alors très faible sous l'effet du gradient hydraulique, celui-ci peut être alors négligé [Baraud, 1997].

#### 1.2.2 Le gradient chimique

La diffusion est le mouvement des espèces chimiques sous l'effet d'un gradient de concentration, qui conduit à un transfert de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. La diffusion est régie par la nature du milieu et des espèces chimiques présentes

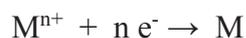
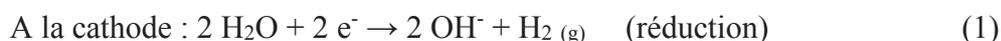
et l'électromigration contribue au flux total [Baraud, 1997]. Le temps caractéristique de transport par diffusion (en milieu liquide) est négligeable par rapport au temps caractéristique de transport par migration électrocinétique [Palaprat et al., 2002].

Pour deux solutions de composition différente, séparées par une membrane semi-perméable, le phénomène d'osmose constitue quant à lui la tendance du solvant à passer, sous l'effet du gradient chimique, de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée, pour rééquilibrer la concentration en solutés dans les deux compartiments (les solutés ne pouvant pas passer à travers la membrane). Les systèmes colloïdaux (dus à la présence d'argiles) peuvent être assimilés à des membranes semi perméables dont l'intérêt est de laisser passer les ions mais pas les particules neutres.

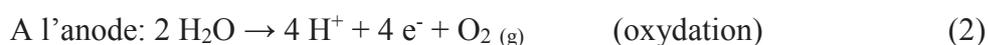
Les contributions au transport global des substances ou particules par la diffusion ou l'osmose sont peu compétitives et peuvent être négligées en première approximation lors de l'application d'un champ électrique au sein d'une colonne de sédiment [Baraud, 1997].

### 1.3 Les réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques, survenant au niveau des électrodes appliquées au sein du sédiment à traiter, sont des réactions d'oxydoréduction ou d'échange d'électrons entre une espèce chimique et une électrode, qui affectent l'électroneutralité du système et permettent d'assurer la conductivité électrique du milieu. Quand un champ électrique est appliqué entre les électrodes dans une solution aqueuse, l'électrolyse de l'eau se produit dans le but de maintenir l'équilibre des charges. L'électrolyse de l'eau produit du gaz dihydrogène et des anions hydroxydes  $\text{OH}^-$  à la cathode (équation 1), tandis que du dioxygène gazeux et des protons  $\text{H}^+$  sont produits à l'anode (équation 2). En conséquence, le pH près de la cathode augmente tandis qu'il diminue à proximité de l'anode.



$\text{M}^{n+}$  représente n'importe quel type d'espèce cationique susceptible d'être réduite (tels les cations métalliques).



Il est clair que ces réactions sont affectées non seulement par le type de matériaux constituant les électrodes, mais également par la nature des ions (oxydables ou réductibles) présents dans l'électrolyte. La plupart des auteurs considèrent que les réactions électrochimiques prédominantes au sein des sédiments traités par un procédé électrocinétique sont des réactions d'électrolyse de l'eau [Acar and Alshawabkeh, 1993; Baraud, 1997], ce qui affecte donc en premier lieu le pH, mais également la conductivité électrique du milieu, le potentiel zêta, et qui sont déterminantes sur la spéciation et la solubilité des éléments chimiques présents dans le sédiment [Pamukcu and Wittle, 1992]. La réaction d'électrolyse de l'eau peut même être considérée à l'origine du phénomène de transport par électromigration, puisque les ions  $H^+$  et  $OH^-$  générés en grande quantité sont ensuite transportés par ce phénomène [Pomès et al., 2002].

Le taux de production des ions  $H^+$  et  $OH^-$  est régi par la densité de courant appliqué [Hicks and Tondorf, 1994]. Les ions  $OH^-$  et  $H^+$  produits migrent ensuite à travers le sol (ou le sédiment) sous l'influence du champ électrique appliqué. Le gradient de pH ainsi développé peut affecter les propriétés du sol (capacité d'échange d'ions) ou la chimie dans le fluide interstitiel [Baraud, 1997]. Ainsi, dans certaines applications [Mahmoud et al., 2010], les effets du pH peuvent entraîner une détérioration de la qualité de la matrice solide et potentiellement changer l'état d'agrégation des particules colloïdales, en les dispersant ou au contraire en les coagulant. D'autre part, la génération des gaz (dioxygène et dihydrogène) au niveau des deux électrodes entraîne l'apparition d'espaces vides à l'intérieur de la matrice, qui conduisent à l'augmentation de la résistance électrique du système [Mahmoud et al., 2010].

L'efficacité du procédé électrocinétique est également affectée par le phénomène d'oxydation de l'anode, qui est soumise à la corrosion, ce qui induit un risque de relargage des éléments chimiques de l'électrode (sous forme d'ions solubles), ainsi qu'il contribue à l'augmentation du coût d'exploitation. De ce fait, les meilleures électrodes utilisées doivent posséder une résistance suffisante à la dégradation par oxydation, telles que celles en platine, ou celles en carbone. Concernant les électrodes de graphite, elles sont relativement peu chères mais elles sont fragiles et ne résistent pas bien aux contraintes mécaniques. Ainsi, au bout de quelques dizaines d'heures de traitement, elles s'effritent et libèrent des grains de charbon [Mahmoud et al., 2010]. À la cathode, on peut choisir un autre matériau, comme le cuivre ou l'acier inoxydable... Il est clair que les réactions aux électrodes sont affectées non seulement par les matériaux de l'électrode, mais aussi par les ions présents dans l'électrolyte (ions du fluide interstitiel, provenant des échanges avec la matrice solide).

La tension appliquée au cours d'un traitement électrocinétique doit être suffisamment élevée pour dépasser la tension d'électrolyse de l'eau : ceci implique une résistance du milieu importante et donc une perte ohmique assez considérable [Larue and Vorobiev, 2004]. Cette perte ohmique provoque le chauffage ressenti dans les dispositifs expérimentaux d'électrodéshydratation en PVC. Cet effet thermique diminue la viscosité du liquide, ce qui conduit généralement à l'amélioration des cinétiques de transport (et donc à une meilleure filtration de l'eau présente dans le sédiment). Cet effet thermique est d'autant plus prononcé que l'opération d'électrodéshydratation prend plus de temps [Weber and Stahl, 2002]. Mais si la température devient ponctuellement trop élevée, on peut assister à des phénomènes de fissuration du matériau, qui conduisent à un arrêt du processus localisé à l'endroit de la fissuration, où il y a alors rupture de la continuité du courant électrique.

Les modifications de pH dans le système influencent fortement le transport électrocinétique. Si un front basique se développe à proximité de la cathode, les métaux solubilisés dans le fluide interstitiel finissent par précipiter sous forme d'hydroxydes, ce qui conduit à une baisse de la conductivité électrique et entraîne une diminution du courant électrique (ou une augmentation du gradient de tension si l'on veut garder le courant constant). En revanche, dans les conditions de pH acide à proximité de l'anode, la concentration en ions dans la phase aqueuse augmente, car la solubilisation des métaux est favorisée en milieu acide [Baraud, 1997]. La conductivité électrique augmente alors, car elle est étroitement liée à la concentration en ions de la phase aqueuse. Si la tension appliquée est maintenue constante, une hausse d'intensité électrique est alors observée dans la matrice acidifiée.

L'avancée des deux fronts, acide et basique, s'effectue à des vitesses différentes puisque la mobilité des ions  $H^+$  est 1,8 fois plus grande que celle des ions  $OH^-$ . De plus les charges de surfaces étant le plus souvent négatives, donc le flux d'électroosmose étant dirigé vers la cathode, ce dernier entrave la progression du front basique [Palaprat et al., 2002].

## **2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL MIS EN ŒUVRE POUR L'ÉLECTRODÉSHYDRATATION**

### **2.1 Dispositif d'électrodéshydratation d'origine**

Les essais d'électrodéshydratation ont été réalisés avec deux dispositifs expérimentaux (voir chapitre 2, partie 3.1.1.). Le travail expérimental associé à l'utilisation du dispositif n° 1 a été conçu pour examiner l'impact d'un champ électrique continu sur l'évolution des propriétés des sédiments de dragage et tout particulièrement leur teneur en eau.

Le dispositif expérimental n° 1 est constitué d'une cellule placée en position verticale contenant le sédiment (Figure 12). On réalise une homogénéisation mécanique des sédiments et une vérification de la teneur en eau initiale au moment du remplissage. Le remplissage s'effectue par introduction successive de quantités connues de sédiment. Des compactages manuels sont effectués de la façon la plus uniforme possible afin de favoriser l'homogénéité du matériau solide. Le remplissage est arrêté lorsque le sédiment remplit la totalité de la cellule. Avant de lancer l'expérience, on relève la masse totale introduite de sédiment à traiter. Durant les essais, on mesure l'évolution du courant électrique, le volume des solutions collectées, ainsi que le tassement du sédiment en fonction du temps.

À la fin de chaque test, la matrice est sectionnée et on mesure la teneur en eau, le pH et la conductivité électrique pour chaque section de sédiment, ainsi que pour le liquide extrait (effluent). Le protocole des tests consiste à imposer un potentiel électrique faible (0,1 ; 0,3 ; 0,6 ; 0,9 V.cm<sup>-1</sup>) pour chaque colonne et à comparer les résultats avec ceux d'une colonne soumise à l'effet de la gravité seule (0 V.cm<sup>-1</sup>).

## **2.2 Dispositif modifié d'électrodéshydratation**

Le travail expérimental associé à l'utilisation du dispositif n° 2 a été conçu afin d'évaluer l'impact d'une déshydratation électrocinétique assistée par un champ mécanique. Une série d'expériences a été réalisée pour évaluer la contribution de chaque effet individuellement (mécanique et électrique) et leur couplage.

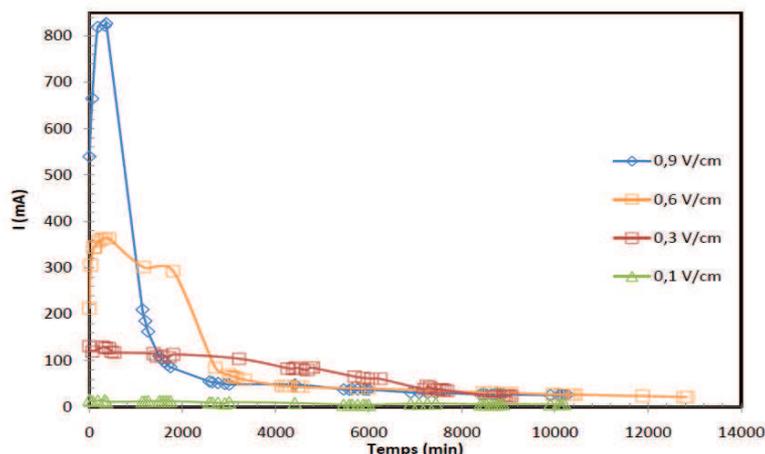
Ce dispositif autorise la mise en place de thermocouples afin de mesurer l'évolution de la température dans le sédiment traité, ainsi que la pression au sein de la colonne d'échantillon, celui-ci n'étant plus seulement soumis à un gradient de gravité mais également à un gradient de pression (d'où la nécessité d'une étanchéité maximale de la cellule dans ce dispositif). La cellule a été montée sur un bâti (support) oedométrique. Le chargement a été calibré par un capteur de force pour estimer la valeur de la charge de consolidation appliquée. Le protocole expérimental associé à l'utilisation du dispositif n° 2 est le même que celui détaillé pour le premier dispositif et décrit dans le chapitre 2 partie 3.1.2.

### **3 COMPORTEMENT DES SÉDIMENTS SOUS L'INFLUENCE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE**

#### **3.1 Influence du gradient électrique sur la déshydratation**

##### 3.1.1 Evolution du courant électrique au cours du processus

L'influence du champ électrique seul sur la déshydratation du sédiment a tout d'abord été étudiée sur le dispositif n°1. La différence de potentiel étant maintenue constante entre les électrodes, on constate que le courant électrique varie au sein du sédiment au cours du traitement. Quelle que soit la tension appliquée, tous les tests ont montré une tendance similaire, comme le montre la Figure 18. Le courant électrique augmente tout d'abord et atteint une valeur maximale au cours des premières heures, puis diminue progressivement et se stabilise enfin, sur une durée de 4 jours de traitement. Plusieurs chercheurs ont également observé un comportement similaire [Al-Hamdan and Reddy, 2008]. Initialement, lorsque le gradient de tension est appliqué, le courant est faible, car il faut du temps pour que la solution interstitielle mobilise et solubilise des ions au sein du sédiment (en premier lieu par l'apparition de l'électrolyse de l'eau). En quelques heures, le courant initial atteint une valeur de crête en raison de la forte concentration ionique qui s'accumule dans le fluide interstitiel aqueux [Saichek and Reddy, 2003]. Cette hausse du courant est directement corrélée à la variation du pH au sein du sédiment, pH initialement légèrement basique (8,4) et qui s'acidifie à proximité de l'anode, à cause de l'électrolyse de l'eau. Dans ces conditions de plus faible pH, la conductivité électrique du sédiment augmente en raison également de la présence de composés inorganiques qui se solubilisent sous forme d'ions dans l'eau interstitielle. L'augmentation de courant est accompagnée d'une augmentation de la température (effet Joule) dans le compartiment du sédiment, qui atteint 35° C. Puis, le courant diminue progressivement, car la conductivité électrique se met à diminuer, du fait des réactions d'électrolyse qui réduisent la concentration ionique totale en neutralisant les ions H<sup>+</sup> par les ions OH<sup>-</sup>. En effet, la mobilité ionique des ions hydroxydes, produits à la cathode et migrant vers l'anode, est plus faible que celle des protons ; par conséquent, cette neutralisation ne survient que dans un deuxième temps, après une première acidification globale du milieu. Les ions H<sup>+</sup> migrant plus vite que les ions OH<sup>-</sup>, ils sont plus vite éliminés avec les effluents de la colonne de sédiment. Le pH a donc tendance ensuite à augmenter de nouveau à partir de la région de la cathode, du fait de la production des ions OH<sup>-</sup>, le phénomène de précipitation des métaux à pH neutre ou basique contribuant également à la baisse globale de la conductivité électrique.



**FIGURE 18 :** Evolution du courant électrique en fonction de la durée du traitement

### 3.1.2 Evolution de l'électroosmose

Quelles que soient les tensions appliquées au sédiment traité, les différents tests ont montré une tendance similaire concernant la capacité de drainage de l'eau par électro-osmose : le débit d'eau récupérée en sortie de cathode augmente dans un premier temps, puis il diminue de manière significative à un stade ultérieur du traitement, comme le montre la Figure 19. On peut assez rapidement observer que le volume d'eau recueillie en fonction du temps par l'effet combiné de la gravité et du potentiel électrique imposé est nettement plus important que le volume d'eau recueillie sous l'effet de la gravité seule ( $0 \text{ V.cm}^{-1}$ ). Ceci montre que la déshydratation est nettement accélérée sous l'effet d'un champ électrique, et ce, d'autant plus que le potentiel électrique imposé est important. En effet, un très faible potentiel électrique, égal à  $0,1 \text{ V.cm}^{-1}$ , montre une influence négligeable sur le drainage, tandis qu'un potentiel de  $0,9 \text{ V.cm}^{-1}$  intensifie l'effet sur le drainage d'un facteur 8. Les ions qui migrent vers les électrodes participent donc par électromigration au transfert du fluide interstitiel vers la cathode, en transférant leur énergie cinétique aux molécules neutres d'eau, et le débit global est donc lié à la quantité totale d'ions migrant vers l'une ou l'autre des électrodes ; le transfert majoritaire vers la cathode suggère que les ions dominants présents dans le sédiment sont sous forme de cations ou des complexes cationiques. Mais le flux électroosmotique est aussi l'un des moteurs principaux de ce transfert de fluide aqueux, puisque la mobilité de la double couche diffuse est également influencée par l'intensité du champ électrique. Ce flux électroosmotique est globalement réalisé vers la cathode, du fait de la présence importante de particules d'argiles chargées négativement dans le sédiment.

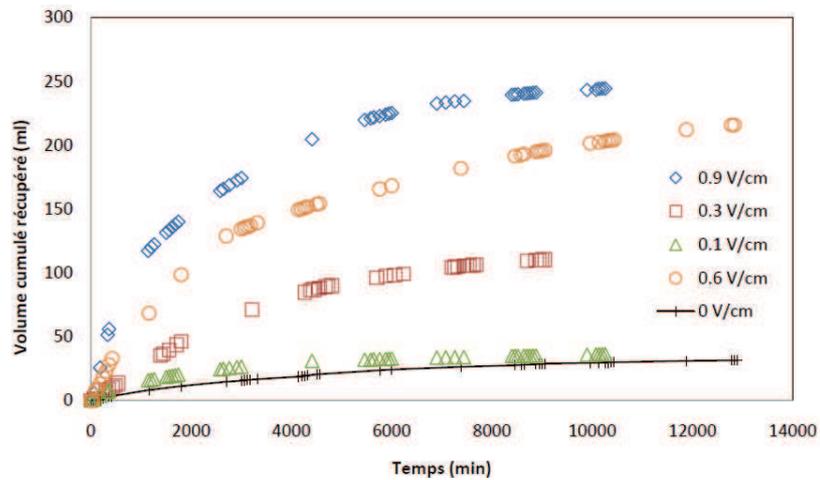


FIGURE 19 : Evolution du volume d'eau cumulé récupéré dans le temps

### 3.1.3 Variation du pH et de la conductivité électrique à l'issue du traitement

La Figure 20 montre la variation du pH au sein du sédiment après que les essais aient été achevés. Les tests montrent que, quelle que soit la tension appliquée en cours de traitement, le pH du sédiment a augmenté en s'éloignant de l'anode et en s'approchant de la cathode. Plus le potentiel électrique imposé est grand, plus on constate la progression d'un front basique au sein du sédiment, qui finit par dominer la chimie de l'échantillon. La valeur du pH à proximité de l'anode reste toutefois plus faible que le pH initial du sédiment, quel que soit le potentiel électrique appliqué. En l'absence de potentiel électrique, le pH à l'anode est approximativement le même que le pH à la cathode.

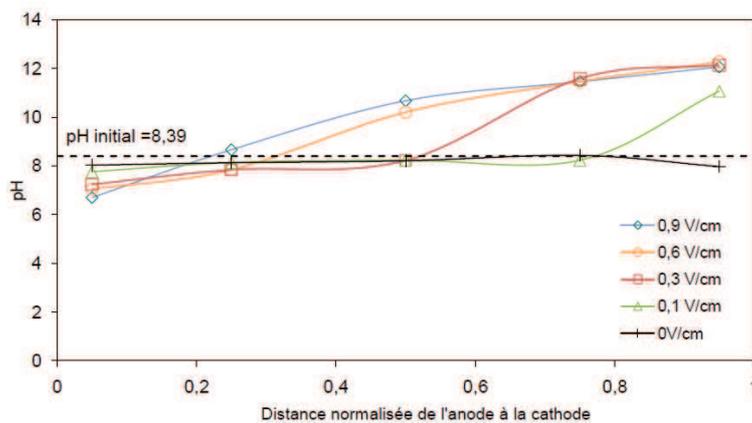
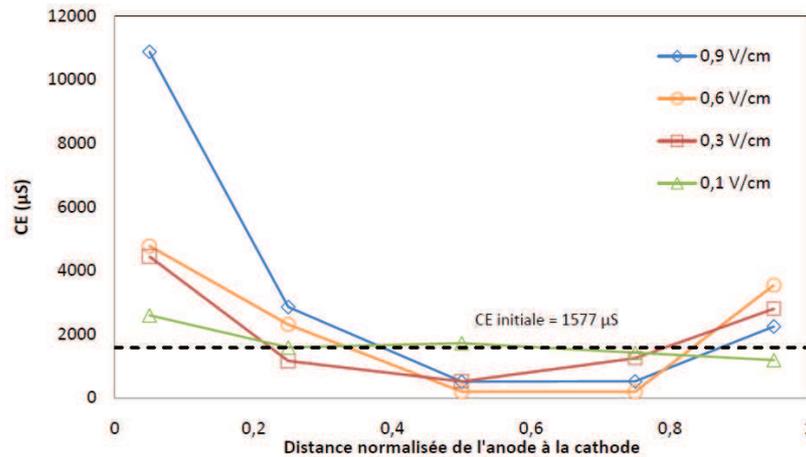


FIGURE 20 : Gradient de pH au sein du sédiment en fin de traitement

La conductivité électrique au sein du sédiment a également varié considérablement après le traitement électrocinétique, comme le montre la Figure 21.



**FIGURE 21 :** Gradient de conductivité électrique (CE) au sein du sédiment après traitement

A l'issue de tous les tests, quelle que soit la tension appliquée, une plus faible conductivité électrique est observée au centre de la colonne de sédiment et est inférieure à la valeur initiale ( $1577 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). En revanche, aux deux extrémités, la conductivité électrique est plus élevée et dépasse la valeur de la conductivité initiale du sédiment. Il est également constaté qu'à proximité de l'anode, la conductivité augmente fortement avec l'augmentation du champ électrique appliqué, ce qui est dû au pH plus acide du sédiment (forte génération de protons et d'ions solubilisés). En revanche, la conductivité électrique s'avère plus faible au niveau de la cathode quand la tension appliquée est plus élevée, du fait que le milieu est devenu fortement basique et que des précipitations chimiques ont eu lieu [Cherifi *et al.*, 2009]. Au milieu de l'échantillon, on a enregistré les valeurs les plus faibles de conductivité électrique, ce qui est probablement dû à l'appauvrissement du fluide interstitiel en ions suite à leur migration vers l'une ou l'autre des électrodes.

#### 3.1.4 Consolidation du matériau, consommation énergétique et durée du traitement

Le Tableau 13 résume les différents tests réalisés et relie les données de tassement du matériau et de volume d'eau drainée à la consommation d'énergie électrique, en fonction de la valeur du champ électrique et de la durée du traitement. La consommation d'énergie varie de 29,07 à 454,86 Wh (à durée de traitement constante), ce qui est conforme à des travaux similaires relatés par d'autres chercheurs [Reddy *et al.*, 2006a]. Quant à la consolidation du matériau, on observe d'après le Tableau 13 qu'elle est directement liée à la tension appliquée au sédiment. Ainsi, pour une différence de potentiel de  $0,9 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  appliquée au sédiment,

c'est-à-dire lorsque la déshydratation est maximale, on réduit de 12% le volume de matériau par simple drainage de l'eau interstitielle.

**TABLEAU 13.** Données sur l'efficacité du traitement en terme énergétique, de capacité de déshydratation et de tassement du matériau.

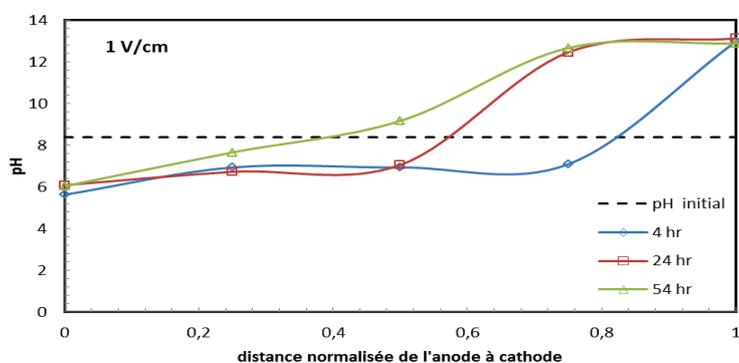
N° de l'essai	Potentiel électrique (V.cm <sup>-1</sup> )	Durée de traitement (h)	Puissance consommée (Wh)	Volume d'eau cumulé récupéré (mL)	Tassement final du matériau (mm)
1	0	148	0	28,4	10
2	0,1	148	25,16	35,2	11,5
3	0,3	148	222	110,1	17
4	0,6	148	340,4	194,9	21
5	0,9	148	393,68	241,2	23

### 3.2 Influence de la durée du traitement sur la déshydratation

Afin de de comprendre l'influence de la durée du traitement sur l'efficacité de la déshydratation, la différence de potentiel électrique a été maintenue constante (1 V.cm<sup>-1</sup>) pour trois durées de traitements différentes (4 h, 24 h et 54 h).

#### 3.2.1 Profils du pH dans le sédiment

La Figure 22 présente les profils de pH au sein du sédiment, en fonction de différentes durées de traitement avec un gradient de potentiel constant égal à 1 V.cm<sup>-1</sup>. On rappelle que le taux de production des ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> est fixé par l'intensité du courant et dépend donc du potentiel appliqué et de la conductivité de la solution, qui sont donc équivalents pour les trois expériences [Hicks and Tondorf, 1994].



**FIGURE 22 :** Effet de la durée de traitement sur les profils du pH dans le sédiment

La tendance générale d'une l'apparition d'un pH faible à l'anode et d'un pH élevé à la cathode est bien sûr observée, quelle que soit la durée du traitement. On observe ainsi la progression d'un front acide vers la cathode et d'un front basique vers l'anode. Les ions  $\text{OH}^-$  ayant une mobilité électrique plus faible que les ions  $\text{H}^+$  et leur progression vers l'anode étant ralentie par le flux électroosmotique dirigé vers la cathode, l'avance du front alcalin est plus lente que celle du front acide. Les résultats montrent que plus la durée du traitement est longue, plus le pH devient alcalin et domine alors la chimie de l'échantillon.

### 3.2.2 Teneur en eau dans le sédiment

Les profils de teneur en eau résiduelle le long de l'échantillon de sédiments, en fonction de la durée du traitement électrocinétique, sont présentés sur la Figure 23.

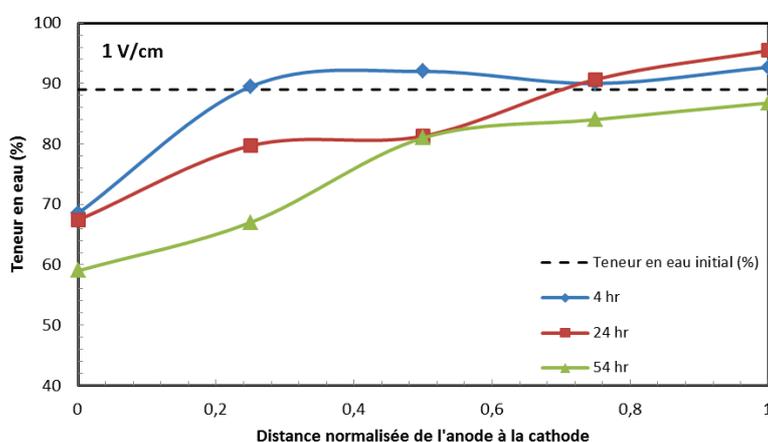


FIGURE 23 : Profils de la teneur en eau finale dans le sédiment, en fonction de la durée du traitement

Quelle que soit la durée du traitement, l'efficacité la plus élevée de déshydratation a été observée à proximité de l'anode. Les teneurs en eau finales mesurées près de l'anode ont été de 69,5, 67 et 44% pour les durées de traitement de 4, 24 et 54 heures respectivement. L'efficacité de drainage de l'eau contenue dans les sédiments de dragage, par le processus électrocinétique, est donc liée étroitement à la durée de traitement et augmente avec cette durée.

### 3.3 Qualité des effluents obtenus au cours de la déshydratation

Les effluents récupérés durant le processus de déshydratation ont été analysés pour contrôler leur qualité physico-chimique, afin d'évaluer l'effet du procédé électrocinétique non seulement sur la déshydratation mais aussi sur certaines caractéristiques physico-chimiques.

Les paramètres mesurés ont été le pH, la conductivité électrique, le potentiel redox (voir Tableau 14), ainsi que la quantité de certaines espèces métalliques.

### 3.3.1 pH, conductivité électrique et potentiel redox des effluents

Pour l'ensemble des essais (à l'exception de l'expérience n° 1, où aucun gradient électrique n'a été appliqué), le pH des effluents aqueux récupérés du côté de la cathode est nettement supérieur à celui de la matrice de sédiments avant traitement électrocinétique (Tableau 14).

**TABLEAU. 14** Analyses des effluents aqueux

N° de l'essai	Potentiel électrique (V/cm)	Durée (h)	pH	CE (mS.cm <sup>-1</sup> )	Eh (mV)
1	0	148	8,2	40,9	108
2	0,1	148	10,4	45,5	50,9
3	0,3	148	13,2	104,9	-157,7
4	0,6	148	13,1	150,5	-162,4
5	0,9	148	13,3	142,5	-154,8

L'application d'un champ électrique rend donc la solution de l'effluent d'autant plus basique que l'on augmente la tension appliquée (on obtient un pH de 13 même pour une tension appliquée modérée de 0,3 V.cm<sup>-1</sup>). Pour les conditions de traitement plus sévères (0,6 V.cm<sup>-1</sup> ou 0,9 V.cm<sup>-1</sup>), le pH ne varie plus que très légèrement après qu'il ait atteint la valeur de 13. La gravité seule n'affecte pas le pH de l'effluent (expérience n°1).

Concernant la conductivité électrique des effluents, il y a eu pour l'ensemble des expériences une augmentation de sa valeur, comparée à la valeur initiale propre du sédiment (1,57 mS.cm<sup>-1</sup>). L'application d'un champ électrique ou d'une charge mécanique (la gravité ici) affecte donc la conductivité électrique des effluents. La contribution de l'effet d'un champ électrique est nettement supérieure à celle de la gravité seule. D'autre part, d'une manière générale, l'augmentation de la valeur du champ électrique conduit à une augmentation de la conductivité électrique des effluents récoltés. Cette augmentation est due à l'enrichissement des effluents par la solution interstitielle chargée en ions. Même un simple champ de gravité produit ce phénomène, ce qui s'apparente à un phénomène de lixiviation.

Le potentiel d'oxydoréduction ou potentiel redox (Eh) représente la capacité des systèmes présents dans la matrice à échanger des électrons. Selon plusieurs auteurs, les mesures du potentiel redox ont peu de signification théorique et leur interprétation est difficile [Berner, 1981]. Une valeur de potentiel redox positive indique que la matrice contient globalement une grande quantité d'agents oxydants. Plus la valeur est élevée, plus le mélange complexe est oxydant. Tandis que si la valeur mesurée est négative, cela signifie que la substance contient globalement une grande quantité d'agents réducteurs. La plupart des types d'eau (pluie, eau du robinet, rivières...) contiennent plutôt des agents oxydants (en particulier l'oxygène dissous de l'air), et leur potentiel redox est positif. Le potentiel redox de l'effluent mesuré pour l'expérience n° 1 (sans application de champ électrique) montre la plus haute valeur enregistrée, sur l'ensemble des tests, et dépasse même la valeur initiale de la matrice de sédiment (90,5 mV). On peut donc penser que sous l'effet de la gravité seule, cet effluent s'est enrichi essentiellement en espèces oxydantes. En revanche, dès l'application d'un très faible champ électrique de  $0,1 \text{ V.cm}^{-1}$ , le potentiel redox de l'effluent récolté diminue et atteint une valeur de 50,9 mV, qui vaut la moitié de la valeur initiale. L'augmentation de la valeur du champ électrique appliqué conduit à une diminution de la valeur du potentiel redox des effluents récoltés, qui devient alors négative. L'application d'un champ électrique rend donc la solution des effluents plus réductrice, soit un milieu aqueux appauvri en  $\text{O}_2$  (l'enrichissement en  $\text{O}_2$  se faisant à l'anode) et enrichi en agents réducteurs (dihydrogène dissous...). Le même comportement pour tous les paramètres physico-chimiques (pH, Eh et CE) a été observé dans d'autres études [Reddy *et al.*, 2006a].

### 3.3.2 Métaux présents dans les effluents

Les résultats obtenus lors de l'analyse des métaux (ou métalloïdes, pour l'arsenic) collectés dans les effluents aqueux sont répertoriés dans le Tableau 15. Les proportions de métaux (ou métalloïdes) extraits au cours de la déshydratation du sédiment atteignent au maximum 0,56 % de la quantité initialement présente dans le sédiment. Ceci indique que la quantité de ces espèces, obtenues dans l'effluent, restent en proportion négligeable par rapport aux quantités présentes dans le sédiment [Yuan and Weng, 2003]. Toutefois, on peut noter que le taux d'extraction des métaux et de l'arsenic augmente avec l'augmentation du champ électrique imposé. Enfin, on peut remarquer que c'est l'arsenic qui est le mieux extrait parmi toutes les espèces mesurées. L'action de la gravité reste très négligeable sur l'entraînement des espèces contaminantes dans l'effluent aqueux.

**Tableau 15.** Concentrations en métaux (ou métalloïdes) (en mg.kg<sup>-1</sup>) dans les effluents (entre parenthèse : taux d'extraction des espèces par rapport à la concentration initiale dans le sédiment).

N° de l'essai	(mg.kg <sup>-1</sup> )						
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	-	-	-	0,0002 (0 %)	0,0001 (0 %)	-	0,001 (0 %)
2	-	-	-	0,002 (0 %)	0,001 (0 %)	-	0,001 (0 %)
3	0,002 (0,02 %)	-	-	0,02 (0,03 %)	0,003 (0,01 %)	-	0,002 (0,001 %)
4	0,06 (0,5 %)	-	0,01 (0,02 %)	0,04 (0,05 %)	0,09 (0,22 %)	0,005 (0,01 %)	0,08 (0,02 %)
5	0,06 (0,56 %)	-	0,02 (0,03 %)	0,23 (0,33 %)	0,10 (0,25 %)	0,02 (0,04 %)	0,53 (0,16 %)

Pour finir, il est à noter que le processus électrocinétique de déshydratation peut entraîner une augmentation de la turbidité de l'effluent, qui peut être expliquée par le phénomène de migration de la matière organique soluble (acides humiques et fulviques, entraînés par l'électroosmose) et par les phénomènes d'électrophorèse des particules fines (colloïdes argileux).

#### 4 COUPLAGE DE DEUX CHAMPS DE FORCE (ÉLECTRIQUE ET MÉCANIQUE) POUR LA DÉSHYDRATATION

Un ensemble d'expériences (résumées dans le Tableau 16) a été réalisé pour étudier l'influence relative de deux champs de force, électrique ou mécanique, sur le procédé d'électrodéshydratation.

L'étude expérimentale, réalisée avec le dispositif d'électrodéshydratation modifié (n°2), a consisté en premier lieu à maintenir constante la charge de consolidation appliquée sur la colonne de la matrice poreuse et à faire varier la différence de potentiel électrique. En deuxième lieu, la différence de potentiel électrique étant maintenue constante entre les électrodes, on a fait varier la charge de consolidation. Le potentiel électrique varie de 0,5 à 1,5 V.cm<sup>-1</sup>, tandis que la charge de consolidation varie de 25 kPa à 200 kPa.

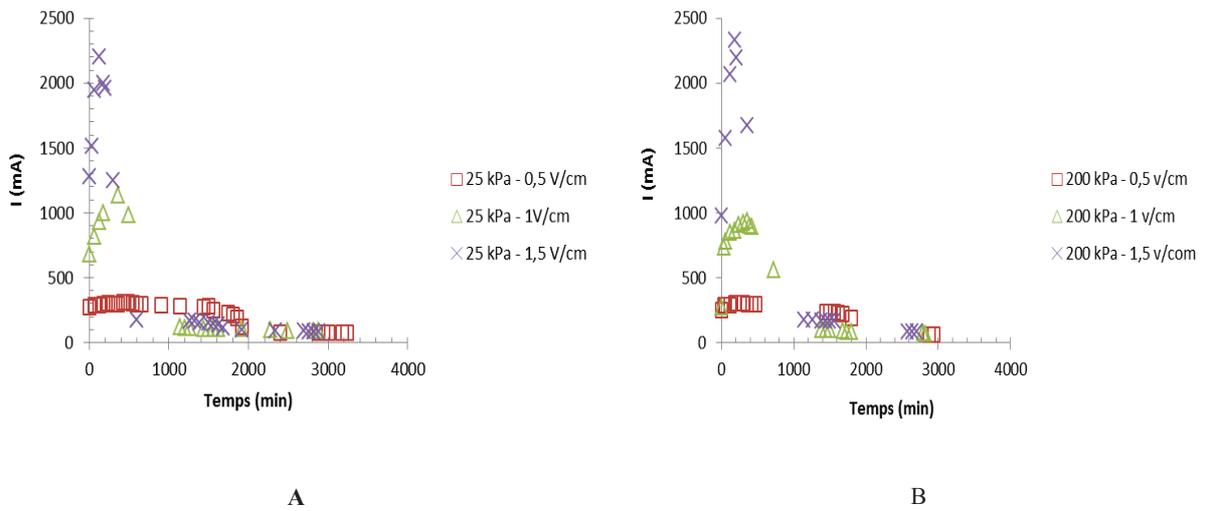
**TABLEAU 16.** Campagne d'expériences menées sur le sédiment de Tancarville et paramètres expérimentaux testés.

N° de l'essai	Potentiel électrique (V.cm <sup>-1</sup> )	Charge de consolidation (kPa)	Durée de traitement (h)	Teneur en eau (%)	pH
1	0,5	25	48	89 ±2	8,2 ±0,2
2	0,5	50	48		
3	0,5	100	48		
4	0,5	200	48		
5	1	25	48		
6	1	50	48		
7	1	100	48		
8	1	200	48		
9	1,5	25	48		
10	1,5	50	48		
11	1,5	100	48		
12	1,5	200	48		

#### 4.1 Evolution de l'intensité électrique

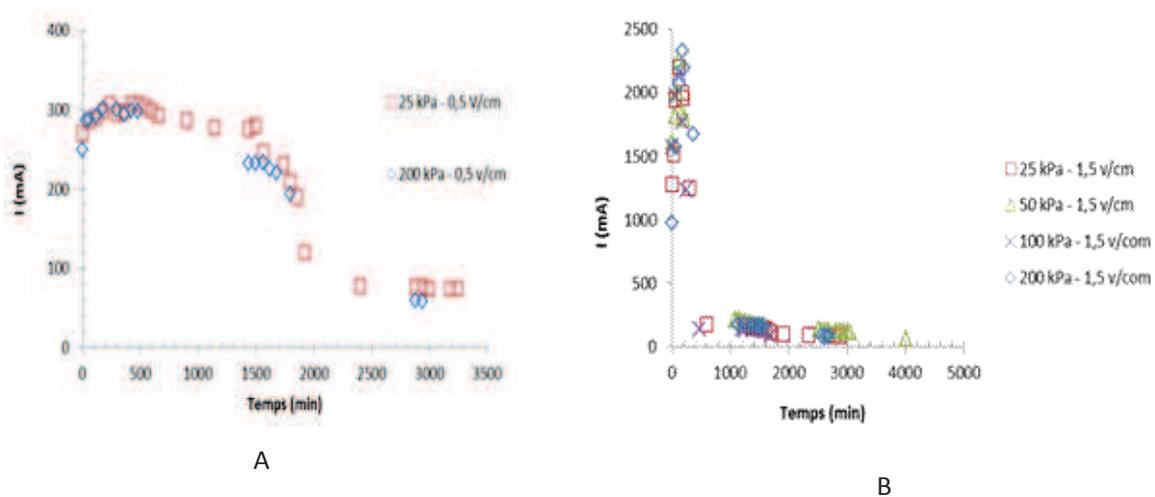
L'évolution de l'intensité électrique dans le système, mesurée régulièrement pendant les expériences, est représentée sur les Figures 24 et 25. Dans le cas où la charge de consolidation appliquée sur la colonne verticale de la matrice est maintenue constante, quelle que soit la valeur de la tension appliquée, les tests ont montré une tendance similaire, comme le montrent les figures 24.A et 24.B. L'intensité augmente pendant les premières heures d'application du procédé, puis diminue et se stabilise à une valeur faible (atteinte d'un régime permanent), en raison des faibles concentrations d'espèces ioniques dans la phase interstitielle de la matrice poreuse. Comme décrit dans les expériences précédentes, effectuées à pression atmosphérique constante, l'appauvrissement accéléré des ions H<sup>+</sup> produits par l'électrolyse de l'eau, et très mobiles, induit un enrichissement dans la colonne de sédiment des hydroxydes produits à la

cathode. Par conséquent, le front basique entrave la migration des espèces ioniques et le courant décroît. Par ailleurs, l'évolution de l'intensité électrique est liée étroitement à la valeur de champ électrique appliqué. Elle augmente avec l'augmentation de la valeur du champ électrique. Mais au-delà de 2000 minutes de traitement, l'intensité du courant électrique n'est quasiment plus influencée par le champ électrique imposé, du fait du quasi arrêt de la migration des espèces ioniques, bloquées par le front basique qui finit par dominer la chimie de l'échantillon.



**FIGURE 24 :** Evolution de l'intensité électrique dans la cellule en fonction du temps, A : 25 kPa B : 200 kPa

Dans le cas où la valeur du champ électrique est maintenue constante, et quelle que soit la valeur de la charge de consolidation mécanique imposée à la colonne de sédiment, on observe une évolution identique de l'intensité électrique (Figures 25.A et 25.B).

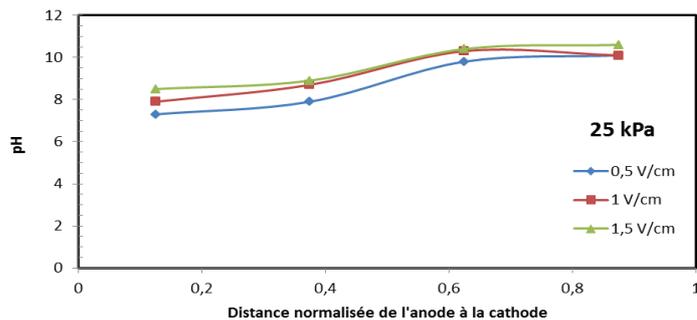


**FIGURE 25 :** Evolution de l'intensité électrique dans la cellule en fonction du temps, A : 0,5 V.cm<sup>-1</sup> B : 1,5 V.cm<sup>-1</sup>

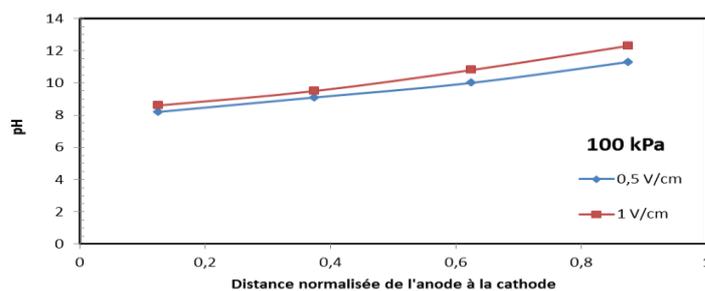
La variation de la charge de consolidation (de 25 kPa jusqu'à 200 kPa) n'affecte en fait pas de façon significative l'évolution de l'intensité électrique. Donc, le comportement de l'intensité électrique est essentiellement régi par la variation de la valeur du champ électrique appliqué.

#### 4.2 Evolution du pH dans le sédiment après le traitement

Les Figures 26 et 27 montrent les profils de pH dans la colonne de sédiment après le traitement, pour les différentes expériences réalisées. Dans les cas où la charge de consolidation appliquée est maintenue constante, quelle que soit la valeur de la tension appliquée, tous les tests ont montré une tendance similaire (Figures 26.A et 27.B). Pendant le processus, et sous l'effet de l'électrolyse de l'eau et de la mobilité relative des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , le front basique l'emporte dans la colonne de sédiment, d'autant plus que le champ électrique est important. Ce résultat, consistant en une augmentation du pH du sédiment avec l'augmentation du champ électrique (à charge de consolidation mécanique constante), est tout à fait similaire à celui obtenu à pression atmosphérique constante.



A



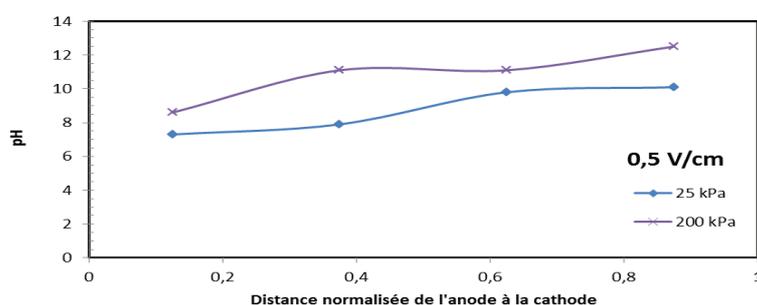
B

FIGURE 26 : Gradient de pH au sein du sédiment en fin de traitement A : 25 kPa ; B : 100 kPa

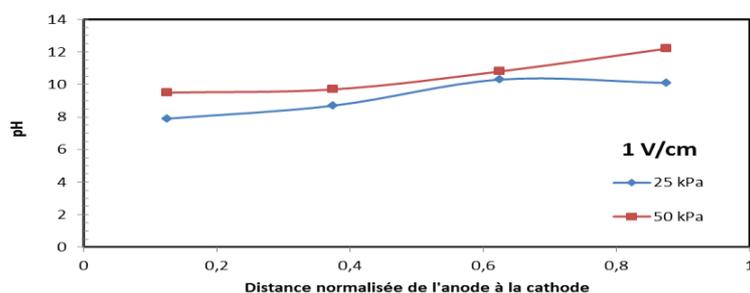
Dans le cas où la valeur du champ électrique est maintenue constante, quelle que soit la valeur de la charge de consolidation mécanique, le pH à la fin de l'essai évolue de la même façon pour l'ensemble des expériences (figure 27.A, 27.B et 27.C). On observe une forte alcalinité dans l'ensemble de l'échantillon du sédiment, à l'exception de la zone proche de

l'anode où le pH reste plus faible. Plus le chargement mécanique est important, plus le pH devient alcalin dans la colonne de sédiment (à champ électrique constant). Ce gradient accentué de pH basique est dû visiblement à l'état hydrique de l'échantillon. Avec l'augmentation du chargement mécanique, l'extraction de l'eau augmente. Plus la teneur en eau baisse au sein du sédiment, moins la quantité d'ions  $H^+$  générés à côté de l'anode est importante et n'arrive donc plus à contrer les ions  $OH^-$  produits à la cathode. Par conséquent, le pH de la colonne de sédiment augmente globalement avec l'augmentation de la valeur de charge de consolidation mécanique.

A



B



C

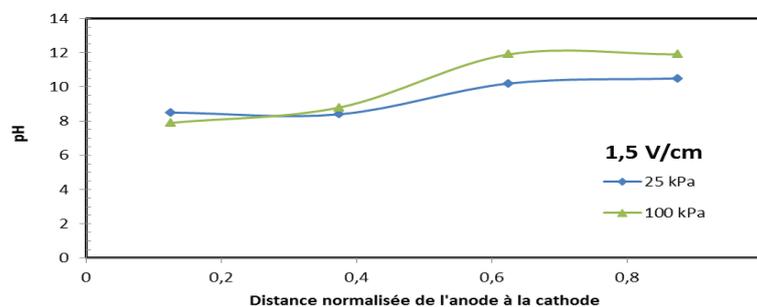
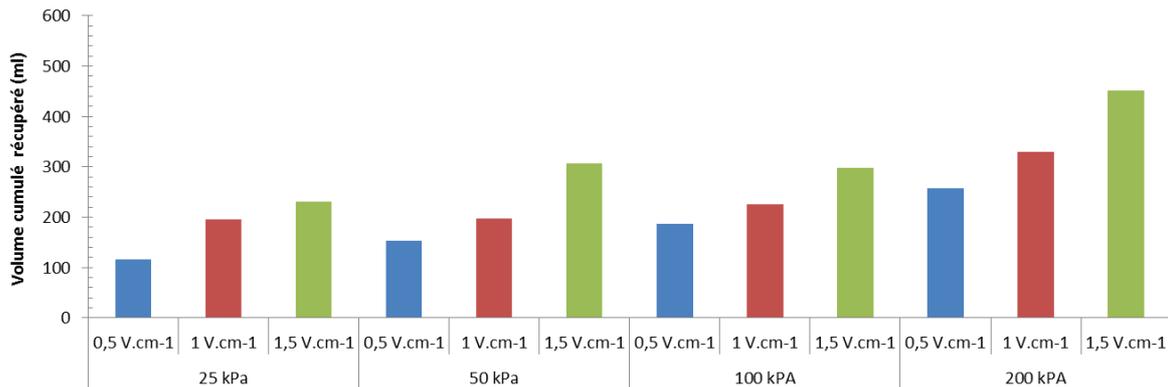


FIGURE 27 : Gradient de pH au sein du sédiment après traitement A :  $0,5 \text{ V.cm}^{-1}$  B :  $1 \text{ V.cm}^{-1}$  C :  $1,5 \text{ V.cm}^{-1}$

### 4.3 Efficacité du couplage des processus électrique et mécanique

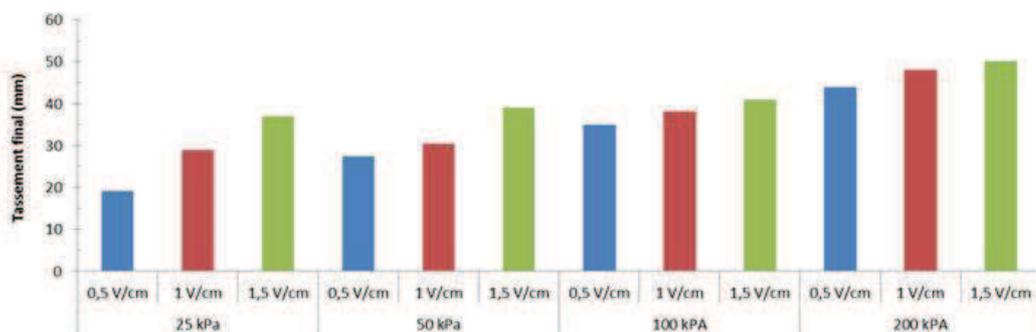
La Figure 28 montre l'évolution du volume cumulé d'eau récupérée à la cathode pour l'ensemble des expériences. Si la charge de consolidation appliquée sur la colonne de la matrice est maintenue constante, et lorsque la tension appliquée varie, tous les tests ont montré une tendance similaire, à savoir qu'une augmentation du champ électrique entraîne une augmentation du volume d'eau extrait de l'échantillon.



**FIGURE 28 :** Volume cumulé d'eau récupérée après traitement pour les diverses conditions opératoires

Le volume d'eau cumulé récupéré est donc sensible à la variation du champ électrique appliqué, comme dans le cas des essais réalisés à pression atmosphérique constante. Dans le cas où le champ électrique est maintenu constant, l'augmentation de la charge de consolidation mécanique conduit également à une augmentation du volume cumulé d'eau récupérée de l'échantillon traité. Les résultats révèlent que le couplage des deux champs de force (électrique et mécanique) rend le procédé d'électrodéshydratation plus efficace.

Concernant la consolidation du sédiment après déshydratation, la Figure 29 montre l'évolution du tassement final du matériau pour l'ensemble des expériences.



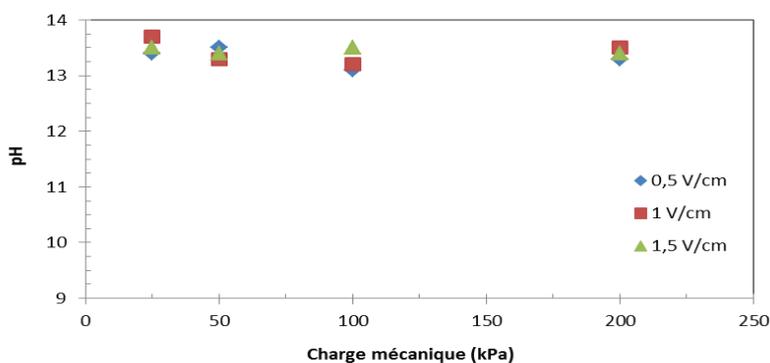
**FIGURE 29 :** Tassement final (en mm) des échantillons de sédiments pour les diverses conditions opératoires

On voit d'après la Figure 29 que le tassement du matériau est directement lié au volume d'eau drainé. En effet, une accentuation du tassement est constatée lorsque le champ électrique imposé augmente (à charge mécanique constante), c'est-à-dire d'autant plus que le volume d'eau drainé est important. De même, le tassement est accentué lorsque la charge mécanique imposée augmente (à champ électrique constant), ce qui va de pair avec un drainage d'eau plus important. Ainsi, les résultats révèlent que l'application simultanée de deux champs de force (électrique et mécanique) améliore l'efficacité du procédé en termes de consolidation du matériau : lorsque la déshydratation est maximale, on peut en effet réduire le volume du sédiment de 25 %.

#### 4.4 Qualité des effluents

Les effluents aqueux récoltés pendant les différents traitements ont été analysés pour évaluer l'effet du procédé électrocinétique sur leur qualité physico-chimique. Les paramètres mesurés ont été le pH, la conductivité électrique et le potentiel redox.

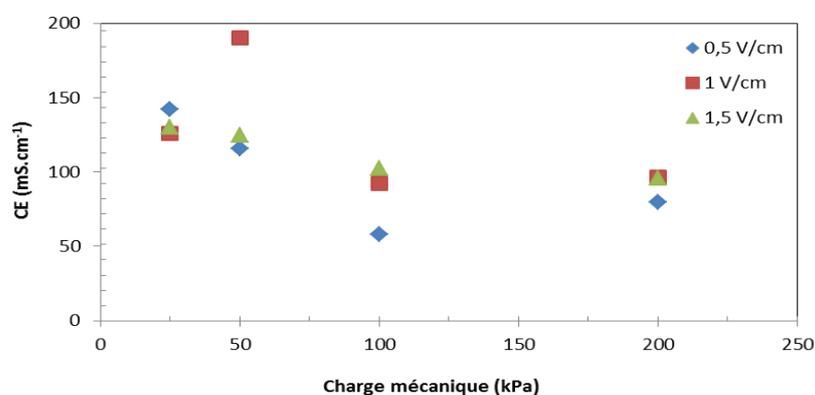
Pour l'ensemble des essais, le pH mesuré des effluents aqueux est très largement supérieur à celui de la matrice de sédiments avant traitement électrocinétique (on rappelle qu'il était de 8,2) (Figure 20).



**FIGURE 30 :** Evolution du pH des effluents aqueux après traitement en fonction des deux champs de force appliqués

Les résultats ont révélé une alcalinité importante des effluents avec l'application du procédé électrocinétique, en couplant les deux champs de force. La plage de variation pour l'ensemble des tests demeure très faible, le pH étant compris entre 13 et 14. Cette tendance à une forte alcalinisation des effluents ne peut être attribuée à l'action du champ de force mécanique, puisque les valeurs de pH obtenues ne sont pas significativement différentes de celles obtenues lorsque seul un champ de force électrique est appliqué (Tableau 16).

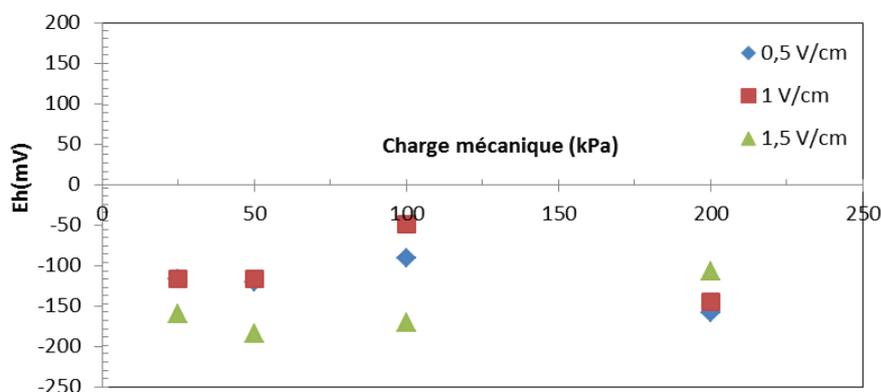
La conductivité électrique des effluents, mesurée pour l'ensemble des expériences (Figure 31), montre qu'elle est plus importante que celle de la matrice de sédiment avant traitement (valeur initiale de  $1,57 \text{ mS.cm}^{-1}$ ). Le procédé électrocinétique, combinant un double champ de force, affecte donc la conductivité électrique des effluents en l'augmentant. Cette augmentation est due à l'enrichissement des effluents par la solution interstitielle chargée d'ions. Mais l'évolution de la conductivité électrique n'est pas directement corrélée à celle du champ électrique, ce qui contredit les résultats de la partie 3.3.1. Ce comportement peut être dû à la présence du deuxième champ de force (mécanique). On constate ainsi sur la Figure 31 que la conductivité électrique des effluents diminue globalement avec l'augmentation de la valeur de chargement mécanique appliquée au sédiment, jusqu'à la valeur de 100 kPa. Les résultats révèlent donc que la conductivité électrique des effluents est plus sensible à la variation d'un champ de force mécanique qu'à celle du champ électrique. L'enrichissement en ions de l'effluent récolté, en principe accru lorsque le champ électrique augmente, est donc en partie annihilé par l'accroissement de la charge mécanique imposée. On a trouvé (Figure 27) que le pH du sédiment augmente globalement avec l'augmentation de la valeur de charge de consolidation mécanique. Par conséquent, ces conditions entravent l'enrichissement du fluide interstitiel par des espèces cationiques de la matrice solide, en provoquant des réactions de précipitation à proximité de la cathode.



**FIGURE 31 :** Evolution de la conductivité électrique des effluents après traitement, en fonction des deux champs de forces appliqués

La Figure 32 montre enfin l'évolution du potentiel redox des effluents après traitement avec un double champ de forces, pour l'ensemble des expériences. L'augmentation de la valeur du champ électrique appliqué conduit à une diminution de la valeur du potentiel redox, qui devient négative (valeurs comprises entre - 170 et - 48 mV). Cet enrichissement des effluents en substances réductrices a déjà été observé lorsque le sédiment était soumis à l'augmentation

d'un champ électrique seul. La présence d'un autre champ de force (mécanique) ne contribue pas de manière significative à son évolution (Figure 32).



**FIGURE 32 :** Evolution du potentiel redox des effluents après traitement, en fonction des deux champs de forces appliqués

## 5 CONCLUSIONS

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une campagne d'essais réalisés pour comprendre le comportement des sédiments soumis à un champ électrique seul, ou combiné avec un champ mécanique, ceci afin d'accélérer le processus de déshydratation. Compte tenu des résultats obtenus, nous pouvons établir les conclusions suivantes :

- Le traitement électrocinétique génère des changements de pH importants au sein du sédiment, une forte alcalinité étant obtenue dans la plus grande partie de la matrice solide, tandis qu'à proximité de l'anode, le pH reste le plus faible et proche du pH initial. L'augmentation de la valeur du champ électrique accentue l'alcalinité du sédiment traité. Ce phénomène a, à priori, un avantage sur le plan environnemental : en effet, le relargage des éléments traces métalliques est très limité, car ils sont immobilisés par précipitation dans le sédiment dans cette plage de pH basique.
- L'intensité du courant électrique dépend du potentiel imposé et varie au cours du traitement : elle dépend de la conductivité du sédiment, qui elle-même dépend de la concentration des espèces ioniques présentes dans le fluide interstitiel ; la concentration des espèces ioniques diminuant au cours du temps, avec l'amplification d'un front basique au sein du sédiment poreux, le courant électrique diminue et finit par se stabiliser à une valeur relativement faible. Le flux électroosmotique est, quant à lui, corrélé avec le courant électrique : il diminue quand le courant électrique faiblit. Ceci est également dû à la diminution de la concentration des espèces ioniques de la

double couche diffuse entraînant les molécules d'eau. Au final, la conclusion la plus importante est que lorsqu'on augmente la valeur de la tension imposée entre les électrodes, l'efficacité de la déshydratation est nettement augmentée, mais le taux d'assèchement diminue avec la durée du traitement. L'application du potentiel électrique se traduit par une dépense d'énergie qui est proportionnelle au volume d'eau drainée. La combinaison entre deux champs de force (mécanique et électrique) permet d'améliorer le processus d'électrodéshydratation.

- Le tassement de l'échantillon suit la tendance du drainage : plus le volume d'eau drainé est important, plus le sédiment se tasse. La combinaison de deux champs de force (électrique et mécanique) est plus efficace pour consolider le sédiment.
- Les propriétés physico-chimiques des effluents sont modifiées lorsque le procédé électrocinétique est appliqué. Ils deviennent hautement réducteurs (appauvrissement en dioxygène, enrichissement en dihydrogène et NaCl), se caractérisent par un pH très basique (compris entre 13 et 14) et une conductivité électrique plus élevée que celle de la matrice solide initiale. Enfin, le processus d'électrodéshydratation peut entraîner une augmentation de la turbidité des effluents, par le relargage de substances organiques solubles et de colloïdes argileux. Cette variation de propriétés est due principalement à la contribution du champ électrique.
- Enfin, la dépense énergétique est régie par deux paramètres : le champ électrique imposé et la durée du traitement. Pour répondre à l'exigence de réduire la dépense d'énergie lorsqu'un traitement de plusieurs jours est requis, l'application d'un champ électrique périodique paraît être une solution prometteuse.

# **Chapitre 4 :** **Traitement du sédiment par** **électroremédiation**



Ce chapitre s'articule en plusieurs parties. La première partie traite des mécanismes de fixation et de relargage des contaminants dans le sédiment. Une deuxième partie présente les expériences préliminaires, sur un sédiment modèle, afin de mieux cerner les processus d'adsorption/désorption des HAP à l'interface eau/sédiments. La troisième partie porte, dans un premier temps, sur l'atténuation par le procédé électrocinétique des polluants inorganiques (métaux lourds) et organiques (HAP) présents dans le sédiment modèle, en utilisant différents additifs chimiques, introduits au sein du pilote afin d'améliorer le processus. Dans un deuxième temps, des essais seront effectués afin de confirmer le potentiel de décontamination du procédé sur une matrice plus complexe (sédiment naturel de la chambre de dépôt de Tancarville).

## **1 MÉCANISMES DE FIXATION ET DE RELARGAGE DES CONTAMINANTS DANS LE SÉDIMENT**

### **1.1 Les métaux lourds dans les sols et les sédiments**

Le sédiment est un matériau complexe qui possède de multiples possibilités d'interaction avec les contaminants. Les interactions sédiments-cations métalliques jouent un rôle clé dans le comportement des métaux, leur distribution dans la phase solide et leur transfert dans la phase aqueuse. Les principaux mécanismes physico-chimiques intervenant au cours de ces transferts (rétention ou relargage des éléments) sont : les échanges d'ions (adsorption non spécifique), la complexation de surface (adsorption spécifique), la précipitation et la co-précipitation.

#### 1.1.1 Mécanismes d'adsorption

L'adsorption est définie comme la fixation ou la rétention de molécules ou ions présents dans la phase aqueuse à la surface des particules solides de la matrice poreuse. Elle est la base de la plupart des processus aux interfaces [*Sposito*, 1989]. Elle peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer et dans une moindre mesure, sur la silice (minéraux primaires du sol) et dépend fortement de la surface spécifique des particules solides. La désorption est l'inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. Généralement, on distingue deux types d'adsorption selon les mécanismes mis en jeu : l'adsorption physique ou physisorption, et l'adsorption chimique ou chimisorption.

#### a. Adsorption physique

L'adsorption physique survient lorsque la fixation des molécules ou des ions d'un soluté sur une surface polarisée est attribuée à l'attraction électrostatique ou à des forces d'attraction faibles de type forces de Van der Waals (sans réaction chimique). L'adsorption physique se produit donc sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible [Bouvet *et al.*, 2005]. L'adsorption physique non spécifique des cations métalliques correspond essentiellement à des interactions de type ionique (interactions électrostatiques de type coulombienne), les cations métalliques jouant le rôle d'ions compensateurs de charge en se fixant sur la surface d'une particule de charge négative pour permettre de maintenir l'électro-neutralité. Les liaisons ioniques formées sont relativement faibles et le processus est réversible et contrôlé par la diffusion.

Les cations métalliques ne sont pas directement en contact avec la surface des particules du sédiment, mais ils sont présents au sein d'une sphère de molécules d'eau enrobant les particules solides, appelée couche d'hydratation. De ce fait, les cations sont facilement mobilisables lors de changements physico-chimiques du milieu (variations de pH, de force ionique...). Ils peuvent ainsi être mis en solution suite à un apport d'ions compétiteurs présentant de plus grandes affinités pour le sédiment. L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration des ions en solution, favorise l'échange ionique. D'après la loi de Coulomb, l'affinité augmente avec la valence de l'ion : plus la charge du cation est importante, plus la force d'attraction électrostatique est élevée. Par ailleurs, à charge égale, le cation métallique ayant le plus grand rayon ionique non hydraté est préférentiellement adsorbé ; en d'autres termes, le cation métallique ayant le plus petit rayon ionique (mais la plus grande sphère d'hydratation) est moins fortement adsorbé.

#### b. Chimisorption

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbé, qui s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas des forces électrostatiques et le processus est alors beaucoup moins réversible, voire irréversible. La complexation de surface et la précipitation constituent les principaux mécanismes d'adsorption chimique des ions métalliques.

– Complexation des cations métalliques

Une réaction de complexation se produit quand un cation métallique réagit avec un anion ou une molécule ayant une fonction de ligand. La complexation de surface est un phénomène d'adsorption spécifique, qui implique une réaction chimique par échange de ligands, modifiant le point de charge nulle de la surface impliquée [Bourg, 1988]. L'adsorption correspond donc à la formation de complexes métalliques par la mise en jeu de liaisons covalentes (liaisons de coordination) entre le métal et certaines espèces des sites de surfaces, qui sont plus stables que les interactions de faible énergie (liaisons ioniques) [Mbonimpa and Tikou Belem, 2006]. Ces liaisons de coordination s'établissent entre des groupes de surface du solide et le cation métallique sans qu'une molécule d'eau ne s'interpose entre eux. La stabilité des complexes formés augmente généralement avec le pH (les réactions d'adsorption spécifique font en effet intervenir principalement des groupements OH<sup>-</sup>) et avec la température (influence de la température sur les constantes thermodynamiques de complexation/dissociation). Les métaux complexés sur les phases solides peuvent être remis en solution lorsque les conditions du milieu sont modifiées (pH, température...), car les réactions mises en jeu sont réversibles. Ce type d'adsorption spécifique domine dans les sols riches en oxydes de fer et de manganèse, également dans les sols riches en matière organique, mais les composés alumino-silicatés participent également à l'adsorption spécifique des métaux [Serpaud et al., 1994].

– Précipitation et co-précipitation

Les mécanismes de précipitation et de co-précipitation font partie des principaux mécanismes de rétention des éléments métalliques dans les sols [Bourg, 1988]. Ils correspondent au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide et sont généralement moins rapides que la plupart des réactions d'adsorption/désorption par complexation [Sposito, 1989]. La précipitation a lieu lorsque la constante de solubilité  $K_s$  est dépassée [Sposito, 1989]. Les phénomènes de précipitation peuvent avoir lieu soit à la surface de la matrice solide, soit dans la phase aqueuse interstitielle. Ils se traduisent soit par un accroissement de la surface du solide, soit par la nouvelle formation d'un solide à l'interface solide - liquide [Jean, 2007]. Le phénomène de précipitation peut devenir majoritaire dans des cas particuliers. Les métaux précipitent principalement sous forme de carbonates, de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes. Le pH du sol, celui de la solution interstitielle, la concentration en soluté ainsi

que la température et le potentiel d'oxydoréduction sont des facteurs importants dans le contrôle de la précipitation.

La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée de plusieurs espèces chimiques [Alloway, 1995]. La précipitation et la co-précipitation sont réversibles et peuvent à la fois intervenir dans les processus de rétention ou de désorption des éléments métalliques.

### 1.1.2 Facteurs influençant la mobilité des métaux lourds

Le devenir des éléments métalliques dans les sols et sédiments (rétention/relargage) est fonction de leur mobilité, c'est-à-dire de leur aptitude à passer d'un compartiment à un autre (phase solide/phase liquide). Celle-ci est régie par des modifications de certains facteurs biophysico-chimiques du milieu tels que le pH, le potentiel redox, la température, la salinité et l'action des microorganismes.

#### a. Influence du pH

La mobilité des éléments métalliques est fortement liée à la variation de pH. En effet, le pH influe énormément sur leur solubilité en phase aqueuse. La solubilisation des éléments métalliques dans la phase aqueuse interstitielle est favorisée dans des conditions acides. L'augmentation du pH favorise l'adsorption des éléments métalliques sur la fraction réductible des sédiments (oxydes de fer et de manganèse), après échange des ions  $H^+$  par des cations métalliques (du fait de la diminution des quantités de protons).

Le pH influence fortement la charge de surface des particules du sol. En effet, les groupes fonctionnels des particules du sol ou du sédiment (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>) acceptent ou libèrent des protons selon les conditions de pH. À faible pH, l'association avec les protons confère une charge positive ou neutre à la surface tandis qu'en conditions moins acides, la dissociation des protons leur confère une charge négative. L'augmentation du pH provoque donc l'accroissement du nombre de sites d'adsorption des cations métalliques sur la matière organique (augmentation des groupements carboxyles et amines de la matière organique) mais aussi sur les aluminosilicates des minéraux argileux, les groupements hydroxyles de la silice, les carbonates de la calcite et favorise donc la fixation des cations dans le sédiment. Par ailleurs, les carbonates tels que la calcite ( $CaCO_3$ ) se dissolvent partiellement lorsque le pH est acide, ce qui entraîne la libération des éléments métalliques qui lui sont associés.

L'augmentation du pH favorise aussi les phénomènes de précipitation des cations métalliques sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates, et par conséquent leur sorption sur les phases solides.

#### b. Influence du potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) est en grande partie contrôlé par le degré d'aération (donc d'oxygénation) du sol ou du sédiment. Dans les sols, les principaux éléments concernés par les réactions d'oxydoréduction sont C, N, O, S, Mn et Fe [Bourrelrier *et al.*, 1998]. Mais les conditions redox affectent aussi de façon significative la solubilité de certains métaux, ainsi que les quantités d' (oxy) hydroxydes et de sulfures présents dans le sol et leurs capacités d'adsorption vis-à-vis des cations métalliques. Les conditions d'oxydoréduction peuvent donc influencer la mobilité des éléments métalliques de différentes manières [Bourrelrier *et al.*, 1998] :

- Un changement du degré d'oxydation de l'élément métallique peut affecter sa solubilité et sa mobilité, comme l'oxydation du Cr (III) en Cr (VI) qui le rend plus mobile (l'affinité de liaison dépend de la nature chimique [Braud, 2010]) ou la réduction d'Hg (II) en Hg (0) qui le rend plus volatil.
- Un changement de degré d'oxydation d'éléments auxquels se lie le métal pour former un complexe soluble peut affecter sa mobilité: par exemple, l'oxydation des sulfures en sulfates permet de former des complexes métalliques solubles dans la phase aqueuse interstitielle, tandis que la réduction des sulfates en sulfures métalliques conduit à une précipitation des métaux, qui vont être fixés dans la phase solide (la constante de solubilité étant très faible, cette précipitation se produit pour de très faibles concentrations en métaux) [Alloway, 1995].
- La précipitation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément métallique peuvent affecter leur mobilité. Cela concerne surtout les phases d'oxydes/hydroxydes de Fe et de Mn [Joubert, 2008; Tack *et al.*, 1996]. Dans des conditions réductrices, la dissolution des oxydes de Fe et de Mn est provoquée. Cela s'accompagne de la remise en solution de certains métaux lourds adsorbés, qui peuvent alors aussi rapidement se ré-adsorber sur d'autres composants du sédiment tels que la matière organique, l'argile et surtout les sulfures [Tack *et al.*, 1996].

Les conditions oxydoréductrices du système eau/sédiment influent également sur le pH du milieu : des conditions réductrices entraînent l'augmentation du pH par réduction de l'eau en

ions hydroxydes, tandis que les conditions oxydantes entraînent une diminution du pH par oxydation de l'eau et libération de protons. Donc, la mobilité des ETM sera influencée directement et indirectement par les effets combinés du pH et du potentiel d'oxydoréduction [Bourg and Loch, 1995].

#### c. Influence de la température

La température influence principalement la solubilisation du dioxygène dans la phase interstitielle du sédiment (ce qui aura une conséquence sur Eh), ainsi que celle du dioxyde de carbone (ce qui aura une conséquence sur le pH), mais également la dissolution des carbonates solides [Joubert, 2008; Stumm and Morgan, 1981]. La température influe aussi sur toutes les constantes d'équilibre thermodynamique avec les métaux, notamment les constantes de complexation et de précipitation. Les phénomènes de chimisorption sont donc fonction de la température. La sorption physique est généralement exothermique, c'est-à-dire que les constantes d'équilibres diminuent avec l'augmentation de la température : la physisorption est donc favorisée par les basses températures [Joubert, 2008; Lovley, 2000; Smith, 1981].

#### d. Influence des microorganismes

Les micro-organismes présents dans les sols se différencient par leur très grande diversité métabolique. Les micro-organismes du sol agissent sur la mobilité des éléments métalliques par la mise en œuvre de diverses voies métaboliques qui influent sur la spéciation des métaux et aboutissent, soit à leur solubilisation dans la phase aqueuse, soit leur précipitation [Berthelin et al., 1994; Chatain, 2004]. Certains micro-organismes ont ainsi la capacité d'utiliser comme donneur ou accepteur d'électrons des éléments métalliques [Lovley, 1993; Stolz et al., 2002]: les métaux sont alors transférés du sol vers la biosphère. D'autres microorganismes peuvent accélérer les modifications de la valence et/ou la forme chimique des éléments métalliques ; d'autres enfin induisent des modifications des conditions physico-chimiques (pH et Eh notamment) du milieu [Chatain, 2004; Ehrlich, 2002]. Ainsi, la dégradation de la matière organique par certaines bactéries entraîne une augmentation des conditions réductrices dans le sol [Bonnet, 2000]. La modification du milieu et/ou la libération de métabolites organiques (biosurfactants...) ou inorganiques par les micro-organismes peuvent modifier la solubilité des polluants métalliques. On parle alors de l'action indirecte des micro-organismes du sol [Chatain, 2004].

### 1.1.3 Spéciation des métaux lourds dans les sédiments

La spéciation est l'étude de la distribution dans les différentes phases du sol ou du sédiment des différentes formes ou espèces chimiques sous lesquelles on peut trouver un élément. Une partie de l'étude de spéciation des métaux consiste donc à identifier et quantifier les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent se trouver les cations métalliques. Mais l'autre partie de l'étude consiste à définir les différentes phases du sol ou du sédiment dans lesquelles se trouvent les cations métalliques.

La concentration totale en ETM permet d'apporter une évaluation globale du degré de contamination des sédiments, mais ne donne que peu d'informations sur leur mobilité (leur capacité de transfert entre les différents compartiments solides et liquides du sédiment) et leur biodisponibilité (leur capacité de transfert vers les organismes vivants) [Li and Thornton, 2001] ; or, mobilité et biodisponibilité des métaux sont liées à leur forme chimique (spéciation chimique) et à la phase de la matrice responsable de leur sorption (argiles, carbonates, oxydes, hydroxydes et matières organiques). Dans la littérature, deux principales approches sont proposées pour étudier les interactions entre les constituants du sédiment et les ETM : les extractions simples et les extractions séquentielles (voir chapitre 2. partie 2.1.2.a et b).

## 1.2 Devenir des HAP dans les sols et sédiments

Les HAP peuvent subir des processus physico-chimiques très variés dans les sols ou les sédiments, allant de leur sorption (dans différentes phases du sédiment) à leur transfert par volatilisation ou vers les couches profondes du sol, en passant par leur dégradation. Comme décrit dans le chapitre 1, les HAP sont des molécules très persistantes mais peuvent subir des dégradations abiotiques (hydrolyse ou réactions photochimiques) et des transformations biotiques liées aux micro-organismes des sols.

### 1.2.1 Processus de rétention des HAP dans les sols et sédiments

Les HAP sont soumis dans les sols ou les sédiments à des processus de rétention, qui correspondent au maintien des composés dans la phase solide, conduisant à une diminution des risques de relargage de ces polluants vers d'autres compartiments, mais en même temps augmentant la difficulté de leur élimination. Plusieurs mécanismes sont responsables de la rétention des HAP dans les sédiments et les plus fréquents sont [Barriuso, 1996] :

- La précipitation en phase solide, qui concerne les fortes concentrations de HAP qui précipitent dans les phases essentiellement aqueuses contenant peu de particules solides (phénomène qui ne sera pas abordé ici).
- La sorption sur ou dans les phases solides du sol. Ces phénomènes de sorption (respectivement adsorption ou absorption) concernent particulièrement les éléments les moins solubles dans l'eau (hydrophobes) et affectent fortement leur possibilité d'être dégradés (les HAP sorbés dans certaines phases du sol ou du sédiment sont peu biodisponibles).
- La bioconcentration: c'est l'absorption des HAP par les systèmes racinaires des végétaux ou par la microflore du sol ; cela correspond à leur transfert vers la biosphère, qui dépend fortement de l'hydrophobicité des HAP et de leur sorption sur la matrice solide (donc de leur biodisponibilité).

Les mécanismes de sorption/désorption sont influencés par les caractéristiques physico-chimiques propres des HAP (en particulier le nombre de cycles aromatiques juxtaposés, dont dépend leur caractère lipophile...), par la nature du sol (granulométrie, nature et quantité des argiles, taux et maturation de la matière organique, présence d'acides humiques...), par l'eau contenue dans le sol et par des facteurs environnementaux (pH, température...) [Barriuso, 1996].

Les principales interactions physico-chimiques intervenant dans les phénomènes de sorption des HAP sont les forces de Van der Waals. En effet, les HAP étant des molécules hydrogéné-carbonées, ils ne possèdent pas de moment dipolaire permanent et seules des forces d'attraction entre les dipôles instantanés des HAP et de la matière carbonée (forces de London), ou entre les dipôles induits des HAP et une surface chargée (forces de Debye) peuvent être responsables de leur adsorption en surface. On distingue leur adsorption sur la surface des particules de leur absorption ; dans ce dernier cas, les HAP sont partagés (avec un coefficient thermodynamique de partage) entre la phase liquide interstitielle et la phase solide absorbante, qui les intègre à l'intérieur d'une couche essentiellement carbonée. La désorption des HAP n'est pas totalement réversible et fait apparaître trois fractions [Rao, 1990]: deux d'entre elles sont différenciées par deux cinétiques distinctes, l'une quasi instantanée et l'autre qualifiée de lente. La troisième fraction de HAP est liée à la matrice solide de manière quasi-irréversible. Cette dernière fraction est en grande partie régie par l'effet du « vieillissement » de la matrice et demeure pas ou peu biodisponible et très difficile à extraire. La matière organique (MO) est le compartiment du sol dans lequel les HAP sont les plus susceptibles

d'être retenus, mais une incertitude subsiste sur la prédominance de la MO sur la fraction minérale dans la sorption des HAP [Vessigaud, 2007]. En effet, plus la fraction de particules fines argileuses est importante dans le sol ou le sédiment, plus la part de cette fraction est importante sur la sorption des HAP.

Concernant la rétention liée à la matière organique, il existe deux mécanismes qui correspondent à deux régions de la MO [Vessigaud, 2007; Weber et al., 1992; Xing and Pignatello, 1997]. Dans la MO amorphe (généralement de la MO « jeune » peu mature), la rétention est alors le résultat, comme pour la porosité minérale, d'une sorption rapide et réversible [Weber et al., 1992]. Il n'y a pas de sites de sorption spécifiques et les HAP peuvent diffuser librement au sein de ce réseau expansé amorphe de macromolécules organiques ; on parle même de dissolution dans cette phase solide (donc d'absorption). À l'inverse, la sorption sur la MO condensée (présentant des zones cristallines) est lente et présente une hystérèse [Weber et al., 1992]; en effet, il existe des sites de sorption spécifiques dont les énergies sont variables, certaines d'entre elles étant très élevées. Par ailleurs, les HAP peuvent être aussi piégés dans les cavités de taille moléculaire formées au sein du réseau macromoléculaire rigide (piégeage physique) [Xing and Pignatello, 1997]. L'adsorption sur ces sites bien définis est plus forte énergétiquement que l'absorption dans le réseau amorphe, d'où le caractère lent voire irréversible des cinétiques de désorption [Xing and Pignatello, 1997]. La présence de ces fractions de MO condensées contribue au phénomène de séquestration des HAP, les rendant difficilement extractibles et peu biodisponibles quand ils y sont piégés [Vessigaud, 2007].

### 1.2.2 Transfert et dégradation des HAP

#### a. Transfert des HAP dans différents compartiments

##### – Volatilisation des HAP

La volatilisation est le transfert des composés de la matrice solide ou liquide vers la phase gazeuse du sédiment, éventuellement jusqu'à l'atmosphère. Ce phénomène constitue une perte significative pour les HAP de faible poids moléculaire, constitués de 2 ou 3 cycles aromatiques condensés, tandis qu'il est insignifiant pour les HAP de 4 cycles aromatiques et plus (voir chapitre 1) [Wilcke, 2000]. Certains auteurs ont rapporté que ce processus dépendait des paramètres climatiques (humidité, température, vent...) [Ophoff et al., 1996].

– Transport des HAP en phase liquide

Le transport des HAP par l'eau contenue dans les sols ou les sédiments se fait soit par convection, soit par diffusion. La convection a lieu selon deux mécanismes : si le composé est solubilisé dans l'eau (ce qui est le cas, dans une très faible mesure, pour les HAP de faible poids moléculaire), on parle de lixiviation ; s'il est associé à des particules, généralement de la matière organique dissoute (MOD) ou des colloïdes, on parle alors de lessivage [Martinelli, 2006; Yaron *et al.*, 1996]. En particulier, il est connu que les colloïdes sont associés aux argiles fines et que celles-ci migrent avec le temps vers les horizons plus profonds, entraînant donc certains micropolluants. Le transport varie donc selon les propriétés de la molécule (particulièrement leur lipophilie et donc leur solubilité), mais également selon les conditions physiques et environnementales : vitesse d'écoulement liée à la porosité du milieu, température, pH influant sur la dissolution de la MO, nature de la MOD ou des colloïdes [Roy and Dzombak, 1997; Wilcke, 2000].

Le transport par diffusion implique quant à lui la présence d'un gradient de concentration entre deux zones hydrauliques, les molécules allant du milieu le moins concentré vers le milieu le plus concentré ; il s'agit d'échanges de matière entre les zones d'eau immobile (où peuvent s'accumuler une très faible proportion de HAP un peu solubles) et les zones d'eau libre (avec écoulement), ces échanges pouvant être très lents. Plus la porosité de la matrice solide est fine et tortueuse, plus la diffusion des HAP sera ralentie.

c. Transformation des HAP par dégradation

– Transformations abiotiques

Les transformations abiotiques des HAP peuvent se traduire principalement par des réactions chimiques telles:

- l'hydrolyse, conduisant à la dégradation des molécules organiques sous l'action de l'eau, celle-ci étant fortement influencée par le pH et la température du sédiment. Le phénomène d'hydrolyse des HAP concerne essentiellement les HAP de faible poids moléculaire ;
- la photolyse qui, dans les sols, est un phénomène qui n'a lieu que dans les premiers centimètres de la surface [Jayr *et al.*, 2006; Park *et al.*, 1990]. C'est la transformation d'un HAP sous l'effet d'un rayonnement lumineux. Après absorption de l'énergie lumineuse, la molécule est déstabilisée et peut réagir (généralement avec du dioxygène) pour former une molécule oxydée, plus polaire et généralement plus toxique [Lampi, 2005], mais aussi plus facilement dégradable.

– Biodégradation par des micro-organismes du sol

La biodégradation est le processus majeur de transformation des HAP dans les sols [Gabet, 2004; Mumtaz *et al.*, 1996]. Elle consiste en une attaque des molécules de HAP par les micro-organismes du sol (bactéries, champignons), qui produisent des enzymes capables de transformer les HAP en sous-produits généralement plus solubles et plus mobiles [Ho *et al.*, 2000]. Les sous-produits de dégradation sont des HAP oxygénés, les premiers formés lors du processus complexe de biodégradation étant des HAP mono-hydroxylés ou di-hydroxylés. Ces métabolites sont transitoires lors des processus de dégradation dans les sols, car la présence des fonctions hydroxylées rend certaines liaisons covalentes fragiles : le processus d'oxydation permet ainsi la fragmentation des cycles aromatiques, formant des métabolites oxygénés intermédiaires de poids moléculaire de plus en plus faible. Si la biodégradation est complète, les HAP sont entièrement décomposés en CO<sub>2</sub>, c'est la minéralisation. Ce processus est influencé par le contenu en oxygène du sol, le pH, la température [Martin, 2001], l'humidité du sol, le contenu en nutriments et la concentration en accepteurs d'électrons qui interviennent dans la réaction de dégradation [Hurst *et al.*, 1996], mais dépend également du composé lui-même. On distingue deux types de métabolismes : la dégradation aérobie, et la dégradation anaérobie. Pour les sols insaturés, la dégradation aérobie (en présence de dioxygène) est plus rapide et plus efficace [Rockne and Strand, 1998] et est largement prépondérante. Tandis que dans les aquifères ou les sédiments marins saturés en eau [Karthikeyan and Bhandari, 2001], la voie métabolique qui est présente est la dégradation anaérobie, car la disponibilité du dioxygène est limitée.

De nombreux auteurs indiquent que la biodégradation des HAP n'a lieu que lorsque les HAP sont biodisponibles. Ainsi, la biodégradation est réduite si l'âge de contamination du sol en HAP est ancien [Hatzinger and Alexander, 1995]. Certains auteurs ont rapporté que la biodégradation des HAP ne peut se faire que lorsque ceux-ci sont directement en solution [Johnsen *et al.*, 2005]. Mais d'autres auteurs remettent cette hypothèse en cause [Boyd, 1992; Park *et al.*, 2001] et montrent que les molécules de HAP adsorbées sur les particules solides sont toujours en équilibre avec les molécules du même HAP en solution. Les micro-organismes favorisent donc la désorption des HAP lorsqu'ils diminuent leur concentration en solution en les biodégradant [Johnsen *et al.*, 2005].

## 2 COMPORTEMENT DES HAP À L'INTERFACE EAU/SÉDIMENT

Avant de mettre en œuvre les expériences d'électroremédiation, il a semblé judicieux de réaliser des essais préliminaires en système fermé, afin de mieux cerner les processus d'adsorption/désorption des HAP à l'interface eau/sédiments. En effet, si les expériences d'électro-décontamination des sédiments sont bien documentées concernant les éléments traces métalliques, elles le sont moins en ce qui concerne les HAP. Ces manipulations visent donc à donner une tendance sur l'adsorption de chaque HAP par tous les constituants des sédiments dans différentes conditions de pH, de salinité et de teneur en MO du sédiment. 15 HAP sont étudiés parmi les 16 HAP prioritaires (voir chapitre 1), l'acénaphthylène n'étant pas détectable en fluorimétrie.

### 2.1 Protocole d'analyse des HAP à l'interface eau / sédiments

Les études de comportement des HAP à l'interface eau/sédiments ont été réalisées en utilisant un rapport massique de sédiment/solution de 1/9 (90% d'eau pour 10% de particules solides), ce qui correspond au taux d'humidité moyen dans le sédiment de Tancarville. Les réacteurs contiennent donc 10 g de sédiment sec pour 90 mL de phase aqueuse, ce qui représente une concentration en masse solide  $C_{sed} = 0.111 \text{ kg.L}^{-1}$ . Le réacteur fermé est placé sous agitation à  $300 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 4 h à 24 h dans un bain thermostaté à une température constante de 25 °C. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la phase aqueuse est séparée de la phase solide par centrifugation. Les HAP non adsorbés restant en phase aqueuse à l'équilibre étant très peu concentrés, un protocole de purification et d'enrichissement de traces par SPE est ensuite mis en œuvre pour pouvoir les doser (voir chapitre 2). Le volume de phase aqueuse initial ( $V_{aq}$ ) étant différent du volume final d'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) dans lesquels sont reconcentrés les HAP, on obtient un facteur de concentration  $F = V_{aq}/V_{\text{CH}_3\text{CN}}$ , pouvant aller d'environ 20 à 40, ce qui permet d'abaisser la limite de détection et de quantification et de pouvoir doser les HAP même à l'état de traces. Les analyses sont donc ensuite réalisées en HPLC, couplée à un détecteur fluorimétrique (voir chapitre 2), et permettent d'obtenir la concentration de chaque HAP non adsorbé restant en phase aqueuse à l'équilibre ( $C_{eq} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ ) et par conséquent, connaissant la concentration initiale ( $C_o \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ ) lors du dopage du réacteur, de remonter à la concentration adsorbée sur le sédiment ( $C_{ads} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ ). En faisant varier la concentration  $C_o$  des HAP, on peut alors établir les isothermes d'adsorption à 25 °C pour chacun des HAP :

$$C_{ads} \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)} = f(C_{eq} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}) \quad \text{avec } C_{ads} \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)} = C_{ads} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} / C_{sed} \text{ (kg.L}^{-1}\text{)}.$$

Les quantités adsorbées de HAP  $C_{ads}$  ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) ont été évaluées sur cinq expériences afin d'établir la reproductibilité de l'ensemble du processus analytique (SPE, HPLC-FLD), et le tableau 18 montre que les expériences de sorption sont relativement reproductibles. Il faut noter que la reproductibilité a été testée à partir du mélange de HAP le moins concentré (valeurs de  $C_{eq}$  très faibles), conduisant à une variabilité (écart type  $\sigma$ ) des résultats relativement importants seulement dans les cas les plus extrêmes.

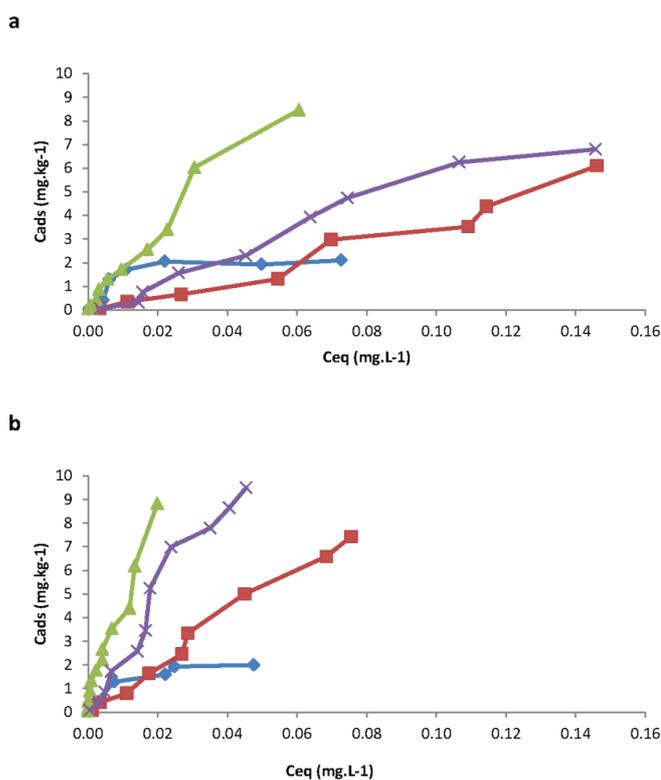
**TABLEAU 17.** Reproductibilité des expériences en batch ( $n = 5$ ) pour 2 HAP sélectionnés (parmi les 15 étudiés) adsorbés sur le sédiment modèle sans ou avec 2,5 % de matière organique (MO),  $C_0 = 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$

HAP	$C_{eq} \pm \sigma$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_{ads} \pm \sigma$ ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )
naphtalène (sans MO)	$0,0201 \pm 0,0033$	$6,55 \pm 0,27$
naphtalène (avec MO)	$0,0075 \pm 0,0019$	$7,51 \pm 0,15$
pyrène (sans MO)	$0,0034 \pm 0,0014$	$7,84 \pm 0,12$
pyrène (avec MO)	$0,0003 \pm 0,0001$	$8,09 \pm 0,01$

## 2.2 Adsorption des HAP sur le sable, le limon et le kaolin

Comme décrit précédemment (chapitre 1), un sédiment est caractérisé essentiellement par sa granulométrie, sa composition minérale, sa teneur en eau et sa teneur en matière organique (MO). Dans cette étude, le sédiment modèle, se rapprochant des sédiments présents dans la chambre de dépôt de Tancarville, a été utilisé. Comme décrit dans le chapitre 2, ce sédiment contient 5 % de sable, 75 % de limon et 20 % d'argile de type kaolinite. On choisira d'y rajouter ou non une certaine proportion de matière organique (MO) provenant de la dégradation de matière végétale. Dans un premier temps, les trois principaux types de sols constituant le sédiment (sable, limon, argile) ont été testés comme sorbants pour un mélange de quinze HAP (représentatifs de la variété des HAP dans l'environnement), pour des concentrations initiales allant de  $0,05$  à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ . Parmi ces 15 HAP, certains sont en dessous de leur limite de solubilité dans la gamme de concentrations étudiées. Par conséquent, on ne peut distinguer le processus de sorption de celui de la précipitation dans le processus de transfert vers la phase solide. Donc seules les isothermes d'adsorption des HAP les plus solubles, du naphtalène au pyrène, seront présentées.

La Figure 33 montre les isothermes d'adsorption de certains HAP à l'interface avec le sable, le limon et la kaolinite. Comme on peut le voir, la sorption des HAP est régie par leur propre structure (la sorption augmente d'autant plus que le nombre de noyaux aromatiques augmente) ainsi que par les propriétés et la taille des particules du sorbant. Le sable, de granulométrie grossière (125 - 315  $\mu\text{m}$ ) et de plus faible surface spécifique, montre la plus faible capacité à absorber les HAP tandis que la kaolinite, composée de particules ultrafines (inférieures à 80  $\mu\text{m}$ , dont 54% de moins de 2  $\mu\text{m}$ ) et qui possède la plus grande surface spécifique, montre la plus forte capacité de sorption, même en absence de matière organique dans sa composition. Le limon, de granulométrie intermédiaire (4-100  $\mu\text{m}$ ) montre un comportement de sorption intermédiaire entre le sable et la kaolinite. Enfin, comme on peut le voir sur la Figure 33, le comportement global de sorption sur le sédiment modèle est intermédiaire entre celui du limon pur et de la kaolinite pure.



**FIGURE 33** : Isothermes d'adsorption à 25 °C pour les différentes interfaces minérales ◆ sable ■ limon ▲ kaolin × sédiment modèle a/ Acenaphthène b/ Fluoranthène

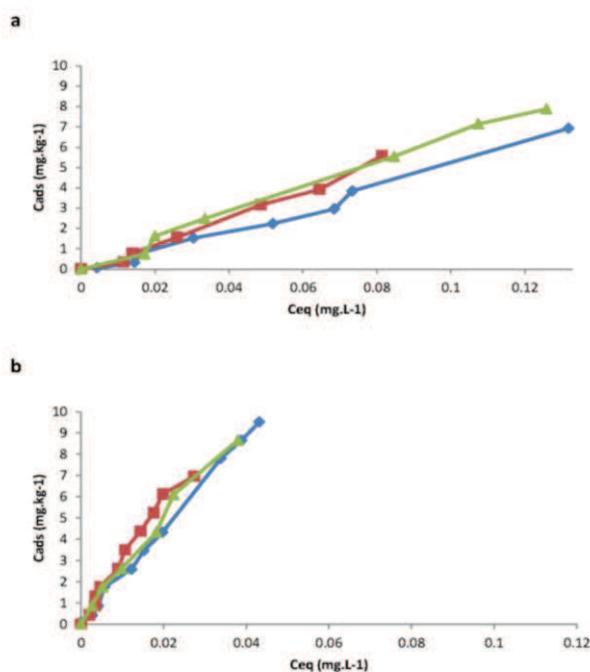
Dans le cas du sable, la saturation des sites est rapidement observée, ce qui n'est pas le cas pour le limon ou la kaolinite. Le sable possède en effet une faible porosité et les silicates ne constituent pas des sites d'adsorption privilégiés pour les HAP (les sites siloxanes peu polaires sont minoritaires par rapport aux sites silanols polaires). Les isothermes d'adsorption des HAP sur le sable montrent donc qu'on atteint un plateau de saturation à environ 2 mg.kg<sup>-1</sup>,

quels que soient les HAP, même les plus lourds. Les plateaux d'adsorption pour le limon, quand ils sont observables, sont plus élevés, et vont de 5 à plus de 10 mg.kg<sup>-1</sup> selon le HAP considéré, les plus lourds étant les plus adsorbés. Dans le cas de la kaolinite, les isothermes d'adsorption n'atteignent pas de plateau de saturation dans les gammes de concentrations étudiées, ce qui montre que les HAP ont une très grande affinité vis-à-vis des particules les plus fines.

### 2.3 Effet de la salinité, du pH et de la teneur en matière organique

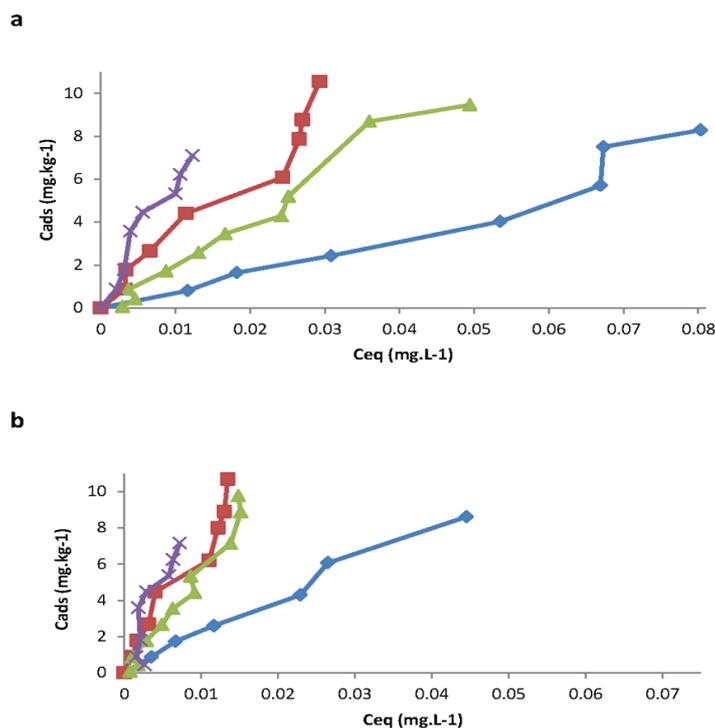
Si on considère le processus d'électroremédiation pour décontaminer les sédiments dragués, il est important de prendre en compte l'effet de la force ionique (le sédiment réel de la chambre de dépôt de Tancarville présentant des teneurs en sels élevées), et du pH du milieu (celui-ci pouvant être modifié au cours du procédé électrocinétique) sur les processus de sorption des HAP.

La Figure 34 présente les isothermes de sorption du fluorène et du pyrène, avec ou sans NaCl, et en milieux tamponnés acide (4,7) ou neutre (7,2). On constate que le pH et la salinité n'affectent pas de manière significative le taux de sorption des HAP. Cela peut s'expliquer par le fait que les HAP sont des molécules non ioniques qui sont beaucoup moins influencées par le pH et la force ionique que les composés ioniques.



**FIGURE 34.** Isothermes d'adsorption à 25 °C avec différents pH et salinités : ◆ sans NaCl, pH naturel ▲ [NaCl] = 10 g L<sup>-1</sup> pH=7,2 ■ [NaCl] = 10 g L<sup>-1</sup> pH=4,7 a/ Fluorène b/ Pyrène

Beaucoup d'études ont montré que la matière organique jouait le rôle le plus important dans l'adsorption des HAP dans les sédiments marins [Wang *et al.*, 2001]. C'est pourquoi on a rajouté de la MO, en proportions connues, dans le sédiment modèle. La Figure 35 montre les isothermes de sorption de deux des HAP étudiés en fonction de différents teneurs en matière organique. On remarque que le taux de sorption le plus grand est obtenu pour le sédiment comportant la teneur en MO la plus élevée. Il peut être remarqué que même une très faible teneur en matière organique (1 %) conduit à un fort effet de sorption.



**FIGURE 34 :** Isothermes d'adsorption de 3 HAP sur le sédiment modèle pour différents % de matière organique (MO) ◆ sans MO ▲ 1% MO ■ 2,5% MO × 5% MO a/ Phénanthrène b/ Fluoranthène

La MO joue donc un rôle important dans la séquestration des HAP au sein des sédiments. Par conséquent, l'introduction d'un agent tensioactif peut être une étape pour améliorer la solubilisation des HAP dans la phase aqueuse et donc leur désorption.

#### 2.4 Effet des agents tensioactifs sur la désorption des HAP des sédiments

Lorsque la décontamination par électroremédiation des sédiments de dragage doit être effectuée, la première étape du processus consiste évidemment à promouvoir une meilleure désorption des HAP de la matrice solide en réduisant la tension interfaciale entre l'eau et la surface solide et en augmentant la solubilité des HAP dans l'eau [Pazos *et al.*, 2010; K R Reddy *et al.*, 2006]. Les expériences de remobilisation des HAP en phase aqueuse ont été réalisées avec un sédiment constitué de sable, de limon, de kaolinite, de 2,5 % de matière

organique et de  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de NaCl, pour reconstituer une matrice proche de celle du sédiment de Tancarville.

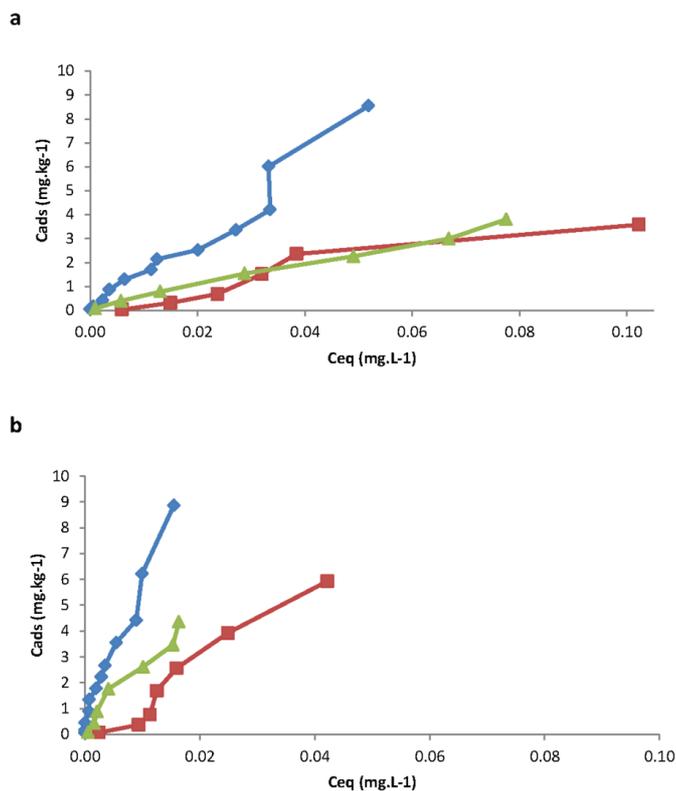
#### 2.4.1 Remobilisation des HAP adsorbés sur les particules d'argiles

Des tensioactifs biologiques ou synthétiques ont déjà été testés pour la mobilisation des HAP piégés dans les sols ou les sédiments. La kaolinite a été souvent utilisée comme un matériau modèle pour tester l'amélioration de l'extraction des HAP par des agents tensioactifs [Gómez *et al.*, 2009; Saichek and Reddy, 2003; Yang *et al.*, 2005]. Par conséquent, nos premières expériences, qui visent à comprendre comment accroître la désorption et la solubilisation des HAP par des tensioactifs à partir de la partie minérale des sédiments, ont consisté à utiliser la kaolinite comme matrice solide et des tensioactifs anioniques synthétiques (SDS : dodécyl sulfate de sodium) ou biologiques. L'amphisine est un biosurfactant de type cyclolipopeptide (CLP) produit par la bactérie *Pseudomonas fluorescens* DSS73 (voir chapitre 2 partie 2.2.2.c).

Dans un premier temps, le SDS et le CLP ont été testés à des concentrations proches de leur CMC, c'est-à-dire à  $2,9 \text{ g.L}^{-1}$  pour le SDS (CMC =  $2,3 \text{ g.L}^{-1}$ ) et à  $0,3 \text{ g.L}^{-1}$  pour l'amphisine (CMC =  $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ ). Ces valeurs ne permettent pas une mobilisation importante des HAP dans la phase aqueuse (les isothermes de sorption ont été similaires avec ou sans agents tensioactifs). En effet, les tensioactifs anioniques sont moins adsorbés sur la kaolinite que les tensioactifs non ioniques ou cationiques, en raison de la surface de charge négative de la matrice solide. Mais ils sont tout de même partiellement adsorbés sur la surface minérale, ce qui implique une augmentation de la quantité nécessaire de molécules de tensioactifs pour former les micelles en solution: on parle alors de Concentration Micellaire Critique effective (CMC<sub>eff</sub>), avec CMC<sub>eff</sub> > CMC [Bordas *et al.*, 2005]. C'est seulement au-delà de cette valeur que les HAP sont mieux solubilisés dans la phase aqueuse. C'est pourquoi, dans un second temps, l'amphisine et le SDS ont été testés bien au-dessus de leur CMC (pour le SDS  $23,1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $1 \text{ g.L}^{-1}$  pour CLP).

La Figure 36 montre les isothermes de sorption de deux des HAP sur la kaolinite, lors de l'ajout ou non de SDS ou du CLP dans la phase aqueuse.

On constate que l'ajout des tensioactifs anioniques a conduit à une diminution significative de la sorption des HAP sur le matériau argileux et leur effet est aussi remarquable pour le HAP le plus lourd, plus fortement adsorbé (Figure 36 b).



**FIGURE 36:** Isothermes d'adsorption à 25 °C de 2 HAP à l'interface eau/kaolin ◆ sans tensioactif ■ avec SDS ▲ avec amphisine a/ Fluorène b/ Pyrène

En fait, au-dessus de sa CMC, il a été montré que le SDS forme des hémimicelles à la surface de la kaolinite, avec une orientation des chaînes carbonées hydrophobes vers la phase aqueuse [Sánchez-Martín *et al.*, 2008]. Ce phénomène a également été montré pour les biosurfactants anioniques tels que des bioémulsans (produits par des souches *Gordonia sp.*) ou des rhamnolipides [García-Junco *et al.*, 2003; Noordman *et al.*, 2000]. Le SDS et le biosurfactant provoquent donc dans un premier temps une diminution de l'adsorption des HAP à la surface de la kaolinite en saturant une partie des sites de sorption de surface. Cependant, les HAP peuvent à priori également s'absorber dans les hémimicelles de tensioactif : le processus de rétention des HAP est alors dû à un mécanisme mixte : une adsorption directe sur les sites de surface de la kaolinite (diminuée) et une absorption dans les hémimicelles formées par les tensioactifs adsorbés. Cependant, il existe certainement une plus forte interaction entre les HAP et les micelles formées dans la phase aqueuse, conduisant à un partage des HAP en faveur des micelles du milieu aqueux plutôt que des hémimicelles formées à la surface de la kaolinite : par conséquent, les tensioactifs conduisent à une remobilisation des HAP vers la phase aqueuse. On peut remarquer que l'amphisine présente un potentiel intéressant pour mobiliser les HAP de la kaolinite vers la phase aqueuse. En effet, il est besoin de 20 fois

moins (en concentration massique) ou 100 fois moins (en concentration molaire) que de SDS pour obtenir de bons résultats sur la mobilisation des HAP de la phase argileuse.

#### 2.4.2 Remobilisation des HAP adsorbés sur la matière organique

Ensuite, nous avons testé si l'amphisine ou le SDS étaient en mesure d'améliorer la désorption et la solubilisation des HAP quand de la matière organique (2,5%) est introduite dans le sédiment modèle. La Figure 37 montre les isothermes d'adsorption de deux des HAP en présence ou non des tensioactifs. Malheureusement, on voit que le biosurfactant est cette fois beaucoup moins efficace que le SDS pour désorber les HAP du sédiment modèle. On constate un léger effet bénéfique de l'amphisine pour les HAP possédant 2 à 3 cycles juxtaposés, mais au-delà, les HAP sont toujours aussi fortement adsorbés sur le sédiment modèle. Le SDS a en revanche un fort effet sur la désorption et la resolubilisation des HAP dans la phase aqueuse, quel que soit le poids moléculaire des HAP.

Les Figures 36a et 37b montrent qu'en présence de SDS, les HAP sont moins fortement adsorbés sur le sédiment reconstitué que sur le kaolin pur, malgré la présence de matière organique lipophile très rétentive vis-à-vis des HAP. Cela montre que le SDS sature les sites de sorption des HAP, sur le kaolin mais aussi sur la matière organique, et que ces derniers ne parviennent pas à s'absorber fortement dans les hémimicelles de tensioactif formées sur les particules solides. Les hémimicelles formées en surface de la MO étant cette fois tournées avec leur tête chargée vers le milieu aqueux, elles sont peu favorables à l'insertion des HAP lipophiles : ces derniers se retrouvent donc plus favorablement solubilisés dans les micelles formées en phase aqueuse, plutôt qu'adsorbés sur la MO.

Concernant le biosurfactant, il a tendance également à s'adsorber sur l'argile et la MO. Comme on l'a vu précédemment, s'il favorise une désorption des HAP de la fraction argileuse, celle-ci ne représente plus que 20% de la composition du sédiment modèle. En revanche, le biosurfactant ne favorise pas du tout la désorption des HAP des particules de MO. En effet, si on considère la formation d'hémimicelles de CLP sur la surface de la MO, la partie polaire étant tournée vers la phase aqueuse, on se rend compte que ce nouvel état de surface n'est pas défavorable à l'insertion des HAP dans les hémimicelles. En effet, contrairement au SDS, la tête polaire de l'amphisine est constituée d'acides aminés, deux d'entre eux étant chargés dans certaines conditions de pH ( $\text{pH} > 5$ ) mais six d'entre eux sont apolaires et attirent donc les HAP. Donc l'amphisine favorise l'absorption des HAP dans les hémimicelles formées sur la surface de la MO, au détriment de leur solubilisation dans les micelles en solution.

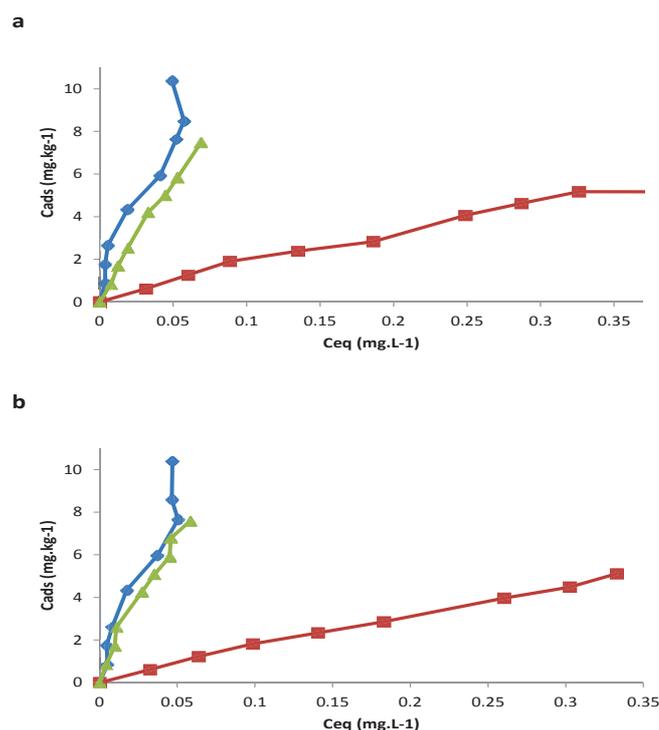


FIGURE 37 : Isothermes d'adsorption à 25 °C de 2 HAP à l'interface eau/sédiment modèle (contenant 2,5 % MO) ◆ sans tensioactif ■ avec SDS ▲ avec amphisine a/ Acénaphthène b/ Fluorène

### 3 TRAITEMENT PAR ÉLECTROREMÉDIATION D'UN SÉDIMENT MODÈLE

Peu d'études ont été consacrées au développement du procédé de traitement des sédiments marins contaminés à la fois par des métaux lourds et des HAP [Alcántara *et al.*, 2012; Colacicco *et al.*, 2010; Rozas and Castellote, 2012; Wang *et al.*, 2007]. Ces travaux doivent permettre de déterminer l'efficacité du procédé à abattre simultanément le taux d'éléments traces métalliques et de HAP au sein du sédiment, en étudiant leur transfert de la phase solide vers la phase liquide, puis leur transport vers les compartiments anodiques ou cathodiques.

Dans un premier temps, une étude est ainsi effectuée au laboratoire sur le sédiment modèle, dopé avec des métaux lourds et des HAP, en utilisant différents additifs possédant des propriétés très différentes (acides, chélatants, tensioactifs...), introduits seuls ou en mélange au sein du pilote d'électromigration afin d'améliorer le processus électrocinétique.

Dans un deuxième temps, des essais seront effectués afin de confirmer le potentiel de décontamination du procédé sur une matrice plus complexe (sédiment naturel de la chambre de dépôt de Tancarville).

### 3.1 Protocole expérimental

La mise en place du sédiment est réalisée dans la partie centrale du dispositif (chapitre 2) maintenu en position verticale. Le remplissage de la cellule s'effectue par introduction successive de quantités mesurées de sédiment compacté de façon uniforme en évitant le piégeage de bulles d'air. Le remplissage est arrêté lorsque le lit de sédiment remplit la totalité de la partie centrale de la cellule. La cellule est alors placée en position horizontale au centre du dispositif expérimental. Avant le début de l'essai, les deux compartiments des électrodes sont remplis avec une solution contenant les mêmes additifs (électrolyte). Enfin, l'échantillon est laissé au repos pendant 72 heures en position horizontale afin d'atteindre l'équilibre chimique. Pendant l'essai, les solutions électrolytiques sont injectées en continu par des pompes avec un débit égal à  $10 \text{ mL.h}^{-1}$ , afin de maintenir un taux d'humidité suffisant au sein du sédiment. Le suivi des espèces est réalisé par prélèvement d'échantillons au niveau des trop-pleins anodique et cathodique (prélèvements quotidiens). Les solutions aqueuses collectées sont pesées en fonction du temps afin de mesurer les débits de sortie et par différence avec le débit d'alimentation imposé, de calculer le débit électroosmotique. Les additifs injectés à l'anode et à la cathode sont identiques [Colacicco *et al.*, 2010; Rozas and Castellote, 2012] : ce choix est motivé par l'intérêt de mieux stabiliser les conditions physico-chimiques du milieu, notamment à cause des inversement du flux électroosmotique. Le programme des essais est récapitulé dans le Tableau 18. Afin d'avoir une référence, l'eau déminéralisée a été utilisée comme électrolyte lors du premier essai.

Afin de reproduire la salinité du sédiment naturel de Tancarville, un essai a également été effectué avec le sédiment modèle mélangé avec le chlorure de sodium (NaCl). Deux types d'acides ont aussi été testés afin de mieux solubiliser les métaux : un acide fort (acide nitrique) et un acide faible aux propriétés également chélatantes (acide citrique). Enfin, pour favoriser la désorption/solubilisation des HAP, le SDS a été testé. L'amphisine, qui s'est avérée peu efficace pour remobiliser les HAP du sédiment modèle, n'a pas été testée et a été remplacée par un tensioactif synthétique non ionique, le Tween 20 [Lima *et al.*, 2011; Maturi *et al.*, 2009].

**TABLEAU 18.** Synthèse des essais menés avec le sédiment modèle dopé.

Expérience	Réactifs anodique et cathodique	Durée (Jours)	Tension imposée (V)
Exp n°1	Eau déminéralisée	7	14
Exp n°2	NaCl (20 g.L <sup>-1</sup> )	7	14
Exp n°3	Acide nitrique HNO <sub>3</sub> (0,1 mol.L <sup>-1</sup> )	15	14
Exp n°4	Acide citrique (0,1 mol.L <sup>-1</sup> )	10	14
Exp n°5	SDS (0,04 mol.L <sup>-1</sup> )	10	14
Exp n°6	Tween20 (0,004 mol.L <sup>-1</sup> )	10	14
Exp n°7	Acide citrique (0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) + SDS (0,04 mol.L <sup>-1</sup> )	10	14
Exp n°8	Tween 20 (0,004 mol.L <sup>-1</sup> ) + Acide citrique (0,1 mol.L <sup>-1</sup> )	10	14

### 3.2 Résultats et discussion

#### 3.2.1 Évolution de l'intensité du courant électrique

L'intensité électrique dépend de la différence de potentiel délivré, mais aussi de la somme des résistances des compartiments. Une partie de la tension appliquée est consommée par effet joule, par les réactions électrochimiques, par des chutes ohmiques à la traversée des différents séparateurs des compartiments (grille, filtre) et par les connexions électriques.

La Figure 38 montre l'évolution de l'intensité électrique en fonction du temps, mesurée aux extrémités de l'échantillon, lors des différents essais. Globalement, les intensités mesurées ont évolué de façon similaire sur ces expériences, à l'exception de la deuxième (avec NaCl) et troisième expérience (avec HNO<sub>3</sub>), dont les fluctuations sont beaucoup plus fortes en début d'expérience. L'intensité électrique varie pendant les premières heures d'application du procédé, pour se stabiliser par la suite, ce qui est le signe de l'atteinte d'un régime permanent, comme rapporté par d'autres études [Colacicco *et al.*, 2010]. Les valeurs de courant électrique sont stables à des valeurs faibles après 6 jours de traitement pour tous les essais (à l'exception

de l'essai n°3), probablement en raison des faibles concentrations d'espèces ioniques restant dans le milieu [Zhou *et al.*, 2005].

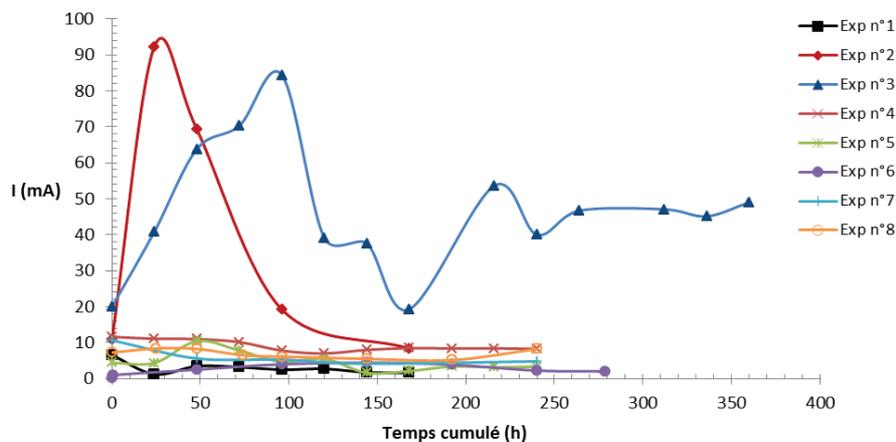


FIGURE 38 : Evolution de l'intensité électrique dans la cellule en fonction du temps

Les intensités électriques observées diffèrent cependant suivant les additifs employés. On observe une intensité moyenne de l'ordre de  $2,30 \pm 0,85$  mA pour l'essai n°1,  $13,80 \pm 7,60$  mA pour l'essai n°2,  $47,00 \pm 5,50$  mA pour l'essai n°3,  $8,30 \pm 0,19$  mA pour l'essai n°4,  $3,40 \pm 1,30$  mA pour l'essai n°5,  $3,20 \pm 1,05$  mA pour l'essai n°6,  $4,90 \pm 0,60$  mA pour l'essai n°7 et  $6,30 \pm 1,19$  mA pour l'essai n°8. La valeur moyenne de l'intensité a été calculée sur la partie où celle-ci est relativement stable. La plus faible valeur de l'intensité électrique a été observée pour l'eau déminéralisée ; on observe une intensité initiale de l'ordre de 7 mA, puis une forte diminution pendant les 24 premières heures d'application du procédé pour se stabiliser par la suite après quatre jours.

Pour les traitements avec l'acide nitrique et l'ajout de NaCl, le comportement du courant peut être expliqué par une force ionique élevée, correspondant à la quantité totale d'espèces chimiques ionisées transportées dans le système, qui favorise une hausse globale de la conductivité du système. L'ajout d'acide nitrique en solution aqueuse (acide fort totalement dissocié) augmente l'apport en ions  $H^+$  et neutralise la production d'ions  $OH^-$ . Il aide également à re-solubiliser sous forme d'ions différentes espèces minérales précipitées dans le sédiment. Durant les quatre premiers jours d'essais, l'intensité augmente pour atteindre un pic dont la valeur est de 84,9 mA. Puis l'intensité diminue progressivement jusqu'au 7<sup>ème</sup> jour et se stabilise, en raison d'une relative neutralisation des ions  $H^+$  et  $OH^-$ . Un équilibre s'instaure en effet entre l'introduction continue dans le système d'ions  $H^+$  et la production d'ions  $OH^-$  générés par l'électrolyse de l'eau à la cathode.

Dans le cas de solutions aqueuses contenant des teneurs élevées en NaCl, une valeur de crête de 90 mA est observée au bout de 24 heures de traitement. En effet, la présence de NaCl augmente la force ionique initiale, en raison de la libération d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Dans un deuxième temps, la diminution de façon drastique de l'intensité électrique est due au changement de pH dans le sédiment et à l'apparition d'un front basique, qui cause une précipitation chimique et par conséquent une forte réduction de la mobilité des espèces ioniques.

Pour les réactifs introduits tels que l'acide citrique et le SDS, la valeur de l'intensité électrique est légèrement plus élevée que celle obtenue avec de l'eau déminéralisée. En effet, ces deux additifs apportent des espèces ioniques supplémentaires, l'acide citrique étant un triacide faible ( $\text{pK}_a = 3,13 ; 4,76 \text{ et } 6,70$ ) et le SDS un tensioactif anionique. Enfin, l'ajout de Tween 20, non ionique, n'aide pas de toute évidence à améliorer le courant électrique par rapport à l'eau déminéralisée.

Pour les solutions combinées d'acide citrique et de tensio-actif (anionique ou neutre), on constate une légère augmentation de la valeur de l'intensité électrique, mais pas de façon significative par rapport à celle de l'eau déminéralisée. Il doit être noté ici que les concentrations des additifs utilisés lors de nos tests étaient assez faibles (en comparaison avec les travaux de [Yuan and Weng, 2006] et [Peng and Tian, 2010]), induisant donc une concentration faible en ions dissociés.

### 3.2.2 Evolution du pH

La Figure 39 montre le profil du pH dans la colonne de sédiment après les différents traitements appliqués.

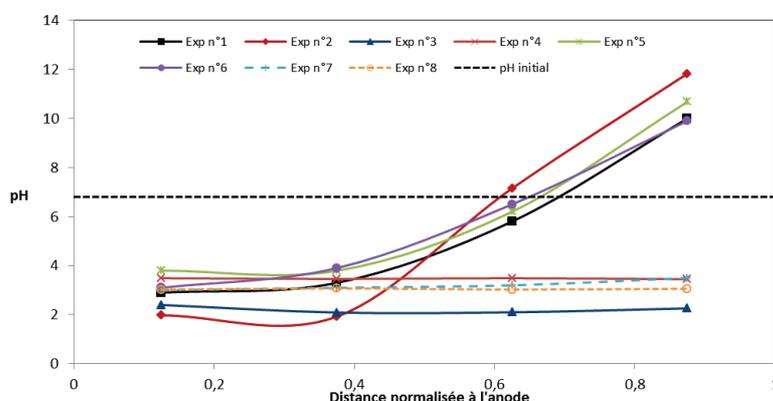


FIGURE 39 : Variation du pH dans la cellule pour les différents tests réalisés

Pendant le processus électrocinétique et sous l'effet de l'électrolyse, les ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont soumis au champ électrique et migrent dans le sédiment, conduisant à un pH acide du côté anodique et basique du côté cathodique [Li *et al.*, 2010]. Comme déjà discuté dans le chapitre 3, les ions  $H^+$  sont plus mobiles que les ions  $OH^-$  ; ces derniers demeurent donc plus longtemps dans le sédiment, conduisant peu à peu à l'apparition d'un front basique qui s'amplifie.

Comparativement au pH initial du sédiment modèle, le pH final du sédiment de l'expérience n°1 (eau déminéralisée) conduit à une acidification importante de sédiments du côté de l'anode (pH = 2,9) et une augmentation du pH près de la cathode (pH = 10). Ce résultat est conforme à ceux des études antérieures pour un traitement sans contrôle de pH [Li *et al.*, 2010]. Cette tendance est plus prononcée pour l'expérience n°2 (présence de NaCl dans la phase interstitielle): le pH atteint 2,0 près de l'anode et 11,4 à proximité de la cathode. Comme déjà discuté, le courant électrique était plus élevé en présence d'une phase liquide saline et tous les phénomènes ont été accélérés (électromigration, électrolyse ...). L'apparition d'un front basique a eu pour conséquence le ralentissement et même l'arrêt de la migration des cations vers la cathode.

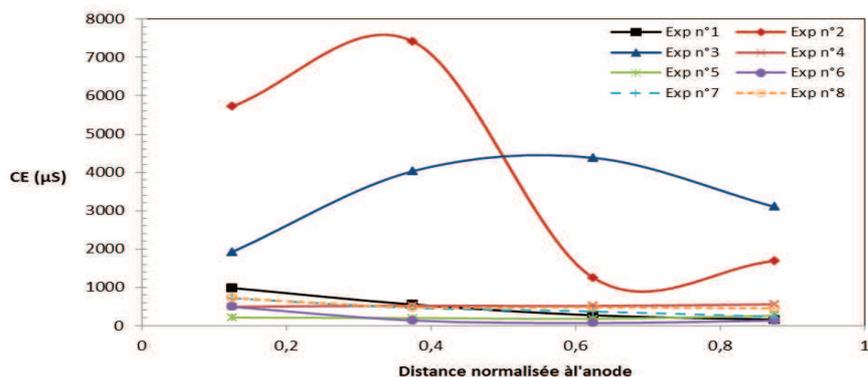
Pour l'expérience n°3, les résultats démontrent clairement que l'utilisation de l'acide nitrique permet de maintenir un pH acide proche de 2 tout le long de l'échantillon de sédiment modèle dopé. Cela est dû aux quantités importantes d'ions  $H^+$  apportées en continu à l'anode, mais aussi à la cathode (et qui vont neutraliser la production des ions  $OH^-$ ).

On sait que la variation de pH affecte le potentiel zêta : en effet, lorsque le pH devient très acide, la charge de surface du sédiment (globalement négative) change de signe et par conséquent le flux électroosmotique change de sens, ce qui peut être préjudiciable au processus de décontamination [Kaya and Yukselen, 2005]. Par conséquent, il est nécessaire de maintenir un pH assez bas, pour maintenir le transport des contaminants métalliques dissous dans la phase aqueuse vers la cathode, mais suffisamment élevé pour maintenir un potentiel zêta négatif. C'est pourquoi l'acide citrique a été également choisi pour d'autres tests, comme acide faible avec une capacité tampon. Il doit être également souligné que l'acide citrique est sans nuisances sur l'environnement dans la perspective des essais *in situ*. L'acide citrique conduit à une stabilisation du pH, qui reste compris entre 3 et 3,5 tout le long de l'échantillon pour les expériences n°4, n°7 et n°8. L'acide citrique conserve donc sa capacité tampon même en présence des tensioactifs.

Enfin, concernant les solutions de traitement contenant des tensioactifs seuls (expériences n°5 et n°6), il n'y a pas d'effet notable sur le pH : donc l'évolution du pH est la même que celle de l'expérience n°1 (eau déminéralisée), avec l'apparition d'un front basique à la cathode.

### 3.2.3 Évolution de la conductivité électrique

La Figure 40 présente le profil de la conductivité électrique (CE) dans le sédiment après traitement pour les divers tests réalisés.



**FIGURE 40 :** Évolution de la conductivité électrique (CE) dans la cellule après traitement

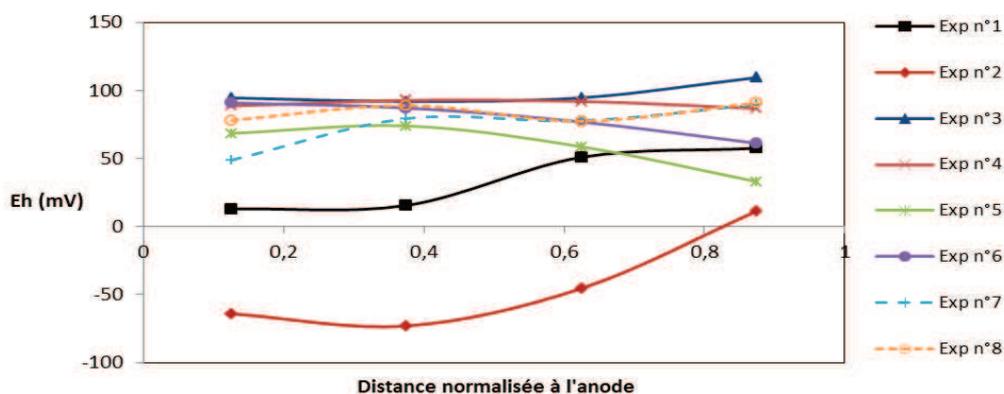
La conductivité électrique initiale du sédiment modèle était  $932 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour toutes les expériences, à l'exception de l'expérience n°2 où elle vaut  $4580 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à cause de la forte teneur en NaCl ajouté ( $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Après traitement, la CE change de manière significative dans tous les tests. Le changement est radical (CE nettement supérieure à la valeur initiale) pour les expériences n°2 et n°3, menées respectivement avec NaCl et l'acide nitrique comme réactifs de traitement. Dans le cas de l'essai n°3, la plus haute valeur de CE dans le sédiment modèle dopé a été observée au milieu de la colonne, puis celle-ci diminue en allant vers les deux extrémités (anode et cathode). La section des sédiments adjacente au réservoir anodique, où les ions  $\text{H}^+$  dominent, montre la baisse la plus importante de CE en raison de l'épuisement des espèces mobiles, après un traitement plus long que les autres essais.

Dans les autres essais, la conductivité électrique est restée élevée à proximité de l'anode tandis qu'elle a baissé à côté de la cathode ; cette tendance a pu être observée plus particulièrement pour les traitements avec l'eau déminéralisée, le Tween 20, le Tween 20 mélangé à l'acide citrique et le SDS mélangé à l'acide citrique. Généralement, à côté de la cathode, on observe une plus faible valeur de CE, due à la précipitation des ions. Au contraire, l'acidification d'une plus grande zone de sédiments à côté de l'anode contribue à une dissolution des cations métalliques et donc à un plus grande CE.

Concernant l'acide citrique et le SDS utilisés seuls comme additifs, l'évolution de la CE a une tendance similaire. Elle varie toutefois peu le long de la colonne du sédiment et augmente peu à côté de la cathode.

### 3.2.4 Variation du potentiel redox

La Figure 41 représente le profil du potentiel redox (Eh) dans le sédiment après le traitement pour les divers tests réalisés.



**FIGURE 41** : Évolution du potentiel redox (Eh) après traitement pour les différents tests

Le potentiel d'oxydoréduction initial du sédiment modèle était égal à 28,2 mV pour tous les tests réalisés, sauf pour l'expérience n°2 (ajout de NaCl) pour laquelle Eh était égal à -81,5 mV.

À la fin du traitement électrocinétique, le potentiel d'oxydoréduction des sédiments dépasse la valeur initiale sur toute la longueur de la colonne et pour toutes les expériences, à l'exception de l'expérience n°1 (eau déminéralisée). L'évolution du potentiel redox dans le sédiment est similaire pour les expériences n 1, 2, 3 et 7 : Eh augmente en allant de l'anode vers la cathode. L'évolution du Eh suit dans ces cas une tendance similaire à celle du pH (Figure 40). Pour les expériences n°4 et n°8, Eh ne varie pas de façon significative tout le long de la colonne de sédiment. L'acide citrique conduit donc à stabiliser Eh.

Un faible pH allié à un potentiel redox élevé contribuent généralement à accroître la désorption des métaux lourds des particules de sédiments et ainsi à accélérer le traitement électrocinétique [Li *et al.*, 2010]. La modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds [Deneux-Mustin, 2003]. Ceci sera confirmé par les essais quand on utilisera l'acide nitrique ou l'acide citrique comme réactifs de traitement, qui contribueront à stabiliser le pH à des

valeurs faibles proches de 2 et 3,5 respectivement, mais également à augmenter le potentiel d'oxydoréduction à proximité de la cathode.

L'évolution du potentiel redox montre en revanche une tendance opposée à celle des essais précédents pour les expériences n°5 et 6 (Figure 41), c'est-à-dire une décroissance à proximité de la cathode. C'est une tendance inverse à celle de l'évolution du pH. Des résultats similaires ont également été rapportés par [Li et al., 2010]. Généralement, le potentiel redox a plutôt tendance à croître dans les régions anodiques, car une oxydation est alors générée (oxydation de l'eau), alors que Eh décroît à la cathode du fait de la réduction de l'eau. Les conditions réductrices formées à proximité de la cathode dans le cas des essais avec des additifs de type tensioactifs ne semblent donc pas favorables pour le transport des métaux lourds [Cao et al., 2001].

### 3.2.5 Effet de la salinité

#### a. Evolution du débit électroosmotique

La Figure 42 présente les débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode pour l'essai contenant uniquement de l'eau déminéralisée. En présence uniquement d'eau déminéralisée, le calcul du débit électroosmotique moyen anodique donne une valeur de  $0,503 \text{ mL.h}^{-1}$ . Celui du débit électroosmotique moyen cathodique donne  $0,534 \text{ mL.h}^{-1}$ . Le débit d'électroosmose à la cathode est légèrement supérieur à celui de l'anode. La valeur moyenne du débit d'électroosmose est donc de  $0,518 \pm 0,020 \text{ mL.h}^{-1}$ , ce qui est relativement faible et implique donc un flux réduit des espèces neutres (les espèces neutres ne pouvant migrer qu'avec le flux électroosmotique).

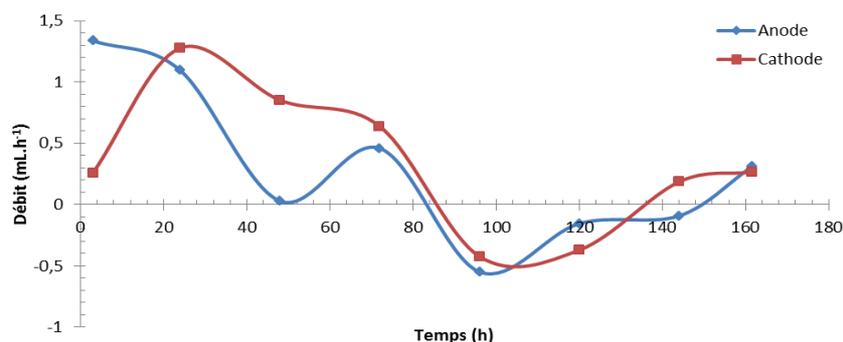


FIGURE 42 : Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°1)

Pour l'expérience n°2 (présence de NaCl, voir Annexe II), le débit électroosmotique moyen anodique est de  $0,706 \text{ mL.h}^{-1}$  et le débit électroosmotique moyen cathodique est de  $0,677 \text{ mL.h}^{-1}$ . La valeur moyenne du débit d'électroosmose est donc de  $0,691 \pm 0,020 \text{ mL.h}^{-1}$ . Le

débit électroosmotique à l'anode est cette fois légèrement supérieur à celui de la cathode. La salinité conduit donc à une légère augmentation du flux électroosmotique, mais essentiellement en début de traitement, lorsque le courant électrique est encore élevé.

b. Bilan de la décontamination

- Décontamination des métaux lourds

La Figure 43 montre l'évolution de la masse cumulée de certains des métaux lourds dopés (Cd et Zn) récupérés dans les compartiments anodique et cathodique, en fonction de la durée de l'expérience. Cela permet d'observer dans quel compartiment les composés migrent préférentiellement. On voit que tous les éléments métalliques (voir annexe III) migrent majoritairement vers l'anode pour les essais n°1 et n°2, à l'exception de l'élément Cu qui migre plutôt vers la cathode en présence de NaCl. Toutefois, les quantités de métaux recueillies dans les deux compartiments restent très faibles par rapport à la quantité de chacun des métaux dopée initialement. En effet, l'apparition d'un front basique à la cathode stoppe rapidement la migration des cations métalliques vers la cathode, rendant la décontamination peu efficace. Les quantités de métaux recueillies à l'anode peuvent être expliquées par un phénomène de diffusion entre le sédiment chargé en métaux et le compartiment anodique, peu concentré en métaux, surtout en début d'expérience [Costarramone, 1996]. D'autres auteurs ont montré que les métaux complexés sous forme anionique migrent vers l'anode, mais cette migration peut être entravée par un pH faible à côté de l'anode [Reddy, 2010].

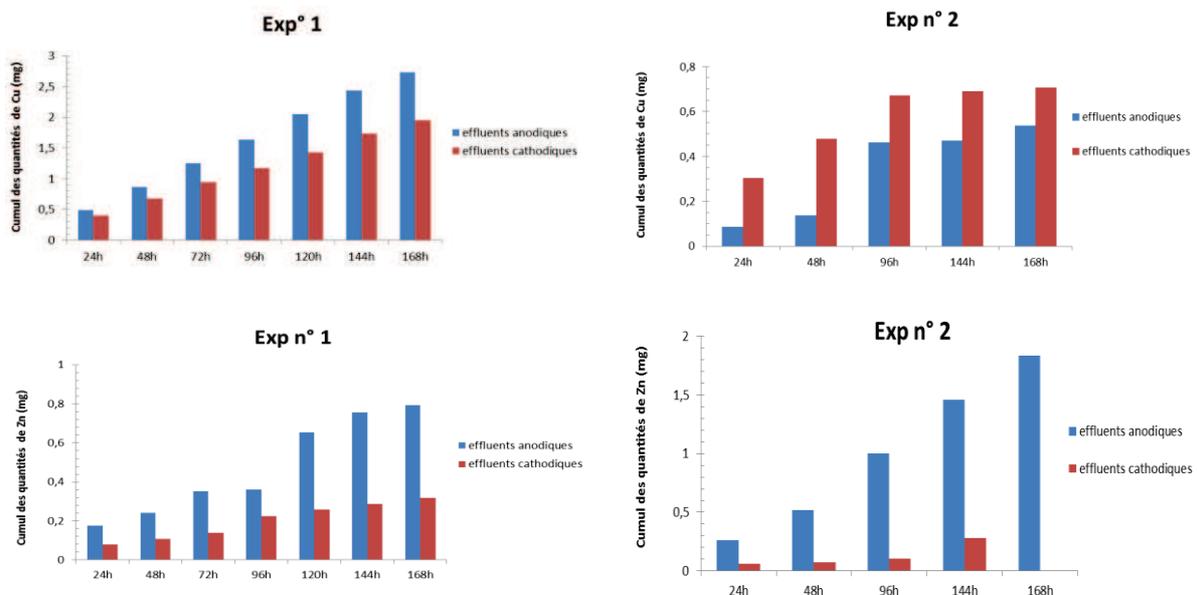
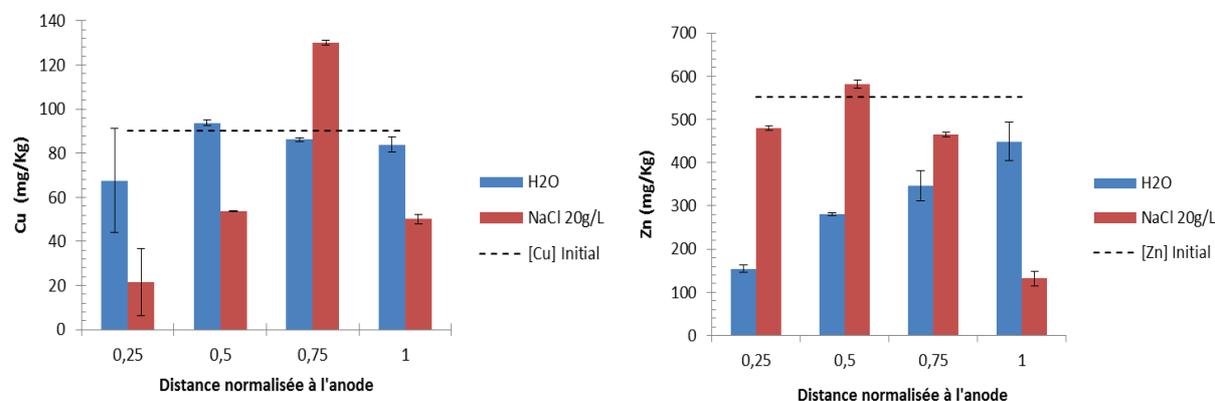


FIGURE 43 : Masses cumulées de Cu et Zn (mg) à l'anode et à la cathode (Essais n°1 et n°2)

L'analyse des fractions solides en fin de manipulation est considérée comme la manière la plus fiable pour obtenir l'efficacité du traitement par électroremédiation. La Figure 44 présente les concentrations de deux des cinq éléments dans les différentes fractions solides du sédiment modèle dopé après traitement.



**FIGURE 44 :** Évolution au sein du sédiment modèle des concentrations de, Cu et Zn ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )

La Figure 44 montre d'une manière générale que les taux d'abattement des différents cations métalliques sont peu satisfaisants lorsqu'on utilise simplement de l'eau déminéralisée ou du NaCl comme additif dans le procédé. L'expérience n°1 (eau déminéralisée) montre un abattement légèrement meilleur du côté de l'anode pour le Cd et le Zn (voir annexe IV), comme discuté précédemment. On remarque aussi que les concentrations du Cd, Cr et Cu dépassent la valeur de dopage à partir de la deuxième section du sédiment en allant vers la cathode : en effet, l'apparition du front basique stoppe la migration des espèces ionisées, qui précipitent en formant des hydroxydes et qui s'accumulent donc à partir de la deuxième section du sédiment.

Comme on peut le voir sur la Figure 44 et l'annexe III, la tendance générale observée est que l'ajout de NaCl permet d'obtenir un meilleur abattement des concentrations massiques de chacun des métaux par rapport à l'eau déminéralisée, à l'exception de l'élément Zn. Le taux d'abattement s'accroît dans l'expérience n°2 surtout à proximité des deux extrémités (particulièrement du côté anodique) pour les éléments Cr, Cd, Cu et Pb. Concernant le Zn, le meilleur abattement est observé au voisinage de la cathode. On a vu dans le chapitre 2 qu'il avait la particularité d'être plus mobile que les autres éléments : il est plus facile à éliminer par électromigration dans les premières heures du traitement. On observe en contrepartie de fortes accumulations de Cd, Cu, Pb et de Zn (qui dépassent la valeur initiale de dopage) à partir de la troisième section du sédiment (sauf pour le Zn qui la dépasse à partir de la

deuxième section du sédiment). Cette accumulation est due à l'apparition du front basique, qui stoppe très rapidement la migration des cations métalliques, mais le fait que le courant électrique soit plus important en début du traitement en présence de NaCl explique aussi les meilleurs taux d'abattement par rapport à l'eau déminéralisée. Les taux d'abattement en pourcentage pour les deux tests réalisés sont regroupés dans le Tableau 19.

**TABLEAU 19.** Taux d'abattement (en %) des différents métaux

	Cu	Cd	Cr	Pb	Zn
Expérience n°1	6,8 %	0,1 %	12,2 %	2,4 %	44,2 %
Expérience n°2	46,3 %	26,0 %	39,3%	58,4 %	43,0 %

Les diagrammes de Pourbaix montrent que le Cd, Zn, Cu, Cr et Pb forment des complexes neutres (précipités d'oxydes ou d'hydroxydes) dans les conditions expérimentales qui correspondent respectivement à un  $\text{pH} > 8,1$ ,  $\text{pH} > 6,8$ ,  $\text{pH} > 5$ ,  $\text{pH} > 4,5$  et  $\text{pH} > 4$  pour ces éléments. Les meilleurs abattements ont été obtenus dans l'ordre  $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$  avec l'eau déminéralisée comme additif. Le Cd présente des difficultés à migrer, bien qu'il précipite à un pH alcalin plus grand que les autres éléments cibles : ceci peut-être expliqué par sa grande affinité pour la matière organique. Cependant, dans certaines études, le Cd est décrit comme un métal facile à désorber des sédiments [Nystroem *et al.*, 2005] ; mais dans notre cas, le Cd est nettement moins concentré que les autres métaux et sa présence dans la fraction échangeable des sédiments, qui est la fraction la plus facile à mobiliser, est certainement moins importante que sa fraction liée, cette dernière fraction étant particulièrement difficile à extraire. On a vu que dans le cas du sédiment de Tancarville, de composition proche du sédiment modèle, le Cd était justement l'un des éléments les plus difficiles à mobiliser (voir chapitre 2 partie 2.1.2).

La salinité augmente généralement la mobilité des métaux et par conséquent leur élimination. Les meilleurs taux d'abattement pour l'expérience n°2 ont été obtenus dans l'ordre  $\text{Pb} > \text{Cr} \approx \text{Cu} \approx \text{Zn} > \text{Cd}$ . Certains auteurs ont constaté que l'augmentation de la salinité favorise plus la libération du Pb que du Cu et du Zn dans les sols [Acosta *et al.*, 2011]. L'effet de la salinité est particulièrement visible sur le Pb mais dans le cas de Zn, son taux d'abattement est resté inchangé dans les deux expériences. L'eau suffisait à extraire la quasi-totalité de sa fraction labile, l'augmentation de la salinité n'a rien apporté de plus.

- Décontamination des HAP

La matrice dopée présente des teneurs en HAP, décrites dans le chapitre 2, mesurées après un processus de maturation de plus de deux mois. Comme on l'a vu précédemment, les HAP ont une affinité importante pour les argiles et la matière organique présente dans les sédiments et donc sont difficiles à extraire (particulièrement les HAP lourds). L'amélioration du processus d'électroremédiation pour ces espèces neutres et lipophiles ne repose pas seulement sur le fait d'améliorer la désorption et la solubilisation des HAP dans le milieu aqueux, mais aussi sur le fait de favoriser le transport de ces éléments vers les compartiments anodique ou cathodique, par l'augmentation du flux électroosmotique.

La Figure 45 présente les concentrations finales en phénanthrène, fluoranthène, pyrène, chrysène et benzo[b]fluoranthène dans les différentes fractions solides après traitement, lors des expériences n°1 et 2.

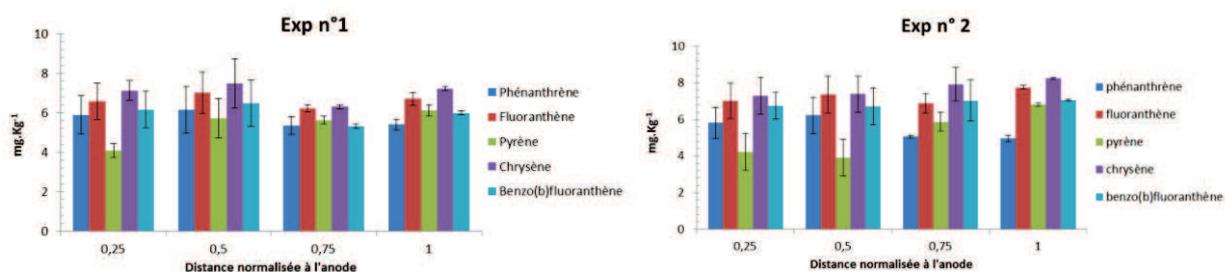
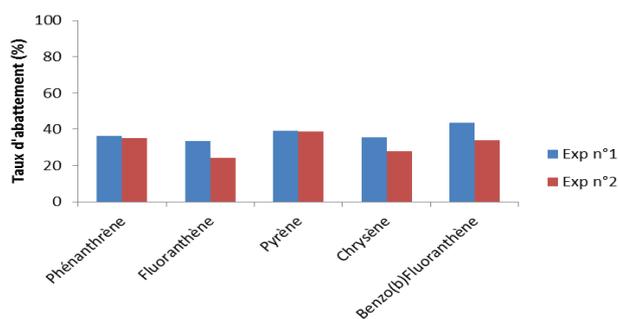


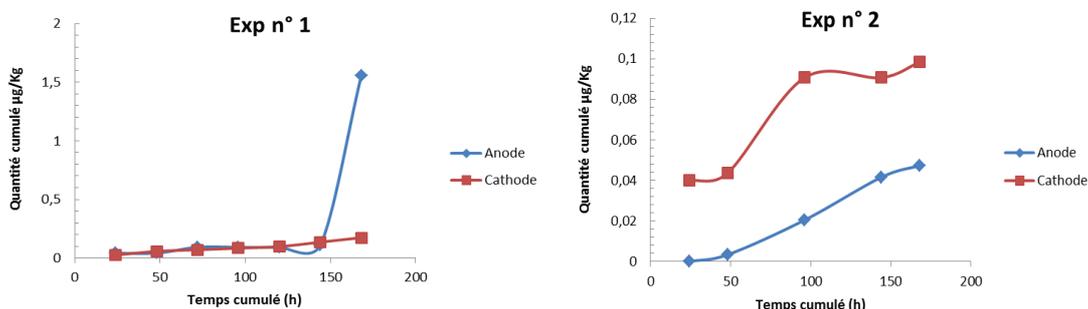
FIGURE 45 : Distribution des HAP dans le sédiment après traitement (Essais n°1 et 2).

La distribution des cinq HAP montre une distribution légèrement différente entre le traitement avec l'eau déminéralisée et celui avec l'ajout d'une forte salinité dans la phase interstitielle de la matrice : dans ce dernier cas, la décontamination est accentuée dans la deuxième section du sédiment, mais accrue dans la section proche de la cathode, où le front basique est apparu. La Figure 46 illustre le taux d'abattement des cinq HAP par rapport aux quantités initiales dopées. On constate un taux de récupération non négligeable des HAP, même avec seulement de l'eau déminéralisée et globalement aucun effet notable dû à une forte salinité.



**FIGURE 46 :** Taux d'abattement total (en %) des 5 HAP dans le sédiment.

Les quantités de HAP cumulées en fonction du temps dans les compartiments anodique et cathodique sont présentées sur la Figure 47. A l'exception du phénanthrène, les autres HAP n'ont pas pu être détectés dans les effluents au cours de l'expérience n°1. Très peu de phénanthrène est recueilli au bout de 168 heures de fonctionnement, principalement à l'anode. Dans l'expérience n°2, on constate également que seul le phénanthrène, le moins apolaire des HAP, a pu être dosé dans les effluents anodiques et cathodiques. En effet, les quantités de HAP mesurées dans les effluents aqueux sont extrêmement faibles, car ils précipitent dans les réservoirs des électrodes, en raison de leur faible solubilité dans l'eau.



**FIGURE 47 :** Quantités cumulées de phénanthrène (µg) à l'anode et à la cathode (Essais n°1 et2).

Le sens de migration du phénanthrène (et des HAP en général) est en principe régi par le sens du flux électroosmotique. Mais on a vu précédemment que celui-ci est très faible pour ces deux essais. C'est pourquoi le taux d'abattement des HAP n'excède pas 30 à 40% en présence simplement d'eau déminéralisée ou de NaCl.

### 3.2.6 Effet d'un acide fort inorganique et d'un acide faible chélatant

#### a. Evolution du débit électroosmotique

La Figure 48 représente l'évolution des débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode en présence d'acide nitrique. Les valeurs moyennes des débits électroosmotiques sont de 0,983 mL.h<sup>-1</sup> et 1,305 mL.h<sup>-1</sup> respectivement à l'anode et à la cathode. Le débit d'électroosmose à la

cathode est nettement supérieur à celui de l'anode. La valeur moyenne du débit d'électroosmose est donc de  $1,14 \pm 0,22 \text{ mL.h}^{-1}$ . La valeur est nettement supérieure à celle obtenue pour les expériences 1 et 2. Un pH acide contribue donc à augmenter sensiblement le flux électroosmotique.

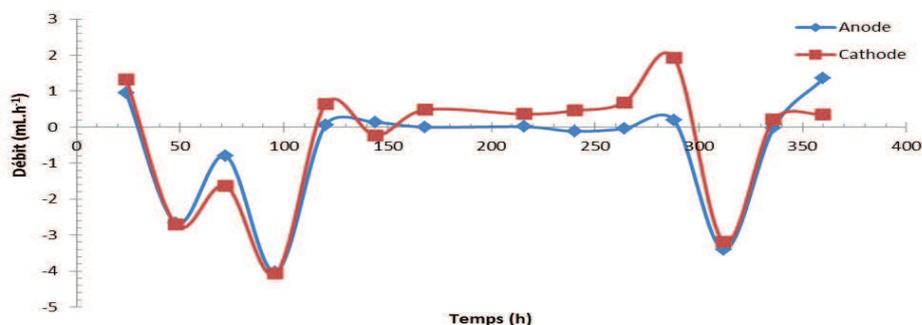


FIGURE 48 : Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°3)

En présence d'acide citrique comme additif d'alimentation (essai n° 4), les valeurs moyennes des débits électroosmotiques sont de  $3,49 \text{ mL.h}^{-1}$  et  $3,85 \text{ mL.h}^{-1}$  respectivement à l'anode et à la cathode (voir annexe II). Le débit d'électroosmose à la cathode est légèrement supérieur à celui de l'anode. La valeur moyenne du débit d'électroosmose est donc de l'ordre de  $3,68 \pm 0,17 \text{ mL.h}^{-1}$ . La valeur du flux est nettement supérieure à celle obtenue pour l'ensemble des expériences réalisées.

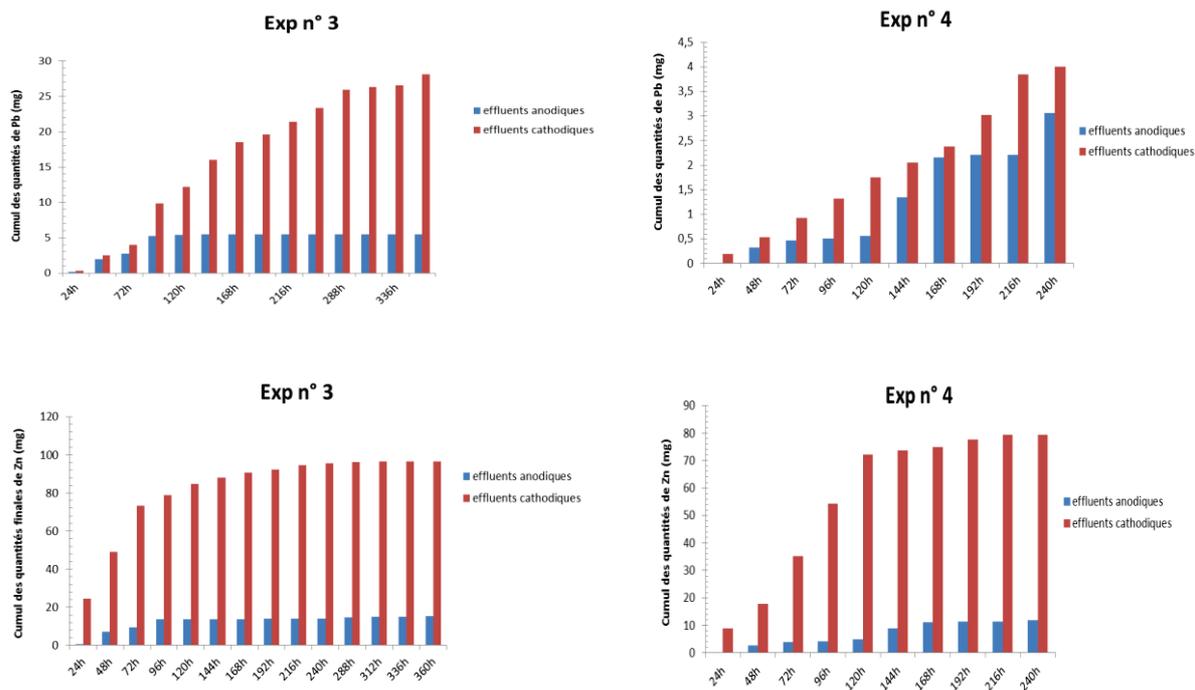
#### b. Bilan de la décontamination

##### - Décontamination des métaux lourds

La Figure 49, montre l'évolution de la masse cumulée des métaux Pb et Zn dans les compartiments anodique et cathodique en fonction de la durée de l'expérience avec l'acide nitrique et l'acide citrique. Les autres métaux sont présentés en annexe III.

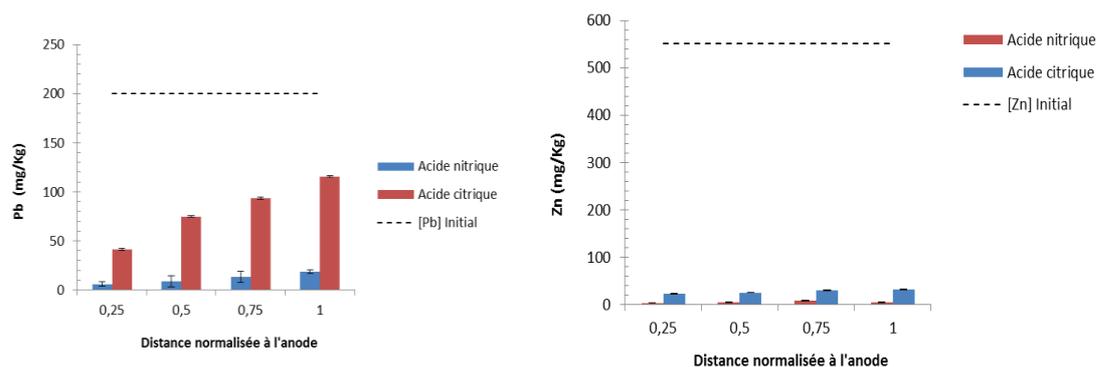
Compte tenu des conditions de pH au sein du sédiment, en présence des deux acides comme additifs (pH moyen égal à 2 pour l'acide nitrique et 3,5 pour l'acide citrique), et compte tenu du potentiel redox élevé, Cd, Cr, Cu, Pb et Zn sont préférentiellement sous forme de cations métalliques et vont donc préférentiellement migrer vers le compartiment cathodique. L'ajout d'acides forts ou faibles comme additifs conduit donc à éviter la précipitation des métaux en neutralisant la production des hydroxydes générés à la cathode.

Toutefois, une partie non négligeable des métaux est aussi récupérée à l'anode au cours des deux traitements. Cette récupération à l'anode est même accentuée lorsqu'on utilise l'acide citrique (Figure 49 et annexe III).



**FIGURE 49 :** Masses cumulées des éléments Pb et Zn (mg) à l’anode et à la cathode (Essais n° 3 et 4). Ce résultat nous montre que Cd, Cr, Cu, et Pb réagissent avec l'acide citrique pour former des complexes anioniques. En effet, l’acide citrique est connu non seulement pour son pouvoir tampon mais également pour ses propriétés chélatantes avec les métaux divalents [Lestan et al., 2008]. Cette migration des complexes chargés négativement vers l'anode n’est toutefois pas aussi prononcée dans le cas de Zn, qui, on l’a vu précédemment, est très mobile sous forme de cation métallique. Concernant l’essai n°3, on peut penser que les argiles et la matière organique, toutes deux chargées négativement, sont en partie dissoutes dans la phase aqueuse par l’acide fort, et migrent alors vers l’anode, entraînant les cations métalliques complexés. La mobilité des complexes étant plus faible que celle des cations métalliques libres, la migration des métaux reste préférentiellement en direction de la cathode.

La Figure 50 montre la distribution finale de certains des éléments métalliques dans les fractions solides après le traitement électrocinétique avec les deux acides (les autres métaux sont présentés en annexe III).



**FIGURE 50** : Évolution au sein du sédiment modèle des concentrations de Pb et Zn ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )

La distribution finale des métaux dans l'échantillon de sédiment après traitement avec l'acide citrique suit la même tendance que celle avec l'acide nitrique utilisé comme réactif. Plus on se rapproche de la cathode, plus les éléments métalliques s'accumulent, indiquant que le sens de migration est dirigé de manière prédominante vers la cathode, comme discuté précédemment. Il doit être souligné, que la durée du traitement avec l'acide nitrique a été plus importante que celle avec l'acide citrique. Or, l'expérience avec l'acide citrique a été arrêtée alors que les métaux étaient encore extraits en quantité non négligeable : il semble donc que si la durée du traitement avait été plus importante avec l'acide citrique, les taux d'abattement auraient été plus proches de ceux atteints avec l'acide nitrique. Le Tableau 20 montre en effet que les taux de décontamination en métaux lourds sont très importants en présence des deux acides comme réactifs.

**TABLEAU 20.** Taux d'abattement (en %) des différents métaux

	Cu	Cd	Cr	Pb	Zn
Expérience n°3	85.2 %	99.9 %	76.8 %	93.5 %	98.9 %
Expérience n°4	61.9 %	95.2 %	43.9 %	64.2 %	96.0 %

L'utilisation de l'acide nitrique comme réactif conduit à un abattement des éléments métalliques dans l'ordre  $\text{Zn} \approx \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr}$ . Dans des conditions acides, le Zn le plus mobile [Kirkelund et al., 2010] a été extrait presque complètement de la matrice dopée après 15 jours de traitement. Quant au Cd, il n'était pratiquement pas extrait avec l'eau déminéralisée du fait de sa forte adsorption dans la matière organique du sédiment. Or, la matière organique, sous l'effet de l'acide fort, a été probablement complètement dissoute et le Cd, libéré, a pu donc facilement migrer. Enfin, le Cu et le Cr se sont avérés moins mobilisables lors de l'utilisation d'acide nitrique, comparés aux autres éléments, car ils se

trouvaient probablement en grande partie dans la fraction minérale la moins accessible du sédiment modèle, non soluble en milieu acide (oxydable) [Yuan and Weng, 2006].

Concernant l'acide citrique, un certain nombre d'auteurs l'ont décrit comme réactif efficace pour les extractions de métaux lourds, s'il est introduit à des concentrations suffisamment élevées [K R Reddy and Chinthamreddy, 2000]. En effet, sa capacité de chélation est soumise au rapport entre la quantité totale de cations métalliques pouvant se complexer avec le citrate et la quantité de molécules de chélatant introduite dans le système. Les taux d'abattement des éléments métalliques obtenus après l'essai n°4 sont dans l'ordre suivant :  $Zn \approx Cd > Pb \approx Cu > Cr$ , ordre identique à celui observé avec l'acide nitrique. On peut conclure que le pouvoir acidifiant de l'acide citrique (pH= 3,5) a conduit à des phénomènes de transfert des métaux de phases peu accessibles à des phases plus accessibles, de manière similaire à ceux observés avec l'acide nitrique.

#### - Décontamination des HAP

La Figure 51 présente la répartition finale des cinq HAP dopés dans la matrice modèle après traitement par l'acide nitrique et l'acide citrique (expériences n°3 et 4).

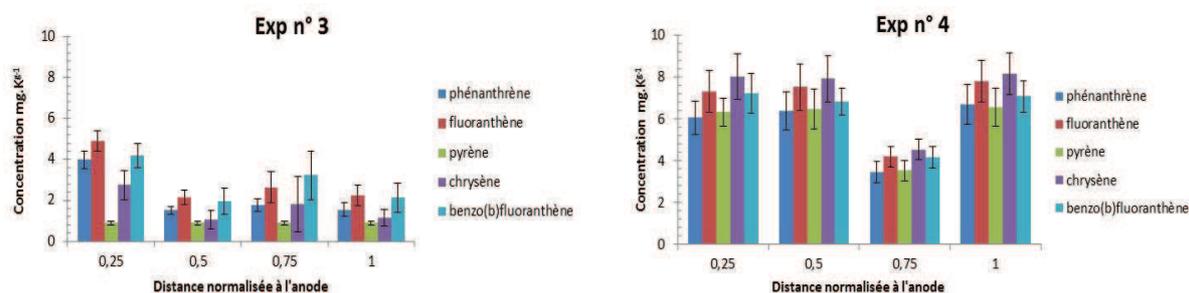
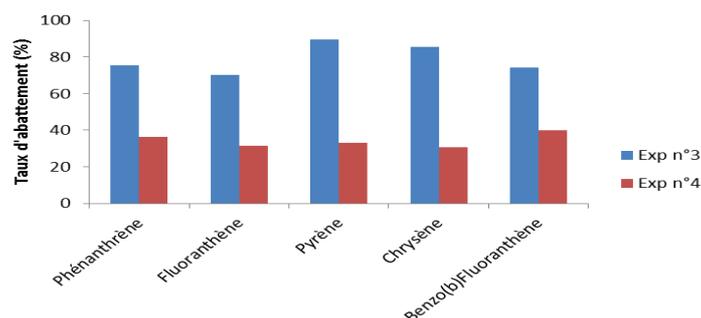


FIGURE 51 : Distribution des HAP dans le sédiment modèle après traitement (Essais n°3 et4)

On voit que l'ajout d'acide nitrique conduit à un abattement important des HAP au sein du sédiment, en particulier du côté de la cathode. En effet, on a vu précédemment que le débit électroosmotique était relativement important dans ce cas (Figure 48), contribuant à un meilleur transport des HAP vers les compartiments des électrodes. Cependant, le flux électroosmotique ne peut expliquer seul ce niveau d'abattement élevé des concentrations. Comme décrit précédemment, il est probable que dans ces conditions expérimentales, l'acide nitrique dissout une grande partie de la matière organique, et par conséquent, il existe probablement une autre forme de transport des HAP insérés dans les colloïdes dissous. Enfin, le phénomène de dégradation de certains HAP en milieu acide très oxydant est à prendre en compte. On peut remarquer que le pyrène est beaucoup mieux éliminé que les autres HAP,

bien qu'il soit plus fortement adsorbé sur les particules solides du sédiment que le phénanthrène ou le fluoranthène. On peut donc penser qu'une dégradation chimique relativement importante a accentué son élimination.

Contrairement à l'acide nitrique, l'ajout de l'acide citrique ne permet pas de dissoudre quantitativement la matière organique et le transfert des HAP liés vers les compartiments des électrodes n'est pas réalisé. Malgré un flux électroosmotique plus important en présence d'acide citrique qu'en présence d'acide nitrique, le transport des espèces neutres peu solubles est peu effectif dans l'essai n°4. La Figure 52, qui montre le taux d'abattement total de chacun des HAP au sein du sédiment après les traitements n°3 et 4, montre bien l'intérêt de désorber les HAP fortement liés à la matrice solide avant leur transport : un traitement à l'acide nitrique permet ainsi de dépasser des taux de 70% d'abattement (et même d'atteindre pratiquement 100% pour le pyrène), alors que le traitement à l'acide citrique ne permet pas d'atteindre 40%. Donc il paraît judicieux d'optimiser les conditions de désorption en premier lieu, avant de se préoccuper d'améliorer le phénomène de transport par électroosmose.



**FIGURE 52 :** Taux d'abattement total (en %) des 5 HAP dans le sédiment

La Figure 53 montre la quantité cumulée de phénanthrène (comme exemple), respectivement dans les compartiments anodique et cathodique, en fonction de la durée de l'expérience. Elle montre que le phénanthrène est recueilli préférentiellement à la cathode dans le cas de l'ajout de l'acide nitrique comme additif, tandis que dans le cas de l'acide citrique, la quantité recueillie débute préférentiellement à la cathode, puis termine à l'anode.

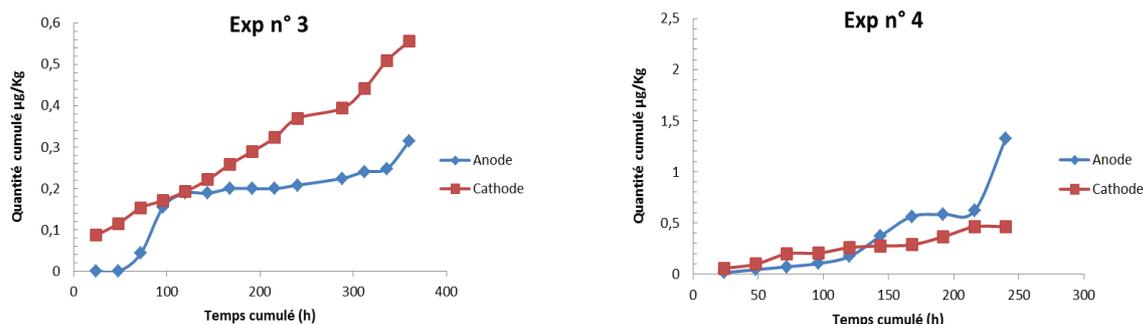


FIGURE 53 : Quantité cumulée de Phénanthrène ( $\mu\text{g}$ ) à l'anode et à la cathode (Essais n° 3 et n°4)

La Figure 53 montre une fois encore que l'on mesure de très faibles concentrations dans les compartiments des électrodes, bien que les taux d'abattement au sein du sédiment soient importants. En effet, les HAP, très peu solubles dans l'eau, précipitent dans ces compartiments. On peut d'ailleurs observer en fin de traitement des agrégats précipités de différents composés extraits du sédiment, à proximité des électrodes.

Il est difficile de prédire quel HAP sera le mieux éliminé par rapport aux autres. Comme souligné par certains auteurs, l'ordre croissant de désorption peut être inattendu, même si nous savons que les HAP de faible poids moléculaire sont mieux désorbés et solubilisés dans l'eau que les HAP à haut poids moléculaire [Alcántara et al., 2009; Alcántara et al., 2012].

### 3.2.7 Effet d'un tensioactif anionique et non anionique

#### a. Evolution du débit d'électroosmose

Concernant l'expérience n°5 dans laquelle le SDS est utilisé comme réactif, les valeurs moyennes des débits électroosmotiques sont de  $0,609 \text{ mL.h}^{-1}$  et de  $0,612 \text{ mL.h}^{-1}$  respectivement à l'anode et à la cathode (Figure 54). Le flux électroosmotique moyen pour cet essai est de  $0,61 \pm 0,10 \text{ mL.h}^{-1}$ . Le débit d'électroosmose à la cathode et celui à l'anode sont très proches. La valeur moyenne est légèrement supérieure à celle obtenue pour l'expérience n° 1 (eau déminéralisée) et se rapproche de celle de l'expérience n°2 (milieu salin).

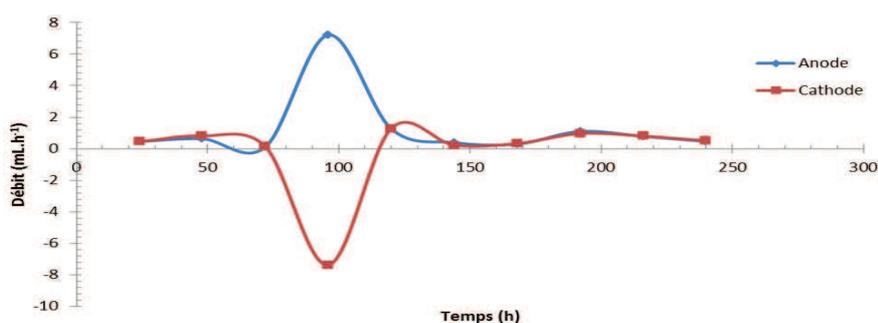


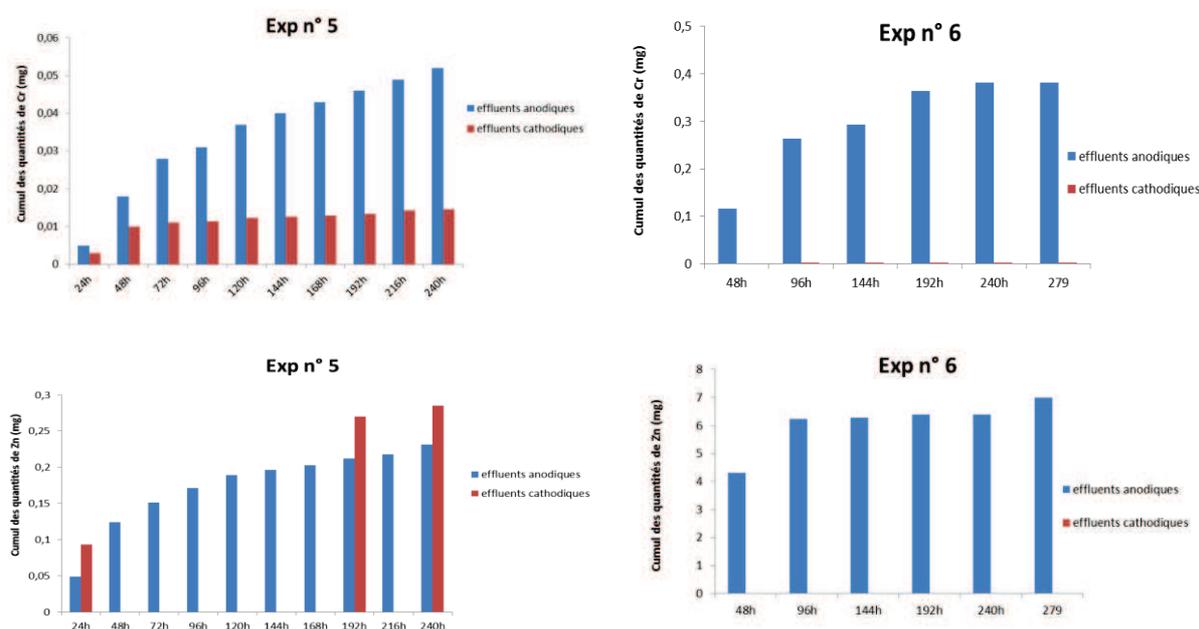
FIGURE 54 : Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°5)

Pour l'expérience n°6, dans laquelle le Tween 20 est utilisé comme réactif, les valeurs moyennes des débits électrosmotiques sont de 0,735 mL.h<sup>-1</sup> et de 1,090 mL.h<sup>-1</sup> respectivement à l'anode et à la cathode (voir annexe II). La valeur moyenne du débit d'électrosmose est de l'ordre de 0,91 ± 0,18 mL.h<sup>-1</sup>. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue pour l'expérience n° 5. Le tensioactif non ionique (Tween 20) améliore donc de façon significative le flux électrosmotique par rapport au tensioactif anionique SDS et à l'eau déminéralisée.

### b. Bilan de la décontamination

#### - Décontamination des métaux lourds

La Figure 55 montre l'évolution de la masse cumulée des composés Cr et Zn mesurée dans les compartiments anodique et cathodique en fonction de la durée des expériences n° 5 et 6 (les autres métaux sont présentés en annexe IV). Les tensioactifs SDS et Tween 20 ont tous deux été introduits à des concentrations bien supérieures à leur concentration micellaire critique (CMC). Les tensioactifs doivent en principe permettre d'abaisser la tension aux interfaces liquide/solide et de mieux désorber les HAP des particules d'argile ou de matière organique.

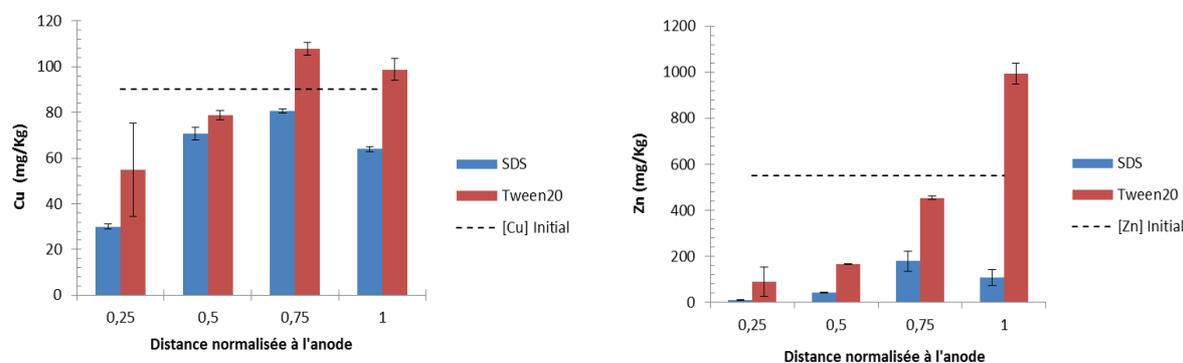


**FIGURE 55 :** Masses cumulées des éléments Cr et Zn (mg) à l'anode et à la cathode (Essais n° 5 et 6). Très peu de composés métalliques sont recueillis dans les effluents au bout de 240 heures de fonctionnement pour l'expérience n°5, qui utilise le SDS comme additif, et la migration est majoritairement anodique. Dès l'application du procédé électrocinétique, le Zn est d'abord recueilli majoritairement dans le compartiment cathodique (on rappelle que le Zn est le plus

mobile des métaux étudiés), mais à partir des 48 heures, la migration change de sens et se dirige vers le compartiment anodique jusqu'à 192 heures ; puis la migration reprend le sens du réservoir cathodique. On rappelle que les inversions du flux de transport des espèces est néfaste à la décontamination. La migration du Pb ne se déclenche qu'après 48 heures de traitement en raison de sa faible mobilité, mais rapidement, elle s'arrête. De même, après 48 heures, la quantité recueillie de Cd et Cr reste quasi inchangée ; la migration devient insignifiante, à cause du pH qui devient alcalin (pH = 9) à côté de la cathode au bout de 48 heures. Comme mentionné précédemment, les métaux précipitent sous forme d'hydroxydes au sein du sédiment.

La Figure 55 montre que les composés métalliques sont exclusivement récupérés à l'anode dans le cas de l'expérience n°6 (utilisation du Tween 20). De plus, les quantités récupérées à l'anode restent faibles, mais sont toutefois beaucoup plus importantes que dans le cas de l'expérience avec le SDS. La faible migration des métaux est une fois de plus justifiée par l'apparition d'un front basique qui entrave la migration des métaux vers la cathode.

La Figure 56 montre la distribution finale de deux des éléments métalliques dans les fractions solide après le traitement électrocinétique avec les deux types de tensioactifs (les autres métaux sont présentés en annexe III).



**FIGURE 56 :** Evolution dans le sédiment modèle des concentrations de Cu, et Zn (mg.kg<sup>-1</sup>)

Comme on peut le voir sur la Figure 56, la tendance générale observée est que l'ajout de SDS permet d'obtenir un meilleur abattement des concentrations massiques de chacun des métaux par rapport à l'utilisation de Tween 20, même si la quantité de métaux retrouvés dans les effluents était plus forte quand on utilisait le Tween 20. Comme mentionné précédemment, on retrouve en fin de manipulation des agrégats précipités au niveau des électrodes, qui peuvent expliquer pourquoi tous les métaux extraits ne sont pas retrouvés dans les effluents. Le Zn est

l'élément le plus extrait quel que soit le type du tensioactif ajouté. Le meilleur abattement est enregistré généralement à côté de l'anode.

Le Tableau 21 récapitule les valeurs d'abattement des éléments métalliques pour les expériences 5 et 6. Les valeurs montrent que l'abattement est meilleur lors de l'utilisation du SDS que de l'eau déminéralisée [Giannis *et al.*, 2007]. L'ajout du tensioactif anionique permet d'échanger les contre-ions  $\text{Na}^+$  du SDS, apportés en grande quantité, avec les métaux cationiques, qui sont alors transportés vers l'anode par les micelles de SDS. En effet, tous les métaux ont été trouvés majoritairement dans les effluents anodiques lors de l'utilisation du SDS. Lorsque la migration vers la cathode est à l'arrêt, en raison de l'apparition du front alcalin, la migration vers l'anode continue, grâce au SDS. Malheureusement, l'augmentation du pH dans une grande part de la colonne de sédiment provoque à son tour la précipitation du SDS, ce qui a un effet préjudiciable.

L'ajout d'un agent tensioactif neutre (Tween 20) prouve son inefficacité pour extraire les métaux contenus dans le sédiment modèle (Tableau 21). Évidemment, l'adsorption des métaux sur les micelles neutres n'est pas possible ; le Tween 20 peut au mieux légèrement améliorer l'élimination des métaux par rapport à l'eau pure (sauf pour le Cr) car le tensio-actif diminue les tensions interfaciales et les processus de désorption de la matrice solide peuvent être légèrement améliorés.

**Tableau 21.** Taux d'abattement (en %) des différents métaux

	Cu	Cd	Cr	Pb	Zn
Expérience n°5	45.3%	32.7%	23.7%	50.2%	87.0%
Expérience n°6	25.3%	5.2%	1.3%	6.4%	38.5%

Dans les deux essais, l'ajout d'un tensioactif, sans aucun contrôle du pH, conduit à l'apparition du front basique à proximité de la cathode, ce qui provoque la précipitation des métaux dans la matrice solide et constitue la limite principale du procédé d'atténuation des métaux par électromigration. Par conséquent, il semble judicieux de contrôler le pH du milieu en combinant des tensioactifs et un milieu acide, afin de maintenir un pH inférieur à 4 le long de l'échantillon de sédiment.

- Décontamination des HAP

La Figure 57 présente les concentrations finales des cinq HAP dopés dans les différentes fractions du sédiment modèle après traitement, pour les deux additifs utilisés lors des essais n°5 et 6 (SDS et Tween 20). Nous pouvons voir que le tensioactif non ionique permet d'améliorer de façon significative l'élimination des HAP par rapport à l'eau déminéralisée (Figure 45). Au contraire, le SDS ne permet pas d'améliorer l'abattement des HAP.

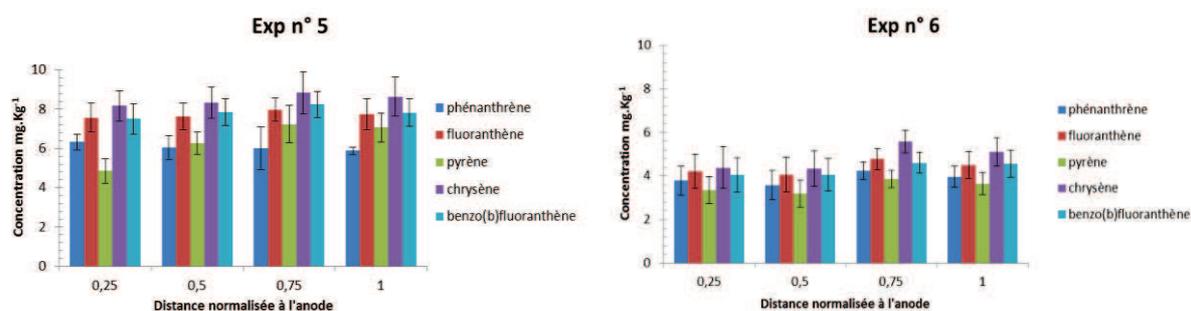


FIGURE 35 : Distributions des HAP au sein du sédiment modèle après traitement (Essais n° 5 et 6)

Les tensioactifs sont en principe de bons candidats, non seulement pour améliorer la désorption des HAP et les solubiliser en milieu aqueux, mais aussi pour permettre de transporter ces derniers dans le cœur hydrophobe des micelles, qui peuvent donc servir de vecteurs de transport. Cependant, l'efficacité de désorption des HAP par des agents tensioactifs dépend fortement de la composition du sol ou des sédiments [Gan *et al.*, 2009]. Les tensioactifs anioniques ont généralement un faible degré d'adsorption sur les sols ou les sédiments, mais ils sont peu économiques, parce que leur CMC est élevée. Les tensioactifs non ioniques peuvent être choisis, car ils sont moins adsorbés sur les particules de sol que les tensioactifs cationiques, et ils ont des capacités de solubilisations élevées à faible concentration en raison de leur faible CMC. En plus, ils sont généralement plus biodégradables dans l'environnement [Pazos *et al.*, 2010].

Dans le cas du traitement avec le SDS, nous avons pu voir sur la Figure 54 que le flux électroosmotique était très faible. En effet, le SDS est anionique et migre préférentiellement vers l'anode, dans le sens opposé au flux électroosmotique, rendant la migration des polluants neutres beaucoup moins efficace. En revanche, le flux électroosmotique est meilleur en présence du tensioactif non ionique : les micelles de Tween 20, solubilisant les HAP, servent alors effectivement de vecteur de transport efficace des HAP dans le sens du flux électroosmotique.

La Figure 58 montre que le taux d'abattement moyen des HAP est de 56% dans l'essai n°6 contre 25% dans l'essai n°5. Seul l'ajout de Tween 20 a permis d'améliorer la décontamination des HAP par rapport à l'eau distillée.

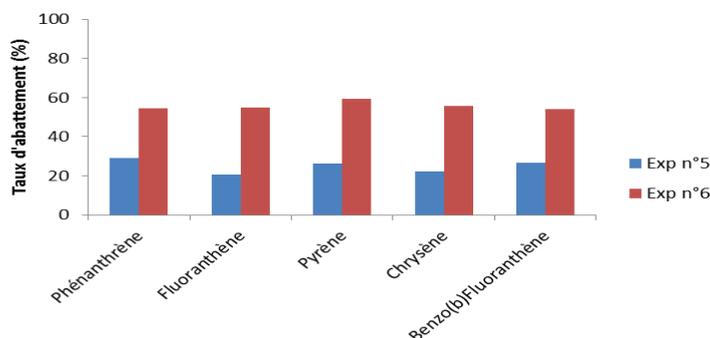


FIGURE 58 : Taux d'abattement des HAP dans le sédiment modèle

La Figure 59 montre l'évolution des concentrations de phénanthrène dans les effluents aqueux anodiques et cathodiques. Le phénanthrène est retrouvé préférentiellement dans les effluents cathodiques quand le Tween 20 est utilisé comme additif, alors qu'il est plus présent dans les effluents anodiques lorsque le SDS est utilisé. Cette tendance est vraie pour l'ensemble des autres HAP dopés (fluoranthène, pyrène, chrysène et benzo[b]fluoranthène). Il doit être noté que si l'on compare la Figure 59 aux Figures 48 et 53, on parvient à mesurer beaucoup plus de HAP dans les effluents des électrodes. En effet, la présence des tensioactifs diminue nettement la précipitation des HAP en phase aqueuse. Cependant, en fin de traitement, des amalgames précipités sont toujours retrouvés à proximité des électrodes, expliquant le faible taux de HAP dosés dans les effluents aqueux.

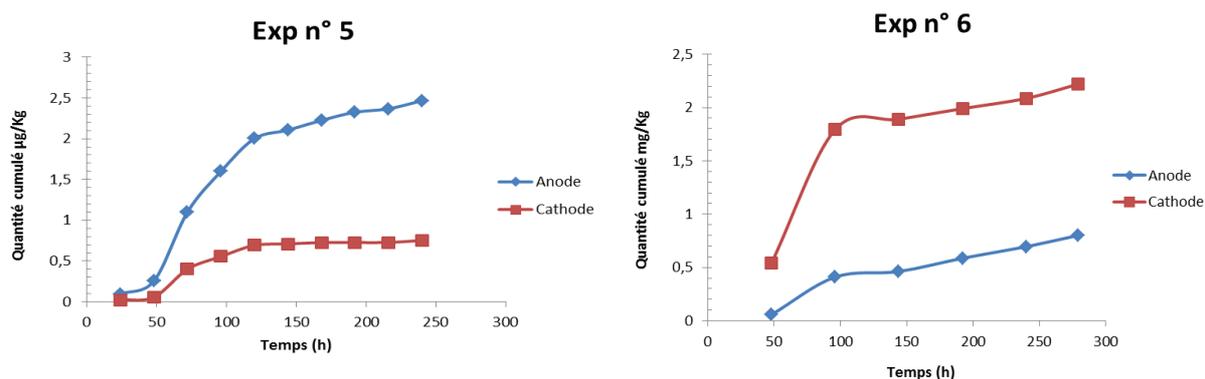


FIGURE 59 : Quantités cumulées de phénanthrène (µg) à l'anode et à la cathode (Essais n° 5 et 6)

### 3.2.8 Effet de la combinaison entre un agent chélatant et un tensioactif

#### a. Evolution du débit d'électrosmose

Dans l'expérience n°7, utilisant un mélange d'acide citrique et de SDS comme additifs, les valeurs moyennes des débits électroosmotiques (Figure 60) sont de 0,572 mL.h<sup>-1</sup> et de 1,840 mL.h<sup>-1</sup> respectivement à l'anode et à la cathode. Le débit d'électroosmose à la cathode est nettement supérieur à celui de l'anode. La valeur moyenne du débit d'électroosmose est de l'ordre de 1,21± 0,64 mL.h<sup>-1</sup>, qui est la valeur la plus élevée de tous les essais réalisés à l'exception de l'essai avec l'acide citrique seul.

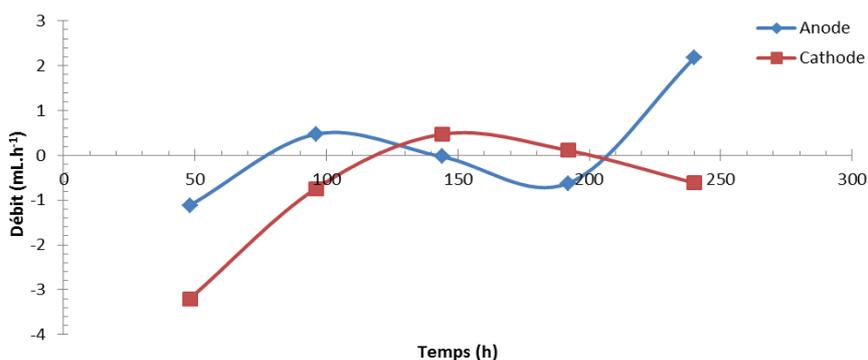


FIGURE 60 : d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°7).

Dans l'expérience n°8, utilisant un mélange d'acide citrique et de Tween 20 comme additifs, les valeurs moyennes des débits électroosmotiques (annexe II) sont de 0,534 mL.h<sup>-1</sup> et de 0,975 mL.h<sup>-1</sup> respectivement à l'anode et à la cathode. Le débit d'électroosmose à la cathode est nettement supérieur à celui de l'anode. La valeur moyenne du débit d'électroosmose est de l'ordre de 0,75± 0,22 mL.h<sup>-1</sup>, ce qui est nettement inférieur à celui obtenu pour l'expérience 7.

#### b. Bilan de la décontamination

##### - Décontamination des métaux lourds

La Figure 61 montre l'évolution de la masse cumulée des éléments Cu et Zn dans les compartiments anodiques et cathodiques en fonction de la durée de traitement (les autres métaux sont présentés en annexe III). L'intérêt des essais n° 7 et 8 réside dans la combinaison de deux réactifs qui ciblent les deux catégories de polluants étudiés : polluants organiques neutres (HAP) et cations métalliques. Le but est d'optimiser le processus d'atténuation des deux familles de polluants en simultanément, par l'amélioration des phénomènes d'électromigration et d'électroosmose.

Les éléments Cd et Zn ont tendance à migrer majoritairement vers la cathode, pour les essais n° 7 et 8. Le pH restant acide même à proximité de la cathode (grâce à l'acide citrique), les espèces métalliques chargées positivement peuvent se diriger vers la cathode.

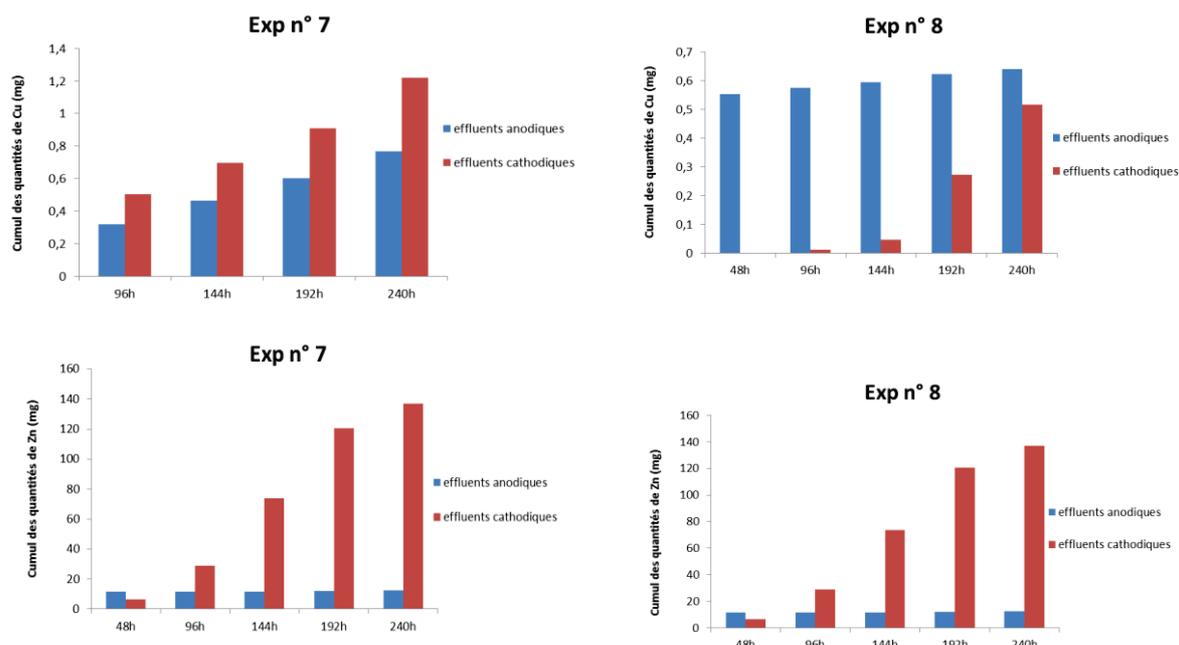


FIGURE61 : Masses cumulées des éléments Cu et Zn (mg) à l’anode et à la cathode (Essais n°7 et 8)

Les éléments Cu et Pb sont aussi préférentiellement récupérés à la cathode, mais toutefois, une partie non négligeable est également récupérée à l’anode. Le Cr est récupéré principalement à l’anode, la migration de cet élément n’apparaissant qu’à partir de 192 heures dans l’essai n°7. La masse cumulée mesurée pour le Cr dans les deux compartiments des électrodes est très faible, et ne reflète pas la quantité extraite de la matrice dopée. Cela est visible sur la Figure 62, qui montre la distribution finale des concentrations des éléments métalliques dans la matrice solide à la fin des traitements n° 7 et 8. Les concentrations de Cr sont bien atténuées au sein du sédiment, bien que les valeurs mesurées dans les effluents anodiques et cathodiques soient très faibles.

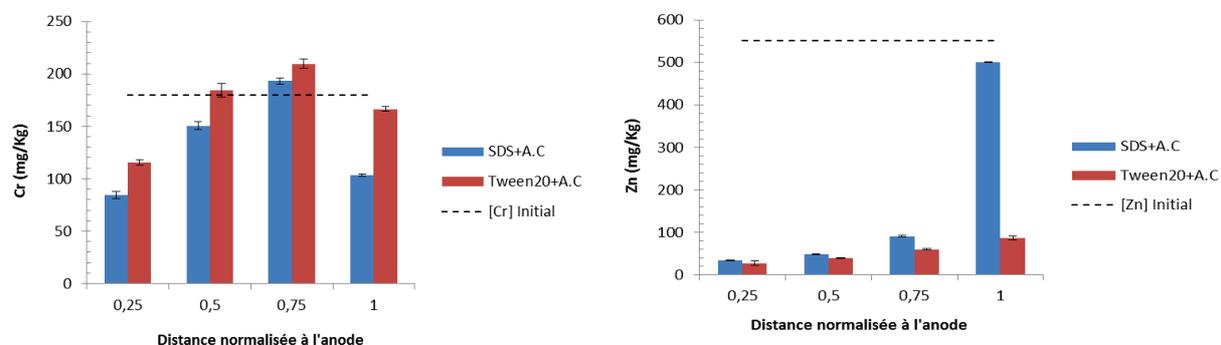


FIGURE 62 : Evolution au sein du sédiment des concentrations de Cr et Zn (mg.Kg<sup>-1</sup>).

Les éléments Cd et Zn présentent un même comportement à la fin des essais n°7 et 8 (voir annexe III). Avec le traitement mixte composé de SDS et d’acide citrique, les concentrations

de ces deux métaux s'accumulent à proximité de la cathode, mais l'atténuation dans les trois autres fractions du sédiment est très importante. Concernant le traitement mixte avec du Tween 20 et de l'acide citrique, les taux d'abattement du Zn et du Cd sont très importants dans toutes les fractions du sédiment. Le flux électroosmotique étant meilleur qu'avec le traitement n°7, le processus de décontamination a été plus rapide. Les autres éléments Cr, Cu et Pb sont nettement moins atténués que Cd et Zn et ont tendance à s'accumuler au milieu de la colonne de sédiment, le meilleur abattement se produisant à proximité de l'anode.

Si l'on compare les données du Tableau 22 avec celles des Tableaux 20 et 21, on voit que l'emploi des additifs combinés SDS et acide citrique diminue les taux d'abattement des métaux par rapport à l'emploi du SDS seul (expérience n°5) ou de l'acide citrique seul (expérience n°4). En revanche, le traitement avec les additifs combinés Tween 20 et acide citrique permet une amélioration significative par rapport au traitement avec Tween 20 seul (voir Tableau 21), mais une diminution par rapport à l'emploi de l'acide citrique seul (Tableau 20).

**TABLEAU 22.** Taux d'abattement (en %) des métaux lourds

	Cu	Cd	Cr	Pb	Zn
Expérience n°7	11.0%	34.2%	24.0%	0.1%	65.0%
Expérience n°8	49.2%	88.0%	10.3%	28.5%	90.8%

Il a été mentionné précédemment que l'acide citrique augmentait de façon significative le flux électroosmotique, mais la migration du SDS vers l'anode s'oppose au flux électroosmotique. Ceci peut expliquer l'effet inefficace du mélange acide citrique et SDS sur l'abattement des métaux.

Certain auteurs ont montré que la combinaison d'un chélatant et d'un agent tensioactif non ionique était particulièrement intéressante pour extraire simultanément des métaux lourds ainsi que des polluants organiques [Alcántara *et al.*, 2012]. En fait, le Tween 20 n'est pas vraiment responsable de l'extraction des métaux, mais diminue l'efficacité de l'extraction par rapport à l'emploi d'acide citrique seul, en diminuant le flux électroosmotique total ainsi que le courant électrique (parties 3.2.1 et 3.2.7). En conclusion, les tensioactifs, mélangés à un chélatant acide, ne favorisent pas l'extraction des métaux, mais la combinaison avec un tensioactif anionique est plus particulièrement défavorable.

- Décontamination des HAP

La Figure 63 présente l'évolution des concentrations finales des cinq HAP dopés dans les différentes fractions solides après traitement, pour les expériences n° 7 et 8.

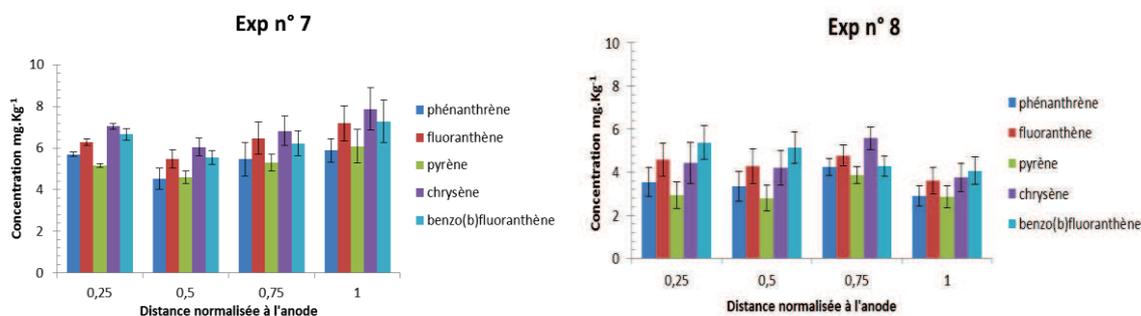


FIGURE 63 : Distribution des HAP dans le sédiment après traitement (Essais n° 7 et 8)

La combinaison entre le SDS et l'acide citrique comme réactif de traitement améliore légèrement le taux d'abattement des HAP par rapport à l'emploi du SDS seul, certainement à cause de l'augmentation du flux électroosmotique dû à la présence de l'acide citrique. Mais les résultats sont à peine meilleurs que lors de l'essai avec de l'eau déminéralisée.

L'essai n°8 montre en revanche que le mélange d'acide citrique avec du Tween 20 permet un abattement des HAP au sein du sédiment plus important qu'avec l'eau déminéralisée comme additif seul. Cependant, aucun effet supplémentaire n'a pu être mis en évidence sur le transfert des HAP par rapport à l'emploi du Tween 20 seul.

Les résultats présentés sur la Figure 64 montrent le taux d'abattement des HAP après les essais n°7 et 8. Le taux d'abattement moyen des HAP est de 37% pour l'essai n° 7, et 57% pour l'essai n°8, avec une durée de traitement de 240 heures.

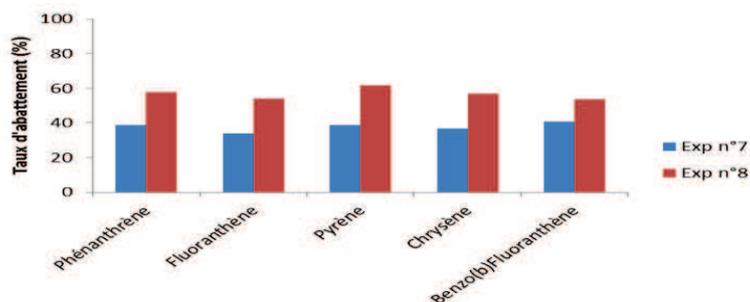
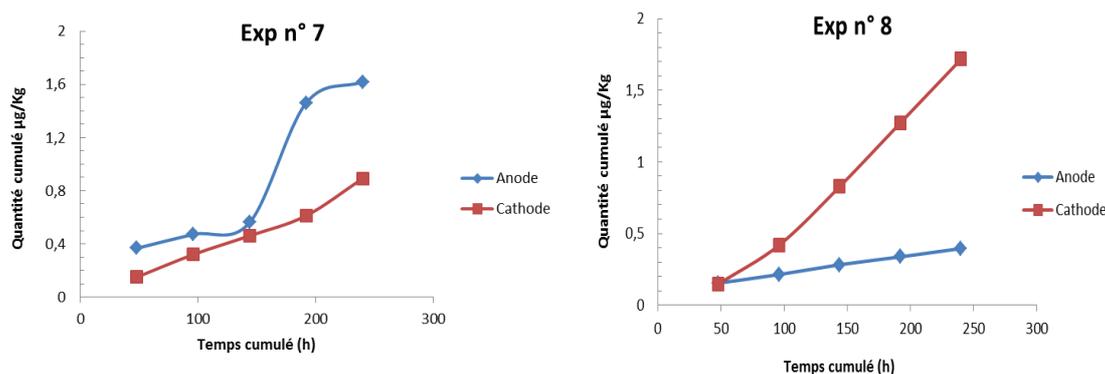


FIGURE 64 : Taux d'abattement des HAP (essais n° 7 et 8)

La Figure 65 montre les concentrations de phénanthrène mesurées dans les effluents anodiques et cathodiques, pour les essais n° 7 et 8. On constate que ce composé migre

majoritairement vers la cathode quand on utilise un mélange composé de Tween 20 et d'acide citrique, ce qui correspond au sens du flux électroosmotique, alors qu'il est recueilli majoritairement à l'anode lorsqu'on emploie le mélange d'acide citrique et de SDS. Il semble donc que les micelles anioniques de SDS transportent une partie importante des HAP vers l'anode, mais ce sens s'oppose au flux électroosmotique, ce qui explique les moins bons résultats qu'avec le Tween 20.



**Figure 65:** Quantités cumulées de phénanthrène ( $\mu\text{g}$ ) à l'anode et à la cathode (Essais n° 7 et 8)

Cette tendance reste vraie pour les autres HAP présents dans le sédiment modèle (fluoranthène, pyrène, chrysène et benzo[*b*]fluoranthène). Encore une fois, il doit être noté que toute la quantité éliminée des HAP de la matrice poreuse n'a pu être retrouvée dans les effluents aqueux, du fait de la formation d'amalgames de couleur blanchâtre près des surfaces des électrodes, dans lesquels les HAP ont été certainement précipités, et qui n'ont pas été analysés et quantifiés.

## 4 ELECTROREMÉDIATION DU SÉDIMENT DE TANCARVILLE

### 4.1 Démarche expérimentale

Le sédiment ciblé par le traitement électrocinétique provient de la chambre de dépôt de Tancarville du grand port maritime du Havre, prélevé au point P<sub>2</sub> (chapitre 2). Le sédiment naturel étant une matrice hétérogène et possédant un grand nombre d'espèces chargées, la conductivité du milieu est relativement importante ( $1,82 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , contre  $0,932 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour le sédiment modèle dopé). Malgré la similitude de la composition granulométrique, du pourcentage de matière organique et d'eau des deux sédiments, les matrices restent très différentes, par les propriétés tampons du sédiment de Tancarville, probablement par la diversité des argiles composant le sédiment naturel (kaolinites, illites, smectites...), par la nature de la matière organique (plus mature) et par le vieillissement de la matrice.

Les essais de décontamination électrocinétique du sédiment de Tancarville ont été réalisés avec le meilleur mélange d'additifs obtenu lors des essais d'électroremédiation sur le sédiment dopé, à savoir l'acide citrique et le tensioactif non ionique Tween 20. En effet, d'après les résultats obtenus sur le sédiment modèle, les conditions acides sont les plus favorables pour l'extraction des éléments traces métalliques et le Tween 20 est le meilleur additif pour l'extraction des HAP. L'acide citrique a été préféré à l'acide nitrique car il est plus compatible avec l'environnement, dans l'éventualité de futurs essais *in situ*. Cinq essais ont été menés sur le sédiment de Tancarville, et les principaux paramètres expérimentaux sont rapportés dans le Tableau 26. Ces essais ont été réalisés dans les conditions les plus proches possibles de celles utilisées pour les expériences avec le sédiment modèle dopé. Les trois premières expériences ont été réalisées principalement pour étudier l'influence de la concentration d'additifs sur le procédé d'électroremédiation. Ensuite, dans l'expérience n°4, on a recherché l'effet d'une tension périodique pour une possible optimisation énergétique. L'application d'une tension intermittente a consisté à imposer une tension continue pendant cinq jours de traitement, suivie de deux jours sans tension appliquée. Ce cycle d'alternance permet de laisser du temps pour la diffusion des contaminants dans la matrice du sédiment et entraîne également un rééquilibrage des différentes espèces dans la matrice. En outre, elle présente l'avantage d'économiser l'énergie électrique. Dans l'expérience n° 5, le sédiment a été préparé selon un protocole différent de celui des expériences n°1 à 4, ainsi que celui des expériences avec le sédiment dopé : le sédiment prélevé dans la chambre de dépôt de Tancarville a été préalablement séché à l'air pendant une semaine puis tamisé au tamis de 2 mm. Le taux d'humidité final du sol a été ajusté à 45 % par ajout d'eau déminéralisée mélangée avec l'acide citrique ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) et le Tween 20 ( $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ ) pour conditionner la matrice avant de procéder au traitement par électroremédiation. Tout comme dans les expériences avec le sédiment dopé, le sédiment humide est placé dans la cellule électrocinétique en couches compactées uniformément à l'aide d'un piston en acier inoxydable, de sorte à minimiser le volume des vides. Une fois la cellule remplie par le sédiment, le compartiment anodique et cathodique sont fixés à la cellule centrale, et les réservoirs anodique et cathodique sont remplis par la solution d'additif (qui reste la même dans les deux compartiments). L'étude a été centrée sur la mobilisation du Cd, Cr, Cu, Pb et Zn pour les métaux lourds, et sur 15 des 16 HAP définis comme prioritaires par l'US-EPA pour les HAP (voir chapitre 1).

**TABLEAU 23.** Paramètre des différents essais réalisés sur le sédiment de Tancarville

Expérience	Réactifs anodiques	Réactifs cathodiques	Durée (Jours)	Teneur en eau (%)	Mode d'application de la tension	Tension imposée (V)
Exp n°1	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique (0.1 M)	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique(0.1 M)	21	93	Continue	14
Exp n°2	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique (0.5 M)	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique(0.5 M)	22	93	Continue	14
Exp n°3	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique (1 M)	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique(1 M)	22	93	Continue	14
Exp n°4	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique (0.1 M)	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique(0.1M)	24	93	<b>périodique</b>	14
Exp n°5	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique (0.1 M)	Tween 20 (0.004 M) + Acide citrique(0.1 M)	50	45	Continue	14

## 4.2 Résultats et discussion

### 4.2.1 Évolution de l'intensité électrique

Sur la Figure 66, l'évolution de l'intensité du courant électrique est présentée.

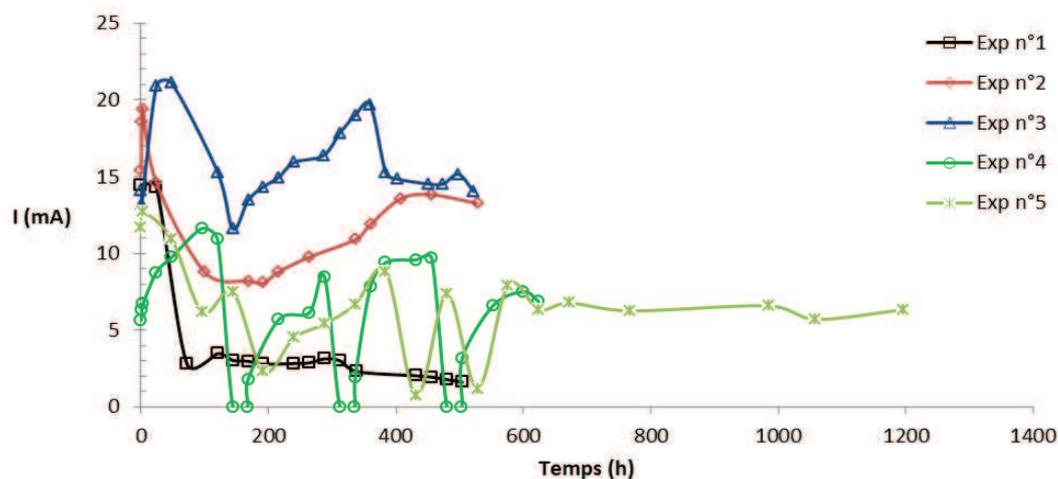


FIGURE 66 : Evolution de l'intensité du courant électrique dans la cellule en fonction du temps

Globalement, les intensités mesurées ont évolué de façon similaire au cours de ces 5 expériences. L'intensité augmente pendant les premières heures d'application du procédé puis diminue et par la suite et se stabilise (régime permanent atteint). L'intensité de courant élevée constatée au début de l'application de la tension électrique est visiblement due à la forte conductivité de la solution interstitielle, à la suite de la dissolution des espèces associées à la matrice poreuse [Mitchell et al. ,1993]. Cependant, le courant diminue au cours de l'essai car les ions dans la solution interstitielle migrent vers les électrodes et leur quantité diminue ainsi au sein de la matrice poreuse [Grundl and Michalski, 1996], bien que des ions soient également générés par les réactions d'électrolyse aux électrodes.

Par ailleurs, l'évolution de l'intensité du courant électrique des expériences 4 et 5 a été distincte des autres par une forte fluctuation : ainsi, il a fallu jusqu'à 25 jours de traitement pour l'expérience 5 avant d'atteindre une phase stable, tandis que le comportement de l'intensité électrique dans l'expérience 4 est sous forme de quatre créneaux, qui reflètent les phases d'activation et de repos de la tension électrique.

On observe une intensité moyenne du courant de l'ordre de  $4,08 \pm 0,55$  mA pour l'expérience n° 1,  $12,68 \pm 0,28$  mA pour l'expérience n° 2,  $14,70 \pm 0,45$  mA pour l'expérience n° 3,  $7,20 \pm 0,47$  mA pour l'expérience n° 4 et  $6,59 \pm 0,36$  mA pour l'essai n° 5. La valeur moyenne de

l'intensité a été calculée sur la partie où celle-ci est relativement stable. L'intensité électrique moyenne décroît donc comme suit :

Expérience n°3 > Expérience n°2 > Expérience n°4 > Expérience n°5 > Expérience n°1.

La plus faible valeur de l'intensité du courant a été mesurée dans l'expérience n° 1. L'intensité diminue rapidement et reste très faible, en raison des faibles concentrations d'espèces ioniques introduites dans le milieu (0,1 mol L<sup>-1</sup> d'acide citrique). En outre, les ions H<sup>+</sup> introduits par l'acide citrique n'ont pas été suffisamment nombreux pour contrer l'effet des ions hydroxydes produits à la cathode par les réactions d'électrolyse de l'eau. Par conséquent, ces hydroxydes entravent l'enrichissement du fluide interstitiel par des espèces cationiques de la matrice solide en provoquant des réactions de précipitation. Donc, la migration des espèces ioniques est globalement faible au cours de cet essai, du fait de la faible valeur du courant électrique.

Les expériences n° 2 et 3 ont révélé un courant électrique plus élevé que dans les autres expériences. On observe en effet que l'intensité électrique augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide citrique. Les protons introduits dans le milieu par l'ajout de l'acide citrique ont amélioré la dissolution des minéraux de la matrice poreuse. Par conséquent, le courant électrique augmente avec la force ionique de la solution interstitielle [Baek *et al.*, 2009].

L'expérience n° 4 montre que la valeur de l'intensité électrique est nettement meilleure que celle enregistrée dans l'expérience n° 1, alors que les concentrations des différents additifs introduits sont identiques. Lorsque la tension est appliquée de façon périodique, les valeurs de courant suivent une variation alternée entre une valeur positive et une valeur nulle. Le courant diminue assez rapidement au cours des cinq premiers jours lorsque la tension est appliquée en continu, en raison de l'épuisement des ions de la solution interstitielle et par l'apparition des hydroxydes à la suite des réactions d'électrolyse (ces derniers provoquant des réactions de précipitation). Cependant, lorsque la tension n'est plus appliquée durant les deux jours suivants, il est probable que des ions supplémentaires soient solubilisés dans la solution [Maturi *et al.*, 2009]. Cela est évident, car lorsque la tension est de nouveau appliquée, un courant plus élevé (par rapport à l'expérience n° 1) est enregistré. Visiblement, le repos favorise les interactions matrice solide-solution (rééquilibres entre les deux phases) et conduit à la remobilisation puis la dissolution de minéraux supplémentaires dans la solution aqueuse.

Pour l'expérience n° 5, la valeur plus importante de l'intensité électrique (comparée à l'expérience n° 1) est due au protocole de prétraitement du sédiment de Tancarville : en effet, au cours du prétraitement, le sédiment a été stabilisé en présence d'acide citrique et de tensioactif. Cela indique que les protons fournis par l'acide durant la phase de prétraitement peuvent améliorer dans une première phase la désorption et la dissolution des minéraux du sédiment [Baek *et al.*, 2009].

#### 4.2.2 Évolution du pH

La Figure 67 montre le profil du pH dans la colonne de sédiment, après les différents traitements électrocinétiques. Le pH initial du sédiment de Tancarville a une valeur de 8,2.

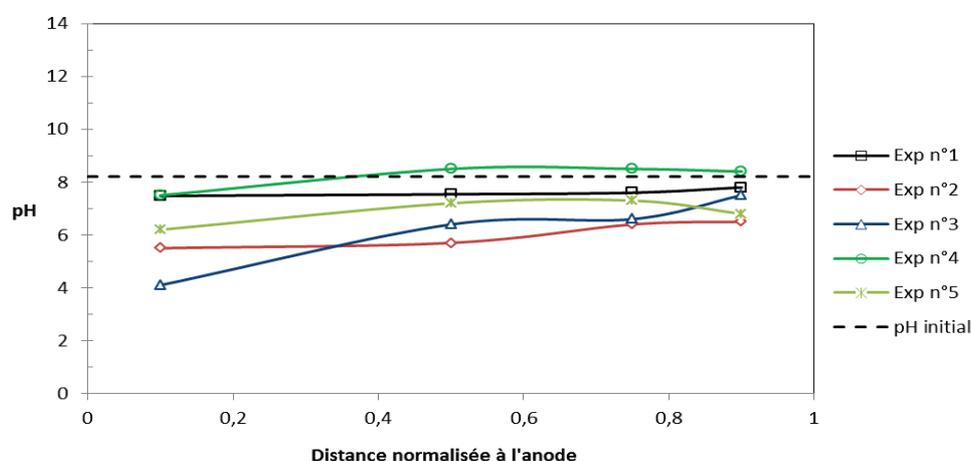


FIGURE 67 : Variation du pH dans la cellule pour les différents tests réalisés sur le sédiment de Tancarville

Comme le montre la Figure 67, le pH a peu varié au sein de la matrice solide, pour l'ensemble des expériences réalisées, sauf à proximité de l'anode. Cependant, le pH mesuré le long de la colonne de sédiment est généralement inférieur à la valeur initiale (tendance à une acidification du milieu), à l'exception de l'expérience n°4.

Avec une circulation d'acide citrique peu concentrée (de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>), au cours des traitements 1 et 5, on voit que le pH est resté compris entre 7 et 8. En comparant avec le sédiment modèle reconstitué, pour lequel au bout de quatre jours le pH avait atteint des valeurs comprises entre 3 et 3,5, le pH dans le sédiment de Tancarville varie très peu même après 21 jours de traitement. Dans le sédiment naturellement tamponné, il est normal que le pH diminue relativement peu. On observe d'après les expériences 2 et 3 que l'augmentation de la concentration d'acide citrique accentue l'acidification globale du sédiment, en raison de l'apport continu d'ions H<sup>+</sup> par l'acide faible.

Pour l'expérience n° 4, le pH du sédiment (compris entre 7,5 et 8,5) a augmenté et légèrement dépassé la valeur initiale tout le long de la matrice solide, à l'exception du voisinage de l'anode où il devient plus acide. Il semble donc que l'arrêt durant deux jours du courant électrique empêche le front acide généré à l'anode de se propager largement au sein du sédiment. Les protons générés à l'anode par l'électrolyse de l'eau et apportés par l'acide citrique durant les cinq jours de phase dynamique du traitement ne semblent pas pouvoir contrer le pouvoir tampon du sédiment lors de l'arrêt du processus. De même, la production d'ions  $\text{OH}^-$  à la cathode est en partie neutralisée par la circulation d'acide citrique pendant la phase dynamique du traitement et également en partie neutralisée par le pouvoir tampon du sédiment pendant la phase d'arrêt de deux jours. En effet, le pH ne devient pas extrêmement basique, contrairement à ce qui se produisait avec le sédiment modèle peu tamponné.

L'acide citrique a été utilisé pour l'expérience n°5 comme agent de conditionnement du sédiment. On constate alors que le pH dans le sédiment après ce traitement est légèrement plus acide (il varie de 6,2 à 7,3) qu'à la fin des expériences 1 et 4. Par conséquent, la phase de conditionnement de l'essai d'électroremédiation (avec l'acide citrique à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ne parvient pas à baisser sensiblement le pH du milieu, toujours à cause du pouvoir tampon de la matrice elle-même.

#### 4.2.3 Évolution de la conductivité électrique (CE)

La figure 68 présente l'évolution de la conductivité électrique (CE) dans le sédiment après traitement pour les divers tests réalisés.

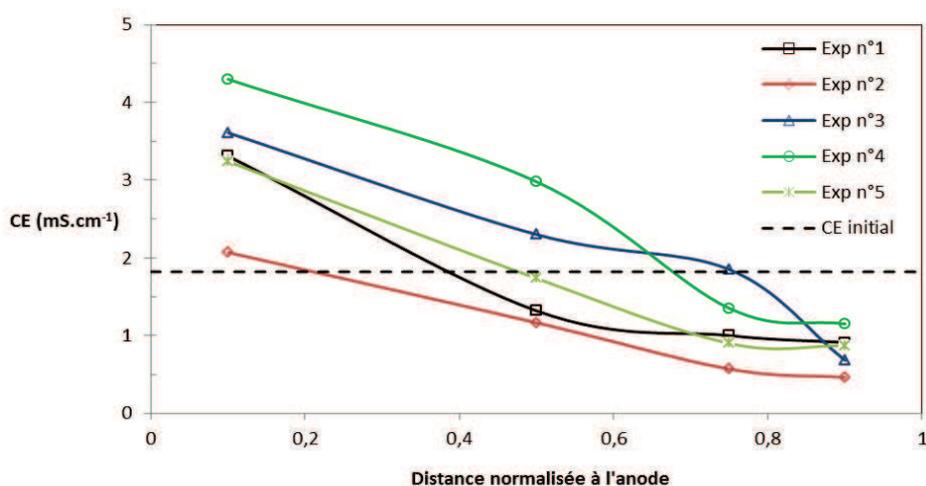


FIGURE 68 : Évolution de la conductivité électrique dans la cellule après traitement pour les différents tests réalisés sur le sédiment de Tancarville

On rappelle que la conductivité électrique naturelle du sédiment de Tancarville est de  $1,82 \text{ mS.cm}^{-1}$ . On voit sur la Figure 68 que les différents traitements électrocinétiques affectent de façon significative la CE. La conductivité électrique devient plus élevée à proximité de l'anode tandis qu'elle baisse du côté de la cathode. Cette tendance a aussi été observée lors des essais sur le sédiment modèle. Au voisinage de la cathode, on observe une plus faible valeur de CE due à la précipitation des ions en milieu basique. Au contraire, l'acidification d'une grande zone de sédiment au voisinage de l'anode contribue à une dissolution des minéraux (dont les métaux lourds) sous forme d'ions, et donc à une plus grande valeur de CE [Zhou *et al.*, 2005].

#### 4.2.4 Evolution du débit électroosmotique

La Figure 69 présente les débits d'électroosmose en fonction du temps lors de l'expérience n°1. Les moyennes des débits électroosmotiques, respectivement à l'anode et à la cathode, sont de  $0,09 \pm 0,06 \text{ mL.h}^{-1}$  et de  $0,19 \pm 0,10 \text{ mL.h}^{-1}$ . Le débit d'électroosmose à la cathode est largement supérieur à celui de l'anode. La valeur moyenne du débit électroosmotique est de  $0,14 \pm 0,07 \text{ mL.h}^{-1}$ . Ce débit électroosmotique global est assez faible.

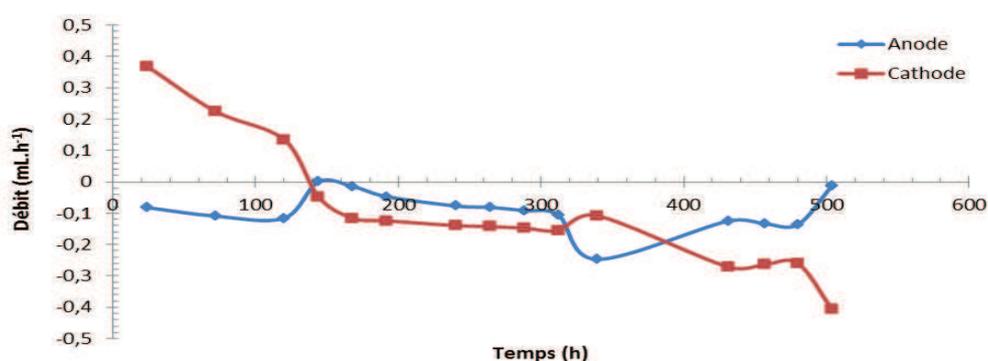


FIGURE 69 : Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Expérience n° 1).

Lors de l'expérience n°2, les moyennes des débits électroosmotiques, respectivement à l'anode et à la cathode, sont de  $0,18 \pm 0,10 \text{ mL.h}^{-1}$  et de  $0,56 \pm 0,50 \text{ mL.h}^{-1}$  (voir annexe IV). Le débit d'électroosmose à la cathode est supérieur à celui de l'anode. La valeur moyenne du débit électroosmotique est de  $0,37 \pm 0,27 \text{ mL.h}^{-1}$ . Comparé à l'expérience précédente, ce débit électroosmotique global est plus élevé.

Lors de l'expérience n°3, les moyennes des débits électroosmotiques respectivement à l'anode et à la cathode sont de  $0,21 \pm 0,16 \text{ mL.h}^{-1}$  et de  $1,36 \pm 0,42 \text{ mL.h}^{-1}$  (voir annexe IV). Le débit d'électroosmose à la cathode est très nettement supérieur à celui de l'anode. La valeur

moyenne du débit électroosmotique est de  $0,79 \pm 0,82 \text{ mL.h}^{-1}$ . Ce débit électroosmotique global est nettement supérieur à ceux obtenus pour les expériences n° 1 et 2.

Lors de l'expérience n°4, les moyennes des débits électroosmotiques, respectivement à l'anode et à la cathode, sont de  $0,80 \pm 1,65 \text{ mL.h}^{-1}$  et de  $0,49 \pm 0,76 \text{ mL.h}^{-1}$  (voir annexe IV). Le débit d'électroosmose à l'anode est cette fois supérieure à celui de la cathode. La valeur moyenne du débit électroosmotique est de  $0,64 \pm 0,22 \text{ mL.h}^{-1}$ . Comparés à celui de l'expérience n° 1, ce débit électroosmotique global est tout de même plus élevé.

Lors de l'expérience n°5, les moyennes des débits électroosmotiques, respectivement à l'anode et à la cathode, sont de  $0,40 \pm 0,19 \text{ mL.h}^{-1}$  et de  $0,61 \pm 0,49 \text{ mL.h}^{-1}$  (voir annexe IV). Le débit d'électroosmose à la cathode est supérieur à celui de l'anode. La valeur moyenne du débit électroosmotique est de  $0,50 \pm 0,15 \text{ mL.h}^{-1}$ . Ce débit électroosmotique global est plus élevé comparé à celui de l'expérience n° 1.

Le classement décroissant du débit électroosmotique global selon les essais est donc le suivant:

Expérience n° 3 > Expérience n° 4 > Expérience n° 5 > Expérience n° 2 > Expérience n° 1.

On observe que le débit électroosmotique global augmente avec la concentration de l'acide citrique [Nogueira *et al.*, 2007], tout comme l'intensité du courant électrique. Généralement, le sens du flux électroosmotique va de l'anode vers la cathode quand les particules solides ont une charge de surface globale négative (ce qui est le cas du sédiment), mais pendant les différents traitements, on a constaté que le sens du flux pouvait s'inverser. Si certaines études ont signalé que le flux électroosmotique suivait les mêmes tendances que celles observées pour la variation du courant électrique [Li *et al.*, 2010], ce n'est donc pas le cas pour nos essais. Il est à noter que les inversions du flux électroosmotique peuvent être préjudiciables à l'élimination des polluants. Il faut également souligner que le débit électroosmotique pour le traitement par champ électrique intermittent (Essai n°4) présente la deuxième plus grande valeur enregistrée du flux électroosmotique global (sur l'ensemble des expériences réalisées), ce qui n'est pas le cas pour la valeur de l'intensité du courant électrique (Figure 66). Par ailleurs, on a pu observer que le flux électroosmotique se dirigeait de manière prépondérante vers l'anode dans ce cas.

L'application d'un potentiel électrique pendant le cycle d'activation (cinq jours) a pour effet de polariser les particules et le liquide instantanément et de provoquer un mouvement des ions

présents dans la couche diffuse. Lors du temps d'arrêt, une dépolarisation de la double couche a probablement lieu. Lorsque la tension est appliquée de nouveau, l'intensité électrique est supérieure à celle mesurée avant le temps d'arrêt, donc des ions supplémentaires sont solubilisés et il en résulte un plus grand flux électroosmotique. Cet effet pulse, provoqué par l'utilisation d'une tension périodique, semble donc très intéressant du point de vue du flux électroosmotique global [Reddy and Saichek, 2004; Shang et al., 1995].

Pour l'expérience n°5, le débit d'électroosmose global est plus grand que celui de l'expérience n° 1. Cela montre l'intérêt de la phase de conditionnement du sédiment avec de l'acide, qui permet d'enrichir la solution interstitielle en protons et ainsi d'améliorer le débit d'électro-osmose.

#### 4.2.5 Décontamination du sédiment de Tancarville

##### a. Décontamination des métaux lourds

La Figure 70 montre la masse cumulée des composés Cd, Cr, Cu, Pb et Zn collectés dans les compartiments anodique et cathodique pour les cinq expériences. Cela permet de déterminer dans quel compartiment les composés vont être préférentiellement récupérés. Ces quantités de métaux sont tout de même non négligeables étant donné la courte durée du traitement. Il est intéressant de noter que le zinc est l'élément le plus facilement mobilisable. Ce sont ensuite les éléments cuivre et plomb qui ont été les plus collectés. Le chrome et le cadmium n'ont pratiquement pas été récupérés à l'exception de l'expérience n°5. Si l'on se réfère aux résultats des extractions séquentielles du sédiment de Tancarville, présentées dans le chapitre 2 (Figure 8), on s'aperçoit que l'on retrouve globalement cette tendance : le chrome et le cadmium sont bien plus difficiles à mobiliser que le zinc. Le cuivre et le plomb ont un comportement intermédiaire. Il est rappelé qu'on a également trouvé cette tendance dans le sédiment modèle, pourtant non vieilli.

On peut voir également sur la Figure 70 que la récupération des métaux à la cathode est pratiquement toujours supérieure à celle mesurée dans le compartiment anodique, même dans le cas de l'expérience 4 où le flux électroosmotique était majoritairement vers l'anode. On voit donc bien que le transport des cations métalliques se fait principalement par électromigration et moins par électroosmose ou diffusion. Le chrome fait toutefois exception.

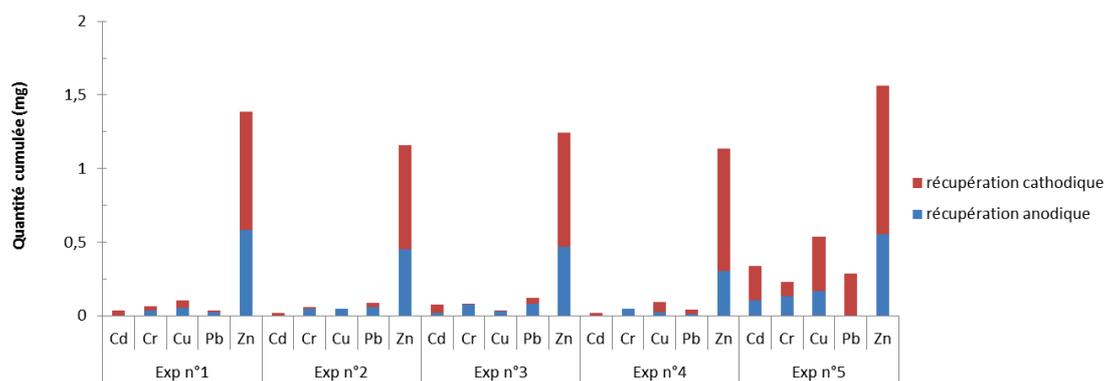


FIGURE 70 : Masses cumulées des composés Cd, Cr, Cu, Pb et Zn (mg) à l'anode et à la cathode

La Figure 71 présente la répartition des concentrations au sein de la matrice solide des éléments cuivre et zinc après les cinq expériences réalisées (les autres éléments sont présentés en annexe V). Compte tenu de la méthode de mesure, elles indiquent des concentrations totales et ne peuvent renseigner directement sur la spéciation des éléments.

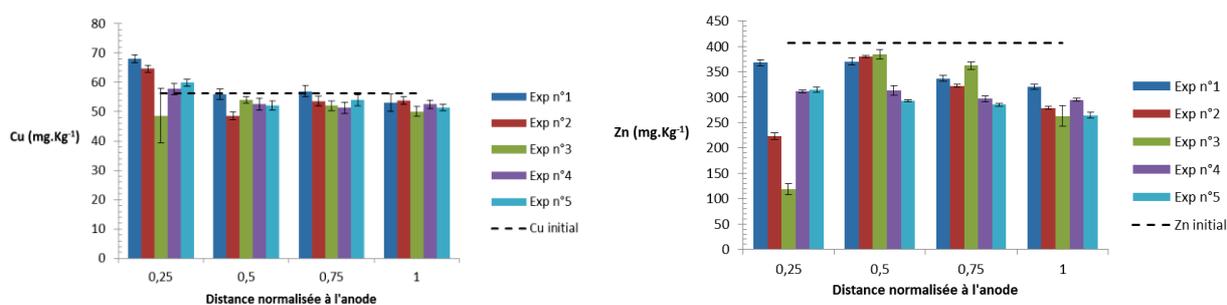


Figure 71 : Répartition dans le sédiment de Tancarville des concentrations de Cu et Zn après les 5 traitements électrocinétiques.

Pour l'ensemble des expériences présentées, une évolution des concentrations relativement similaire pour le Cr et le Cu est observée. L'abattement de la concentration de ces deux éléments n'est pas significatif, donc ces métaux sont particulièrement difficiles à extraire du sédiment de Tancarville quelles que soient les conditions opératoires imposées lors des traitements électrocinétiques. Comme on peut le voir sur le Tableau 24, les taux d'abattement du Cr et du Cu sont très faibles et ne dépassent pas 9 %. Le comportement du cuivre ne confirme par les résultats des extractions simples et séquentielles (chapitre 2), qui le donnaient comme un élément relativement mobilisable dans le sédiment de Tancarville. En revanche, les concentrations de Zn dans le sédiment ont fortement diminué, quels que soient les traitements, et c'est l'élément le mieux extrait et donc le plus mobile au sein du sédiment (ce qui confirme les résultats des extractions simples et séquentielles). En fait, le pH pour lequel la précipitation du Zn survient sous forme d'hydroxydes (pH= 6,9) est plus élevé que

celui des éléments Cr, Cu et Pb, ce qui implique qu'au cours des cinq traitements, le zinc reste principalement sous forme cationique, plus facilement mobilisable par électromigration [Zhou *et al.*, 2005]. Le Zn a donc le même comportement que celui décrit pour le sédiment modèle.

**TABLEAU 24.** Taux d'abattement des cinq éléments métalliques dans le sédiment de Tancarville pour les différents traitements électrocinétiques.

Expériences	% taux d'abattement				
	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Exp n°1	12,79	1,33	1,55	12,85	43,01
Exp n°2	35,56	6,14	2,76	25,50	49,44
Exp n°3	38,57	8,48	8,67	33,39	51,60
Exp n°4	34,93	8,49	5,60	28,84	50,18
Exp n°5	7,37	1,58	4,98	2,23	53,01

Pour l'expérience n° 1, le profil des concentrations du Cr et Cu dans la cellule après traitement est similaire (Figure 71 et annexe V). Une augmentation de la concentration de ces composés au voisinage de l'anode est observée et tend à impliquer une migration dans ce sens, probablement liée à la formation de complexes négatifs avec l'acide citrique. Le taux d'abattement pour ces deux éléments est toutefois extrêmement faible, inférieur à 2 %. Pour le Cd et le Pb, le profil des concentrations dans la cellule après traitement montre une baisse significative de la concentration de ces composés dans le sédiment d'autant plus importante qu'on se rapproche de la cathode, ce qui tend à impliquer une migration majoritairement dans ce sens. Le taux d'abattement calculé pour le Cd et Pb est du même ordre de grandeur, entre 12 et 13 %. Pour le Zn, on obtient le meilleur résultat avec un taux d'abattement égal à 43 %, plus important du côté de la cathode. L'ordre d'importance de l'abattement, est donc le suivant : Zn > Cd ≈ Pb > Cr ≈ Cu. Tous ces éléments sont majoritairement liés à la matière organique et aux oxydes de fer et de manganèse. Comme le Tween 20 est un additif peu influent sur l'extraction des éléments métalliques, c'est donc sur la concentration d'acide citrique qu'il faut jouer pour améliorer la libération des éléments métalliques. Cependant, la durée du traitement s'est avérée également trop courte pour obtenir de bons résultats avec l'acide citrique à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. L'expérience a été arrêtée alors que le Cd et le Pb étaient extraits en quantité non négligeable, d'où la nécessité d'augmenter la durée du traitement avec ce genre de réactif. La même constatation avait été faite pour le sédiment modèle concernant la durée du traitement qui était trop courte pour le transport des éléments métalliques.

Pour l'expérience n° 2, la concentration en acide citrique a été augmentée mais le niveau d'abattement du Cu a été très peu augmenté. Le comportement du Cr s'est avéré légèrement différent par rapport à l'expérience n°1, puisque la concentration à proximité de l'anode est cette fois moins élevée que la concentration initiale. Le transport vers la cathode a donc été amélioré. Toutefois, le taux d'abattement (Tableau 24) reste très faible, de 6,2 %. Concernant le Cd et le Pb, on remarque une diminution plus forte des concentrations dans le sédiment par rapport à l'expérience n°1. Les concentrations de Cd et Pb sont sensiblement les mêmes pour chaque section de la matrice solide, avec des taux d'abattement globaux de 35,5 % et 25,5 % respectivement. Le Zn, comme précédemment, a montré un meilleur taux d'abattement (49 %) et l'extraction est excentrée sur les extrémités de la colonne de sédiment au voisinage de l'anode et de la cathode. L'ordre d'abattement par importance, après ce traitement électrocinétique, est le suivant :  $Zn > Cd > Pb > Cr \approx Cu$ .

L'expérience n° 3, qui a consisté à augmenter encore la concentration d'acide citrique, montre un meilleur abattement de tous les métaux par rapport aux expériences n°1 et 2, en particulier à proximité des extrémités, et notamment au voisinage de l'anode. Ceci est en accord avec l'évolution du pH vers les valeurs les plus faibles (pH~ 4) à côté de l'anode, mais aussi globalement dans tout le sédiment (Figure 67), et donc à une meilleure solubilisation des métaux. La formation de complexes négatifs avec l'acide citrique est également favorisée, et donc leur électromigration. L'ordre décroissant des taux d'abattement est le suivant :  $Zn > Cd > Pb > Cu > Cr$ . On constate que l'ordre d'importance pour l'abattement de métaux dans les trois premières expériences n'est pas affecté par l'augmentation de la concentration d'acide.

L'expérience n° 4 montre que la mise en place d'une sollicitation électrique périodique permet d'améliorer la récupération de l'ensemble des métaux lourds par rapport à l'expérience n° 1 (essai de référence). Le mode de tension périodique augmente de 2,7 fois l'extraction du Cd, de 6,3 fois celle du Cr, de 3,6 fois celle du Cu, de 2,2 fois celle du Pb et de 1,2 fois celle du Zn (voir Tableau 24). Ce mode de tension favorise donc l'extraction des métaux les plus difficiles à mobiliser. On a vu en effet que l'intensité du courant électrique était plus importante pendant la phase dynamique du traitement par rapport à l'essai n°1, ce qui est favorable à la migration des cations métalliques. On peut remarquer toutefois que le pH du sédiment n'est pourtant pas favorable à la formation de cations métalliques solubles dans l'essai n°4, puisqu'il reste globalement proche de 8 (Figure 67). Cependant, la phase de repos (et donc de rééquilibrage) de deux jours permet manifestement de déplacer les équilibres vers un relargage des espèces ioniques, comme le montre la valeur de la

conductivité électrique particulièrement élevée dans le sédiment au terme de l'expérience 4 (Figure 68). Par ailleurs l'amélioration de l'abattement des métaux s'accompagne d'une réduction de la consommation d'énergie. Réduire la dépense énergétique est une préoccupation importante des industriels, au même titre qu'améliorer le taux d'extraction des éléments métalliques. Le traitement par intermittence semble donc très prometteur du fait de la minimisation de la dépense énergétique [Maturi et al., 2009].

Pour l'expérience n° 5, qui a consisté à conditionner le sédiment avant la phase dynamique du traitement, la tendance observée pour l'ensemble des métaux lourds (Figure 71) est une faible diminution des concentrations au sein du sédiment, à l'exception du Zn. Pourtant, c'est dans les effluents de l'expérience n°5 qu'on retrouve le plus de métaux extraits (Figure 70). La comparaison des expériences n° 5 et 1 révèle que les concentrations finales de Cr et Cu sont relativement similaires : le conditionnement du sédiment en amont du traitement électrocinétique n'a pas amélioré le taux d'abattement de ces deux métaux. Pour le Cd et le Pb, on observe même des valeurs de concentrations plus élevées dans le sédiment à l'issue de l'expérience 5 par rapport à l'expérience n° 1, correspondant à des taux de réduction de 1,75 % et 5,76 % respectivement (Tableau 24). Pour ces deux métaux, le pré-conditionnement du sédiment est donc défavorable. Au contraire, la concentration de Zn est, elle, diminuée dans l'expérience n° 5 par rapport à l'expérience 1, avec un taux d'abattement global de 53 % (Tableau 24). Dans la littérature il a été rapporté que le prétraitement d'un sol contaminé avec une solution acide augmentait la désorption et la migration du Zn et du Ni [Kim et al., 2009]. La phase de conditionnement avant traitement par l'acide citrique semble donc favorable à une pré-mobilisation des métaux facilement mobilisables avant le traitement, tels le Zn. Enfin, il faut rappeler que le sédiment contient initialement deux fois moins d'eau dans l'expérience 5 que dans l'expérience 1. Or, s'il a été rapporté par certains auteurs que la teneur initiale en eau pouvait affecter certains paramètres du procédé électrocinétique, elle n'influçait toutefois pas de façon significative la migration et l'extraction des métaux lourds [Reddy et al., 2002]. Globalement, le prétraitement du sédiment de Tancarville n'est donc pas efficace pour améliorer l'abattement des métaux, à l'exception des métaux les plus faciles à mobiliser tels le Zn.

Concernant les éléments les plus réfractaires, il faut savoir que le Cu précipite pour des valeurs de pH relativement faibles ( $pH > 5$ ) et qu'il montre une grande sensibilité à l'inversement du flux électroosmotique [Ryu et al., 2011], contrairement au Pb [Pazos et al., 2006]. Quant au Cr, il commence à précipiter pour des valeurs de pH également très basses

(de 3 à 4). De plus, on a montré pour le sédiment modèle traité avec le mélange acide citrique et Tween 20 qu'il y a une diminution importante du taux d'abattement pour l'élément Cr comparé au résultat obtenu avec l'utilisation de l'acide citrique seul. Le Cr et le Cu présentent donc des particularités qui les rendent difficiles à extraire. Mais la plus grande difficulté réside dans le fait qu'ils restent adsorbés dans des phases du sédiment difficilement mobilisables (fractions oxydable et réductible) si l'on emploie des additifs peu agressifs (voir chapitre 2). Enfin, il faut rappeler que le traitement électrocinétique avec l'acide citrique est caractérisé par un temps de latence plus long pour le transport des éléments métalliques, comparé à l'acide nitrique comme électrolyte. Il serait donc judicieux de prolonger le traitement.

#### b. Décontamination des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le Tableau 25 dresse une synthèse des pourcentages d'abattement des HAP à l'issue des 5 essais menés sur le sédiment de Tancarville. Il s'agit des 16 HAP définis comme prioritaires par l'US-EPA (voir chapitre 1). Ces taux d'abattement ont été calculés à partir des taux initialement mesurés dans le sédiment de Tancarville, avant traitement (voir annexe I). Ces résultats mettent globalement en évidence l'efficacité du procédé électrocinétique à extraire et/ou dégrader les HAP de la matrice solide.

Pour les trois premières expériences, seule la concentration d'acide citrique varie, et le Tableau 24 montre que les taux d'abattement à l'issue de l'expérience n°3 sont supérieurs à ceux des expériences n° 1 et 2 pour pratiquement tous les HAP. Les résultats obtenus pour l'expérience n°3 sont les meilleurs, car on a vu que le débit électroosmotique augmentait quand la concentration en acide citrique augmentait. Comme déjà discuté, le taux d'abattement des HAP, contaminants non ioniques, est en effet étroitement lié au phénomène d'électroosmose.

Comme cela a été mentionné, il est difficile de prédire quel HAP sera mieux éliminé par rapport aux autres, l'ordre croissant d'abattement pouvant être inattendu, même si nous savons que les HAP de faible poids moléculaire sont mieux désorbés des particules d'argile et de matière organique et mieux solubilisés dans l'eau ou dans des micelles de tensioactifs que ceux à haut poids moléculaire [Alcántara et al., 2009; M T Alcántara et al., 2009]. On voit en effet que certains HAP de plus haut poids moléculaire peuvent être mieux extraits que certains HAP plus légers.

**Tableau 25.** Pourcentages d'abattement des 16 HAP prioritaires dans le sédiment de Tancarville, pour les différents tests réalisés.

	Exp n°1	Exp n°2	Exp n°3	Exp n°4	Exp n°5
Naphtalène	38,4	39,0	53,3	44,5	47,2
Acénaphthylène	30,4	27,9	47,8	42,2	25,3
Acénaphthène	67,5	67,3	74,3	73,1	76,0
Fluorène	35,7	34,2	48,3	32,9	49,9
Anthracène	31,9	31,8	53,4	40,8	46,1
Phénanthrène	20,4	24,2	41,5	32,9	40,8
Fluoranthène	32,5	37,3	51,3	45,8	51,4
Pyrène	30,8	35,7	50,3	44,6	52,0
Benzo[ <i>a</i> ]anthracène	31,7	40,8	54,4	48,5	56,5
Chrysène	54,6	58,0	67,8	63,0	63,4
Benzo[ <i>a</i> ]pyrène	22,6	39,8	50,2	44,0	56,0
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthène	9,1	15,5	32,9	24,3	37,7
Dibenzo[ <i>ah</i> ]anthracène	26,0	50,5	51,9	50,1	61,3
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthène	48,0	58,1	66,2	62,8	71,0
Benzo[ <i>ghi</i> ]pérylène	42,8	70,9	65,0	63,3	72,2
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrène	43,0	59,0	61,1	57,4	71,6
<b>Taux d'abattement moyen (%)</b>	<b>35.3</b>	<b>43.1</b>	<b>54.4</b>	<b>48.1</b>	<b>54.9</b>

L'expérience n° 4 a permis de montrer que la mise en œuvre de l'application d'une tension périodique conduisait à des résultats nettement meilleurs que l'expérience n° 1 pour l'ensemble des HAP. Ce résultat était prévisible, sur la base des mesures des débits électroosmotiques. Le débit électroosmotique moyen est en effet plus élevé dans l'expérience n° 4 que dans les expériences n° 1 et n° 2. Par contre, il est plus faible que celui de l'expérience n°3, et par conséquent, l'abattement des HAP dans l'expérience n° 4 est moins bon que celui de l'expérience n° 3. Par conséquent, il est clair au vu de ces résultats que le transport des HAP est régi principalement par le flux électroosmotique.

L'expérience n° 5 qui, on le rappelle, a consisté à conditionner le sédiment avant traitement, est meilleure en terme de taux d'abattement, comparée à l'expérience n° 1, pour l'ensemble des HAP. Ce résultat est une fois de plus corrélé avec l'augmentation du débit électroosmotique entre l'expérience n°5 et l'expérience n°1 (voir paragraphe 4.2.4). Ceci montre que si le taux d'abattement des HAP est sensible à la variation du flux électroosmotique en cours de traitement, il est beaucoup moins sensible à la teneur initiale en eau du sédiment, qui était faible pour cette expérience n°5 (de l'ordre de 45 %, contre 93 % pour les autres expériences). En outre, les résultats de cette expérience montrent qu'un débit

électroosmotique élevé n'est pas une condition nécessaire et suffisante pour obtenir un plus grand taux d'abattement des HAP : en effet, si on compare l'expérience n° 5 avec les expériences n° 3 et n° 4, on remarque que le taux d'abattement moyen des HAP est meilleur pour l'expérience 5 (Tableau 24), alors que les débits d'électroosmose sont meilleurs pour les expériences n°3 et 4. De plus, si on compare l'expérience n° 5 avec l'expérience n° 3, on observe deux comportements différents : pour les HAP légers, c'est l'expérience n° 3 qui procure les meilleurs taux d'abattement, tandis que pour les HAP lourds, c'est l'expérience n° 5 qui montre les meilleurs taux d'abattement. Ces résultats nous permettent de constater que pour éliminer les HAP légers, le flux électroosmotique contribue principalement à leur transport et son augmentation suffit à améliorer leur taux d'abattement. En revanche, concernant les HAP lourds, la seule augmentation du flux électroosmotique ne suffit pas à améliorer leur taux d'abattement : en effet, il faut également améliorer leur extraction des particules d'argiles et de matière organique, mais également leur solubilisation dans le fluide interstitiel. Or, dans l'expérience n°5, le matériau a été préalablement conditionné pendant une semaine avec un agent tensio-actif non ionique (Tween 20) avant l'application du traitement ; on obtient alors une élimination particulièrement efficace des HAP lourds de la matrice solide.

Il doit être noté que les HAP éliminés de la matrice poreuse n'ont pu être retrouvés quantitativement dans les effluents aqueux, c'est-à-dire dans les compartiments anodique et cathodique (certains ont pu être détectés mais non quantifiés). La majorité des pertes dans le bilan massique des HAP provient de la formation d'amalgames solides dans les compartiments des électrodes, en particulier à proximité de la cathode; or, ces amalgames n'ont pas été analysés et devaient certainement contenir des HAP. Nous pensons que c'est surtout vrai pour les HAP, beaucoup moins pour les métaux, car ces derniers sont solubles dans l'eau, ce qui n'est pas le cas des HAP. Un certain nombre d'auteurs ont constaté des pertes comprises entre 6 à 21 % [Reddy and Saichek, 2004].

## 5 CONCLUSIONS

Dans l'étude présentée dans ce chapitre, on a vu dans un premier temps quels étaient les facteurs influant plus particulièrement sur la sorption des HAP dans les sédiments. Ainsi, si le pH et la force ionique ne jouent qu'un rôle mineur sur les phénomènes d'adsorption des HAP, en revanche, l'ajout du tensioactif SDS a conduit à une remobilisation en phase aqueuse significative des HAP, non seulement de la fraction argileuse, mais également de la fraction

carbonée du sédiment. L'ajout d'un biosurfactant, moins toxique pour l'environnement, n'a donné des résultats intéressants que sur la désorption des HAP de la fraction argileuse du sédiment, mais pas sur la désorption de la fraction carbonée, la plus rétive. La production de biosurfactant étant relativement longue (production en masse par des bactéries, purification ultérieure) et les résultats étant mitigés, nous avons donc pris le parti de ne tester le procédé d'électromigration qu'en présence de tensioactifs synthétiques, pour favoriser la décontamination des polluants organiques.

Dans un deuxième temps, le procédé d'électrodécontamination a été appliqué à un sédiment modèle reconstitué (de constitution équivalente au sédiment naturel étudié), puis au sédiment de Tancarville. L'électroremédiation appliquée au sédiment modèle contaminé nous permet de tirer les principales conclusions suivantes :

- Les débits électroosmotiques mesurés diffèrent suivant les additifs introduits lors du processus électrocinétique ; l'acide citrique s'est avéré être l'additif le plus favorable à une augmentation du flux électroosmotique par rapport à l'eau déminéralisée. Un débit électroosmotique important est favorable à la décontamination des espèces neutres (HAP), mais également des cations métalliques, accélérant ainsi le processus de remédiation. Généralement, le sens du flux électroosmotique se dirige de l'anode vers la cathode, mais pendant le traitement, le sens du flux peut parfois s'inverser.
- En termes d'abattement des polluants au sein du sédiment, les meilleurs résultats pour les métaux lourds ont été obtenus en présence de l'acide nitrique et de l'acide citrique. En raison de son pouvoir tampon et du fait que l'acide citrique est plus respectueux de l'environnement (il ne contribue pas à dégrader la matière organique des sédiments et à détruire les microorganismes éventuellement présents), l'acide citrique présente de meilleurs atouts en cas d'utilisation *in situ*. L'acide nitrique a également montré le meilleur rendement d'abattement pour les HAP, en raison de sa capacité à solubiliser la matière organique et donc à déséquestrer les HAP, ainsi qu'à générer des conditions oxydantes pouvant aussi favoriser la dégradation des HAP. Cependant, l'acide nitrique est toxique, donc inadéquat pour une éventuelle utilisation *in situ*. D'un autre point de vue, les tensioactifs ont également contribué à améliorer de façon significative l'élimination des HAP. Le tensioactif non ionique Tween 20 s'est avéré plus efficace que le tensioactif anionique (SDS) car il ne s'oppose pas au flux électroosmotique.
- La combinaison de l'acide citrique à un agent tensioactif s'est avérée être une bonne solution pour extraire simultanément les métaux lourds et les HAP, mais seulement

quand le tensioactif non ionique (Tween 20) a été associé à l'acide citrique. L'ajout de Tween 20 a affecté légèrement l'extraction de quatre des métaux lourds (le Cr étant quant à lui beaucoup moins bien extrait), mais sa présence était indispensable à la décontamination des HAP. En revanche, la présence de l'acide citrique n'a pas influencé la capacité du Tween 20 à extraire les HAP.

Concernant les expériences d'électroremédiation appliquées sur le sédiment de Tancarville, nous avons pris le parti de les réaliser avec le mélange acide citrique/Tween 20, qui s'est avéré être le meilleur compromis pour extraire simultanément les métaux et les HAP. Comme on pouvait s'y attendre, une matrice hétérogène et complexe telle que le sédiment de Tancarville n'a pas donné les mêmes résultats que ceux obtenus sur le sédiment modèle, en raison non seulement de la moins grande hétérogénéité des constituants du sédiment reconstitué (notamment la nature des argiles et de la matière organique), de la faible diversité des ions inorganiques introduits dans le milieu aqueux (faible pouvoir tampon), mais également du faible vieillissement de la matrice modèle (quelques mois contre plusieurs décennies pour le sédiment de Tancarville). Malgré ce constat, les études sur le sédiment de Tancarville ont permis de mieux comprendre les effets de la concentration en additifs introduits, d'un conditionnement préalable du sédiment et de l'application d'un champ électrique périodique sur le traitement électrocinétique.

- Dans l'ensemble, cette campagne d'étude a montré que l'extraction par le procédé électrocinétique du Cd, du Pb et du Zn était efficace en présence du mélange des deux additifs, contrairement au Cr et au Cu, dont les taux d'abattement restent très faibles dans les conditions opératoires utilisées. Ceci n'est qu'en partie corrélé par l'analyse séquentielle du sédiment de Tancarville, qui identifiait surtout le Cr et le Cd comme éléments difficilement mobilisables (contenus dans les fractions réductibles et oxydables).
- D'une manière générale, l'efficacité d'élimination des métaux lourds et des HAP augmente avec la concentration d'acide citrique dans la solution de conditionnement. Les mécanismes de transport électrocinétique (combinaison de l'électromigration et de l'électro-osmose) s'améliorent en effet pour plusieurs raisons : l'acide citrique contribue à abaisser le pH du sédiment d'autant plus que sa concentration augmente, et donc à mieux solubiliser les métaux sous forme de cations libres, ceux-ci migrant alors par électromigration. D'autre part, ses propriétés de chélation vis-à-vis des métaux lui

confèrent la capacité de transporter les métaux via le complexe chargé. Enfin, le flux électroosmotique étant amélioré par une augmentation de la concentration en acide citrique, le taux d'abattement des HAP en est également amélioré. Si le flux électroosmotique s'avère être le mécanisme principal pour transporter les HAP (notamment les plus légers) dans les micelles du tensioactif, on a pu constater tout l'intérêt de conditionner préalablement le sédiment avec du Tween 20 (72 heures) afin d'améliorer la désorption et la solubilisation des HAP lourds, avant leur transport. Donc il paraît judicieux d'optimiser les conditions de désorption des HAP tout autant que d'améliorer leur transport par électroosmose. Toutefois, une telle étape de pré-conditionnement semble difficile à mettre en œuvre dans le cadre d'une remédiation *in situ*. Elle est plus envisageable dans le cas de traitements en réacteurs.

- Nous avons cependant constaté le peu d'intérêt de conditionner le sédiment avec l'acide citrique (72 heures) pour accroître la désorption et la migration des éléments métalliques (excepté pour le Zn). En effet, si l'étape de conditionnement permet à priori aux équilibres acido-basiques et de complexation de s'instaurer, et permet donc une meilleure acidification du sédiment (malgré son fort pouvoir tampon), et en théorie une meilleure chélation des métaux, elle ne concerne que les métaux facilement mobilisables, tels le zinc.
- Enfin, le traitement avec une tension périodique s'impose comme une solution prometteuse du point de vue de son potentiel à mieux éliminer à la fois les HAP et les métaux lourds du sédiment, l'avantage supplémentaire étant d'économiser l'énergie électrique.

# **Conclusion générale et perspectives**



La gestion des sédiments de dragage contaminés demeure un défi économique et environnemental pour les collectivités. Pour y remédier, de nombreuses études sont menées afin de proposer des solutions durables afin de les valoriser. L'étude menée dans le cadre de cette thèse, au sein de l'équipe Géo-Environnement et Milieux Poreux du laboratoire LOMC de l'Université du Havre, en collaboration avec le laboratoire COBRA de l'Université de Rouen, contribue à l'étude des processus électrocinétiques comme procédés de prétraitement et de traitement appliqués aux sédiments de dragage. Ce travail a donc concerné deux aspects :

- Le prétraitement des sédiments de dragage par électrodéshydratation, dans lequel le couplage entre un champ électrique et un champ de contraintes mécaniques a été étudié. L'accent a particulièrement été mis sur la détermination des paramètres physico-chimiques influents et la contribution de deux champs de force (électrique – mécanique) appliqués au processus de déshydratation ;
- L'électroremédiation (décontamination électrocinétique), détaillant les interactions qui existent entre la matrice de sédiment et certains contaminants, à savoir les éléments traces métalliques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Avant l'étude de l'atténuation des risques liés à la présence des polluants organiques et inorganiques, il était nécessaire de réaliser une phase de prétraitement (déshydratation) et de comprendre le comportement des sédiments soumis à un champ de force électrique seul ou combiné avec un champ de force mécanique. Il est apparu que l'électrodéshydratation était régie par deux paramètres majeurs, qui affectent directement son efficacité, qui sont la durée du traitement et la valeur du champ électrique imposé. Le flux électroosmotique, qui permet l'entraînement de l'eau, est en effet corrélé avec le courant électrique, qui lui-même augmente avec l'augmentation de la valeur du champ électrique. Toutefois, plus le champ électrique imposé augmente, plus la dépense énergétique est grande, ce qui peut constituer un frein à la mise en œuvre du procédé à grande échelle. Par conséquent, un traitement par champ électrique périodique pourrait être une solution prometteuse, à évaluer.

La combinaison entre deux champs de force (mécanique et électrique) permet d'améliorer le processus de déshydratation et par conséquent la consolidation par tassement de l'échantillon. Les paramètres physico-chimiques de la matrice solide sont cependant essentiellement modifiés par le seul effet du champ de force électrique.

Les propriétés physico-chimiques des effluents aqueux sont modifiées lorsque le procédé électrocinétique est appliqué. Ils sont rendus hautement réducteurs et se caractérisent par un pH très basique (compris entre 13 et 14) et une conductivité électrique plus élevée que celle de la matrice solide initiale. Enfin, le processus d'électrodéshydratation peut entraîner une augmentation de la turbidité des effluents, par le relargage de substances organiques solubles et de colloïdes argileux. Cette variation de propriétés est due principalement à la contribution du champ électrique.

L'électrodéshydratation, à priori, ne constitue pas un risque sur le plan environnemental. En effet, le relargage des éléments traces métalliques est très limité, car ils sont immobilisés par précipitation dans le sédiment, largement rendu basique durant le traitement. Il serait toutefois judicieux de pousser les analyses pour appréhender les changements de forme chimique et de phase solide (spéciation) des éléments métalliques, afin de comprendre notamment si l'électrodéshydratation est susceptible de les transférer dans des phases solides du sédiment les rendant plus facilement mobilisables.

L'objectif du deuxième aspect de l'étude était d'atténuer simultanément la pollution organique (HAP) et en métaux lourds dans un sédiment de dragage, notamment afin de d'abattre les taux des contaminants en dessous des niveaux N1 définis par la réglementation GEODE.

Les processus d'adsorption/désorption des HAP dans les sédiments étant moins étudiés que ceux des métaux, l'étude des isothermes d'adsorption à l'interface eau/sédiments d'un mélange de HAP a permis de montrer que les HAP lourds étaient les plus fortement adsorbés sur les fractions argileuses et de matière organique, qu'une variation du pH ou de la force ionique n'affectait pas de façon significative l'adsorption des HAP, mais que l'ajout d'un agent tensioactif anionique synthétique (SDS) conduisait à une remobilisation significative des HAP en phase aqueuse. Dans le cas de l'ajout d'un biosurfactant, les résultats ont été plus mitigés. Cette piste reste toutefois à creuser, du fait de l'avantage des biosurfactants d'un point de vue environnemental : en effet, dans le cas de la mise en œuvre de procédés d'électrodécontamination in situ, les biosurfactants sont beaucoup moins toxiques et biodégradables. On peut donc envisager de tester d'autres familles de biosurfactants, tels les rhamnolipides.

La deuxième étape consistait à comprendre le comportement des métaux lourds et des HAP vis-à-vis du procédé électrocinétique appliqué, tout d'abord, sur un sédiment modèle dopé, de

constitution proche du sédiment naturel étudié. Il est ressorti de ces travaux préliminaires que les meilleurs résultats pour l'extraction des éléments métalliques ont été obtenus en présence d'acide nitrique et d'acide citrique introduits dans l'électrolyte du système d'électrodécontamination. En effet, un contrôle du pH, stabilisé à un pH acide, s'est avéré être essentiel pour permettre une meilleure extraction des cations métalliques. En raison de son pouvoir tampon et du fait que l'acide citrique soit plus respectueux de l'environnement que l'acide nitrique, il a été considéré comme le meilleur atout en cas d'utilisation future du procédé *in situ*.

Du point de vue de l'atténuation des HAP dans le sédiment reconstitué, c'est l'emploi d'un tensioactif non ionique (Tween 20) qui s'est avéré le plus efficace par rapport au tensioactif anionique (SDS), car il ne s'oppose pas au flux électroosmotique. Par conséquent, on pourrait envisager à l'avenir l'emploi d'un biosurfactant non ionique pour remobiliser les HAP en phase aqueuse et favoriser leur transport via le flux électroosmotique.

Les résultats obtenus pour l'élimination simultanée des contaminants organiques (HAP) et inorganiques (métaux), en mélangeant deux types d'additifs aux propriétés différentes et complémentaires, sont encourageants: l'ajout de Tween 20 a affecté légèrement l'extraction des métaux lourds, mais sa présence était indispensable à la décontamination des HAP. En revanche, la présence de l'acide citrique n'a pas influencé la capacité du Tween 20 à extraire les HAP. Le SDS mélangé à l'acide citrique s'est révélé être une mauvaise association. Il faut souligner que le mélange de deux additifs de type acide et tensioactif, associés simultanément et non alternativement pour décontaminer un sédiment de deux familles de polluants aux propriétés très différentes, n'a jamais été décrit dans la littérature.

La troisième étape concernait les essais d'électroremédiation réalisés sur une matrice naturellement contaminée et plus complexe, telle que le sédiment de dragage portuaire de Tancarville. Comme attendu, les essais réalisés en introduisant le meilleur mélange de réactifs (déterminés auparavant), n'ont pas donné des taux de décontamination aussi importants que ceux obtenus sur le sédiment modèle reconstitué. En effet, le sédiment modèle possède un faible pouvoir tampon et n'est constitué que d'une seule sorte d'argile, mais on sait que d'autres argiles que la kaolinite (illites, smectites...) peuvent avoir des comportements de rétention différents vis-à-vis des contaminants ioniques et non ioniques. D'autre part, la matière organique introduite dans le sédiment modèle était certainement encore à l'état amorphe et ne contenait pas de matière carbonée cristallisée ou de particules de suies issues de processus de combustion, ces dernières particules étant encore plus rétives vis-à-vis des

contaminants lipophiles. Enfin, le sédiment de Tancarville est constitué depuis plusieurs décennies et non depuis quelques mois (comme c'est le cas pour le sédiment modèle), ce qui implique des phénomènes de transfert des contaminants vers des phases du sédiment peu accessibles, c'est-à-dire plus difficiles à extraire.

Malgré ces constats, le procédé a montré son efficacité d'extraction pour le Cd, le Pb et le Zn en présence du mélange des deux additifs (Tween 20 et acide citrique), contrairement au Cr et au Cu, dont les taux d'abattement restent très faibles dans les différentes conditions opératoires testées. Ceci est corrélé en partie par l'analyse séquentielle du sédiment de Tancarville, qui identifie le Zn et dans une moindre mesure le Pb comme des éléments plus facilement mobilisables, et le Cr comme un élément difficile à extraire. L'efficacité d'extraction des métaux lourds et des HAP a pu être améliorée en augmentant la concentration d'acide citrique dans la solution de conditionnement, par l'augmentation substantielle du flux électroosmotique et la diminution du pH au sein du sédiment traité. Il serait judicieux de tester une augmentation de la concentration en Tween 20 afin de voir si le taux de HAP extraits est amélioré, sans détériorer toutefois l'extraction des métaux. Par ailleurs, nous avons montré l'intérêt de réaliser un conditionnement préalable du sédiment d'une semaine, avec du Tween 20, afin d'améliorer la désorption, la solubilisation et donc l'extraction des HAP, notamment les HAP de haut poids moléculaire. Nous avons cependant constaté le peu d'intérêt de conditionner le sédiment avec l'acide citrique pour accroître la désorption et la migration des éléments métalliques (excepté pour le Zn). Par ailleurs, une telle étape de pré-conditionnement semble difficile à mettre en œuvre dans le cadre d'une remédiation *in situ*, mais plutôt dans le cadre d'une électroremédiation en réacteur.

Enfin, le traitement avec une tension périodique s'est imposé comme une solution prometteuse du point de vue de son potentiel à mieux éliminer à la fois les HAP et les métaux lourds du sédiment, l'avantage supplémentaire étant d'économiser l'énergie électrique.

## **Références bibliographiques**



- Acar, Y. B., and A. N. Alshawabkeh (1993), Principles of electrokinetic remediation, *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2638-2647.
- Acosta, J. A., B. Jansen, K. Kalbitz, A. Faz, and S. Martínez-Martínez (2011), Salinity increases mobility of heavy metals in soils, *Chemosphere*, 85(8), 1318-1324.
- Ahn, C. K., Y. M. Kim, S. H. Woo, and J. M. Park (2008), Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 153-160.
- Al-Hamdan, and Reddy (2008), Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation, *Chemosphere*, 71(5), 860-871.
- Al-Hamdan, and Reddy (2008), Electrokinetic Remediation Modeling Incorporating Geochemical Effects, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 134(1), 91-105.
- Alcántara, J. Gómez, M. Pazos, and M. A. Sanromán (2009), PAHs soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 462-468.
- Alcántara, J. Gómez, M. Pazos, and M. A. Sanromán (2012), Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils, *Geoderma*, 173-174(0), 128-133.
- Alcántara, M. T., J. Gómez, M. Pazos, and M. A. Sanromán (2009), PAHs soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 462-468.
- Alkorta, I., and C. Garbisu (2001), Phytoremediation of organic contaminants in soils, *Bioresource Technology*, 79(3), 273-276.
- Alloway, B. J. (1995), *Heavy metals in soils*, Blackie Academic & Professional.
- Alshawabkeh, A., and Y. Acar (1996), Electrokinetic Remediation. II: Theoretical Model, *Journal of Geotechnical Engineering*, 122(3), 186-196.
- Amatore, C. (2002), Book Review: *Electrochimie physique et analytique*. Edited by Hubert H. Girault, *Angewandte Chemie International Edition*, 41(4), 658-659.
- Amir, S., M. Hafidi, G. Merlina, H. Hamdi, and J. C. Revel (2005), Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of lagooning sewage sludge, *Chemosphere*, 58(4), 449-458.
- Babich, H., and G. Stotzky (1980), Environmental factors that influence the toxicity of heavy metal and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit Rev Microbiol*, 8(2), 99-145.
- Baek, K., D.-H. Kim, S.-W. Park, B.-G. Ryu, T. Bajargal, and J.-S. Yang (2009), Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing, *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 457-462.

Bal, W., and K. S. Kasprzak (2002), Induction of oxidative DNA damage by carcinogenic metals, *Toxicology Letters*, 127(1–3), 55-62.

Fabienne Baraud (1997), Approche de la vitesse électrocinétique du transport des ions dans les pores d'un modèle de sol en électrodécontamination, *thèse, Pau*.

Baraud, S. Tellier, and M. Astruc (1997), Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation, *Journal of Hazardous Materials*, 56(3), 315-332.

Barriuso, E. (1996), Soil organic pollutants and pesticides: transformation and dissipation, *Etude et Gestion des Sols*, v. 3(4), p. 279-295

Becher, P. (1988), A Review of: "Biosurfactants and Biotechnology" (Surfactant Science Series, Vol. 25).

N. Kosaric, w. L. Cairns, and N. C. C. Gray, eds. Marcel Dekker, Inc., New York, 1987. pp.342. \$89.75, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 9(4), 425-425.

Beddiar, K., T. Fen-Chong, A. Dupas, Y. Berthaud, and P. Dangla (2005), Role of pH in Electro-Osmosis: Experimental Study on NaCl–Water Saturated Kaolinite, *Transport in Porous Media*, 61(1), 93-107.

Benard, A. (2009), Impacts sur les milieux aquatiques des sédiments de dragage gérés à terre : Problématique, contexte réglementaire, modélisation du transfert de contaminants organiques, *RAPPORT D'ÉTUDE - INERIS, n°24 (partie 2) et N°25*

Berner, R. A. (1981), A new geochemical classification of sedimentary environments, *Journal of Sedimentary Research*, 51(2), 359-365.

Bianchi, V., G. Masciandaro, B. Ceccanti, E. Peruzzi, and R. Iannelli (2011), Phytoremediation of contaminated sediments: evaluation of agronomic properties and risk assessment, *Chemistry and Ecology*, 27(Supplement 1), 1-11.

Blanchard, C. (2000), Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués.

Bogan, B. W., V. Trbovic, and J. R. Paterek (2003), Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils, *Chemosphere*, 50(1), 15-21.

Bordas, F., P. Lafrance, and R. Villemur (2005), Conditions for effective removal of pyrene from an artificially contaminated soil using *Pseudomonas aeruginosa* 57SJ rhamnolipids, *Environmental Pollution*, 138(1), 69-76.

Bourg, A. C. M. (1988), Metals in Aquatic and Terrestrial Systems: Sorption, Speciation, and Mobilization, in *Chemistry and Biology of Solid Waste*, edited by W. Salomons and U. Förstner, pp. 3-32, Springer Berlin Heidelberg.

- Bourg, A. C. M., and J. P. G. Loch (1995), Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions, in *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments*, edited by W. Salomons and W. Stigliani, pp. 87-102, Springer Berlin Heidelberg.
- Bourrelier, P. H., J. Berthelin, and A. d. sciences (1998), *Contamination des sols par les éléments en traces: Les risques et leur gestion*, Tec & Doc.
- Boutouil, M. (1998), Traitement des vases de dragage par solidification/stabilisation à base de ciment et additifs, *thèse, Le Havre*.
- Bouvet, M., J.-L. Morel, M. Legret, and L. Institut national polytechnique de (2005), Transfert dans les sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, [s.n.], [S.I.].
- Bouzzara, H., and E. Vorobiev (2003), Solid-liquid expression of cellular materials enhanced by pulsed electric field, *Chemical Engineering and Processing*, 42(4), 249-257.
- Boyd, W. F. G. a. S. A. (1992), Differential bioavailability of soil-sorbed naphthalene to two bacterial species., *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 58 no. 4, 1142-1152.
- Braud, A. (2010), *Procédé de phytoextraction couplé à la bioaugmentation: Exemple d'un sol agricole polycontaminé par du chrome, du mercure et du plomb*, Editions.
- Caille, N., C. Tiffreau, C. Leyval, and J. L. Morel (2003), Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration, *Sci Total Environ*, 301(1-3), 239-250.
- Cang, L., Q. Y. Wang, D. M. Zhou, and H. Xu (2011), Effects of electrokinetic-assisted phytoremediation of a multiple-metal contaminated soil on soil metal bioavailability and uptake by Indian mustard, *Separation and Purification Technology*, 79(2), 246-253.
- Cao, X., Y. Chen, X. Wang, and X. Deng (2001), Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil, *Chemosphere*, 44(4), 655-661.
- Cappuyns, V. x. E., rie, R. Swennen, and A. Devivier (2006), Dredged River Sediments: Potential Chemical Time Bombs? a Case Study, *Water Air Soil Pollut*, 171(1-4), 49-66.
- Cerniglia, C. (1992), Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation*, 3(2-3), 351-368.
- Chatain, V. (2004), Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère.
- Cherifi, M., S. Hazourli, and M. Ziati (2009), Initial Water Content and Temperature Effects on Electrokinetic Removal of Aluminium in Drinking Water Sludge, *Physics Procedia*, 2(3), 1021-1030.
- Coelho, D., M. Shapiro, J. F. Thovert, and P. M. Adler (1996), Electroosmotic Phenomena in Porous Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 181(1), 169-190.
- Colacicco, A., G. De Gioannis, A. Muntoni, E. Pettinao, A. Poletini, and R. Pomi (2010), Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs, *Chemosphere*, 81(1), 46-56.

- Costarramone, N. (1996), Mise e oeuvre au laboratoire et au stade pilote de la décontamination électrocinétique d'un sol dans le cas d'une pollution fluorée, *thèse, Pau*.
- Deneux-Mustin, S. (2003), *Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: influence des micro-organismes du sol*, Éditions TEC & DOC.
- Dewil, R., J. Baeyens, and R. Goutvrind (2006), The Use of Ultrasonics in the Treatment of Waste Activated Sludge, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(1), 105-113.
- Dubois, V. (2006), Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins: valorisation en technique routière, *thèse, Douai*.
- Ehrlich, H. L. (2002), *Geomicrobiology, Fourth Edition*, Taylor & Francis.
- Eichholz, C., M. Stolarski, V. Goertz, and H. Nirschl (2008), Magnetic field enhanced cake filtration of superparamagnetic PVAc-particles, *Chemical Engineering Science*, 63(12), 3193-3200.
- Fiechter, A. (1992), Biosurfactants: moving towards industrial application, *Trends in biotechnology*, 10, 208-217.
- Gabet, S. (2004), Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique, *thèse, Limoges*.
- Gan, S., E. V. Lau, and H. K. Ng (2009), Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 532-549.
- García-Falcón, M. S., M. Pérez-Lamela, and J. Simal-Gándara (2004), Comparison of Strategies for Extraction of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Drinking Waters, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(23), 6897-6903.
- Garcia-Junco, M., C. Gomez-Lahoz, J. L. Niqui-Arroyo, and J. J. Ortega-Calvo (2003), Biosurfactant- and biodegradation-enhanced partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from nonaqueous-phase liquids, *Environmental Science & Technology*, 37(13), 2988-2996.
- Geffard, O., and U. d. B. I. (2001), *Potential toxicity of contaminated marine and estuarine sediments: chemical and biological assessment, bioavailability of sediment-bound pollutants*.
- Gheju, M., R. Pode, and F. Manea (2011), Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids, *Hydrometallurgy*, 108(1-2), 115-121.
- Giannis, A., E. Gidarakos, and A. Skouta (2007), Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil, *Desalination*, 211(1-3), 249-260.
- Gómez, J., M. T. Alcántara, M. Pazos, and M. A. Sanromán (2009), A two-stage process using electrokinetic remediation and electrochemical degradation for treating benzo[a]pyrene spiked kaolin, *Chemosphere*, 74(11), 1516-1521.

Groboillot, A., F. Portet-Koltalo, F. Le Derf, M. J. G. Feuilloley, N. Orange, and C. Duclairoir Poc (2011), Novel Application of Cyclolipopeptide Amphisin: Feasibility Study as Additive to Remediate Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Contaminated Sediments, *International Journal of Molecular Sciences*, 12(3), 1787-1806.

Grundl, T., and P. Michalski (1996), Electroosmotically driven water flow in sediments, *Water Research*, 30(4), 811-818.

Gu, Y. Y., and A. T. Yeung (2011), Desorption of cadmium from a natural Shanghai clay using citric acid industrial wastewater, *J Hazard Mater*, 191(1-3), 144-149.

Hagopian-Schlekat, T., G. T. Chandler, and T. J. Shaw (2001), Acute toxicity of five sediment-associated metals, individually and in a mixture, to the estuarine meiobenthic harpacticoid copepod *Amphiascus tenuiremis*, *Marine Environmental Research*, 51(3), 247-264.

Hashim, M. A., S. Mukhopadhyay, J. N. Sahu, and B. Sengupta (2011), Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *Journal of environmental management*, 92(10), 2355-2388.

Hatzinger, P. B., and M. Alexander (1995), Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability, *Environ Sci Technol*, 29(2), 537-545.

Haynes, D., and J. E. Johnson (2000), Organochlorine, Heavy Metal and Polyaromatic Hydrocarbon Pollutant Concentrations in the Great Barrier Reef (Australia) Environment: a Review, *Marine Pollution Bulletin*, 41(7-12), 267-278.

Hicks, and Tondorf (1994), Electrorestoration of metal contaminated soils, *Environ Sci Technol*, 28(12), 2203-2210.

Ho, Y., M. Jackson, Y. Yang, J. G. Mueller, and P. H. Pritchard (2000), Characterization of fluoranthene- and pyrene-degrading bacteria isolated from PAH-contaminated soils and sediments, *J Ind Microbiol Biotech*, 24(2), 100-112.

Hurst, C. J., R. C. Sims, J. L. Sims, D. L. Sorensen, J. E. McLean, and S. Huling (1996), Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation as a function of oxygen tension in contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, 51(1-3), 193-208.

Jayr, E., R. Gourdon, and a. Institut national des sciences (2006), Devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en milieu crayeux, Atelier national de reproduction des thèses, Grenoble.

Jean, L. (2007), Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexants: transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*, thèse, Limoges.

Jin, X. Jiang, X. Jing, and Z. Ou (2007), Effects of concentration, head group, and structure of surfactants on the degradation of phenanthrene, *J Hazard Mater*, 144(1-2), 215-221.

Jin, D., X. Jiang, X. Jing, and Z. Ou (2007), Effects of concentration, head group, and structure of surfactants on the degradation of phenanthrene, *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 215-221.

Johnsen, A. R., L. Y. Wick, and H. Harms (2005), Principles of microbial PAH-degradation in soil, *Environ Pollut*, 133(1), 71-84.

Joubert, A. (2008), Étude de l'effet de facteurs environnementaux sur les processus biogéochimiques de mobilisation de Pb, Zn, Cd, As et Hg dans les sols: modélisation empirique de la mobilité et phytodisponibilité des ETM, *thèse, Nancy*.

Juhasz, A. L., and R. Naidu (2000), Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 45(1-2), 57-88.

Karthikeyan, R., and A. Bhandari (2001), Anaerobic Biotransformation of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Microcosms: A Review, *Soil Biology and Biochemistry*, 30, 1--20.

Kaya, A., and Y. Yukselen (2005), Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals, *Canadian Geotechnical Journal*, 42(5), 1280-1289.

Kim, D.-H. Kim, J.-C. Yoo, and K. Baek (2011), Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment, *Separation and Purification Technology*, 79(2), 164-169.

Kim, B. G. Ryu, S. W. Park, C. I. Seo, and K. Baek (2009), Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil, *J Hazard Mater*, 165(1-3), 501-505.

Kirkelund, G. M., L. M. Ottosen, and A. Villumsen (2010), Investigations of Cu, Pb and Zn partitioning by sequential extraction in harbour sediments after electro-dialytic remediation, *Chemosphere*, 79(10), 997-1002.

Ko, S.-O., M. A. Schlautman, and E. R. Carraway (2000), Cyclodextrin-Enhanced Electrokinetic Removal of Phenanthrene from a Model Clay Soil, *Environmental Science & Technology*, 34(8), 1535-1541.

Laha, S., and R. G. Luthy (1991), Inhibition of phenanthrene mineralization by nonionic surfactants in soil-water systems, *Environmental Science & Technology*, 25(11), 1920-1930.

Lampi, M. (2005), Environmental Photoinduced Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Occurrence and Toxicity of Photomodified PAHs and Predictive Modeling of Photoinduced Toxicity, *thesis*, 146.

Larue, O., and E. Vorobiev (2004), Sedimentation and water electrolysis effects in electrofiltration of kaolin suspension, *AIChE Journal*, 50(12), 3120-3133.

Lee, J. E., J. K. Lee, and H. K. Choi (2007), Filter Press for Electrodewatering of Waterworks Sludge, *Drying Technology*, 25(10), 1649-1657.

Leleyter, L., and J.-L. Probst (1999), A New Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Elements in River Sediments, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 73(2), 109-128.

Leleyter, L., and F. Baraud (2005), Évaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles, *Comptes Rendus Geoscience*, 337(6), 571-579.

Leleyter, L., and F. Baraud (2006), Selectivity and Efficiency of the Acido-soluble Extraction in Sequential Extraction Procedure, *International Journal of Soil Science*, 1(2), 168-170.

Lestan, D., C. L. Luo, and X. D. Li (2008), The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review, *Environ Pollut*, 153(1), 3-13.

Li, and Thornton (2001), Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities, *Applied Geochemistry*, 16(15), 1693-1706.

Li, S. Yuan, J. Wan, and X. Lu (2010), Hydroxypropyl-beta-cyclodextrin enhanced electrokinetic remediation of sediment contaminated with HCB and heavy metals, *J Hazard Mater*, 176(1-3), 306-312.

Lima, A. T., P. J. Kleingeld, K. Heister, and J. P. G. Loch (2011), Removal of PAHs from contaminated clayey soil by means of electro-osmosis, *Separation and Purification Technology*, 79(2), 221-229.

Lovley (1993), Dissimilatory metal reduction, *Annu Rev Microbiol*, 47, 263-290.

Lovley (2000), *Environmental Microbe-metal Interactions*, Amer Society for Microbiology.

Mahmoud, A., J. Olivier, J. Vaxelaire, and A. F. A. Hoadley (2010), Electrical field: A historical review of its application and contributions in wastewater sludge dewatering, *Water Research*, 44(8), 2381-2407.

Marceau, P., and P. Broquet (1999), Sur l'importance des hétérogénéités du sous-sol en électrodépollution, *Bull Eng Geol Env*, 57(4), 377-385.

Martin, N. K. A. (2001), Relationship between biodegradation rate and percentage of a compound that becomes sequestered in soil., *Soil biology & biochemistry*, vol. 33, no6, 787-792.

Martinelli, I. (2006), Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans un sol urbain. Vers une approche globale et pluridisciplinaire, *thèses Grenoble*; 106506.

Mathioudakis, V. L., A. G. Kapagiannidis, E. Athanasoulia, V. I. Diamantis, P. Melidis, and A. Aivasidis (2009), Extended Dewatering of Sewage Sludge in Solar Drying Plants, *Desalination*, 248(1-3), 733-739.

Maturi, K., K. R. Reddy, and C. Cameselle (2009), Surfactant-enhanced Electrokinetic Remediation of Mixed Contamination in Low Permeability Soil, *Separation Science and Technology*, 44(10), 2385-2409.

Mbonimpa, M., and B. B. Tikou Belem, Mostafa Benzaazoua et Thomas Deschamps (2006), Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols

contaminés et des déchets industriels, *VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement*, Volume 7 Numéro 2.

Meador, J. P., J. E. Stein, W. L. Reichert, and U. Varanasi (1995), Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms, *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 143, 79-165.

Merian, E. (1980), Toxicity of heavy metals in the environment: Edited by W. Oehme, *Chemosphere*, 9(2), N8-N9.

Mukherjee, S., P. Das, and R. Sen (2006), Towards commercial production of microbial surfactants, *Trends in biotechnology*, 24(11), 509-515.

Mulligan, C. N. (2005), Environmental applications for biosurfactants, *Environmental Pollution*, 133(2), 183-198.

Mulligan, C. N., R. N. Yong, and B. F. Gibbs (2001), An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments, *Journal of Hazardous Materials*, 85(1-2), 145-163.

Mulligan, C. N., R. N. Yong, B. F. Gibbs, S. James, and H. P. J. Bennett (1999), Metal Removal from Contaminated Soil and Sediments by the Biosurfactant Surfactin, *Environmental Science & Technology*, 33(21), 3812-3820.

Mumtaz, M. M., J. D. George, K. W. Gold, W. Cibulas, and C. T. Derosa (1996), Atsdr Evaluation of Health Effects of Chemicals. Iv. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Understanding a Complex Problem, *Toxicology and Industrial Health*, 12(6), 742-971.

Nogueira, M. G., M. Pazos, M. A. Sanromán, and C. Cameselle (2007), Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents, *Electrochimica Acta*, 52(10), 3349-3354.

Noordman, W. H., M. L. Brusseau, and D. B. Janssen (2000), Adsorption of a Multicomponent Rhamnolipid Surfactant to Soil, *Environmental Science & Technology*, 34(5), 832-838.

Nystroem, G. M., L. M. Ottosen, and A. Villumsen (2005), Electrodialytic Removal of Cu, Zn, Pb, and Cd from Harbor Sediment: Influence of Changing Experimental Conditions, *Environmental Science & Technology*, 39(8), 2906-2911.

Ochoa-Loza, F. J., W. H. Noordman, D. B. Janssen, M. L. Brusseau, and R. M. Maier (2007), Effect of clays, metal oxides, and organic matter on rhamnolipid biosurfactant sorption by soil, *Chemosphere*, 66(9), 1634-1642.

Office, U. S. E. P. A. T. I. (1995), *Surfactant Injection for Ground Water Remediation: State Regulators' Perspectives and Experiences*, U.S. Environmental Protection Agency.

Olivier, G. (2001), Potential toxicity of the marine sediments and estuariens contaminate: chemical and biological evaluation, biodisponibility of the sedimentary contaminants, *Thèse, Bordeaux 1*.

Ongena, M., and P. Jacques (2008), Bacillus lipopeptides: versatile weapons for plant disease biocontrol, *Trends in microbiology*, 16(3), 115-125.

Ophoff, H., A. Stork, W. Veerkamp, and F. Führ (1996), Volatilization and Mineralization of [3-14C]Fluoranthene After Soil Incorporation and Soil Surface Application, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 64(2), 97-109.

Palaprat, S., M. Sardin, and L. Institut national polytechnique de (2002), Couplage géochimie / transport lors de la dépollution électrocinétique d'une terre polluée par des métaux lourds, [s.n.], [S.l.].

Pamukcu, S., and J. K. Wittle (1992), Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil, *Environmental Progress*, 11(3), 241-250.

Park, Zhao, and Voice (2001), Biodegradation of non-desorbable naphthalene in soils, *Environ Sci Technol*, 35(13), 2734-2740.

Park, Dupont, Doucette, and Matthews (1990), Fate of PAH compounds in two soil types: influence of volatilization, abiotic loss and biological activity., *Environmental toxicology and chemistry*, v. 9 (2)

Pazos, M., M. A. Sanroman, and C. Cameselle (2006), Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique, *Chemosphere*, 62(5), 817-822.

Pazos, M., E. Rosales, T. Alcántara, J. Gómez, and M. A. Sanromán (2010), Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 1-11.

Pazos, M., O. Iglesias, J. Gómez, E. Rosales, and M. A. Sanromán (2013), Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), 932-937.

Peng, G., and G. Tian (2010), Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge, *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 388-394.

Perelo, L. W. (2010), Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments, *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 81-89.

Perfumo, A., I. M. Banat, R. Marchant, and L. Vezzulli (2007), Thermally enhanced approaches for bioremediation of hydrocarbon-contaminated soils, *Chemosphere*, 66(1), 179-184.

Peuker, U. A., and W. Stahl (2001), STEAM PRESSURE FILTRATION: MECHANICAL-THERMAL DEWATERING PROCESS, *Drying Technology*, 19(5), 807-848.

Pomès, V., A. Fernández, and D. Houi (2002), Characteristic time determination for transport phenomena during the electrokinetic treatment of a porous medium, *Chemical Engineering Journal*, 87(2), 251-260.

Puppala, S. K., A. N. Alshawabkeh, Y. B. Acar, R. J. Gale, and M. Bricka (1997), Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil, *Journal of Hazardous Materials*, 55(1-3), 203-220.

Raaijmakers, J. M., I. de Bruijn, and M. J. de Kock (2006), Cyclic lipopeptide production by plant-associated *Pseudomonas* spp.: diversity, activity, biosynthesis, and regulation, *Mol Plant Microbe Interact*, 19(7), 699-710.

Ramaroson, J. (2008), Calcination des sédiments de dragage contaminés. Etude des propriétés physico-chimiques *Thèse*, 180.

Rao, P. S. C. (1990), Sorption of Organic Contaminants, *Water Science & Technology Vol 22* (No 6), 1-6.

Reddy (2010), Technical Challenges to In-situ Remediation of Polluted Sites, *Geotechnical and Geological Engineering*, 28(3), 211-221.

Reddy, and Saichek (2004), Enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from clay soil by periodic electric potential application, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 39(5), 1189-1212.

Reddy, Urbanek, and Khodadoust (2006), Electroosmotic dewatering of dredged sediments: Bench-scale investigation, *Journal of environmental management*, 78(2), 200-208.

Reddy, A. Urbanek, and A. P. Khodadoust (2006), Electroosmotic dewatering of dredged sediments: bench-scale investigation, in *Journal of environmental management*, edited, pp. 200-208.

Reddy, B. Naresh, T. Leela, M. Prashanthi, N. Madhusudhan, G. Dhanasri, and P. Devi (2010), Biodegradation of phenanthrene with biosurfactant production by a new strain of *Brevibacillus* sp, *Bioresour Technol*, 101(20), 7980-7983.

Reddy, K. R., and S. Chinthamreddy (2000), Comparison of Extractants for Removing Heavy Metals from Contaminated Clayey Soils, *Journal of Soil Contamination*, 9(5), 449-462.

Reddy, K. R., P. R. Ala, S. Sharma, and S. N. Kumar (2006), Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil, *Engineering Geology*, 85(1-2), 132-146.

Reichmann, B., and J. Tomas (2001), Expression behaviour of fine particle suspensions and the consolidated cake strength, *Powder Technology*, 121(2-3), 182-189.

Roach, N., K. R. Reddy, and A. Z. Al-Hamdan (2009), Particle morphology and mineral structure of heavy metal-contaminated kaolin soil before and after electrokinetic remediation, *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 548-557.

Rockne, and Strand (1998), Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments, *Environmental Science and Technology*, 32, 3962-3967.

Roy, S. B., and D. A. Dzombak (1997), Chemical Factors Influencing Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Porous Media, *Environmental Science & Technology*, 31(3), 656-664.

Rozas, F., and M. Castellote (2012), Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes, *Electrochimica Acta*, 86(0), 102-109.

Ryu, B.-G., G.-Y. Park, J.-W. Yang, and K. Baek (2011), Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil, *Separation and Purification Technology*, 79(2), 170-176.

Saichek, R. E., and K. R. Reddy (2003), Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil, *Chemosphere*, 51(4), 273-287.

Samanta, S. K., O. V. Singh, and R. K. Jain (2002), Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation, *Trends in biotechnology*, 20(6), 243-248.

Sánchez-Martín, M. J., M. C. Dorado, C. del Hoyo, and M. S. Rodríguez-Cruz (2008), Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal of Hazardous Materials*, 150(1), 115-123.

Schnoor, J. L., L. A. Licht, S. C. McCutcheon, N. L. Wolfe, and L. H. Carreira (1995), Phytoremediation of Organic and Nutrient Contaminants, *Environmental Science & Technology*, 29(7), 318A-323A.

Scott Alderman, N., A. L. N'Guessan, and M. C. Nyman (2007), Effective treatment of PAH contaminated Superfund site soil with the peroxy-acid process, *J Hazard Mater*, 146(3), 652-660.

Shang, J., K. Lo, and I. Inculet (1995), Polarization and Conduction of Clay-Water-Electrolyte Systems, *Journal of Geotechnical Engineering*, 121(3), 243-248.

Shapiro, A. P., and R. F. Probst (1993), Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis, *Environmental Science & Technology*, 27(2), 283-291.

Singh, S. P., F. M. Tack, and M. G. Verloo (1998), Heavy Metal Fractionation and Extractability in Dredged Sediment Derived Surface Soils, *Water, Air, and Soil Pollution*, 102(3/4), 313-328.

Smith, J. M. (1981), *Chemical engineering kinetics*, McGraw-Hill.

Smythe, M. C., and R. J. Wakeman (2000), The use of acoustic fields as a filtration and dewatering aid, *Ultrasonics*, 38(1-8), 657-661.

Sposito, G. (1989), *The Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Incorporated.

Stephens, S. R., B. J. Alloway, A. Parker, J. E. Carter, and M. E. Hodson (2001), Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation, *Environ Pollut*, 114(3), 407-413.

- Stolarski, M., B. Fuchs, S. Bogale Kassa, C. Eichholz, and H. Nirschl (2006), Magnetic field enhanced press-filtration, *Chemical Engineering Science*, 61(19), 6395-6403.
- Stolz, J. F., P. Basu, and R. S. Oremland (2002), Microbial transformation of elements: the case of arsenic and selenium, *Int Microbiol*, 5(4), 201-207.
- Stumm, W., and J. J. Morgan (1981), *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, Wiley.
- Tabak, H., P. Lens, E. Hullebusch, and W. Dejonghe (2005), Developments in Bioremediation of Soils and Sediments Polluted with Metals and Radionuclides – 1. Microbial Processes and Mechanisms Affecting Bioremediation of Metal Contamination and Influencing Metal Toxicity and Transport, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 4(3), 115-156.
- Tack, F. M., O. W. Callewaert, and M. G. Verloo (1996), Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation, *Environ Pollut*, 91(2), 199-208.
- Tarleton, E. S. (1992), The role of Field-assisted techniques in solid/liquid separation, *Filtration & Separation*, 29(3), 246-238.
- Thevanayagam, and Rishindran (1998), Injection of Nutrients and TEAs in Clayey Soils Using Electrokinetics, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 124(4), 330-338.
- Tuan, P.-A., and M. Sillanpää (2010), Migration of ions and organic matter during electro-dewatering of anaerobic sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 54-61.
- Van Hamme, J. D., A. Singh, and O. P. Ward (2006), Physiological aspects: Part 1 in a series of papers devoted to surfactants in microbiology and biotechnology, *Biotechnology Advances*, 24(6), 604-620.
- Vaxelaire, J., and P. Cézac (2004), Moisture distribution in activated sludges: a review, *Water Research*, 38(9), 2215-2230.
- Vaxelaire, J., J. M. Bongiovanni, and J. R. Puiggali (1999), Mechanical Dewatering and Thermal Drying of Residual Sludge, *Environmental Technology*, 20(1), 29-36.
- Vermeulen, J., M. P. van Gool, G. H. Mentink, J. Joziase, H. Bruning, W. H. Rulkens, and J. T. Grotenhuis (2007), Biochemical ripening of dredged sediments. Part 2. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and total petroleum hydrocarbons in slurried and consolidated sediments, *Environ Toxicol Chem*, 26(12), 2540-2549.
- Vervaeke, P., S. Luysaert, J. Mertens, E. Meers, F. M. Tack, and N. Lust (2003), Phytoremediation prospects of willow stands on contaminated sediment: a field trial, *Environ Pollut*, 126(2), 275-282.
- Vessigaud, S. (2007), Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillissement" du fluoranthène, *thèse, version 1*.

- Wang, and C. N. Mulligan (2009), Rhamnolipid biosurfactant-enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings, *Process Biochemistry*, 44(3), 296-301.
- Wang, Y.-X. Zhang, and R. F. Chen (2001), Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Sediments from Boston Harbor, United States, *Marine Pollution Bulletin*, 42(11), 1139-1149.
- Wang, X.-J. Huang, J. C. M. Kao, and O. Stabnikova (2007), Simultaneous removal of organic contaminants and heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remediation process, *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 292-299.
- Weber, and Stahl (2002), Improvement of filtration kinetics by pressure electrofiltration, *Separation and Purification Technology*, 26(1), 69-80.
- Weber, McGinley, and Katz (1992), A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments, *Environmental Science & Technology*, 26(10), 1955-1962.
- Werres, F., P. Balsaa, and T. C. Schmidt (2009), Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content, *J Chromatogr A*, 20(12), 2235-2240.
- Wilcke, W. (2000), SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil — a Review, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(3), 229-248.
- Wilson, S. C., and K. C. Jones (1993), Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review, *Environmental Pollution*, 81(3), 229-249.
- Wong, P. K. (1988), Mutagenicity of heavy metals, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 40(4), 597-603.
- Xing, B., and J. J. Pignatello (1997), Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, 31(3), 792-799.
- Yang, J.-W., Y.-J. Lee, J.-Y. Park, S.-J. Kim, and J.-Y. Lee (2005), Application of APG and Calfax 16L-35 on surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite, *Engineering Geology*, 77(3-4), 243-251.
- Yaron, B., R. Calvet, and R. Prost (1996), *Soil Pollution: Processes and Dynamics*, Springer.
- Yuan, and Weng (2003), Sludge dewatering by electrokinetic technique: effect of processing time and potential gradient, *Advances in Environmental Research*, 7(3), 727-732.
- Yuan, and C. H. Weng (2006), Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge, *Chemosphere*, 65(1), 88-96.

Zhou, D. M., C. F. Deng, L. Cang, and A. N. Alshawabkeh (2005), Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH, *Chemosphere*, 61(4), 519-527.

# **Activité scientifique**



***Publications :***

- Pollution des sédiments de dragage - Procédés de bioremédiation alliés à l'électromigration, F. Portet-Koltalo, M.T. Ammami, A. Benamar, C. Duclairoir-Poc, A. Groboillot, N. Orange, *Spectra Analyse*, 277 (2010) 54-58.
- Déséquestration de polluants de type hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'interface de sédiments au moyen d'un tensioactif original d'origine biologique, F. Portet-Koltalo, M.T. Ammami, A. Benamar, A. Groboillot, N. Orange, C. Duclairoir-Poc, *Spectra Analyse*, 278 (2011) 21-27.
- Simultaneous electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals from a sediment using mixed enhancing agents, M.T. Ammami, A. Benamar, H. Wang, C. Bailleul, M. Legras, F. Le Derf, F. Portet-Koltalo, *International Journal of Environmental Science and Technology*.
- Investigation of the mobilization of PAHs from artificially contaminated sediments using cyclolipopeptidic biosurfactants, F. Portet-Koltalo, M.T. Ammami, A. Benamar, H. Wang, F. Le Derf, C. Duclairoir-Poc, *Journal of Hazardous Materials*.

***Présentations Orales :***

- Séminaire GRR SER, Le Havre – 3 février 2010 : Traitement des sédiments de dragage : analyse du comportement en chambre de dépôt et d'un processus de transfert de masse.
- Séminaire GRR SER, Rouan – 3 février 2011 : Déshydratation des sédiments et électromigration.
- 20ème Congrès Français de Mécanique Besançon - 29 août/2 sept 2011: Prétraitement de sédiments de dragage par une méthode électrocinétique.

***Posters dans des séminaires :***

- 12th European Meeting on Environmental Chemistry, Clermont-Ferrand France: 7- 10<sup>th</sup> December 2011: Decontamination of dredged sediments containing ETM and PAHs by electroremediation.
- 12th European Meeting on Environmental Chemistry, Clermont-Ferrand France: 7 - 10<sup>th</sup> December 2011: Effect of cyclolipopeptidic biosurfactant on PAHs sorption by sediments.
- Séminaire GRR SER, Le Havre – 10 février 2012 : Suivi de la chambre de dépôt de Tancarville.

Activité scientifique

- Séminaire GRR SER, Le Havre – 10 février 2012 : Traitement des sédiments par un procédé électrocinétique.
- 16th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Rome, Italy: 22 – 27 September 2012 (ICHMET 2012): Heavy metals removal from dredged sediments using electrokinetics.

# Annexes



## ANNEXE I

### Evaluation d'une méthode de mesure

#### 1. Validité de la minéralisation du sédiment de référence certifié HR-1 (ABTE)

Elément	Valeurs certifiées	Minéralisation
		Acide micro-onde
Al	59 ±23	18 ± 2
As	6 ± 1	8 ± 3
Ca	68 ± 4	55 ± 5
Cd	4 ± 1	3 ± 2
Cr	126 ± 45	90 ±10
Cu	80 ± 11	68 ± 13
Fe	31 ± 7	23 ± 3
Ni	39 ± 15	31 ± 3
Pb	139 ± 37	114 ± 9
S	/	1704 ±58
Si	/	1 ± 0
Ti	3 ±0	3 ± 0
Zn	1105 ± 173	1056 ± 75

2. Validité de l'extraction MAE sur un sédiment standard certifié (COBRA)

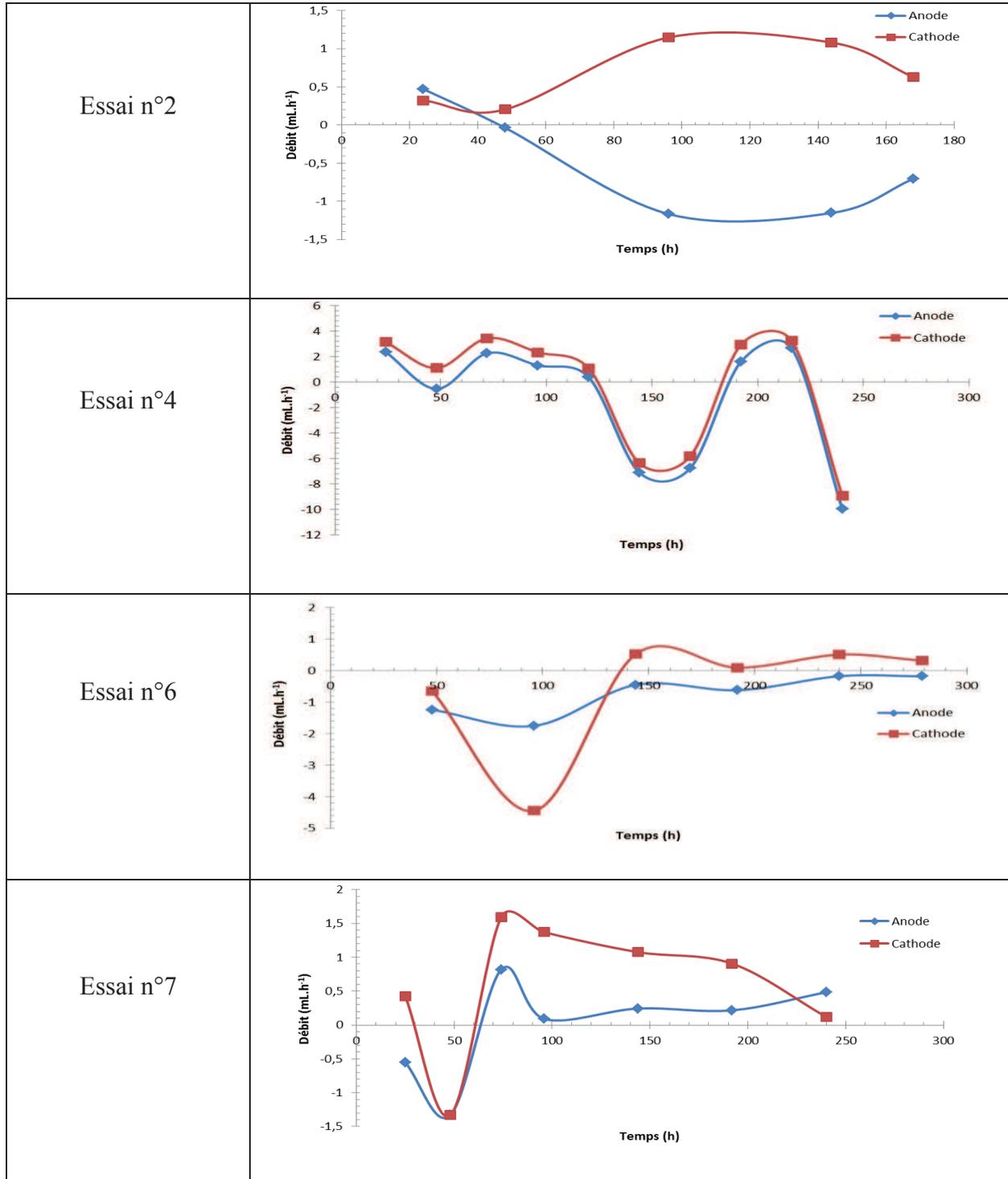
« natural matrix certified reference material PAHs on fresh water sediment »

SEDIMENT CRM CNS391-050

HAP	Valeurs certifiées µg/kg	déviati on standard	Valeurs mesurées moy µg/kg	Ecart type	RSD (%)
Naphtalène	464	118	511,4	32	6,3
Acénaphène	29,9	19	38,6	5,8	14,9
Acénaphthylène	53,4	31,9	86,5	15,4	17,8
Fluorène	40,8	12,5	39,5	5,1	13,0
Phénanthrène	660	102,0	603,0	44,4	7,4
Anthracène	15	9,9	19,5	2,6	13,6
Fluoranthène	557	87,1	528,9	37,6	7,1
Pyrène	331	93,4	99,3	9,2	9,2
Benzo[a]anthracène	338	78,6	222,6	29,5	13,2
Chrysène	376	38,8	387,9	40,2	10,4
Benzo[b]fluoranthène	210	23,9	172,1	24,2	14
Benzo[k]fluoranthène	300	34,4	247,4	32,8	13,3
Benzo[a]pyrène	65,3	22,0	73	7	9,5
Benzo[e]pyrène	-	-	-	-	-
Pérylène	-	-	-	-	-
Indeno[1,2,3,cd]pyrène	235	35,4	180,9	39,1	21,6
Dibenzo[a,h]anthracène	294	34,9	254,5	61,2	24,1
Benzo[ghi]pérylène	139	29,7	97,3	17,4	17,9
<b>Total HAP</b>	<b>4108,4</b>		<b>3562,5</b>	<b>332,8</b>	<b>9,3</b>

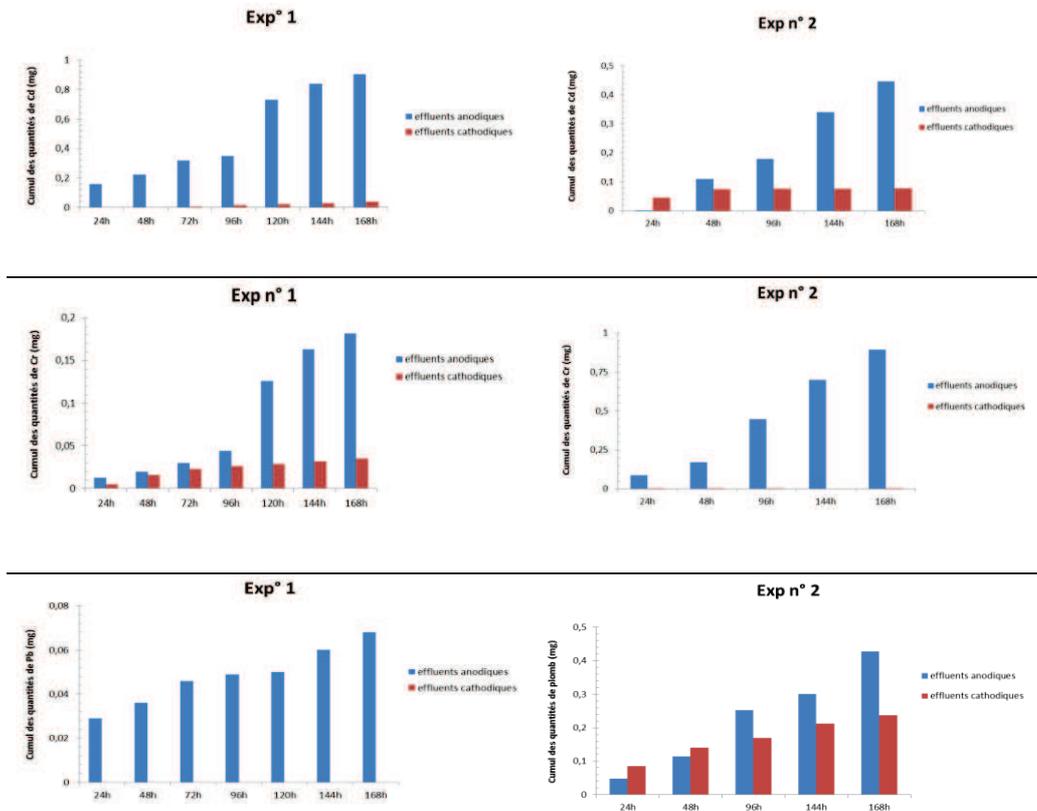
## ANNEXE II

Résultats des Essais n°2, 4, 6 et n°7 en électroremédiation sur le sédiment modèle ; mesures de débit électroosmotique à l'anode et à la cathode.

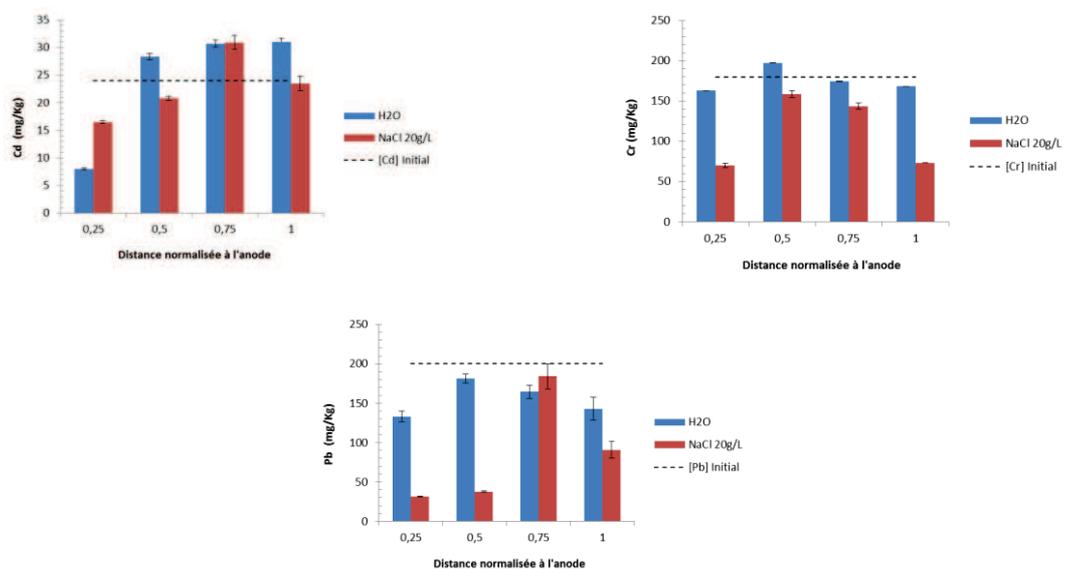


## ANNEXE III

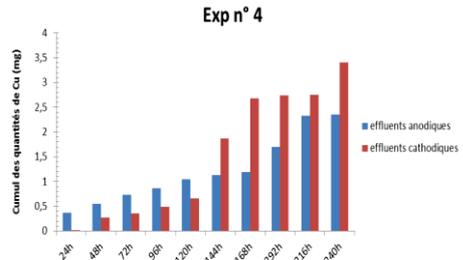
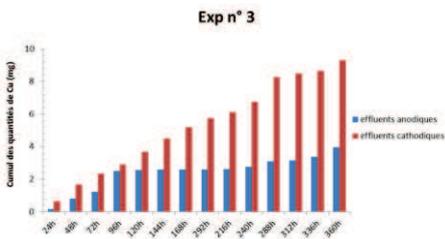
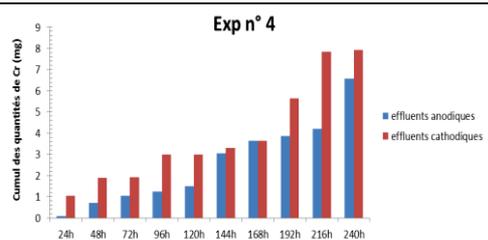
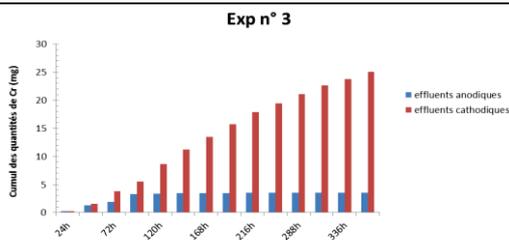
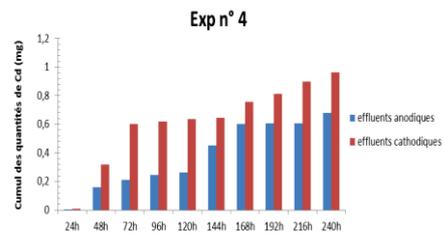
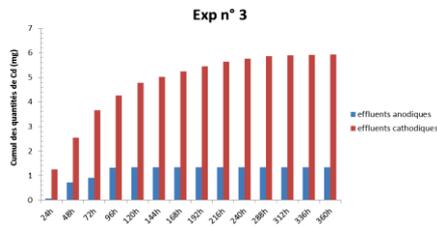
Résultats des Essais n°1, et 2 en électroremédiation sur le sédiment modèle ; la masse cumulée de certains des métaux lourds dopés (Cd, Cr et Pb) récupérés dans les effluents.



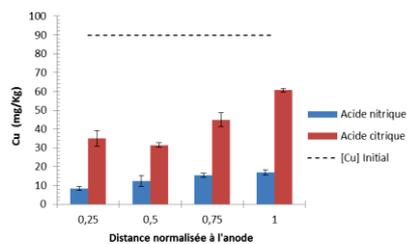
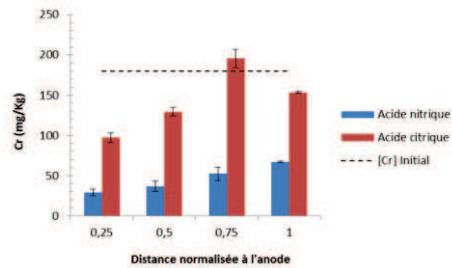
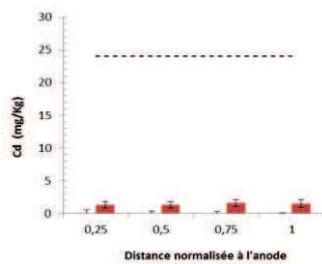
Résultats des Essais n°1, et 2; les concentrations résiduelle des métaux lourds dopés (Cd, Cr et Pb) dans les différentes fractions solides après traitement.



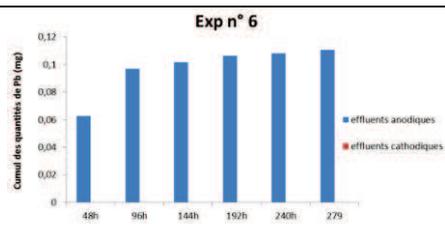
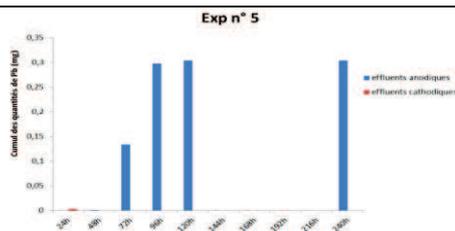
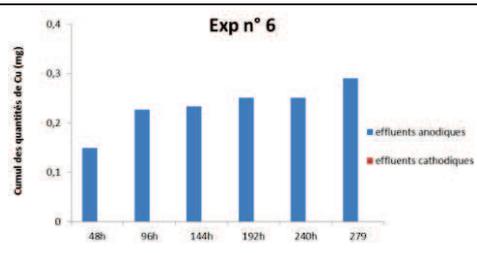
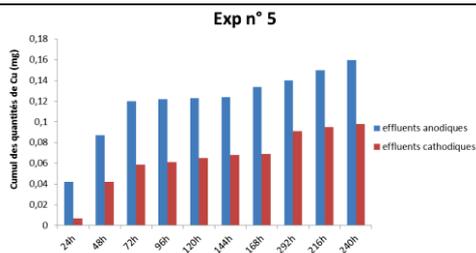
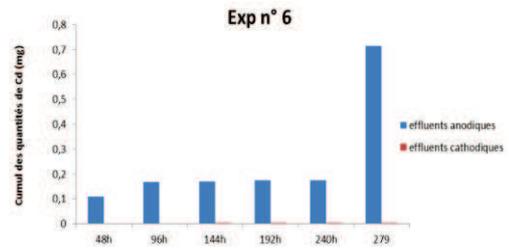
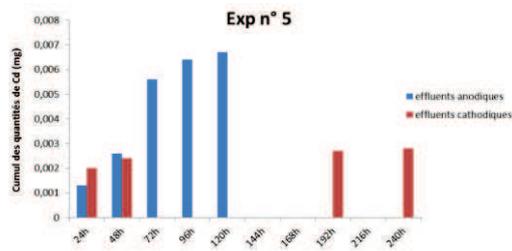
Résultats des Essais n°3, et 4 en électroremédiation sur le sédiment modèle ; la masse cumulée de certains des métaux lourds dopés (Cd, Cr et Cu) récupérés dans les effluents.



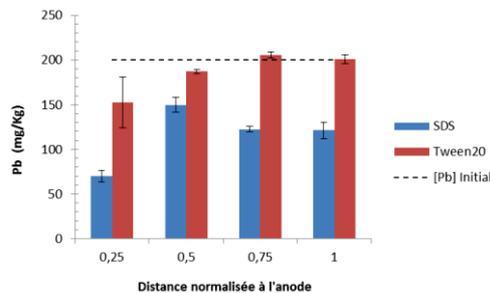
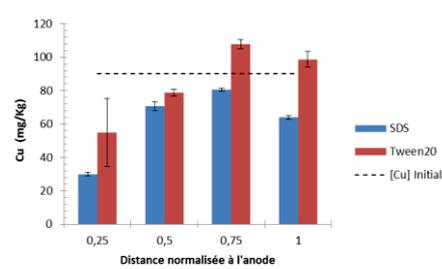
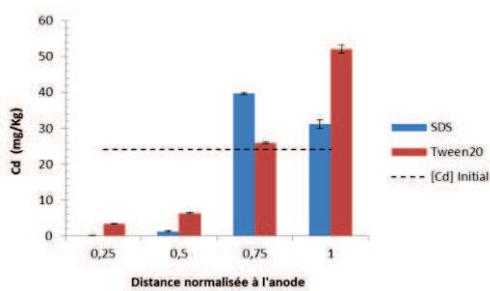
Résultats des Essais n°3, et 4; les concentrations résiduelle des métaux lourds dopés (Cd, Cr et Cu) dans les différentes fractions solides après traitement.



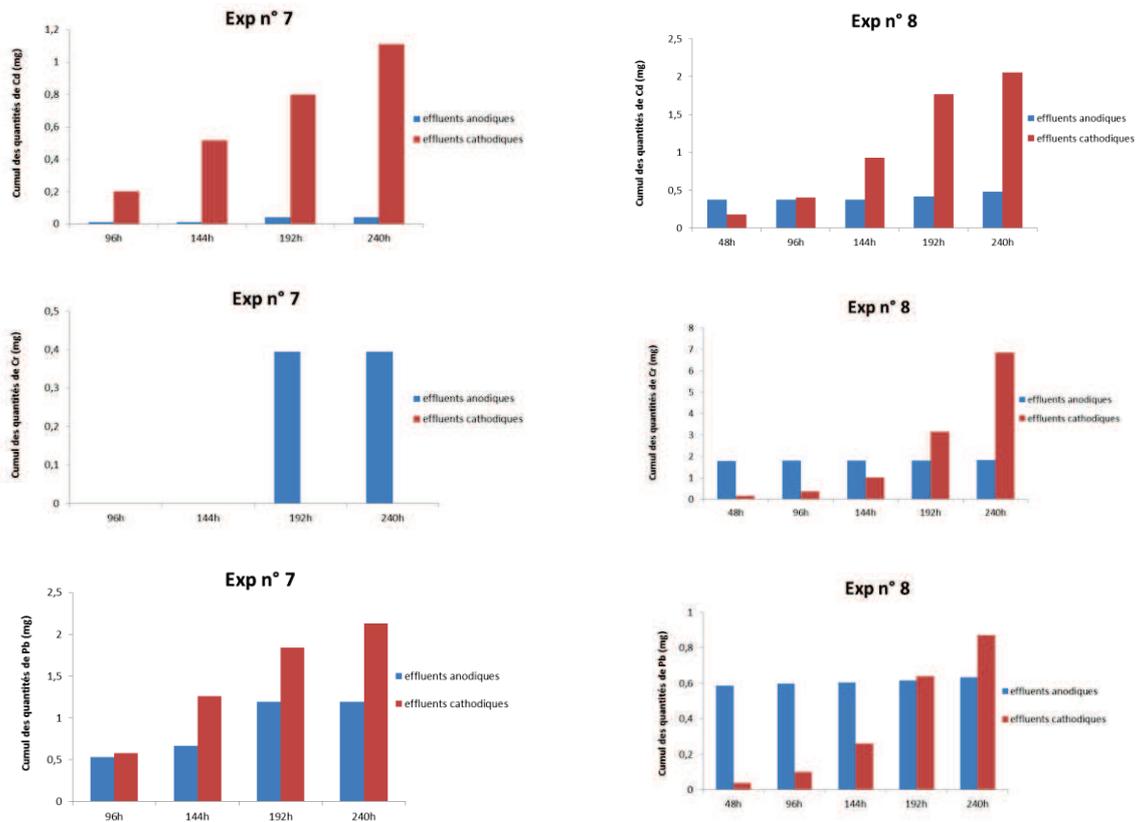
Résultats des Essais n°5, et 6 en électroremédiation sur le sédiment modèle ; la masse cumulée de certains des métaux lourds dopés (Cd, Cu et Pb) récupérés dans les effluents.



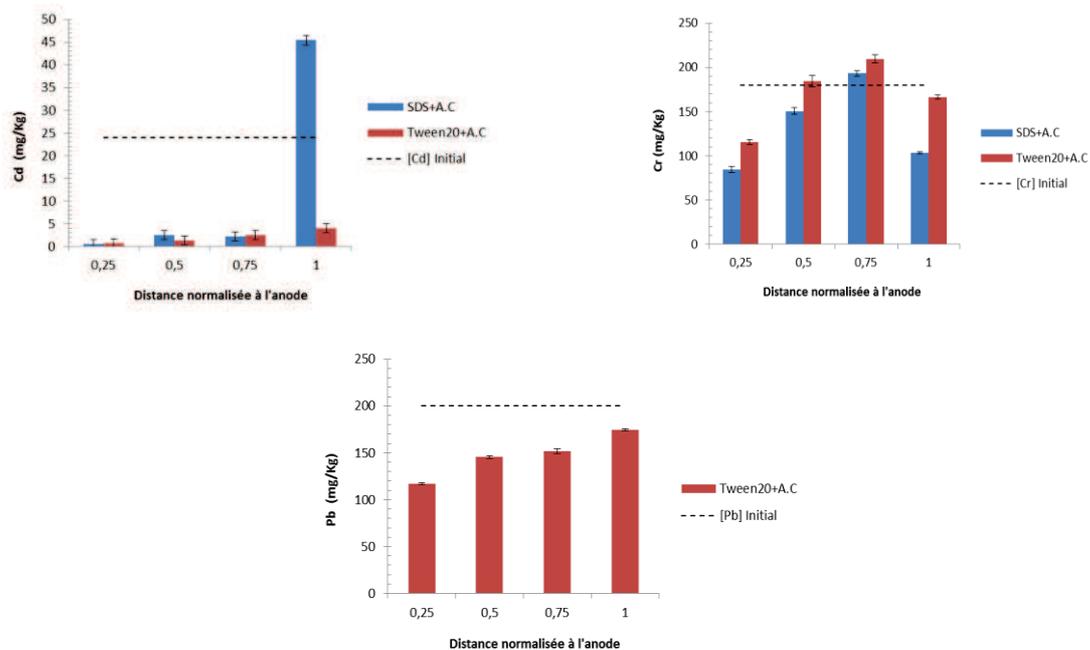
Résultats des Essais n°7, et 8; les concentrations résiduelle des métaux lourds dopés (Cd, Cu et Pb) dans les différentes fractions solides après traitement.



Résultats des Essais n°7, et 8 en électroremédiation sur le sédiment modèle ; la masse cumulée de certains des métaux lourds dopés (Cd, Cr et Pb) récupérés dans les effluents.

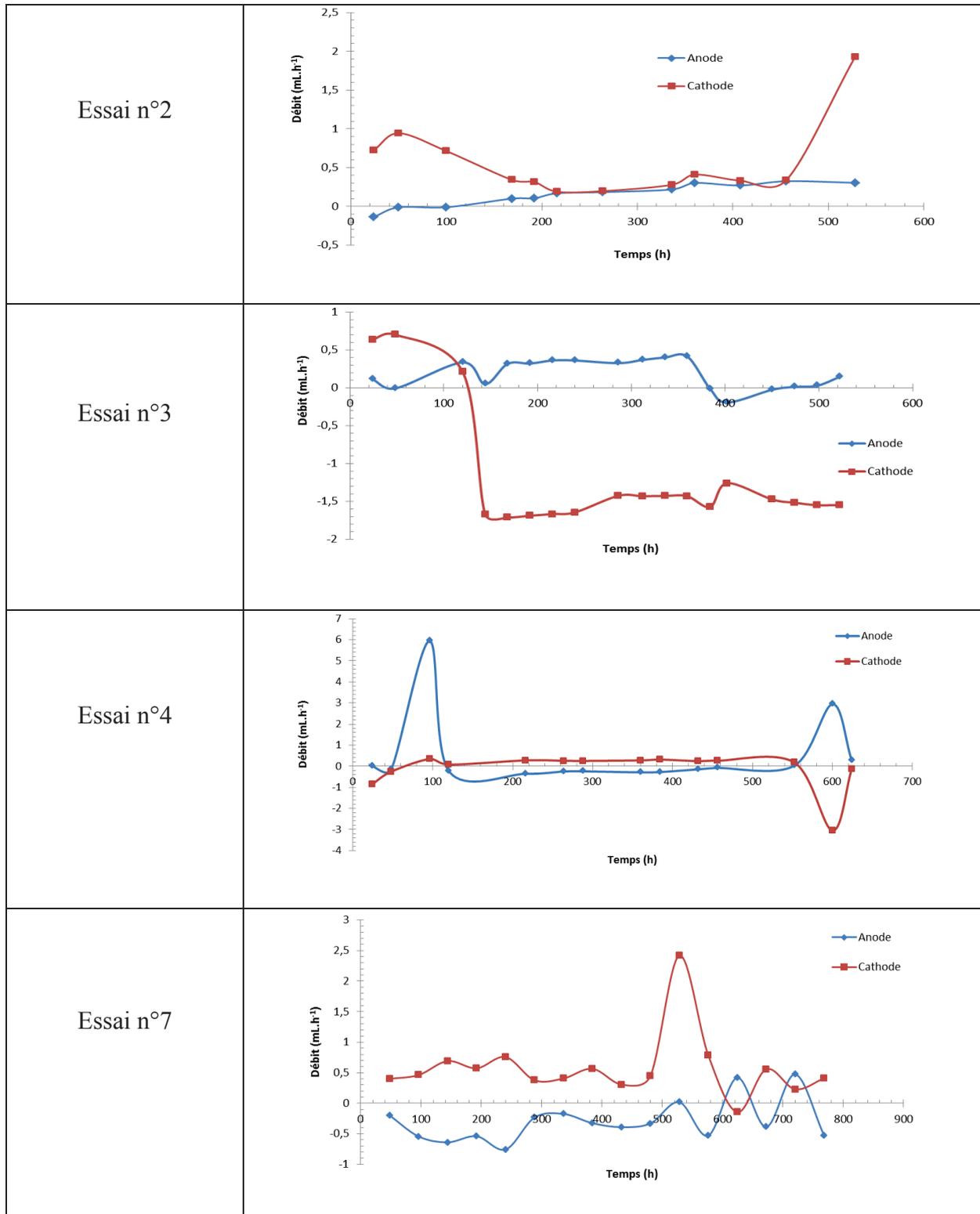


Résultats des Essais n°7, et 8; les concentrations résiduelle des métaux lourds dopés (Cd, Cr et Pb) dans les différentes fractions solides après traitement.



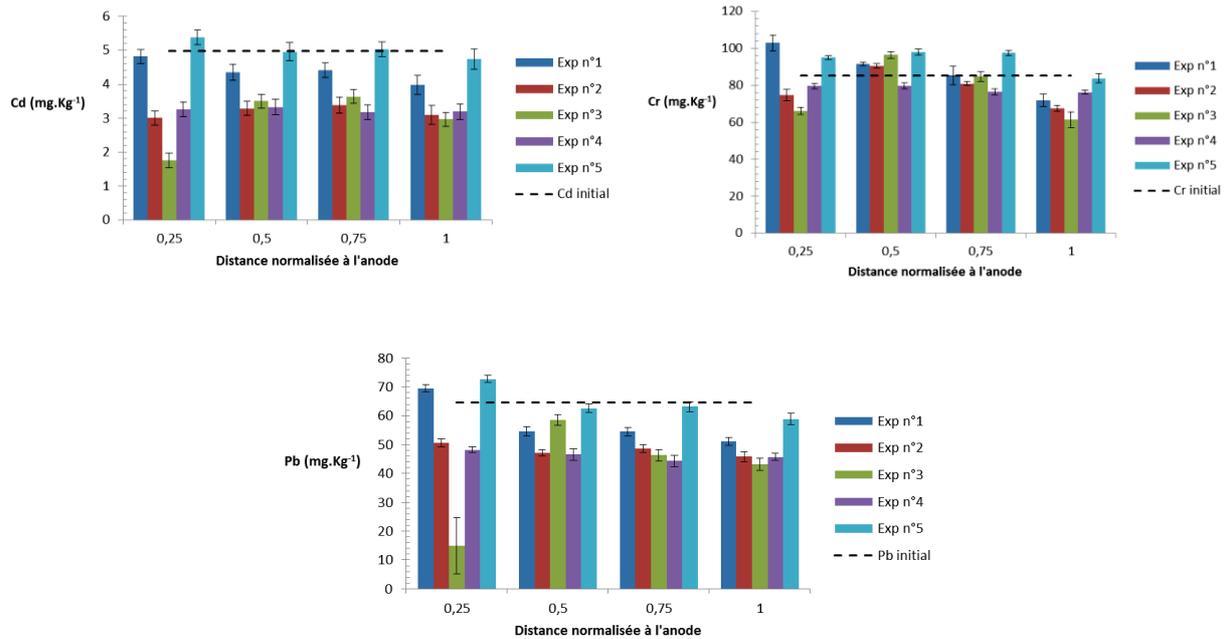
## ANNEXE IV

Résultats des essais n°10 et n°11 en électroremédiation sur le sédiment de Tancarville ;  
mesures de débit électroosmotique à l'anode et à la cathode.



## ANNEXE V

Résultats des essais d'électroremédiation sur le sédiment de Tancarville ; les concentrations résiduelle des métaux lourds (Cd, Cr et Pb) dans les différentes fractions solides après traitement.



**Résumé :**

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des processus électrocinétiques appliqués aux sédiments de dragage. Deux aspects ont été étudiés : l'un porte sur le prétraitement du sédiment par électrodéshydratation, l'autre traite de la décontamination électrocinétique. Pour la déshydratation électrocinétique, des essais réalisés sous différentes conditions ont permis de comprendre le comportement des sédiments soumis à un champ électrique seul ou combiné à des contraintes mécaniques. Le couplage de ces deux actions s'est avéré prometteur pour la déshydratation et la consolidation d'un sédiment de faible perméabilité hydraulique. Dans l'étude de l'électroremédiation, deux familles de contaminants (hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP et métaux traces ETM) ont été ciblées, pour leur atténuation dans un sédiment modèle puis dans un sédiment naturel de dragage. Les résultats ont montré l'intérêt de combiner les avantages de deux types d'additifs (un acide faible chélatant et un tensioactif non ionique) pour abaisser simultanément le taux des deux types de polluants à des seuils qui permettraient leur valorisation ultérieure. L'amélioration du procédé a pu être également menée sur le plan économique, grâce à l'application d'un champ électrique périodique.

**Abstract :**

This work focused on the study of electrokinetic processes applied to dredged sediments. Two aspects were studied: the first one dealt with electrokinetic dewatering of the sediment, the second one being devoted to electrokinetic remediation. Concerning the electro-dewatering, various conditions were tested to understand the behavior of sediments subjected to an electric field alone or in combination with a mechanical pressure. Coupling these two effects was promising to decrease water content and also to consolidate sediment of low-permeability. Thereafter, the work aimed at lowering the contamination level of two pollutants families (polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs and trace metals) when applying an electrokinetic process on model sediment first and second on dredged sediment. It was particularly interesting to combine the advantages of two types of additives (an acidic chelating agent associated with a nonionic surfactant) in order to simultaneously remove PAHs and heavy metals from the dredged sediment, to reach levels allowing subsequent re-use of material. An improvement of this electrokinetic process could be also proposed, based on the economic aspect, like applying a periodic electric field.

**Mots clés:**

Electrodéshydratation, électroremédiation, sédiments de dragage, HAP, métaux traces

**Key words:**

Electro-dewatering, electrokinetic remediation, dredged sediments, PAHs, trace metals