



HAL
open science

Développement d'une méthode de décontamination active des sédiments portuaires pollués en tributylétain par électromigration

Yan Yvon

► **To cite this version:**

Yan Yvon. Développement d'une méthode de décontamination active des sédiments portuaires pollués en tributylétain par électromigration. Chimie. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2008. Français. NNT: . tel-00477602

HAL Id: tel-00477602

<https://theses.hal.science/tel-00477602>

Submitted on 29 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ |

**THESE
PRESENTEE A**



L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

Par Yan YVON

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

**Développement d'une méthode de décontamination
active des sédiments portuaires pollués en
tributylétain par électromigration**

Soutenue le 7 Novembre 2008

Membres du Jury :

Mr A. BERMOND	Professeur, AgroParisTech	<i>Rapporteur</i>
Mr N-E. ABRIAK	Professeur, Ecole des Mines de Douai	<i>Rapporteur</i>
Mr M. MORY	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	<i>Président du Jury</i>
Mr D. LEVACHER	Professeur, Université de Caen	
Mme I. LE HECHO	Maître de conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour	
Mr O. DONARD	Directeur de recherche CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour	
Mr S. DE TAVERNIER	Directeur Technique Sites et Sols Pollués, GUIGUES Environnement	
Mme F. SEBY	Ingénieur de Recherche, UT2A	

Membre invité du Jury

Mme S. TELLIER	Ingénieur de Recherche, Université de Pau et des Pays de l'Adour
-----------------------	--

*J'entends et j'oublie,
Je vois et je me souviens,
Je fais et je comprends.*

Confucius, philosophe chinois

*A mes parents,
A Elodie*

Avant propos

Tout d'abord, je tiens à remercier la société GUIGUES Environnement (ex-ATOS Environnement) qui a bien voulu financer ce travail et tout particulièrement Michel CHEVALIER. Sa vision sur le monde de l'environnement et de l'entreprise lui a permis de déceler le caractère innovant du procédé et d'intégrer la société à ce projet. Je lui exprime ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné et pour sa contribution à cette thèse.

Je tiens également à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche qui, par le biais de l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie, a accepté de financer ce projet sous forme d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche.

Ce mémoire est le résultat d'un travail réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE) de Pau, composante de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM). Je remercie les professeurs Ryszard LOBINSKI et Martine POTIN-GAUTIER de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes remerciements à Olivier DONARD, directeur de l'IPREM et directeur de la thèse, sans qui ce projet n'aurait pas vu le jour. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa confiance et son soutien.

Je remercie également Sylvaine TELLIER, co-directrice de la thèse. Je tiens à lui témoigner mon profond respect pour son expérience professionnelle et sa connaissance scientifique sans lesquelles le projet n'aurait pas pu aboutir.

Je suis particulièrement honoré de l'attention que les Professeurs Alain BERMOND de l'AgroParisTech et Nor-Edine ABRIAK de l'Ecole des Mines de Douai ont bien voulu accorder à ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont aussi au professeur Daniel LEVACHER, à Stefaan DE TAVERNIER et à Fabienne SEBY pour avoir accepté de participer à ce jury. Je remercie vivement le professeur Mathieu MORY pour sa participation au Jury mais également pour son intérêt qu'il a porté au projet et sa contribution sur la

réflexion au stade industriel du pilote d'électrodécontamination avec ses élèves de Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles.

Enfin, je tiens à adresser mes remerciements particuliers à Isabelle LE HECHO, pour sa gentillesse, sa disponibilité, son soutien et pour sa contribution sur ce manuscrit. Je tiens à lui témoigner ici tout mon respect et ma sympathie.

Cette thèse a été pour moi une aventure formidable tant sur le plan scientifique que humain avec la rencontre de plusieurs personnes qui ont contribué au bon déroulement de la thèse et à son succès.

Je pense tout d'abords l'équipe de UT2A et tout particulièrement Christelle BENOIT-BONNEMASON pour son aide sur l'approvisionnement en échantillons de sédiments naturels (sortie terrain !!) et sur l'analyse des organoétains en GC-MIP-AED. Je la remercie vivement pour son soutien.

Je tiens à remercier également tous les permanents du Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement avec qui j'ai pu avoir des discussions très intéressantes tant sur le plan scientifique que sur des sujets d'actualité qui fut très constructives, tout particulièrement Alain CASTETBON. Je remercie également Claude GUIHAL (alias « Biquet ») pour sa bonne humeur et sa rapidité d'intervention pour résoudre les problèmes informatiques et électroniques.

J'adresse un grand merci à l'équipe d'Innov'Adour et surtout à Alice MOULENE, pour avoir géré avec brio et professionnalisme les aspects juridiques et contractuels du projet, et bien évidemment sur la propriété intellectuelle. Je tiens également à remercier l'équipe d'Aquitaine Valo pour nous avoir permis de débloquent des fonds pour construire le pilote à l'étape semi-industrielle.

Je ne saurais oublier Jérôme FRAYRET et Eric NORMANDIN qui m'ont aidé sur la dernière partie de la thèse, à savoir la mise en place du pilote d'électrodécontamination et le remplissage de la cuve avec les sédiments. Je les remercie vivement pour leur gentillesse, leur sincérité et leur disponibilité et surtout pour les bons moments passés en soirée (je n'oublie pas l'histoire des clefs, jérôme !!!).

Je remercie également tous ceux qui m'ont permis de passer trois années agréables :

- Les deux compères du jeu de mot subtil : Julien H. et Stéphane (encore un petit effort et tu pourras me battre au tennis !), Corinne, Cyril, Olivier, Julien M., Fanny, Hélène, Jérôme N., Marlène, Mathieu, Johann, les nouveaux venus Julie et Julien et les autres pour les agréables moments passés au LCABIE et en dehors.
- Les stagiaires qui m'ont aidé sur le projet : Laura, Pascal, Jennifer et Marie-noëlle.

Enfin, je voudrais remercier mes amis de longue date : Jean, Jérémy, Olivier H. et Olivier Q., qui ont su me donner la force et la motivation (Merci les gars !!), et surtout ma famille et belle-famille pour leur soutien moral et surtout pour leur présence.

LISTE DES FIGURES	13
LISTE DES TABLEAUX.....	17
GLOSSAIRE	19
LISTE DES SYMBOLES	21
INTRODUCTION GENERALE	23
PARTIE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	27
CHAPITRE 1. GENERALITES.....	29
I. LA MATRICE ETUDIEE : LE SEDIMENT.....	30
1. ORIGINE DES SEDIMENTS	30
2. CONSTITUTION ET CLASSIFICATION DES SEDIMENTS.....	33
3. PROPRIETES DES ARGILES	35
a) <i>Généralités</i>	35
b) <i>Propriétés</i>	36
c) <i>Modèle de matrice solide, la kaolinite</i>	37
4. PRINCIPAUX CONTAMINANTS DES SEDIMENTS PORTUAIRES.....	38
a) <i>Les métaux</i>	39
b) <i>Les composés organométalliques</i>	39
II. LES ORGANOETAIS (OTC).....	40
1. GENERALITES	40
2. PROPRIETES	41
3. UTILISATIONS.....	41
4. ASPECT TOXICOLOGIQUE.....	42
a) <i>Influence sur le système nerveux et hormonal</i>	43
b) <i>Influence sur le système immunitaire</i>	44
5. DEGRADATION DU TRIBUTYLETAIN	45
III. INTERACTIONS CONTAMINANTS-MATRICE SOLIDE : CAS PARTICULIER DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES	47
1. INTERACTION CONTAMINANTS-KAOLINITE	47
a) <i>Généralités</i>	47
b) <i>Le tributylétain</i>	50
2. INTERACTION CONTAMINANTS-SEDIMENT	52
a) <i>Généralités</i>	52
b) <i>Le tributylétain</i>	53
3. REACTIFS PARTICULIERS	56
CHAPITRE 2. ASPECTS REGLEMENTAIRES.....	59
I. REGLEMENTATION SUR LES OPERATIONS DE DRAGAGE.....	60
1. DISPOSITIONS INTERNATIONALES EN MATIERE D'IMMERSION DES SEDIMENTS	60
2. DISPOSITIONS NATIONALES EN MATIERE D'IMMERSION DES SEDIMENTS	61
3. DISPOSITIONS NATIONALES EN MATIERE DE DEPOT ET/OU D'EPANDAGE DES SEDIMENTS	63
4. DISPOSITIONS NATIONALES EN MATIERE D'ENVOI EN CENTRE DE STOCKAGE DE DECHETS ULTIMES (CSDU)	64
II. LEGISLATION SPECIFIQUE AU TBT DANS LES SEDIMENTS.....	65
1. DISPOSITION AU NIVEAU MONDIAL.....	65
2. DISPOSITIONS AU NIVEAU NATIONAL ET AU NIVEAU EUROPEEN	65
3. CONTEXTE ACTUEL.....	66
III. EVALUATION DES RISQUES	67
1. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX	67
2. DEVENIR DES SEDIMENTS MARINS	68
CHAPITRE 3. ETAT DE L'ART : LES PROCEDES DE DECONTAMINATION DES SEDIMENTS... 69	69

I.	PROCEDES ACTUELS DE DECONTAMINATION DES SEDIMENTS.....	70
1.	PROCEDURES DE TRAITEMENT.....	70
2.	PROCEDES ACTUELS DE TRAITEMENT DES SEDIMENTS.....	71
a)	<i>Conditionnement des sédiments.....</i>	72
b)	<i>Traitements physiques.....</i>	73
c)	<i>Traitements biologiques.....</i>	74
d)	<i>Traitements chimiques.....</i>	75
e)	<i>Traitements thermiques.....</i>	76
f)	<i>Exemples d'applications industrielles de traitement des sédiments.....</i>	78
3.	DEVENIR DES SEDIMENTS APRES TRAITEMENT.....	82
4.	ASPECT ECONOMIQUE.....	82
II.	DEVELOPPEMENTS RECENTS : OPTIMISATION ET INNOVATION.....	84
1.	CONTAMINANTS ORGANIQUES.....	84
2.	CONTAMINANTS INORGANIQUES ET METAUX.....	86
	CHAPITRE 4. PRESENTATION DE L'ELECTRODECONTAMINATION.....	89
I.	L'ELECTRODECONTAMINATION.....	90
1.	PRINCIPE.....	90
2.	LES DIFFERENTS PHENOMENES MIS EN JEU.....	91
3.	EXPRESSION DE LA VITESSE ELECTROKINETIQUE.....	94
4.	EXPRESSION DU TAUX DE DECONTAMINATION.....	95
II.	DEVELOPPEMENTS RECENTS SUR L'ELECTRODECONTAMINATION.....	96
1.	VEILLE TECHNOLOGIQUE.....	96
2.	ETAT DE L'ART.....	98
	CONCLUSION.....	101
	PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES.....	105
I.	LES MATRICES SOLIDES.....	107
1.	UN MODELE SIMPLIFIE DE MATRICE SOLIDE, LA KAOLINITE.....	107
a)	<i>Caractéristiques physico-chimiques de la kaolinite.....</i>	107
b)	<i>Dopage de la kaolinite.....</i>	108
c)	<i>Préparation d'échantillon.....</i>	109
d)	<i>Evolution des composés butylés de l'étain au cours du temps.....</i>	109
2.	LA MATRICE REELLE, LE SEDIMENT.....	111
a)	<i>Préparation d'échantillon.....</i>	111
b)	<i>Caractéristiques physico-chimiques du sédiment X.....</i>	111
c)	<i>Teneurs en composés butylés de l'étain dans le sédiment X.....</i>	113
II.	PROTOCOLES ANALYTIQUES.....	114
1.	ETAIN TOTAL.....	114
a)	<i>Minéralisation des échantillons.....</i>	114
b)	<i>Techniques d'analyses.....</i>	115
c)	<i>Performances analytiques.....</i>	116
2.	SPECIATION DE L'ETAIN.....	116
a)	<i>Extraction des composés organostanniques.....</i>	117
b)	<i>Dérivation ou éthylation.....</i>	118
c)	<i>Séparation et détection des composés organostanniques.....</i>	119
d)	<i>Quantification des organoétains.....</i>	122
e)	<i>Performances analytiques.....</i>	123
III.	LES REACTEURS FERMES.....	124
1.	PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	124
2.	ESSAIS EN REACTEUR FERME.....	125
IV.	LA CELLULE D'ELECTRODECONTAMINATION.....	126
1.	MONTAGE EXPERIMENTAL.....	126

2. SUIVI EXPERIMENTAL	128
PARTIE 3 : EXPERIMENTATION ET DISCUSSION.....	131
I. STABILITE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN EN SOLUTION.....	134
II. EXTRACTIONS EN REACTEUR FERME SUR LA KAOLINITE	135
1. RESULTATS SUR LE TRIBUTYLETAIN	136
2. BILAN EN ETAIN ORGANIQUE	138
a) Analyse des composés butylés de l'étain.....	138
b) Bilan en étain organique.....	139
c) Discussion sur les expériences avec la kaolinite.....	141
III. EXTRACTIONS EN REACTEUR FERME SUR LE SEDIMENT X.....	142
1. RESULTATS SUR LE TRIBUTYLETAIN	143
2. BILAN EN ETAIN ORGANIQUE	144
a) Analyse des composés butylés de l'étain.....	144
b) Bilan en étain organique.....	145
c) Discussion sur les expériences avec le sédiment X.....	146
IV. DISCUSSION GENERALE.....	147
CHAPITRE 2. ESSAIS EN ELECTRODECONTAMINATION.....	151
I. ESSAIS AVEC LA KAOLINITE DOPEE.....	153
1. ESSAI N°1 : ACIDE NITRIQUE (HNO ₃)	153
a) Conditions opératoires.....	153
b) Suivi de l'intensité.....	153
c) Profils de la différence de potentiel par rapport à l'anode et du pH dans la matrice	154
d) Débit d'électrosmose.....	156
e) Bilan de la décontamination et discussion.....	156
2. ESSAI N°2 : ACIDE ACETIQUE (CH ₃ COOH)	159
a) Conditions opératoires.....	160
b) Suivi de l'intensité.....	160
c) Profils de la différence de potentiel par rapport à l'anode et du pH dans la matrice	161
d) Débit d'électrosmose.....	162
e) Bilan de la décontamination et discussion.....	162
3. ESSAI N°3 : ACIDE ASCORBIQUE (C ₆ H ₈ O ₆).....	165
a) Conditions opératoires.....	166
b) Suivi de l'intensité.....	166
c) Profils de la différence de potentiel par rapport à l'anode et du pH dans la matrice	167
d) Débit d'électrosmose.....	169
e) Bilan de la décontamination et discussion.....	170
4. ESSAI N°4 : ACIDE FORMIQUE (HCOOH).....	172
a) Conditions opératoires.....	173
b) Suivi de l'intensité.....	173
c) Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.....	174
d) Débit d'électrosmose.....	175
e) Bilan de la décontamination et discussion.....	175
5. ESSAI N°5 : ASCORBATE DE SODIUM (C ₆ H ₇ O ₆ Na)	178
a) Conditions opératoires.....	178
b) Suivi de l'intensité.....	178
c) Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.....	179
d) Débit d'électrosmose.....	180
e) Bilan de la décontamination et discussion.....	180
6. ESSAI N°6 : ALANINE (C ₃ H ₇ O ₂ N)	183
a) Conditions opératoires.....	184
b) Suivi du potentiel imposé et de l'intensité.....	184
c) Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.....	185
d) Débit d'électrosmose.....	186
e) Bilan de la décontamination et discussion.....	187
II. DISCUSSION SUR LES EXPERIENCES AVEC LA KAOLINITE	189

III.	ESSAIS AVEC LE SEDIMENT X.....	192
1.	ESSAI N°7 : ACIDE NITRIQUE (HNO ₃).....	192
a)	<i>Conditions opératoires.....</i>	192
b)	<i>Suivi du potentiel imposé et de l'intensité.....</i>	193
c)	<i>Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.....</i>	193
d)	<i>Débit d'électroosmose.....</i>	195
e)	<i>Bilan de la décontamination et discussion.....</i>	195
2.	ESSAI N°8 : SOUDE (NAOH), 7 JOURS.....	198
a)	<i>Conditions opératoires.....</i>	198
b)	<i>Suivi du potentiel imposé et de l'intensité.....</i>	198
c)	<i>Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.....</i>	199
d)	<i>Débit d'électroosmose.....</i>	200
e)	<i>Bilan de la décontamination et discussion.....</i>	201
3.	ESSAI N°9 : SOUDE (NAOH), 15 JOURS.....	203
a)	<i>Conditions opératoires.....</i>	203
b)	<i>Suivi du potentiel imposé et de l'intensité.....</i>	204
c)	<i>Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.....</i>	204
d)	<i>Débit d'électroosmose.....</i>	206
e)	<i>Bilan de la décontamination et discussion.....</i>	206
4.	AUTRES REACTIFS.....	208
IV.	DISCUSSION SUR LES EXPERIENCES AVEC LE SEDIMENT X.....	210
	CHAPITRE 3 : APPLICATION DU PROCEDE.....	215
I.	DESCRIPTION DU PILOTE AU STADE PRE-INDUSTRIEL.....	216
1.	L'ALIMENTATION ELECTRIQUE.....	216
2.	LA CELLULE DE DECONTAMINATION.....	218
a)	<i>Les caractéristiques.....</i>	218
b)	<i>Vidange/remplissage de la cuve.....</i>	219
3.	LES POMPES.....	219
4.	LES ELECTRODES.....	220
5.	AUTRES ELEMENTS.....	221
6.	SCHEMA DU PILOTE D'ELECTRODECONTAMINATION.....	221
7.	ETUDE ENVIRONNEMENTALE.....	223
a)	<i>La pollution de l'eau.....</i>	223
b)	<i>La pollution de l'air.....</i>	223
c)	<i>Le bruit.....</i>	223
II.	DEVELOPPEMENT AU STADE INDUSTRIEL.....	224
1.	SCHEMA-BLOC DU PROCEDE.....	224
2.	ORGANISATION DE LA PRODUCTION.....	225
3.	COUT D'INVESTISSEMENT ET D'EXPLOITATION.....	228
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	231
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	237
	ANNEXES.....	251
	PUBLICATIONS ET POSTERS.....	285
	CURRICULUM VITAE.....	291

Liste des Figures

FIGURE 1. PRESENTATION DU CYCLE GEOLOGIQUE POUVANT EXPLIQUER L'ORIGINE DES SEDIMENTS (BOULVAIN, 2007).....	30
FIGURE 2. MODES DE TRANSPORT DES PARTICULES DANS UN COURANT (BOULVAIN, 2007).....	32
FIGURE 3. DIAGRAMME A TROIS DIMENSIONS DE LA CLASSIFICATION DES SEDIMENTS EN FONCTION DE LEUR TEXTURE (CAMPY ET MEYBECK, 1995).....	34
FIGURE 4. STRUCTURE DES MINERAUX ARGILEUX (CHAMLEY, 1995).....	35
FIGURE 5. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'ADSORPTION DU TBT SUR UN GROUPE Si-O DE LA KAOLINITE (A) MOLECULE TBT ⁺ ET (B) MOLECULE DE TBT DIHYDRATEE (HOCH ET BANDARA, 2005).....	51
FIGURE 6. PRINCIPAUX PROCESSUS CONTROLANT LE CYCLE DES CONTAMINANTS DANS LE MILIEU AQUATIQUE (BENOIT (2005), MODIFIE D'APRES FORSTNER (1989A)).	52
FIGURE 7. CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN.	53
FIGURE 8. FORMES CHIMIQUES AQUEUSES DU TBT EN FONCTION DU PH D'UNE EAU DE MER ARTIFICIELLE AVEC UNE SALINITE A 5 PSU (A) ET A 30 PSU (B) (L'EAU DE MER A ETE CONSIDEREE COMME UNE SOLUTION DE NaCl) (BURTON <i>ET AL.</i> , 2004).	55
FIGURE 9. SCHEMA GENERAL DE L'ANALYSE DU RISQUE (ALZIEU, 1999).	67
FIGURE 10. ENSEMBLE DES POSSIBILITES POUR LE DEVENIR DES SEDIMENTS DRAGUES (ALZIEU, 1999).....	68
FIGURE 11. COUT DES DIFFERENTS PROCEDES UTILISES POUR LA GESTION ET LE TRAITEMENT DES SEDIMENTS. ...	83
FIGURE 12. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODECONTAMINATION.	90
FIGURE 13. NOMBRE CUMULE DE PUBLICATIONS A PARTIR DE 1980 SUR LE PROCEDE D'ELECTRODECONTAMINATION.	97
FIGURE 14. SCHEMA DE LA PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE.	101
FIGURE 15. SCHEMA DE LA DEMARCHE EXPERIMENTALE DE L'ETUDE.	103
FIGURE 16. SCHEMA DU PROTOCOLE DE DOPAGE EN TBT DE LA KAOLINITE.	109
FIGURE 17. EVOLUTION DE LA TENEUR EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN DE LA KAOLINITE 04.	110
FIGURE 18. EVOLUTION DE LA TENEUR EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN DE LA KAOLINITE 07.	110
FIGURE 19. EVOLUTION DE LA TENEUR EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN DANS LE SEDIMENT X.	113
FIGURE 20. PROTOCOLE ANALYTIQUE DE SPECIATION DE L'ETAIN DANS LES MATRICES ENVIRONNEMENTALES. .	117
FIGURE 21. CHROMATOGRAMMES OBTENUS POUR UN ECHANTILLON DE SEDIMENT.	124
FIGURE 22. SCHEMA DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL EN REACTEUR FERME.	125
FIGURE 23. SCHEMA DU MONTAGE EN LABORATOIRE (MODIFIE D'APRES BENOIT (2005)).	127
FIGURE 24. CONCENTRATION DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN DANS LES SOLUTIONS DE REACTIF APRES 24H D'AGITATION.	134
FIGURE 25. POURCENTAGE D'ABATTEMENT DU TBT LORS DES ESSAIS EN REACTEUR FERME SUR LA KAOLINITE EN CONDITIONS ACIDES.	136
FIGURE 26. POURCENTAGE D'ABATTEMENT DU TBT LORS DES ESSAIS EN REACTEUR FERME SUR LA KAOLINITE EN CONDITIONS BASIQUES.	137
FIGURE 27. POURCENTAGE D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN EN MILIEU : A) ACIDE, B) ACIDE REDUCTEUR, C) ACIDE COMPLEXANT, D) SOLVANT ORGANIQUE.	138
FIGURE 28. POURCENTAGE D'ABATTEMENT DU TBT LORS DES ESSAIS EN REACTEUR FERME SUR LE SEDIMENT X.	143
FIGURE 29. POURCENTAGE D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN EN MILIEU : A) ACIDE, B) ACIDE REDUCTEUR, C) BASIQUE.	144
FIGURE 30. LES DIFFERENTS MECANISMES DE DEGRADATION LORS DE LA SOLUBILISATION DU TBT.	148
FIGURE 31. EVOLUTION DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°1).	154
FIGURE 32. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°1).	155
FIGURE 33. EVOLUTION DU PH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°1).	155
FIGURE 34. DEBITS D'ELECTROOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°1).	156
FIGURE 35. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°1).	157
FIGURE 36. MASSES CUMULEES DE LA SOMME DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°1).	157
FIGURE 37. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°1) A) EVOLUTION DANS LA CELLULE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (NG (Sn).G ⁻¹), B) EVOLUTION DANS LA CELLULE DU RAPPORT CONCENTRATION FINALE (C) SUR CONCENTRATION INITIALE (C ₀) POUR CHAQUE COMPOSE. .	158
FIGURE 38. EVOLUTION DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°2).	160
FIGURE 39. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°2).	161

FIGURE 40. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°2).....	161
FIGURE 41. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°2).	162
FIGURE 42. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°2).....	163
FIGURE 43. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°2).	163
FIGURE 44. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°2), A) EVOLUTION DANS LA CELLULE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (NG (Sn).G^{-1}), B) EVOLUTION DANS LA CELLULE DU RAPPORT CONCENTRATION FINALE (C) SUR CONCENTRATION INITIALE (C_0) POUR CHAQUE COMPOSE..	164
FIGURE 45. EVOLUTION DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°3) (AVANT ET APRES NETTOYAGE DES ELECTRODES).	167
FIGURE 46. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°3).	167
FIGURE 47. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°3).....	168
FIGURE 48. EVOLUTION DU POTENTIEL DANS LA CELLULE AVANT ET APRES UN NETTOYAGE (ESSAI N°3).	169
FIGURE 49. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°3).	169
FIGURE 50. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°3).....	170
FIGURE 51. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°3).	170
FIGURE 52. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°3), A) EVOLUTION DANS LA CELLULE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (NG (Sn).G^{-1}), B) EVOLUTION DANS LA CELLULE DU RAPPORT CONCENTRATION FINALE (C) SUR CONCENTRATION INITIALE (C_0) POUR CHAQUE COMPOSE..	171
FIGURE 53. EVOLUTION DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°4).....	173
FIGURE 54. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°4).	174
FIGURE 55. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°4).....	174
FIGURE 56. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°4).	175
FIGURE 57. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°4).....	176
FIGURE 58. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°4).	176
FIGURE 59. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°4), A) EVOLUTION DANS LA CELLULE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (NG (Sn).G^{-1}), B) EVOLUTION DANS LA CELLULE DU RAPPORT CONCENTRATION FINALE (C) SUR CONCENTRATION INITIALE (C_0) POUR CHAQUE COMPOSE..	177
FIGURE 60. EVOLUTION DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°5).....	178
FIGURE 61. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°5).	179
FIGURE 62. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°5).....	179
FIGURE 63. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°5).	180
FIGURE 64. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°5).....	181
FIGURE 65. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°5).	181
FIGURE 66. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°5), A) EVOLUTION DANS LA CELLULE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (NG (Sn).G^{-1}), B) EVOLUTION DANS LA CELLULE DU RAPPORT CONCENTRATION FINALE (C) SUR CONCENTRATION INITIALE (C_0) POUR CHAQUE COMPOSE..	182
FIGURE 67. EVOLUTION DU POTENTIEL IMPOSE ET DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°6).	184
FIGURE 68. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°6).	185
FIGURE 69. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°6).....	185
FIGURE 70. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°6).	186
FIGURE 71. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°6).....	187
FIGURE 72. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°6).	187
FIGURE 73 ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°6), A) EVOLUTION DANS LA CELLULE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (NG (Sn).G^{-1}), B) EVOLUTION DANS LA CELLULE DU RAPPORT CONCENTRATION FINALE (C) SUR CONCENTRATION INITIALE (C_0) POUR CHAQUE COMPOSE..	188
FIGURE 74. DEVENIR DU TBT LORS DES EXPERIENCES EN ELECTRODECONTAMINATION REALISEES AVEC LA KAOLINITE.....	190
FIGURE 75. EVOLUTION DU POTENTIEL IMPOSE ET DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°7).	193

FIGURE 76. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°7).	194
FIGURE 77. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°7).	194
FIGURE 78. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°7).	195
FIGURE 79. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°7).	195
FIGURE 80. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°7).	196
FIGURE 81. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°7), A) EVOLUTION DANS LA CELLULE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (NG (SN).G^{-1}), B) EVOLUTION DANS LA CELLULE DU RAPPORT CONCENTRATION FINALE (C) SUR CONCENTRATION INITIALE (C_0) POUR CHAQUE COMPOSE.	196
FIGURE 82. EVOLUTION DU POTENTIEL IMPOSE ET DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°8).	198
FIGURE 83. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°8).	199
FIGURE 84. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°8).	200
FIGURE 85. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°8).	200
FIGURE 86. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°8).	201
FIGURE 87. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°8).	201
FIGURE 88. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°8), A) EVOLUTION DANS LA CELLULE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (NG (SN).G^{-1}), B) EVOLUTION DANS LA CELLULE DU RAPPORT CONCENTRATION FINALE (C) SUR CONCENTRATION INITIALE (C_0) POUR CHAQUE COMPOSE.	202
FIGURE 89. EVOLUTION DU POTENTIEL IMPOSE ET DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°9).	204
FIGURE 90. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°9).	205
FIGURE 91. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°9).	205
FIGURE 92. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°9).	206
FIGURE 93. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°9).	206
FIGURE 94. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°9).	207
FIGURE 95. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°9), A) EVOLUTION DANS LA CELLULE DES CONCENTRATIONS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (NG (SN).G^{-1}), B) EVOLUTION DANS LA CELLULE DU RAPPORT CONCENTRATION FINALE (C) SUR CONCENTRATION INITIALE (C_0) POUR CHAQUE COMPOSE.	207
FIGURE 96. DEVENIR DU TBT LORS DES EXPERIENCES EN ELECTRODECONTAMINATION REALISEES AVEC LE SEDIMENT X	212
FIGURE 97. VUE SCHEMATIQUE DE L'ENSEMBLE DU PILOTE PRE-INDUSTRIEL	222
FIGURE 98. SCHEMAS DE LA CELLULE D'ELECTRODECONTAMINATION	222
FIGURE 99. SCHEMA-BLOC DU PROCEDE DE DECONTAMINATION DES SEDIMENTS PORTUAIRES.	226
FIGURE 100 PROFIL BASIQUE DU SEDIMENT X REALISES AVEC DE LA SOUDE (NaOH 0.1 M)	261
FIGURE 101 PROFIL ACIDE DU SEDIMENT X REALISES AVEC DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE (HCl 0.1 M)	261
FIGURE 102. SOLUBILITE DE LA KAOLINITE EN FONCTION DU pH (MICHARD, 1989)	262
FIGURE 103. DIFFERENTES ESPECES CHIMIQUES DE L'ACIDE ASCORBIQUE SUIVANT LE DEGRE D'OXYDOREDUCTION.	263
FIGURE 104. ESPECES CHIMIQUES DE L'ALANINE EN FONCTION DU pH	263
FIGURE 105. EVOLUTION DU POTENTIEL IMPOSE ET DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°10).	264
FIGURE 106. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°10).	265
FIGURE 107. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°10)	265
FIGURE 108. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°10).	266
FIGURE 109. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°10).	267
FIGURE 110. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°10).	267
FIGURE 111. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°10).	268
FIGURE 112. EVOLUTION DU POTENTIEL IMPOSE ET DE L'INTENSITE DANS LA CELLULE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°11).	269
FIGURE 113. EVOLUTION DE LA DDP PAR RAPPORT A L'ANODE EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°11).	270
FIGURE 114. EVOLUTION DU pH EN FONCTION DU TEMPS (ESSAI N°11)	270
FIGURE 115. EVOLUTION DU POTENTIEL DANS LA CELLULE (ESSAI N°11).	271

FIGURE 116. DEBITS D'ELECTROOSMOSE A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°11).	271
FIGURE 117. POURCENTAGE CUMULE DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN RECUPERES AUX ELECTRODES (ESSAI N°11).....	272
FIGURE 118. MASSES CUMULEES DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN A L'ANODE ET A LA CATHODE (ESSAI N°11).	272
FIGURE 119. ANALYSE DES FRACTIONS SOLIDES APRES TRAITEMENT (ESSAI N°11).	273
FIGURE 120. ANALYSE XPS DU SEDIMENT X AVANT TRAITEMENT.....	278
FIGURE 121. ANALYSE XPS DU SEDIMENT X APRES TRAITEMENT.....	279

Liste des Tableaux

TABLEAU I. CLASSIFICATION DES SEDIMENTS EN FONCTION DE LEUR TAILLE GRANULOMETRIQUE (CHAMLEY, 1987).....	34
TABLEAU II. SURFACE SPECIFIQUE DE QUELQUES MINERAUX ARGILEUX (MOREL, 1996).....	36
TABLEAU III. CEC DE QUELQUES MINERAUX ARGILEUX (MOREL, 1996).	37
TABLEAU IV. UTILISATIONS DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN.	42
TABLEAU V. DIFFERENTES VALEURS DE K_D CONCERNANT LE TBT DANS LA KAOLINITE.	51
TABLEAU VI. DIFFERENTES VALEURS DE K_D CONCERNANT LE TBT DANS LE SEDIMENT MARIN.	54
TABLEAU VII. CONSTANTE DE STABILITE (LOG K) A 25 °C DES COMPLEXES TBT/LIGANDS ORGANIQUES	56
TABLEAU VIII. CONSTANTE DE STABILITE (LOG K) A 25 °C DES COMPLEXES TBT/LIGANDS INORGANIQUES	57
TABLEAU IX. VALEURS GUIDES DES NIVEAUX 1 ET 2 POUR LES METAUX (MG.KG ⁻¹ MS) RETENUES PAR LA FRANCE (ARRETE DU 14/06/2000).	62
TABLEAU X. TENEURS LIMITES ADMISSIBLES DANS LES BOUES DE STATIONS D'EPURATION (ARRETE DU 8 JANVIER 1998).....	63
TABLEAU XI. VALEURS GUIDES POUR LE TRAITEMENT DES SEDIMENTS CONTENANT DU TBT.	66
TABLEAU XII. TRAITEMENT PAR VOIE PHYSIQUE.	73
TABLEAU XIII. TRAITEMENT PAR VOIE BIOLOGIQUE.	74
TABLEAU XIV. TRAITEMENT PAR VOIE CHIMIQUE.....	76
TABLEAU XV. TRAITEMENT PAR VOIE THERMIQUE.	77
TABLEAU XVI. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA KAOLINITE.....	108
TABLEAU XVII. CONCENTRATIONS INITIALES EN ETAIN TOTAL ET EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN DANS LA KAOLINITE AVANT DOPAGE.	108
TABLEAU XVIII. VALEUR DE REFERENCE EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN DANS LA KAOLINITE 04.....	110
TABLEAU XIX. VALEUR DE REFERENCE EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN DANS LA KAOLINITE 07.....	111
TABLEAU XX. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU SEDIMENT X.	112
TABLEAU XXI. RESULTATS DE L'ANALYSE XPS EFFECTUEE SUR LE SEDIMENT X.	112
TABLEAU XXII. RESULTATS DES ANALYSES DE SOUFRE ET DE CARBONE SUR LE SEDIMENT X.....	112
TABLEAU XXIII. TENEURS EN COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN DANS LE SEDIMENT X.	113
TABLEAU XXIV. CONDITIONS INSTRUMENTALES DE L'ICP OES PANORAMA JOBIN YVON HORIBA.	115
TABLEAU XXV. CONDITIONS INSTRUMENTALES DE L'ICP-MS AGILENT 7500CE (DUBASCOUX <i>ET AL.</i> , 2008). .	115
TABLEAU XXVI. VALEURS DES RAPPORTS ISOTOPIQUES A L'ETAT NATUREL (DE LAETER <i>ET AL.</i> , 2003).....	116
TABLEAU XXVII. PERFORMANCES DES METHODES ANALYTIQUES ICP-OES ET ICP-MS.	116
TABLEAU XXVIII. CONDITIONS INSTRUMENTALES DU GC-PFPD (HEROULT <i>ET AL.</i> , 2008).....	119
TABLEAU XXIX. CONDITIONS INSTRUMENTALES DU GC-MIP-AED (BENOIT, 2005).....	121
TABLEAU XXX. PERFORMANCES DES METHODES ANALYTIQUES GC-PFPD ET GC-MIP-AED.	123
TABLEAU XXXI. RECAPITULATIF DES REACTIFS UTILISES POUR LES ESSAIS EN REACTEURS FERMES.	126
TABLEAU XXXII. BILAN EN ETAIN ORGANIQUE EN FONCTION DES REACTIFS UTILISES EN CONDITIONS ACIDES ET BASIQUES.	140
TABLEAU XXXIII. PREDOMINANCE DES ESPECES BUTYLES DE L'ETAIN APRES LES ESSAIS EN REACTEUR FERME	142
TABLEAU XXXIV. BILAN EN ETAIN ORGANIQUE EN FONCTION DES REACTIFS UTILISES SUR LE SEDIMENT X EN CONDITIONS ACIDES ET BASIQUES.	145
TABLEAU XXXV. PREDOMINANCE DES ESPECES BUTYLES DE L'ETAIN APRES LES ESSAIS EN REACTEUR FERME (SEDIMENT X).....	146
TABLEAU XXXVI. VALEURS DE K_D CONCERNANT LE TBT POUR LA KAOLINITE.	149
TABLEAU XXXVII. VALEURS DE K_D CONCERNANT LE TBT POUR LE SEDIMENT.	149
TABLEAU XXXVIII. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°1.....	153
TABLEAU XXXIX. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°1), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°1).	159
TABLEAU XL. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°2.	160
TABLEAU XLI. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°2), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°2).....	164
TABLEAU XLII. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°3.	166
TABLEAU XLIII. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°3), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°3).....	172
TABLEAU XLIV. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°4.....	173
TABLEAU XLV. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°4), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°4).....	177

TABLEAU XLVI. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°5.....	178
TABLEAU XLVII. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°5), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°5).....	182
TABLEAU XLVIII. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°6.	184
TABLEAU XLIX. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°6), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°6).....	188
TABLEAU L. SYNTHESE DES ESSAIS D'ELECTRODECONTAMINATION AVEC LA KAOLINITE DOPEE.	189
TABLEAU LI. DETERMINATION DES BDI POUR CHAQUE FRACTION SOLIDE EN FONCTION DE L'ESSAI EN ELECTRODECONTAMINATION (KAOLINITE).....	191
TABLEAU LII. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°7.....	192
TABLEAU LIII. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°7), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°7).....	197
TABLEAU LIV. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°8.....	198
TABLEAU LV. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°8), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°8).....	203
TABLEAU LVI. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°9.....	203
TABLEAU LVII. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°9), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°9).....	208
TABLEAU LVIII. RECAPITULATIF DES ESSAIS N°10 ET N°11.	209
TABLEAU LIX. SYNTHESE DES ESSAIS D'ELECTRODECONTAMINATION AVEC LE SEDIMENT X.	210
TABLEAU LX. DETERMINATION DES BDI POUR CHAQUE FRACTION SOLIDE EN FONCTION DE L'ESSAI EN ELECTRODECONTAMINATION (SEDIMENT X).	213
TABLEAU LXI. CARACTERISTIQUES DE L'ALIMENTATION ELECTRIQUE	217
TABLEAU LXII. CARACTERISTIQUES DE LA CELLULE DE TRAITEMENT.....	218
TABLEAU LXIII. CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES.....	220
TABLEAU LXIV. LES DIFFERENTES OPERATIONS INCLUSES DANS LE PROCEDE DE DECONTAMINATION DES SEDIMENTS PORTUAIRES.....	227
TABLEAU LXV. COUT D'INVESTISSEMENT (EN K€).....	228
TABLEAU LXVI. COUT D'EXPLOITATION (EN €ET PAR OPERATION)	229
TABLEAU LXVII. SOLIBILITE DE QUELQUES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES (MG.L ⁻¹)	253
TABLEAU LXVIII. SOLIBILITE DES COMPOSES ORGANIQUES ET INORGANIQUES DE L'ETAIN, HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 56TH EDITION (1975-1976)	254
TABLEAU LXIX. TEMPS DE DEMI-VIE DU TRIBUTYLETAIN DANS LES SEDIMENTS ET LES SOLS.	254
TABLEAU LXX. ANALYSES CHIMIQUES REALISEES SUR LE SEDIMENT X.	260
TABLEAU LXXI. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°10.....	264
TABLEAU LXXII. A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°10), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°10).....	268
TABLEAU LXXIII. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ESSAI N°11.	269
TABLEAU LXXIV A) TAUX D'ABATTEMENT DES COMPOSES BUTYLES DE L'ETAIN (ESSAI N°11), B) BILANS MATIERES EN ETAIN ORGANIQUE (ESSAI N°11).....	274
TABLEAU LXXV. DONNEES EXPERIMENTALES	276
TABLEAU LXXVI. CALCUL DE LA VITESSE ELECTROKINETIQUE	277
TABLEAU LXXVII. ESTIMATION DU TEMPS DE DECONTAMINATION.....	277
TABLEAU LXXVIII BILAN EN ETAIN TOTAL EN FONCTION DES REACTIFS UTILISES.....	280
TABLEAU LXXIX. BILAN EN ETAIN TOTAL EN FONCTION DES REACTIFS UTILISES.	281
TABLEAU LXXX. MESURE DES pH APRES 24H D'AGITATION DANS LA SUSPENSION KAOLINITE/REACTIF	282
TABLEAU LXXXI. MESURE DES pH APRES 24H D'AGITATION DANS LA SUSPENSION SEDIMENT X/REACTIF	282

Glossaire

AMPc : adénosine monophosphate cyclique
ATP : adénosine triphosphate
BDI : Butyl Degradation Index
BET : Brunauer, Emmett et Teller
CE : Communauté Européenne
CEA : Capacité d'Echange Anionique
CEC : Capacité d'Echange Cationique
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique
CRM : Certified Reference Material
CSDU : Centre de Stockage de Déchets Ultimes
DBT : dibutyltin
DCE : Directive Cadre Européenne
DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane
DMA : acide diméthylarsinique
DMT : dimethyltin
DOcT : dioctyltin
DPhT : diphenyltin
EDTA : acide éthylène-diamine-tétraacétique
EUP : Eau Ultra Pure
GC : gas chromatography
GEODE : Groupe d'Etudes et d'Observations sur les Dragages et l'Environnement
HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HDPE : High-Density polyethylene
ICP-MS : Inductively Coupled Plasma- Mass Spectroscopy
IPREM : Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux
IUPAC : International Union for Pure and Applied Chemistry
LD : limite de détection
LQ : limite de quantification
MBT : monobutyltin
MIP-AED : Microwaves Induced Plasma – Atomic Emission Detection
MMA : acide monométhylarsonique

MMT : monomethyltin
MOcT : monoocetyltn
MPhT : monophenyltin
MS : Matières Sèches
NaBEt₄ : tétraéthylborate de sodium
OES : Optical Emission Detection
OMI : Organisation Maritime Internationale
OTC : Organotin Compounds
PCB : PolyChloroBiphényles
PFPD : Pulsed Flame Photometric Detector
PP : Polypropylène
PSU : Practical Salinity Unit
PTFE : polytétrafluoréthylène
PVC : Polychlorure de vinyle
PZC : Point of Zero Charge
QSP : Quantité Suffisante Pour
TBT : tributyltin
TCE : Trichloroéthylène
TcHexT : tricyclohexyltin
TeBT : tetrabutyltin
TMS : Tonnes de Matières Sèches
TMT : trimethyltin
TOcT : trioetyltn
TPhT : triphenyltin
TPrT : tripropyltin
UMR : Unité Mixte de Recherche
UPPA : Université de Pau et des Pays de l'Adour
US EPA : United States Environmental Protection Agency
XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Liste des symboles

- V : vitesse de sédimentation (m.s^{-1}),
 μ : viscosité du fluide (Pa.s),
 ρ_f : densité du fluide (kg.m^{-3}),
 ρ_p : densité de la particule (kg.m^{-3}),
d : diamètre de la particule (m),
g : accélération (m.s^{-2}).
Å : angström
 J_{eos} : flux d'électroosmose ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)
 K_e : coefficient de perméabilité électroosmotique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$)
C : concentration de l'espèce dans le fluide interstitiel (mol.cm^{-3})
 $\nabla(-E)$: gradient électrique (V.cm^{-1})
 J_{em} : flux d'électromigration ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)
 μ : mobilité électrique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$)
 μ^* : mobilité électrique effective ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$)
 τ : tortuosité
 θ : porosité
C : concentration de l'espèce dans le fluide interstitiel (mol.cm^{-3})
 $\nabla(-E)$: gradient électrique (V.cm^{-1})
 J_d : flux de diffusion ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)
D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
 D^* : coefficient de diffusion effectif ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
 $\nabla(-C)$: gradient de concentration ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{cm}^{-1}$)
 J_h : flux d'advection ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)
 K_h : conductivité hydraulique ou perméabilité du sol considéré (cm.s^{-1})
A : section du sol (cm^2)
 $\nabla(-H)$: gradient hydraulique
J : densité de courant (A.cm^{-2})
 z_H : charge de H^+ (soit +1)
F : constante de Faraday (96500 C)
 R_{H^+} : taux de production des ions H^+ ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

V_i : vitesse électrocinétique d'une espèce i (cm.s^{-1})

k_e : coefficient de perméabilité électroosmotique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$)

$\frac{\Delta V}{\Delta x}$: gradient de potentiel (V.cm^{-1})

% $\tau_d(t)$: pourcentage de décontamination en fonction du temps

v : vitesse de transport des ions dans les pores (m.s^{-1})

t : temps (s)

L : distance entre les électrodes (m)

R : facteur de retard

ρ : densité du solide (kg.L^{-1})

K_d : coefficient de distribution (L.kg^{-1})

m_e = masse de l'étalon interne

S_e = surface du pic de l'étalon e

k_e = coefficient de réponse de l'étalon e

$K_{i/e}$: coefficient de réponse relatif du composé i par rapport à l'étalon e

Q_{elec} : débit d'électroosmose à l'anode ou à la cathode (mL.h^{-1})

$Q_{\text{récup}}$: débit de récupération à l'anode ou à la cathode (mL.h^{-1})

Q_{alim} : débit d'alimentation à l'anode ou à la cathode (mL.h^{-1})

$P_c(t)$: pourcentage cumulé au temps t

$P(t)$: pourcentage au temps t

$P(t-1)$: pourcentage au temps précédent

$M_{\text{récupérée A+C}}^i$: masse du composé i récupérée à l'anode et à la cathode (μg)

M_{initiale}^i : masse initiale du composé i dans la cellule (μg)

$\Sigma M_{\text{fractions}}^i$: somme des masses du composé i dans chaque fraction solide (μg)

M_{initiale}^i : masse initiale du composé i dans la cellule (μg)

W : la puissance consommée (W.h)

U : la tension imposée (V)

I : l'intensité totale générée (A)

Introduction générale

La défense de l'environnement préoccupe, aujourd'hui, chacun d'entre nous. Il devient nécessaire pour chaque citoyen, et chaque entreprise d'adopter une ligne de conduite afin de le préserver, pour aujourd'hui et les générations futures. En effet, les anciennes actions, menées par les entreprises mondiales dans le but de produire davantage dans le domaine de l'énergie, de l'agriculture etc., et ce, afin de satisfaire une population de plus en plus croissante, ont causé des dégâts quasi irréversibles sur l'environnement ; les ressources en eau et la biodiversité sont plus que jamais menacées.

L'environnement marin en particulier subit des pollutions anthropiques importantes, avec des apports de contaminants inorganiques et organiques en grande quantité. Au fil du temps, ces polluants, libres, peuvent subir des transformations et le plus souvent se fixer sur les fines particules argileuses et sableuses qui constituent les sédiments marins.

Ces derniers constituent donc de véritables réservoirs naturels de divers polluants. Ils subissent des déplacements naturels importants et constituent un réel problème en se déposant en grande quantité dans les voies de navigation. Diverses opérations sont entreprises dans les estuaires et les ports afin de maintenir ces voies navigables. Lors de ces déplacements naturels et des opérations de dragage, les sédiments ont tendance à fortement relarguer les polluants dans l'eau, tels que les métaux, les organométaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il s'agit ici d'un véritable problème pour la faune et la flore des environnements aquatiques marins et estuariens.

Parmi les contaminants principaux se retrouvant dans cette matrice, le tributylétain en fait partie. En effet, ce polluant est un composé toxique, très largement utilisé dès le début des années 70, en tant qu'agent biocide dans les peintures antisalissures utilisées pour la protection des carènes de bateaux. L'utilisation massive de ces peintures ont fait du tributylétain un composé ubiquiste du milieu marin (Alzieu, 1998). Sa présence dans le milieu, même à de très faibles concentrations dans l'eau, de l'ordre du ng.L^{-1} , a des impacts considérables sur les populations de mollusques et de gastéropodes (troubles de la croissance chez les juvéniles, malformations au niveau de la coquille chez les huîtres, problèmes de stérilité...). Bien que l'utilisation de peintures antisalissures à base de tributylétain soit

interdite en France depuis 1982 pour les bateaux de moins de 25 m, ce composé est toujours présent dans l'environnement marin (eau, sédiments, coquillages). Il est principalement retrouvé dans les sédiments portuaires où les plus fortes contaminations correspondent à des zones de stationnement nautique et à des zones de carénage mal contrôlées. Le problème qui en résulte, est que sa contamination est pérenne en raison d'une cinétique de dégradation des composés dans les sédiments très lente notamment dans les zones confinées et calmes des bassins portuaires (De Mora et Pelletier, 1997).

Aujourd'hui, pour garantir un bon état écologique des matrices environnementales, la nouvelle mentalité prône de s'attaquer à la source de la contamination en privilégiant des technologies propres avec des matériaux de moins en moins nocifs pour l'environnement. Cependant, les matrices environnementales telles que l'eau et le sol sont touchées par des contaminations diverses résultant d'activités anthropiques passées (et présentes). Il est alors impératif de concevoir des technologies de dépollution afin de rendre ces matrices propres. Avec la législation devenant de plus en plus stricte concernant les boues de dragage (Directive Cadre Européenne, 2000), la décontamination des polluants et plus particulièrement, de par leur très forte toxicité, des composés organostanniques, notamment le tributylétain, représente un enjeu très important. Il existe différents procédés de décontamination des sédiments pollués, certains reposent sur les phénomènes d'atténuation naturelle souvent longs et limités à certains polluants, d'autres consistent à stabiliser et confiner la pollution par voie chimique ou thermique. Cela devient donc une nécessité et un défi technologique d'améliorer les techniques existantes et de développer des techniques alternatives pour le traitement des sédiments qui ne peuvent pas être traités par les techniques actuelles.

Développé au Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE) (composante de IPREM UMR 5254 CNRS UPPA) dans les années 90, l'électrodécontamination semble être une méthode très prometteuse pour la décontamination des sédiments. Le principe de base de ce procédé consiste à exploiter le déplacement d'espèces ioniques polluantes sous l'effet d'un champ électrique entre une ou plusieurs cathodes et une ou plusieurs anodes implantées dans un milieu poreux. D'une manière simplifiée, la dépollution s'effectue essentiellement par électromigration pour les espèces ioniques vers l'électrode correspondante (cathode pour les cations et anode pour les anions) et par électroosmose pour les espèces neutres le plus souvent vers la cathode.

Ce procédé a été le sujet de nombreuses études concernant, notamment, l'aspect fondamental et la modélisation des phénomènes mis en jeu. Son application, concernant plusieurs types de polluants (métaux, HAP) sur des matrices diverses tels que du bois, des argiles, des sols industriels, des boues de STEP, a également été étudié. L'électrodécontamination est une technique qui n'a encore reçu que peu d'applications au stade pilote ou sur le terrain. Cette technologie n'a, *a priori*, jamais été appliquée à des boues de dragage contaminées en organoétains. Toutefois, le Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement a, depuis de nombreuses années, travaillé sur la spéciation et la mobilité de ces composés. Ces études laissent raisonnablement penser que l'électrodécontamination est particulièrement adaptée au traitement des sédiments portuaires.

C'est dans ce cadre, que l'entreprise GUIGUES Environnement et l'université de Pau et des Pays de l'Adour, représenté par le LCABIE, ont mis en place un partenariat technique pour la préparation de cette thèse dont le but principal, est la mise en œuvre du procédé électrocinétique de décontamination des sédiments pollués en tributylétain à l'échelle pilote.

Lors d'études précédentes, l'optimisation du procédé a abouti à la mise en place d'alimentation en réactif chimique à chaque électrode. Ceci permet notamment d'améliorer les paramètres physico-chimiques du milieu afin de, notamment, maintenir des conditions de désorption et de migration optimales pour plusieurs éléments présents dans la matrice solide. Il est donc nécessaire de réaliser une étude préalable sur le comportement du tributylétain dans une matrice solide lorsque celle-ci est mise en contact avec divers réactifs chimiques. Pour cela, des expériences en réacteur fermé vont permettre de déterminer quel est le réactif optimal de solubilisation du tributylétain et ainsi favoriser sa migration. Une fois les paramètres physico-chimiques d'extraction du tributylétain de la matrice solide déterminés, des essais sur l'électrodécontamination seront réalisés dans le but d'évaluer le potentiel du procédé à éliminer le tributylétain du sédiment. La mise en place de ces essais va permettre de déterminer les paramètres importants lors de la conception à l'échelle pilote. Ces derniers seront réunis dans un cahier des charges fonctionnel permettant l'élaboration d'un pilote semi-industriel.

Ce mémoire comporte trois parties distinctes constituées de plusieurs chapitres :

- La première partie correspond à *l'étude bibliographique* qui présente les matrices solides utilisées lors de cette étude afin de comprendre leur formation, leurs

principales propriétés physico-chimiques, et les interactions qui existent entre les contaminants, notamment le tributylétain, et les sédiments. Elle aborde également les aspects réglementaires concernant la gestion des sédiments. Un état de l'art des procédés de décontamination des sédiments avec la présentation de ceux en développement et de nouvelles méthodes de traitement est décrit dans cette première partie ainsi que le procédé sur lequel porte ces travaux, l'électrodécontamination, avec ses développements récents.

- La deuxième partie présente *les équipements, matériels et méthodes* mis en œuvre au cours de l'étude. Un point sera effectué sur les protocoles expérimentaux adoptés concernant les expériences en réacteur fermé et les essais en électrodécontamination.
- Enfin, la troisième partie présente *l'étude expérimentale* concernant les expériences en réacteur fermé et les essais en électrodécontamination à l'échelle du laboratoire. Les travaux sont effectués au préalable sur un modèle de matrice solide, la kaolinite, dopée en tributylétain. Ces travaux préliminaires ont permis d'observer le comportement du procédé pour la décontamination du tributylétain sur une matrice simple. Par la suite, les travaux ont concerné un type de sédiment naturel très hétérogène et fortement pollué en tributylétain. Ces derniers essais ont permis de tester le potentiel de décontamination du procédé vis-à-vis d'une matrice réelle. Une réflexion sur les résultats obtenus y est alors abordée en tentant de décrire le comportement du tributylétain lors de ces expériences. Les résultats obtenus vont permettre également de mettre en évidence certains paramètres importants dans le but d'améliorer la décontamination des sédiments pollués en tributylétain. Il faut rappeler que les objectifs de ces travaux sont d'utiliser ce modèle de matrice solide et ce sédiment pour mener à bien la mise au point du pilote et pour définir les conditions adaptées à la migration du tributylétain par électromigration qui seront utilisables à d'autres applications nécessitant une décontamination de sédiments pollués. Dans cette optique, une phase de mise au point du pilote à l'échelle semi-industriel en collaboration avec la cellule Innov'Adour de Pau est également abordée dans cette troisième partie. Il s'agit de faire un choix sur les différents équipements de la cuve et d'élaborer un cahier des charges fonctionnel.

Partie 1 :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1. GENERALITES

Ce travail porte sur le développement d'une méthode de décontamination des sédiments portuaires pollués en tributylétain (TBT). Il est donc nécessaire d'en définir la matrice sur laquelle les travaux vont être effectués ainsi que les éléments polluants entrant en jeu dans cette étude.

Ce chapitre s'articule en plusieurs parties. La première partie traitera des sédiments marins, de leurs caractéristiques physico-chimiques et des contaminants qui se retrouvent dans cette matrice. Le sédiment est en effet une matrice complexe ; il est donc nécessaire de comprendre sa formation afin d'expliquer, par exemple, ses interactions avec le milieu marin.

Dans le cadre de l'étude, un modèle de matrice solide, la kaolinite, a été utilisé. Cette argile, couramment utilisée en laboratoire et dont les caractéristiques sont connues, est en effet facilement manipulable. De plus, sa mise en place lors des expériences ne demande pas de prétraitement. Un point sur ses caractéristiques sera effectué ainsi que sur les interactions qui existent entre les composés métalliques et la kaolinite afin de comprendre les mécanismes régissant la sorption de ces composés sur cette argile.

Le cas des organoétains, et notamment du TBT, dans l'environnement sera développé dans la deuxième partie. Le TBT est un biocide extrêmement toxique qui pose un réel problème aujourd'hui dans les milieux marins et estuariens. Son comportement dans l'environnement doit être mis en avant pour tenter de mettre en place des méthodes efficaces de traitement des matrices environnementales. Pour cela, une recherche sera effectuée sur les interactions qui existent entre le TBT et les sédiments constituant ainsi la troisième partie de ces généralités.

I. La matrice étudiée : le sédiment

Cette partie a pour but d'expliquer la formation des sédiments, leurs constitutions, leurs propriétés et leur impact sur l'environnement. En effet, le sédiment est constitué de trois phases, une phase minérale dont la granulométrie est variable (des sables aux argiles), une phase organique et une phase liquide, constituant souvent l'habitat d'une faune riche et diversifiée (vers, mollusques, bactéries...).

1. Origine des sédiments

Egalement appelés « produits sédimentaires », les sédiments sont définis comme des particules élémentaires ou agglomérées facilement transportables, retrouvées au fond des lacs, des estuaires, des fleuves et des rivières ou des océans. Ils peuvent être d'origines minérale et organique.

Les sédiments proviennent de différents processus de dégradation des roches, appelés processus sédimentaires (Figure 1) (Pomerol *et al.*, 2000). Il existe trois grands groupes de roches : ignées ou magmatiques, métamorphiques et sédimentaires. Les *roches ignées* proviennent de la cristallisation du magma. Les *roches métamorphiques* résultent de la modification, par l'action de la chaleur et de la pression, de roches ignées ou des *roches sédimentaires*, ces dernières provenant de la lithification¹ par diagenèse² de sédiments.

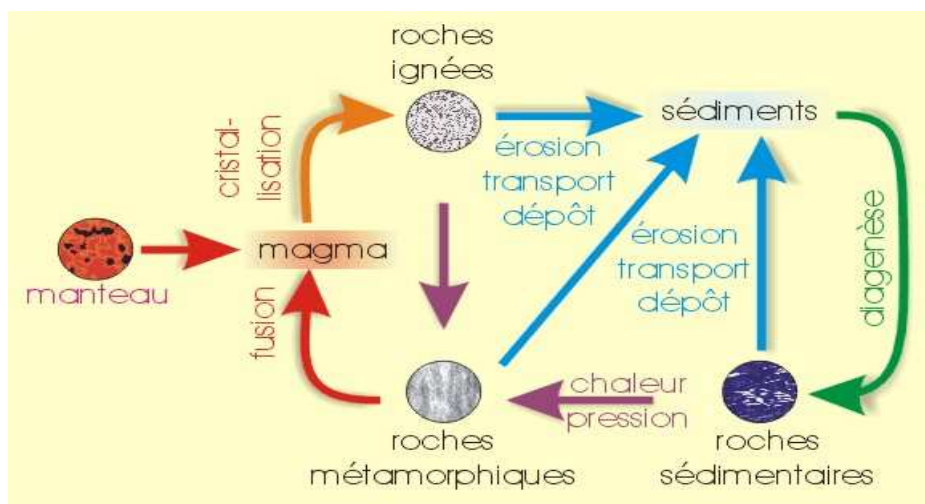


Figure 1. Présentation du cycle géologique pouvant expliquer l'origine des sédiments (Boulvain, 2007).

1 Lithification : Processus de transformation d'un sédiment meuble en roche consolidée par compaction et cimentation

2 Diagenèse : Ensemble des changements biochimiques et physico-chimiques affectant un sédiment après son dépôt

L'étude se focalise davantage sur les roches sédimentaires parmi lesquelles se distinguent trois types de roches : les roches détritiques provenant de la destruction des autres roches, ou d'organismes, les roches chimiques issues de la précipitation des corps dissous dans l'eau ainsi que les roches biochimiques provenant de l'activité synthétique des organismes.

Les processus sédimentaires comprennent différentes étapes : l'altération, l'érosion, le transport, le dépôt et la diagenèse (Cojan et Renard, 2006). L'intérêt de cette étude se portant sur le sédiment meuble et non sur la roche sédimentaire, le processus diagénétique à l'origine de cette dernière ne sera donc pas abordé.

- *L'altération*

L'altération est caractérisée par la destruction des roches ignées, métamorphiques ou sédimentaires par *voie physique* (processus de gel-dégel, variations répétées de températures, décompression, usure mécanique par des grains détritiques emportés par le vent, l'eau, la glace, la fracturation par les animaux ou les plantes...), ou par *voie chimique* (dissolution des minéraux, hydratation ou déshydratation, hydrolyse, oxydo-réduction, réaction avec la matière organique...). Elle dépend donc de plusieurs paramètres tels que la température, l'humidité ainsi que le pH et le degré d'oxydoréduction de l'eau.

- *L'érosion*

L'érosion correspond à la mobilisation des produits de l'altération. Ces produits sont transportés par l'air, l'eau, la glace. Elle va définir, suivant la géologie du milieu, plusieurs types de surfaces et de paysages. Dans le cas de l'érosion éolienne, les particules fines vont être balayées par le vent, faisant apparaître la surface rocheuse plus dense. De la même manière, l'érosion fluviale va entraîner les particules les plus fines créant ainsi plusieurs types de paysages (« bad lands³ », lapiez⁴...). L'érosion glaciaire se manifeste par des surfaces lisses et arrondies. Enfin, l'érosion marine est l'action des vagues et des courants ainsi que des embruns emportés par le vent. Le matériel sédimentaire mobilisé subit ensuite un tri granulométrique : le matériel fin est emporté vers le large ou déposé dans des zones calmes alors que le matériel grossier s'accumule à proximité de la côte.

³ Bad lands : Expression pour désigner une région soumise à une érosion rapide avec formation de ravin.

⁴ Lapiez : Formation géologique de surface dans les roches calcaires et dolomitiques créées par le ruissellement des eaux de pluie qui dissolvent la roche ou par la gélifraction.

- *Le transport*

Le transport des sédiments dépend surtout de leur granulométrie. La Figure 2 décrit de manière explicite plusieurs modes de transport des sédiments dans un milieu aqueux avec un courant.

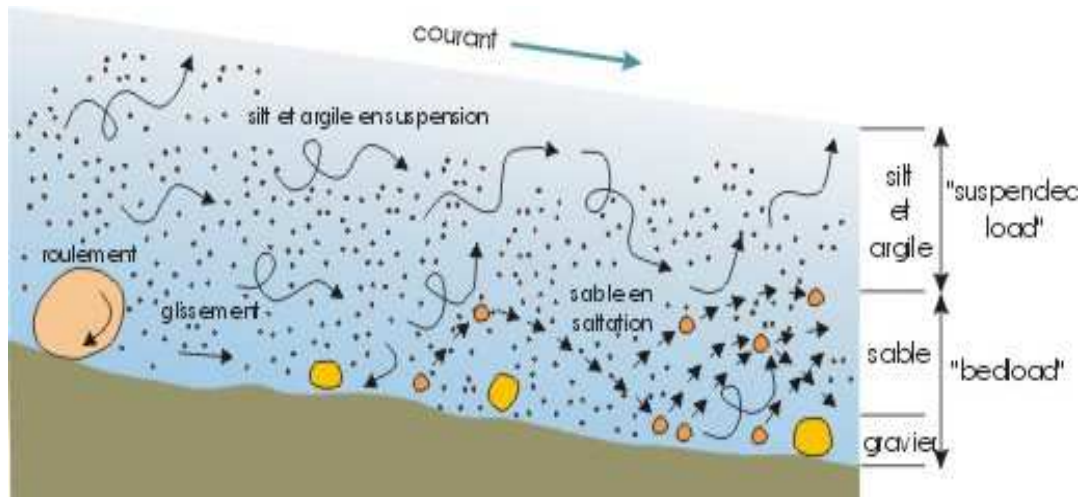


Figure 2. Modes de transport des particules dans un courant (Boulvain, 2007).

Trois types de processus interviennent dans le transport des sédiments des zones sources aux zones de dépôts : le glissement en masse par gravité en l'absence de fluide, les écoulements gravitaires en présence de fluides et les écoulements d'eau, d'air ou de glace. Le premier processus entraîne des masses considérables de débris rocheux sur des distances très courtes (de l'ordre du kilomètre). Dans le cas des écoulements gravitaires, les particules sédimentaires sont en suspension dans le fluide. Leur déplacement est donc dû à la gravité et non au déplacement du fluide lui-même.

- *Le dépôt*

Le dépôt des sédiments a lieu lorsque la vitesse de l'agent de transport diminue ou lorsque cet agent de transport disparaît (ex. fonte de la glace). La granulométrie des particules, la texture des sédiments et la géométrie des dépôts sont d'importants indices sur l'agent de transport, sa vitesse au moment du dépôt et sa direction.

Le dépôt, ou « sédimentation », est régit par la loi de Stokes qui définit la vitesse de sédimentation d'une particule :

$$V = c \times d^2 \text{ où } c \text{ est une constante égale à : } \frac{(\rho_p - \rho_f) \times g}{18 \times \mu} \quad (1)$$

Avec V : vitesse de sédimentation (m.s^{-1}),

μ : viscosité du fluide (Pa.s),

ρ_f : densité du fluide,

ρ_p : densité de la particule,

d : diamètre de la particule (m),

g : accélération ($m.s^{-2}$).

2. Constitution et classification des sédiments

D'après son origine, le sédiment constitue ainsi une structure hétérogène formée :

- **d'une matrice minérale** : constituée de quartz, de feldspaths, d'oxydes de fer, de carbonates ou de sulfites provenant de l'altération des roches (Caillere *et al.*, 1982).
- **d'une matrice organique** : formée par l'humus, les débris végétaux et résidus d'animaux et les autres composés organiques tels que les algues, les vers et les amphipodes (Mulligan *et al.*, 2001).
- **de l'eau interstitielle** : elle représente entre 20 et 90 % de la masse totale (Bonnet, 2000).

Les oxydes de fer et la matière organique jouent un rôle très important dans l'adsorption des contaminants et le contrôle de la biodisponibilité, en particulier pour les métaux (Bonnet, 2000).

Les sédiments peuvent être classés selon leur distribution granulométrique, leur densité et leur composition en eau et en matières organiques. La distribution granulométrique permet de déterminer la taille des particules constituant la phase minérale du matériau (Tableau I). Les particules sont classées de la façon suivante en fonction de leur diamètre (Duchaufour, 2001) :

- cailloux et graviers : $d > 2 \text{ mm}$
- Sables : de 2 mm à 50 μm
- Limons (ou silts) : 50 μm à 2 μm
- Fraction fine (ou argile) : $d < 2 \mu\text{m}$

Le sédiment peut être alors typé selon la teneur respective des trois éléments (sable, limon, argile) en utilisant un système de coordonnées à trois dimensions (Figure 3)

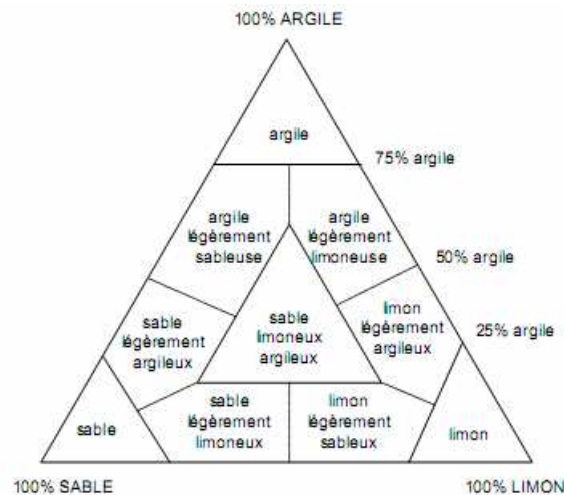


Figure 3. Diagramme à trois dimensions de la classification des sédiments en fonction de leur texture (Campy et Meybeck, 1995)

Chamley (1987) propose également une classification des sédiments en fonction de la taille des particules (Tableau I). Les caractéristiques des particules fines leur confèrent un grand pouvoir adsorbant vis-à-vis des contaminants métalliques et organométalliques. L'adsorption est d'autant plus favorable que les particules fines sont associées à la matière organique (Donard *et al.*, 2001).

Tableau I. Classification des sédiments en fonction de leur taille granulométrique (Chamley, 1987)

Classe	Taille granulométrique	Dénomination	Remarques
Rudites	> 2 mm	Bloc > 250 mm Gros cailloux > 63 mm Petits cailloux > 20 mm Graviers > 4 mm	
Arénites	0,63 µm - 2 mm	Sable très grossier > 1,125 mm Sable grossier > 0,63 mm Sable moyen > 0,315 mm Sable fin > 0,125 mm Sable très fin > 0,063 mm	Faible cohésion et surfaces de contact peu importantes entre les particules
Lutites	< 0,63 µm Silts > 5 µm Argiles < 2 µm	Silts grossiers > 40 µm Silts moyens > 20 µm Silts fins > 10 µm Silts très fins > 5 µm	Forte cohésion et surface de contact importante entre les particules Particules de charge négative Présence de matière organique

Les argiles sont un des constituants majoritaires des sédiments. Quelques généralités ainsi que leurs propriétés seront abordées dans la partie suivante.

3. Propriétés des argiles

Les caractéristiques des argiles sont présentées ci-après, avec notamment la kaolinite qui sera considérée, lors de cette étude, comme un modèle de matrice simplifié.

a) Généralités

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés présentant une structure cristalline en feuillets. Ces derniers sont constitués de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun. Ces argiles sont caractérisées par la distance inter-réticulaire d séparant 2 feuillets successifs (Figure 4). Il existe deux classes : les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique + 1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 couches tétraédriques pour 1 couche octaédrique). Les argiles les plus répandues dans l'environnement sont les suivantes :

- la kaolinite (1/1, $d = 7 \text{ \AA}$)
- les illites (2/1, $d = 10 \text{ \AA}$)
- les smectites (2/1, $d = 14 \text{ \AA}$)
- les chlorites (2/1, $d = 14 \text{ \AA}$)

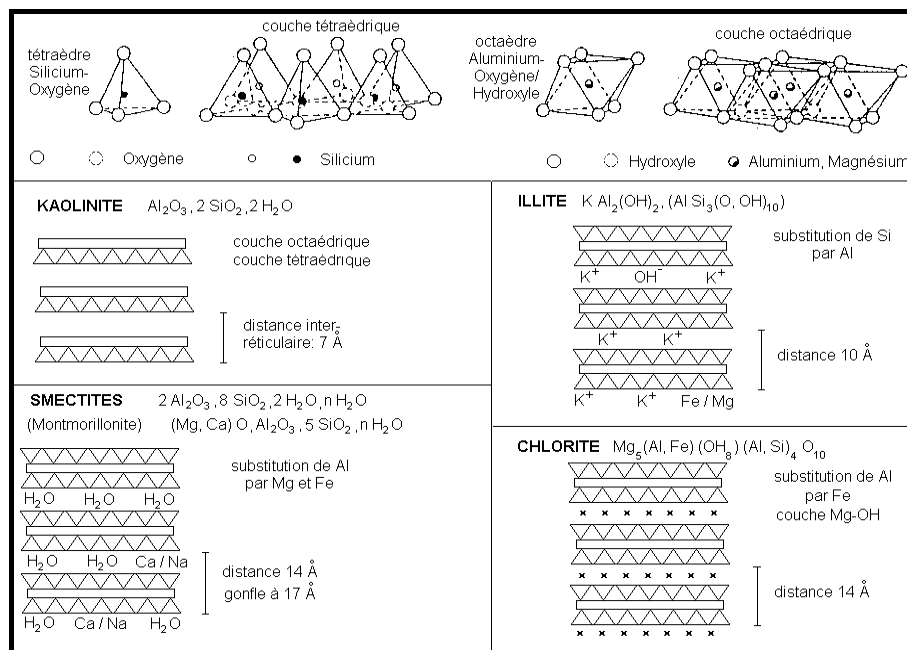


Figure 4. Structure des minéraux argileux (Chamley, 1995).

b) Propriétés

Les minéraux argileux sont principalement définis par trois propriétés : leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption en eau et de gonflement et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques (Caillere *et al.*, 1982).

- *Surface spécifique*

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. Celle des argiles est supérieure par rapport à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire. Quelques valeurs de surface spécifique pour les argiles citées précédemment sont données dans le Tableau II.

Tableau II. Surface spécifique de quelques minéraux argileux (Morel, 1996)

Minéral	Surface interne (m ² .g ⁻¹)	Surface externe (m ² .g ⁻¹)	Surface totale (m ² .g ⁻¹)
kaolinite	0	10-30	10-30
chlorite	-	100-175	100-175
illite	20-55	80-120	100-175
smectite	600-700	80	700-800

Les smectites ont les surfaces totales maximales par rapport aux autres argiles.

$$Smectite \ggg Illite = Chlorite > Kaolinite$$

- *Degré d'hydratation*

La constitution en feuillet permet l'hydratation des argiles et varie d'une famille argileuse à une autre. Cette eau modifie la dimension de la couche minérale en provoquant son gonflement. Ces argiles sont donc appelées argiles gonflantes (« swelling clays »).

Les smectites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur.

- *Charge de surface et capacité d'échange d'ions*

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre avec deux types de charge :

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans une structure tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans une structure octaédrique), de signe négatif ;
- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite, par exemple, à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif.

La capacité d'adsorption est souvent associée à la Capacité d'Echange Cationique (CEC) et à la Capacité d'Echange Anionique (CEA) dans de moindre cas. Cette dernière s'explique par la charge positive des sites de surface, tandis que la CEC est définie comme la somme de tous les cations échangeables. Elle s'explique donc, à l'inverse, par l'existence de charges négatives sur les sites de surface. Par convention, la CEC est généralement donnée pour un pH neutre. Quelques valeurs de CEC pour les argiles définies précédemment sont présentées dans le Tableau III. Cette dernière propriété va jouer un rôle important dans l'interaction avec les contaminants. En effet, les charges négatives des argiles sont neutralisées par des cations compensateurs. Ces cations peuvent s'échanger avec d'autres éléments allochtones, notamment des métaux. Les sédiments ont donc la particularité de capter, de retenir et d'accumuler certains contaminants.

Tableau III. CEC de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).

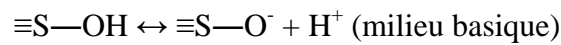
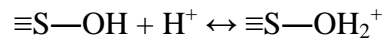
Minéral	C.E.C. (milliéquivalent/100g)
kaolinite	5-15
chlorite	10-40
illite	80-150
smectite	10-40

c) **Modèle de matrice solide, la kaolinite**

Bhattacharyya et Gupta (2008) proposent la formule théorique suivante pour la kaolinite : $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Cette formule indique qu'il n'y a pas de substitution de Si^{4+} avec Al^{3+} dans la couche tétraédrique et pas de substitution de Al^{3+} avec d'autres ions (tels que Mg^{2+} ,

Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...) dans la couche octaédrique, la charge nette de la kaolinite est alors nulle. Cependant, dans la nature, une charge négative apparaît sur les bords de la structure cristalline, cela implique que la surface de la kaolinite n'est pas inerte et la rend favorable à des phénomènes d'adsorption.

La kaolinite peut présenter dans certaines conditions des charges de surface positives ou négatives par dissociation amphotère des groupes hydroxylés de surface (Barrow, 1985):



La kaolinite fait partie des argiles les moins adsorbantes, sa CEC est faible par rapport aux autres argiles. Elle peut varier de 5 à 20 mEq pour 100 g suivant la littérature (Chamayou et Legros, 1989). Le coefficient de perméabilité hydraulique k_h dépend notamment de la taille, de la distribution des pores et du degré de compaction. Pour la kaolinite, la littérature donne une valeur proche de $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($8 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un sable) (Acar *et al.*, 1997). De ce fait, les caractéristiques de la kaolinite en font une matrice poreuse simple d'utilisation, expliquant le fait qu'elle soit choisie comme modèle simplifié de matrice solide.

4. Principaux contaminants des sédiments portuaires

Un élément est considéré comme polluant si sa concentration est supérieure à sa concentration naturelle dans un milieu non pollué, qu'il soit étranger à ce milieu (pesticides, détergents, bactéries...) ou familier (éléments minéraux ou organiques) (Martin *et al.*, 1976).

Ces contaminants s'adsorbent facilement aux matières en suspension (MES) (nature hydrophobe de certains composés). Lors de la sédimentation, les MES s'accumulent dans les fonds marins en devenant un des constituants du sédiment. Ce dernier devient alors un réservoir dans lequel les polluants sont enfermés. Ils sont alors très peu remobilisables. Cependant, le sédiment peut devenir toxique lorsque les conditions physico-chimiques sont modifiées (Bonnet, 2000).

Du fait des activités industrielles diversifiées, le milieu naturel est soumis à des rejets de différentes substances en plus ou moins grande quantité. Il est également soumis aux rejets urbains et agricoles. Tous ces rejets entraînent l'apport d'un grand nombre de polluants.

Il existe deux grandes familles de polluants : les composés inorganiques (métaux et organométaux), et les composés organiques (HAP, PCB...). L'étude bibliographique se focalise sur une problématique environnementale liée aux polluants inorganiques et organométalliques. Ces derniers seront présentés dans cette partie.

a) Les métaux

A l'état de trace, certains métaux sont essentiels aux organismes vivants mais ils deviennent toxiques si leur concentration augmente. Les métaux les plus dangereux pour la santé et retrouvés de manière significative dans les sédiments sont les suivants : le mercure (Hg), le cadmium (Cd), l'arsenic (As), le chrome (Cr), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et le zinc (Zn) (Haynes et Johnson, 2000). Bien que présents à l'état de trace dans le milieu naturel (constitution de la roche), leurs quantités ont augmenté avec les activités industrielles et urbaines, participant à la toxicité du milieu (Mulligan *et al.*, 2001).

Les mécanismes d'action d'un élément métallique ou organométallique sur un organisme vivant ou un écosystème sont donc liés à sa spéciation, c'est-à-dire aux formes chimiques sous lesquelles il est présent et qui sont fonction des propriétés physicochimiques du milieu (état oxydo-réducteur, pH...) (Templeton *et al.*, 2000). La toxicité et la biodisponibilité des métaux dépendent de la spéciation de l'élément.

b) Les composés organométalliques

Les composés organométalliques sont formés par voie chimique et/ou biologique (Fent, 1996). Comme pour les métaux, les propriétés physico-chimiques du milieu vont déterminer leur toxicité et leur comportement biogéochimique. Suivant leur concentration, ils peuvent créer des déséquilibres importants dans les différents biotopes terrestres.

Par exemple, les principaux composés organométalliques se retrouvant de manière significative dans les sédiments et qui font l'objet de plusieurs études sont ceux de l'arsenic, du mercure ou encore de l'étain (Lascourreges *et al.*, 2000; Smedley et Kinniburgh, 2002; Shoham-Frider *et al.*, 2007). L'arsenic va se retrouver sous forme d'arséniates (V) et sous forme d'arsénites (III) pour les espèces inorganiques. Les deux composés d'arsenic organique les plus souvent rencontrés dans l'environnement sont l'acide monométhylarsonique (MMA) et l'acide diméthylarsinique (DMA). Le mercure, quant à lui, peut se retrouver sous la forme du cation mercurieux (Hg^+) ou du cation mercurique (Hg^{2+}), l'espèce chimique la plus toxique et biodisponible est le méthylemercure (MeHg) (Rémy, 2002).

Ces dernières années, un problème concernant les peintures « antifouling »⁵ est devenu récurrent. En effet, le tributylétain (TBT), qui fait partie de la famille des composés organostanniques, se retrouve dans ces peintures (Hoch, 2001). Le TBT, puissant biocide, se retrouve ainsi dans les sédiments et affecte la faune et la flore dans ce biotope (Amouroux *et al.*, 2000). Le cas des organoétains dans l'environnement sera détaillé dans la partie suivante.

II. Les Organoétains (OTC⁶)

Ces composés très toxiques constituent un véritable problème environnemental, notamment par le fort apport anthropique dans le passé. L'étude, décrite dans ce mémoire, concerne la décontamination des sédiments portuaires pollués en tributylétain (TBT). Cette partie traitera donc des généralités sur les composés organostanniques, de leurs utilisations dans le monde industriel, avec une attention plus particulière portée sur l'aspect toxicologique de ces composés et notamment celui du TBT.

1. Généralités

Les organoétains sont les dérivés organiques de l'étain au degré d'oxydation +IV. Ils ont pour formule générale : $\text{R}_p\text{SnX}_{(4-p)}$ où R représente un groupement alkyle ou aryle et X est un anion ou un groupement anionique de charge unitaire, p étant compris entre 1 et 4.

⁵ Antifouling : Peintures « antisalissures » qui empêchent les organismes marins de se fixer sur la coque du bateau.

⁶ OTC : Organo Tin Compounds

Quatre familles de composés organostanniques se distinguent par rapport à leur degré de substitution :

- les monoorganoétains (MMT, MBT, MPhT, MOcT) pour lesquels $p=1$
- les diorganoétains (DMT, DBT, DPhT, DOcT) pour lesquels $p=2$
- les triorganoétains (TMT, TBT, TPhT, TOcT, TcHexT, TPrT) pour lesquels $p=3$
- les tétraorganoétains (TeBT) pour lesquels $p=4$.

2. Propriétés

Les propriétés des composés organostanniques dépendent fortement du nombre p et de la nature des radicaux organiques R . Le groupement X n'a pas d'effet marqué sur ces propriétés, sauf s'il possède lui-même des propriétés biocides ou toxiques (Ebdon *et al.*, 1998), ce dernier pouvant être un chlorure (-Cl), un fluorure (-F), un iodure (-I), un oxyde (-O), un carboxylate (-COOH), un caprylate (-C₈H₁₅O₂), un éthanolate (-C₂H₅O), un hydroxyle (-OH), un laurate (-C₁₂O₂H₂₃), un méthanolate (-CH₃O) ou un thiolate (-SOH) (Moore *et al.*, 1992). Les utilisations des composés organostanniques sont donc diverses selon leur formule chimique.

Suivant les conditions de pH, les composés organostanniques peuvent exister sous deux formes : la forme ionique pour un $pH < pK_a^7$ et sous la forme neutre lorsque $pH > pK_a$; la forme ionique étant la plus stable (Fent, 1996). Dans l'eau de mer, à pH sensiblement égal à 8, la forme hydroxyde du TBT prédomine, ce qui le rend plus toxique car il est plus facilement bioaccumulable.

3. Utilisations

Sachant que l'utilisation industrielle des organoétains dépend fortement de leur composition chimique et de leur substitution, le Tableau IV présente les différentes utilisations des composés butylés de l'étain : le monobutylétain (MBT), le dibutylétain (DBT) et le tributylétain (TBT).

⁷ $pK_{aTBT} = 6,25$

Tableau IV. Utilisations des composés butylés de l'étain.

Composés	Utilisations	Références
Monobutylétain (MBT)	- catalyseur - traitement du verre - agent stabilisant - polyesters ininflammables	(Blunden et Chapman, 1982; Maguire, 1991; Moore <i>et al.</i> , 1992; Dauchy <i>et al.</i> , 1993; Becker-van Slooten et Tarradellas, 1995; Fent et Hunn, 1995)
Dibutylétain (DBT)	- vermifuge dans les élevages de volaille (antihelminthique) - imperméabilisant - stabilisateur de PVC - agent stabilisant pour les opérations de vulcanisation des silicones à température ambiante pour la synthèse des mousses en polyuréthane	
Tributylétain (TBT)	- pesticide - composant des peintures anti-salissures pour les coques de bateau, les appointements, les bouées, les casiers de crabe, les filets... - composant de certaines peintures à l'eau - désinfectant et biocide dans les tours de réfrigération et les centrales électriques, mais aussi dans les bougies, les cires, les vaporisateurs et les lessives blanchisseuses - produit antimoisissure dans l'industrie du papier et du textile, les circuits de refroidissement, le traitement du bois et des pierres - répulsif pour rongeur - anti parasitaire dans la brasserie et la maçonnerie	

L'utilisation la plus remarquable du TBT est celle en tant que biocide dans les peintures *antifouling* des bateaux. Les mono- et dibutylétain ont été utilisés fréquemment comme stabilisateurs de plastiques, notamment dans le PVC.

Le milieu marin est donc fortement touché par la contamination en TBT, dû à son utilisation intensive en tant que biocide dans les peintures « *antifouling* ». Il est alors nécessaire de déterminer les impacts du TBT sur les organismes marins afin d'évaluer son niveau de toxicité.

La partie suivante abordera cet aspect toxicologique en donnant quelques exemples sur les mécanismes d'action du TBT sur les systèmes biologiques et leurs résultats.

4. Aspect toxicologique

La toxicité des organoétains augmente avec le nombre de groupements organiques qui les substituent. Elle est essentiellement due à leur forte liposolubilité (ou hydrophobicité) qui leur permet de traverser les membranes biologiques et de se bioaccumuler (Fent, 1996). L'échelle de toxicité généralement admise est la suivante (De Stefano *et al.*, 1999) :



Les principaux impacts du TBT, et des organoétains en général, sur les organismes ont été largement détaillés dans les travaux de Bryan et Gibbs (1991) et Fent (1996).

La première prise de conscience de l'impact du TBT sur les écosystèmes marins a eu lieu dans les années 80 avec la baisse de production d'huîtres (Barroso *et al.*, 2002), notamment dans le bassin d'Arcachon à la fin des années 70 où la production ostréicole a été fortement perturbée (Alzieu *et al.*, 1986; Alzieu, 2000), caractérisée par une baisse importante de la reproduction et une baisse de captage du naissain ainsi que des troubles de croissance. Depuis, la communauté scientifique s'est penchée sur ce problème afin d'expliquer le mécanisme d'attaque du TBT.

a) Influence sur le système nerveux et hormonal

Un des effets les plus marquants du TBT sur les gastéropodes est le développement d'un imposexe chez les femelles, c'est-à-dire qu'un pseudo-pénis se développe au niveau du système reproductif féminin entraînant alors des dysfonctionnements de ce dernier, pouvant aller jusqu'à la stérilité (Bryan *et al.*, 1986).

Deux axes d'études ont été suivis pour expliquer ce phénomène, orientant soit sur une problématique du système nerveux (Kishta *et al.*, 2007), soit vers une vision plus hormonale (McAllister et Kime, 2003).

En effet, selon l'étude de Kishta *et al.* (2007)., il semblerait que le TBT agisse de manière neurotoxique en perturbant la libération d'une hormone neuropeptidale : le *Penis Morphogenic Factor*. Ce mode d'action n'est encore qu'hypothétique, les travaux doivent être approfondis.

Par ailleurs, chez l'homme, il a été constaté qu'une exposition importante et répétée à du TBT entraîne des maux de tête, des cycles de dépression et de « rage », voire même chez certains patients humains des dommages cérébraux irréversibles (Kishta *et al.*, 2007). Le tributylétain perturbe donc le système nerveux mais les mécanismes mis en jeu sont encore inconnus.

Enfin, il est connu de longue date que le tributylétain, tout comme le triphénylétain, est un perturbateur endocrinien spécifique. Son action se focalise sur le cytochrome P450 aromatase qui gère la balance des hormones sexuelles.

b) Influence sur le système immunitaire

C'est sans doute l'aspect toxicologique du tributylétain le plus mal connu. En effet, ce dernier détruit les lymphocytes NK (*Natural Killer*) qui représentent 5 à 16 % des globules blancs de notre organisme (Kishta *et al.*, 2007). Le TBT inhibe toutes les fonctions des cellules NK : cytotoxicité, capacité de fixation sur la cellule infectée et expression de ses marqueurs. Les travaux de Whalen et Loganathan (2001) montrent qu'une exposition d'une heure à une concentration en TBT de 200 nmol.L⁻¹ diminue l'activité de lyse cellulaire des lymphocytes NK de 90 %. Ces recherches ont également révélé que le dibutylétain (DBT) agit de la même manière sur les lymphocytes ; cependant, la destruction des cellules NK est moins importante et plus lente. Enfin, les travaux réalisés sur le monobutylétain (MBT) ne montrent aucune toxicité de ce composé.

Le mode d'action du TBT sur les lymphocytes n'est pas connu. En revanche, il a été constaté, qu'en présence de TBT, la déficience des lymphocytes NK était corrélée à une diminution de la concentration intracellulaire en ATP⁸ et en AMPc⁹.

Malgré tout, il existe naturellement dans l'organisme des cytokines telles que l'interleukine. Ces composés stimulent la synthèse de lymphocytes pour contrer l'action du TBT. Dans ce cas de figure, une exposition de courte durée (1h) à du TBT n'engendre pas de dégradation irréversible du système immunitaire.

Paradoxalement à tous ces aspects toxiques des organoétains, certains d'entre eux présentent un intérêt pour le développement de nouvelles chimiothérapies (Tabassum et Pettinari, 2006). Mais pour cela, les organoétains doivent posséder 4 liaisons Sn-C.

Les autres composés existants dans la famille des organoétains possèdent un effet toxique plus ou moins prononcé pour les organismes vivants et constitue un véritable problème environnemental, d'où l'intérêt à le résoudre au plus vite avec une prise de conscience rapide de la communauté internationale.

⁸ATP : substrat de prédilection de nombreuses voies métaboliques car la rupture de la liaison phosphate libère une quantité importante d'énergie ($\Delta H = -30 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

⁹AMPc : messenger secondaire intervenant dans la régulation hormonale. Elle agit notamment dans la régulation du taux de glucose dans le sang.

Du côté de la santé humaine, l'homme est en contact avec les organoétains via sa nourriture, essentiellement par le poisson et la viande. L'Organisation Mondiale de la Santé a décrété, en 1999, que la Dose Journalière Admissible en TBT était de 0,25 µg.par kilogramme et par jour. Dans certains pays, notamment asiatiques où le poisson est un aliment de base, les teneurs ingérées sont bien plus élevées. Par exemple, au Japon 6,9 µg de TBT sont apportés quotidiennement par la nourriture (Heidrich *et al.*, 2001).

5. Dégradation du tributylétain

La dégradation des composés butylés de l'étain se fait généralement par désalkylation ou désarylation successives par rupture de la liaison Sn-C (Maguire *et al.*, 1983) :



Cette dégradation peut également se faire par voie photochimique (irradiation d'UV), thermique, chimique, voire même biologique (activité bactérienne). Néanmoins, la décomposition thermique n'étant possible qu'à partir de 200°C, les organoétains sont donc thermiquement stables dans les conditions environnementales de température (Hoch, 2001).

Les estimations des temps de demi-vie pour ces réactions de dégradation sont peu nombreuses dans les conditions naturelles. Dans les sols, la biodégradation de l'oxyde de tributylétain par des microorganismes en condition aérobie a été étudiée et la moitié du composé disparaît au bout de 15 à 20 semaines (Fent, 1996). Heroult *et al.* (2008) ont étudié la persistance des composés butylés de l'étain dans les sols. Ils ont trouvé un temps de demi vie compris entre 3 et 31 semaines dans des conditions expérimentales propices au développement microbien (20 °C, 13 % d'humidité). Dans les sédiments en milieu marin, une dégradation très lente se produit sous des conditions anaérobies, avec des temps de demi-vie aux alentours de l'année (Fent et Hunn, 1995). Sarradin *et al.* (1995) rapportent des temps de demi-vie compris entre 1,9 et 2,3 ans pour le TBT.

De Mora *et al.* (1995) trouvent un temps de demi-vie pour le TBT de 1,85 an, alors que Dowson *et al.* (1996) rapportent des temps de demi-vie situés entre 0,9 et 5,2 ans pour le

même composé. D'autres études dressent, pour le TBT également, un temps de demi-vie situé entre 1 et 5 ans (Hoch, 2001). D'autres valeurs sont disponibles en annexe I.

Les valeurs observées possèdent un écart important, pouvant s'expliquer soit par une différence de milieu (forte hétérogénéité des échantillons), soit par un problème au niveau du suivi expérimental, soit par des différences de procédures analytiques entre les différents auteurs.

➤ Index de dégradation des butyles

Diez *et al.* (2002) font ressortir de leurs études un terme permettant de prédire si une contamination aux composés butylés de l'étain sur un site est récente ou non : l'index de dégradation des butyles (BDI). Il s'agit du rapport entre la somme des concentrations en produits de dégradation (MBT et DBT) sur la concentration en TBT, exprimées en $\mu\text{g}(\text{Sn})\cdot\text{g}^{-1}$.

$$BDI = \frac{[MBT] + [DBT]}{[TBT]} \quad (2)$$

- Si le rapport est supérieur à 1, la somme des concentrations en MBT et DBT est supérieure à la concentration en TBT. Cela implique que le TBT est en partie dégradé et indique une contamination ancienne du site. Plus le BDI est grand, plus la dégradation du TBT est avancée.
- Si le rapport est inférieur à 1, la somme des concentrations en MBT et DBT est inférieure à la concentration en TBT. Par conséquent, la contamination du site est considérée comme récente, principalement dans le cas de sédiments de surface. Une autre interprétation peut faire état d'une dégradation ralentie du TBT en fonction des conditions du milieu.

Dans l'hypothèse que le MBT et le DBT proviennent de la seule dégradation du TBT, le BDI donne donc une indication de l'état d'avancement de la dégradation du TBT dans un milieu donné. Ainsi, la comparaison du BDI de plusieurs échantillons en fin de traitement donnera deux indications : l'une sur le comportement et le devenir du TBT dans la cellule de décontamination, et l'autre sur l'efficacité du procédé à abattre de manière significative la présence du TBT dans la matrice solide en comparaison d'une atténuation naturelle.

Après avoir détaillé les caractéristiques des sédiments et présenté les composés de l'étude, c'est à dire les composés butylés de l'étain (monobutylétain, dibutylétain et tributylétain), il est nécessaire de s'intéresser aux interactions qui existent entre ces contaminants et la matrice sédimentaire.

III. Interactions contaminants-matrice solide : cas particulier des composés organostanniques

La méthode de décontamination sera plus efficace si les processus qui lient le contaminant aux sédiments sont connus et bien référencés. Une première recherche sera effectuée sur les interactions existantes entre la kaolinite et le TBT afin d'en comprendre les mécanismes d'action. Ensuite seront abordées les interactions sédiment-TBT. Dans les deux cas, un point général sur les métaux sera abordé en premier lieu pour ensuite se focaliser sur le TBT.

De nombreux chercheurs ont travaillé sur le TBT et l'environnement marin (Maguire et Tkacz, 1985; Sarradin *et al.*, 1994; Langston et Pope, 1995; Alzieu, 1998; Burton *et al.*, 2004). D'autres se sont focalisés sur le comportement du TBT avec une matrice moins complexe, la kaolinite et ont fait ressortir les processus et les paramètres qui influent sur l'adsorption (Weidenhaupt *et al.*, 1997; Hoch et Schwesig, 2004).

1. Interaction contaminants-kaolinite

a) Généralités

Cette partie annonce les processus entrant en jeu lors de l'adsorption et de la désorption d'un cation divalent sur la kaolinite. Elle présente également les derniers travaux qui mettent en évidence la compétition de certains éléments métalliques lors de leur adsorption sur la kaolinite, en fonction de divers paramètres physico-chimiques du milieu dans lequel ils se trouvent. Le comportement du TBT, élément de l'étude présentée, sera abordé dans une partie ultérieure.

Deux sites d'adsorption se distinguent : les groupes $-\text{SiOH}$ (dits « silanol ») et les groupes $-\text{AlOH}$ (dits « aluminol »). Angove *et al.* (1997) ont déterminé que le cadmium s'adsorbait sur la kaolinite suivant deux processus bien distincts : (i) échange d'ions sur les sites silanol et (ii) complexation sur les sites aluminol.

- *Le pH et la Force Ionique*

L'adsorption d'éléments traces métalliques sur la kaolinite est fonction de plusieurs paramètres du milieu (pH, force ionique...). Plusieurs études ont démontré que la sorption des métaux sur la kaolinite dépend du pH du milieu (Sposito, 1983; Mitchell, 1993). Il est généralement admis que plus le pH augmente, plus la sorption des cations métalliques se fait spécifiquement alors que la sorption de métal par échange de cations est moins dépendante du pH.

La structure de la kaolinite peut être affectée par l'adsorption d'éléments traces métalliques (Miranda-Trevino et Coles, 2003). En premier lieu, le déplacement des ions H^+ et l'adsorption des cations Pb^{2+} , Zn^{2+} ou Cd^{2+} peuvent provoquer un gonflement, un stress interne, une floculation, une diminution de la force de cisaillement, ainsi qu'une augmentation de la conductivité hydraulique et de la compressibilité. Ensuite, la substitution des ions H^+ par les ions métalliques peut provoquer des déséquilibres dans les liaisons de van der Waals au sein de la kaolinite.

Alkan *et al.* (2008) affirment, dans leur étude sur l'adsorption du cuivre, que la quantité d'ions Cu^{2+} adsorbés diminue avec l'augmentation de la force ionique (augmentation des espèces ioniques dans le milieu) mais que cette quantité augmente avec le pH et la température.

- *Ions compétiteurs*

Sarkar *et al.* (2000) ont analysé l'adsorption de Hg (II) sur la kaolinite en fonction du pH et en présence des espèces chimiques Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ni^{2+} , Pb^{2+} . Ils ont montré que l'adsorption de Hg^{2+} est influencée par le pH et la présence de Cl^- , Ni^{2+} et Pb^{2+} . La force ionique et la présence de sulfates et de phosphates ont très peu d'impact sur l'adsorption de Hg (II). Cette dernière aurait lieu sur les sites silanol selon le modèle utilisé dans leur étude.

Eick *et al.* (2001) ont étudié l'adsorption du nickel. Ils ont montré que celle-ci possédait une étape rapide caractérisée par la chimisorption puis une étape lente caractérisée par la précipitation de surface de Ni-Al LDH (Hydroxyde Double Couche).

L'équipe d'Heidmann *et al.* (2005) s'est intéressée à la compétition d'adsorption entre le plomb et le cuivre. Ils ont montré qu'à pH 4 le plomb était préférentiellement adsorbé sur la kaolinite par rapport au cuivre. Par ailleurs, à pH supérieur, la quantité de cuivre adsorbée ne dépend plus de la présence du plomb.

Srivastava *et al.* (2005) sont allés plus loin sur la compétition d'adsorption d'éléments traces sur la kaolinite. Ils ont étudié le comportement des composés métalliques suivants Pb (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) vis-à-vis de l'adsorption sur la kaolinite, d'une part dans un système élémentaire (c'est-à-dire que les éléments ont été étudiés de façon indépendante) et d'autre part dans un système multi-élémentaire (présence des quatre éléments dans le milieu). Il se dégage les séquences de sélectivité suivantes : (1) pour le système élémentaire : $Cu > Pb > Zn > Cd$ et (2) pour le système multi-élémentaire, $Pb > Cu > Zn > Cd$ pour un pH_{50} , pH auquel l'adsorption atteint 50% (concentration des éléments dans le système élémentaire : $133,3 \mu\text{mol/L}$ et concentration des éléments dans le système multi-élémentaire : $33,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$) égal à 6. Ils notent, qu'à pH bas, ces métaux s'adsorbent sur des sites de charges variables par des réactions d'échange d'ions alors qu'à pH élevé, l'adsorption se fait par formation de complexes sur les angles du réseau cristallin et sur les faces octaédriques comprenant l'aluminium. Les complexes hydroxylés de Cu et Pb s'adsorbent en formant des complexes monodentates, alors que, l'adsorption des complexes hydroxylés de Cd et Zn sur des charges variables se produit en formant des complexes bidentates.

- *Modification de surface*

Bhattacharyya et Gupta (2008) rapportent que certains traitements d'argiles minérales peuvent modifier leur pouvoir adsorbant. Ils ont montré que l'« activation acide » de la kaolinite a pour conséquence de l'augmenter. Avec l'attaque acide, la structure cristalline de la kaolinite est transformée en une méta-kaolinite amorphe. Les ions octaédriques Al^{3+} sont préférentiellement relâchés de la structure de l'argile amenant à la formation de liens additionnels Al-OH et Si-OH, sans changer la structure minérale originelle. Cela a pour but

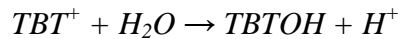
d'augmenter la surface d'échange donc la capacité d'adsorption, en éliminant les impuretés minérales et la dissolution partielle des couches externes. Leur étude portait sur les éléments traces suivants : Cd (II), Cr (VI), Co (II), Cu (II), Fe (III).

Ces différentes études ont donc montré que les processus d'adsorption sont régis par de nombreux phénomènes dépendants du milieu. Elles permettent également de mettre en avant les compétitions d'adsorption entre certains métaux, suivant leur spéciation. Ces données sont importantes à prendre en compte, notamment pour déterminer les conditions opératoires avec lesquelles le procédé de décontamination doit être développé.

b) Le tributylétain

Il a été précédemment démontré que les organoétains s'adsorbent sur les particules en suspension suivant deux processus : (i) par interaction électrostatique et/ou (ii) par liaison hydrophobe (Weidenhaupt *et al.*, 1997; Bueno *et al.*, 1998).

Arnold *et al.* (1997) ont déterminé un pK_a du TBT à 6,25 suivant la relation suivante :



À $pH < pK_a$, la forme TBT^+ prédomine et l'adsorption sur la kaolinite se fait par interaction électrostatique avec les charges négatives de surface de la kaolinite. Tandis qu'à $pH > pK_a$, les hydroxydes de TBT de charge nulle prédominent. En conséquence, les liaisons hydrophobes sont ici responsables de l'adsorption.

L'équipe de Hoch (2004) a travaillé sur l'adsorption du TBT sur la kaolinite en fonction du pH et de la salinité. Elle a montré que le maximum d'adsorption du TBT sur la kaolinite était réalisé pour un pH de 6 et une salinité de 0 psu¹⁰. Si cette dernière variable augmente, la quantité de TBT adsorbé est fortement réduite en raison de la compétition pour les sites d'adsorption entre le TBT et les autres espèces cationiques.

Par ailleurs, les mêmes auteurs ont proposé un schéma d'adsorption du TBT sur la kaolinite (Figure 5).

¹⁰ PSU : Practical Salinity Unit : 1 psu = 1 g NaCl par kg d'eau de mer

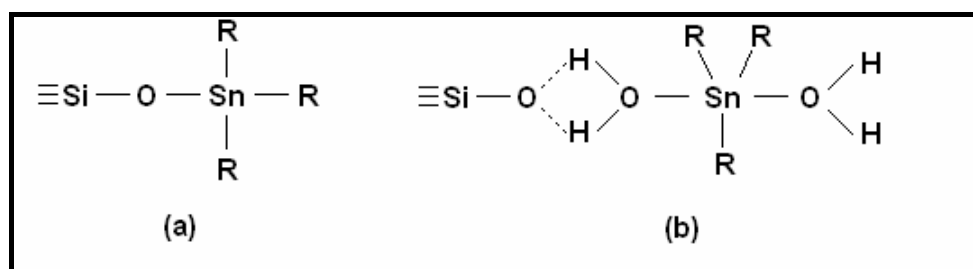


Figure 5. Représentation schématique de l'adsorption du TBT sur un groupe Si-O de la kaolinite (a) molécule TBT⁺ et (b) molécule de TBT dihydratée (Hoch et Bandara, 2005).

Cette représentation schématique met en évidence la variété des liaisons suivant les conditions opératoires. Les liaisons électrostatiques présentées sur la Figure 5(a) pour un pH inférieur au pka semblent plus difficiles à rompre que celles sur la Figure 5(b). Il en résultera une réflexion sur le protocole à adopter en fonction du milieu à traiter.

Différents auteurs se sont penchés sur la modélisation de l'adsorption du TBT sur la kaolinite. Ils ont utilisé le coefficient de distribution K_D qui est un modèle empirique traduisant de manière simple l'adsorption d'un élément sur une matrice solide (Tableau V). Ce coefficient est le rapport entre la concentration de l'espèce dans la phase solide ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) et la concentration de l'espèce dans la phase liquide ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

$$K_D = \frac{[TBT]_{sorb}}{[TBT]_{aq}} \quad (3)$$

Tableau V. Différentes valeurs de K_D concernant le TBT dans la kaolinite.

K_D (L.kg^{-1})	Conditions opératoires	Références
51-89	Laboratoire, argile pure, pH 6, salinité 0 ‰	(Hoch, 2004)
5-110	Laboratoire (tests en réacteurs fermés), argile pure, pH 4 $I^{11}=0,01-10 \text{ mmol.L}^{-1}$ KCl	(Weidenhaupt <i>et al.</i> , 1997)

Les valeurs obtenues sont très variables. Elles dépendent des conditions opératoires (milieu expérimental, matrice solide, concentration en TBT).

¹¹ I : Force Ionique

2. Interaction contaminants-sédiment

a) *Généralités*

Comme cela a été vu précédemment, le sédiment est une matrice complexe avec laquelle les contaminants s'associent selon différents processus physiques, chimiques et biologiques (Chapman *et al.*, 1998). Les caractéristiques physico-chimiques du sédiment telles que la distribution granulométrique, le pH, la salinité, la matière organique et les conditions d'oxydo-réduction sont très importantes car elles influent sur les formes chimiques des contaminants (Bonnet, 2000; Geffard, 2001).

De plus, les sédiments possèdent de très fortes propriétés tensioactives et complexantes (Bonnet, 2000). Les substances humiques peuvent réagir avec les composés minéraux dissous, tels que les ions métalliques. Il se forme alors, avec les cations métalliques, des humates ou fulvates plus ou moins solubles dans le milieu liquide.

La répartition des contaminants entre la forme dissoute et la forme colloïdale ou la forme particulaire dépend des conditions hydrodynamiques (dynamique calme ou forte, turbidité, lumière...), des paramètres physico-chimiques du milieu (pH, potentiel-redox, salinité...) ainsi que de l'activité biologique (activités bactériennes, bioturbation, dégradation...) (Wen et Allen, 1999) (Figure 6).

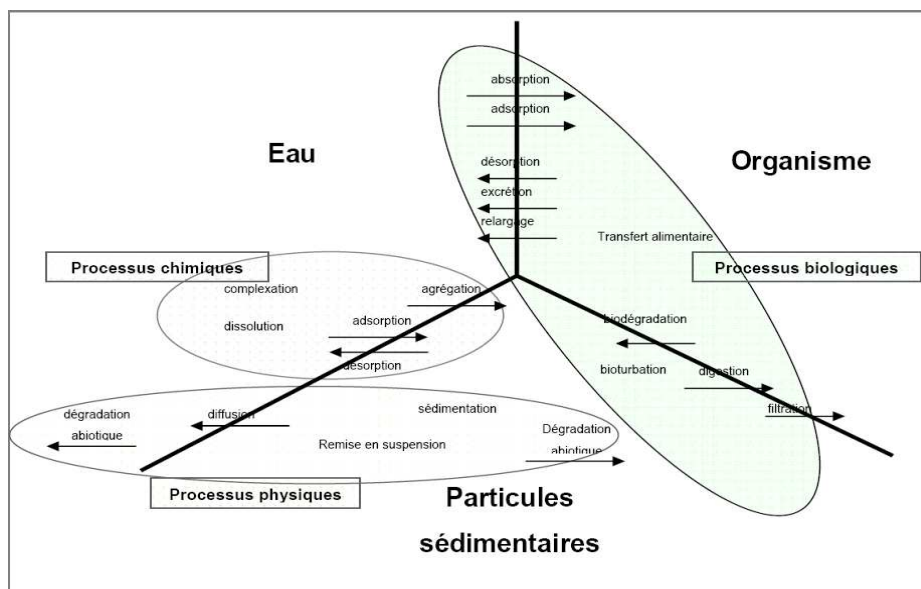


Figure 6. Principaux processus contrôlant le cycle des contaminants dans le milieu aquatique (Benoit (2005), modifié d'après Forstner (1989a)).

Les contaminants sont présents dans la phase aqueuse soit sous forme complexée, soit sous forme dissoute, et peuvent être transférés dans la phase solide soit par agrégation et sédimentation des agrégats, soit par le phénomène de sorption sur les particules. De plus, les propriétés physico-chimiques peuvent modifier les états de surface des particules et ainsi la sorption de ces contaminants. De ce fait, ces derniers peuvent être remobilisés dans la phase aqueuse, soit par diffusion, soit par désorption. Dans la nature, les organismes vivants accumulent les contaminants à partir des phases aqueuse et solide par absorption, d'où leur introduction dans la chaîne alimentaire.

Parmi tous ces phénomènes, notre étude s'orientera principalement sur les processus chimiques, à savoir la sorption et la désorption, dont va dépendre l'efficacité du procédé de décontamination des sédiments.

b) Le tributylétain

Benoit (2005) présente un schéma complet de la répartition des composés butylés de l'étain et des différentes formes de transfert en milieu marin (Figure 7).

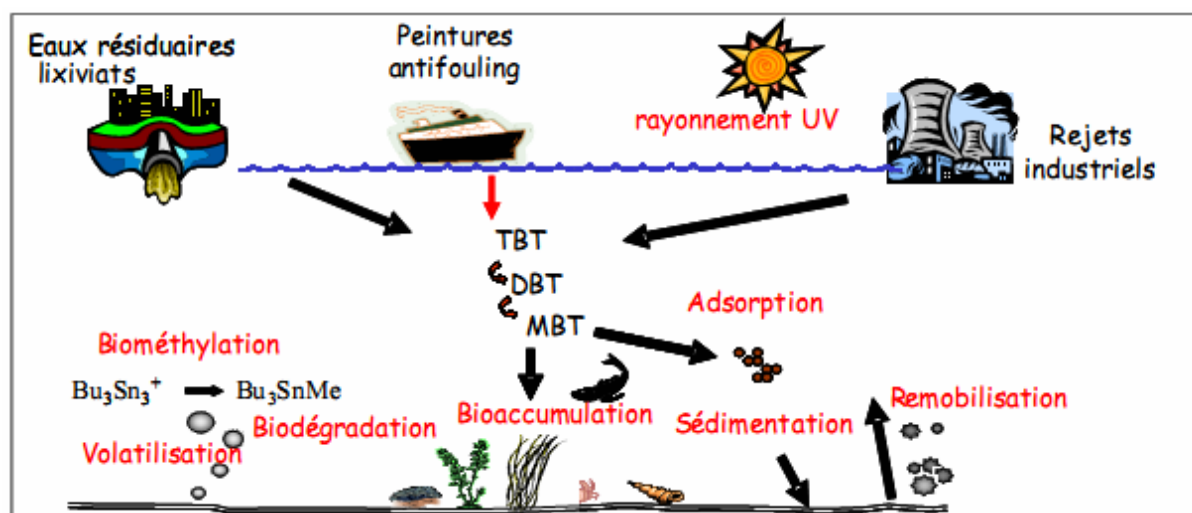


Figure 7. Cycle biogéochimique des composés organostanniques dans l'environnement marin.

La présence du TBT en milieu marin est due principalement à la dissolution des peintures « antifouling » des bateaux, même si une quantité non négligeable est apportée par les rejets industriel et urbain.

Dans l'eau, le TBT peut se dégrader, avec l'activité bactérienne ou sous rayonnement UV, en DBT et MBT. Dès leur entrée dans le milieu aquatique, ces composés vont subir divers processus. Ils peuvent, soit être absorbés par les organismes vivants, soit être dégradés jusqu'à l'étain minéral, soit être adsorbés sur les particules en suspension qui constitueront les sédiments. Cependant, la remobilisation des particules sédimentaires dans le milieu aquatique entraîne la libération des organoétains, dont la quantité relarguée s'ajoute à celle déjà en solution.

Les paramètres qui influent sur la sorption et la désorption du TBT sur les sédiments portuaires ont fait l'objet de nombreuses études. Différents auteurs se sont appuyés, sur l'expression du K_D , coefficient de distribution, pour traduire le comportement du TBT vis-à-vis de la matrice solide. Ainsi, l'étude des valeurs du K_D et des variables physico-chimiques du milieu permettra d'évaluer le comportement d'une espèce vis-à-vis d'une matrice solide choisie.

Tableau VI. Différentes valeurs de K_D concernant le TBT dans le sédiment marin.

K_D (L.kg ⁻¹)	Conditions opératoires	Références
100-8000	Sédiment naturel, test en réacteurs fermés, conditions marines (estuaire)	(Unger <i>et al.</i> , 1988)
7400	Sédiment naturel marin	(Sarradin <i>et al.</i> , 1995)
248-24677	Sédiment naturel d'estuaire	(Langston et Pope, 1995)

Le Tableau VI indique que les valeurs de K_D varient suivant les conditions opératoires dans une large gamme (10¹ à 10⁵ L.kg⁻¹). Le TBT est généralement considéré comme une molécule peu mobile et donc va se concentrer plus facilement dans le sédiment (Unger *et al.*, 1988).

Langston et Pope (1995) ont étudié le comportement du TBT présent dans plusieurs échantillons de sédiments avec des conditions opératoires bien définies. Ils ont réalisé des expériences en réacteur fermé mettant en jeu du TBT marqué au carbone 14 pour suivre son évolution, avec plusieurs types de sédiment naturel. Les paramètres qu'ils ont fait varier sont les suivants : la concentration du TBT, la concentration des matières en suspension, la salinité, le pH et la nature du sédiment. Ils ont alors observé que l'adsorption du TBT était plus importante (83,5 %) pour des concentrations basses en TBT en phase liquide que pour des concentrations très fortes (63 %) (Niveau de contamination entre 6 et 6000 ng.L⁻¹ en TBT).

Comme attendu, le K_D est dépendant de la concentration de la matière en suspension, puisque les concentrations à l'équilibre de TBT dans les phases liquide et solide diminuent en fonction de la charge de sédiment ajoutée. La salinité joue également un rôle important sur le K_D du TBT. Les auteurs ont constaté que les concentrations du TBT dans la phase liquide augmentaient en fonction de la salinité et que celles-ci diminuaient pour de très fortes valeurs de salinité. L'interprétation de ce phénomène est très complexe car il fait intervenir plusieurs paramètres physico-chimiques. La salinité et le pH sont des paramètres interdépendants qui influent sur la complexation du TBT en solution.

Laughlin Jr *et al.* (1986) ont montré que la spéciation du TBT en solution est fortement dépendante du pH. A pH 8, il peut se former les espèces suivantes $TBTCl$, TBT_2CO_3 , $TBTOH$, TBT « aquo complex¹² » qui ont des processus d'adsorption et/ou de désorption bien définis sur les sédiments (échange d'ions, complexation de surface). Suivant la salinité, il y a donc compétition entre les ions TBT^+ et les autres cations en solution (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , et K^+).

Burton *et al.* (2004) ont apporté des éléments concernant l'adsorption et la désorption du TBT sur des sédiments naturels. Tout en confirmant les travaux de Langston et Pope (1995) sur l'effet du pH, de la salinité et de la teneur en matière organique du sédiment sur l'adsorption du TBT sur la matrice solide, ils ont, en plus, modélisé la spéciation du TBT en fonction du pH et de la salinité en prenant les espèces suivantes TBT^+ , $TBTOH$ et $TBTCl$, deux valeurs de salinité (5 et 30 psu) (Figure 8)

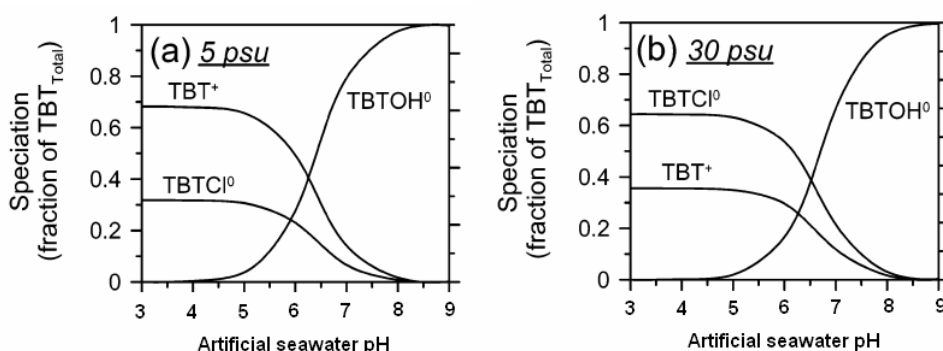


Figure 8. Formes chimiques aqueuses du TBT en fonction du pH d'une eau de mer artificielle avec une salinité à 5 psu (a) et à 30 psu (b) (l'eau de mer a été considérée comme une solution de NaCl) (Burton *et al.*, 2004).

¹² TBT « aquo complex » : Complexe aqueux ($Bu_3SnX + H_2O \rightarrow Bu_3Sn(H_2O)^+ + X^-$)

Il est intéressant de constater que la distribution du TBT change en fonction de la salinité du milieu. Pour une faible salinité et un pH inférieur à 6,25, c'est la forme TBT^+ qui domine alors que pour les mêmes conditions de pH mais avec une forte salinité, la forme prédominante est le TBTCl .

3. Réactifs particuliers

Plusieurs études se sont intéressées à déterminer les constantes d'équilibre du TBT dans des milieux bien définis (Shoukry, 1993; Arnold *et al.*, 1997; Weidenhaupt *et al.*, 1997).

Shoukry (1993) s'est focalisé sur les constantes de stabilité pour les complexes du TBT avec des ligands organiques (Tableau VII).

Tableau VII. Constante de stabilité (log K) à 25 °C des complexes TBT/ligands organiques

Cation	Ligand (protons ionisables)	pKa	log K
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}^+$	glycine	9,6	$5,79 \pm 0,02$
	proline	10,58	$6,73 \pm 0,02$
	norvaline	9,53	$5,70 \pm 0,02$
	serine	8,95	$5,03 \pm 0,03$
	leucine	9,58	$5,69 \pm 0,02$
	aspartic acid	9,54	$5,62 \pm 0,07$
	asparagine	8,70	$4,93 \pm 0,03$
	mercaptoethanol	9,70	$7,21 \pm 0,02$
	imidazole	7,00	$3,91 \pm 0,06$
	methylamine	10,51	$6,59 \pm 0,02$
	ethanolamine	9,37	$5,63 \pm 0,02$
	ethylenediamine	9,89	$6,47 \pm 0,01$
	histidine	9,10	$5,91 \pm 0,01$
	histamine	9,86	$6,56 \pm 0,01$
	penicillamine	10,41	$7,40 \pm 0,02$
	cysteine	10,15	$6,70 \pm 0,01$
glutathione	9,47	$6,53 \pm 0,04$	

Il ressort de cette étude que le TBT va se lier préférentiellement au mercaptoéthanol et à la pénicillamine ($\log K > 7$). Arnold *et al.* (1997) ainsi que Weidenhaupt *et al.* (1997) ont déterminé les constantes de stabilité pour des complexes du TBT avec des ligands inorganiques tels que Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- dans des milieux définis (Tableau VIII).

Tableau VIII. Constante de stabilité (log K) à 25 °C des complexes TBT/ligands inorganiques

Cation	Ligand	Milieu	Complexe formé et log K (constante de stabilité)	
$(C_4H_9)_3Sn^+$	Cl^-	NaCl var. pH 4	$(C_4H_9)_3SnCl$	0,60
	Br^-	NaBr var. pH 4	$(C_4H_9)_3SnBr$	0,43
	ClO_4^-	NaClO ₄ var. pH 4	$(C_4H_9)_3SnClO_4$	0,09
	NO_3^-	NaNO ₃ var. pH 3	$(C_4H_9)_3SnNO_3$	$0,62 \pm 0,17$
	$H_2PO_4^-$	/	$(C_4H_9)_3SnH_2PO_4$	1,32

Les constantes de stabilité sont sensiblement les mêmes pour les complexes formés avec Cl^- et NO_3^- . Le complexe phosphaté est, d'après le Tableau VIII, le plus stable.

La solubilité des organoétains dépend du nombre et de la longueur de la chaîne alkylée ainsi que de la composition du milieu dans lequel se trouve le composé (Blunden et Chapman, 1982; Hoch, 2001). La solubilité de l'oxyde de tributylétain varie de 5 à 10 mg.L⁻¹. D'autres auteurs ont déterminé les solubilités de différents complexes du TBT (annexe I).

En conséquence, ces données sont importantes dans notre étude. Le comportement du TBT et des complexes du TBT formés, en fonction du pH et de la solution mise en jeu, va influencer l'efficacité de la méthode de décontamination. Suivant l'espèce, celle-ci sera soit chargée positivement, soit chargée négativement, soit neutre, et sa charge conditionnera son élimination. Suivant le réactif mis en jeu, la spéciation de l'espèce complexée du TBT peut évoluer : son interaction et son affinité avec la matrice solide sera alors modifiée soit dans un sens positif, c'est-à-dire que son élimination est rendue plus facile avec la désorption du complexe TBT formé de la matrice solide, soit dans un sens négatif, c'est-à-dire que son affinité avec la matrice solide est accrue avec le complexe TBT formé. Ce dernier aura alors du mal à migrer dans la cellule malgré les forces électriques mises en jeu dans le procédé.

Chapitre 2. ASPECTS REGLEMENTAIRES

En milieu marin, les sédiments viennent s'accumuler dans les zones portuaires réduisant considérablement l'espace destiné aux voies navigables. Il est donc nécessaire d'enlever ces sédiments pour les rétablir. Ces opérations sont appelées opérations de dragages. Cependant, comme toute opération de chantier, celles-ci sont soumises à des normes et à une réglementation.

De plus, les sédiments qui sont enlevés de leur milieu naturel, sont considérés comme des déchets ; ils sont donc également soumis à une réglementation suivant leur transport et leur utilisation future. A l'heure actuelle, selon des normes strictes et leur niveau de contamination, les sédiments sont soit immergés en mer dans une zone réglementée (clapage en mer), soit déposés à terre pour traitement.

Afin de mettre en place les processus de décontamination, il est donc nécessaire de connaître les lois ou normes qui s'y rapportent. Pour cela la réglementation existante sur les opérations de dragage, sur la gestion des sédiments post-dragage sera détaillée dans la partie suivante, en insistant sur les valeurs réglementaires mises en place dernièrement concernant le TBT dans les sédiments.

I. Réglementation sur les opérations de dragage

Le fondement de la réglementation sur le dragage et l'immersion ou le dépôt à terre des sédiments relève prioritairement de la *loi sur l'eau n° 92.3 du 3 janvier 1992*, de la *loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006* sur l'eau et les milieux aquatiques, des décrets et des arrêtés pris pour leur application :

- *Arrêté du 23 février 2001* fixant les prescriptions applicables aux travaux de dragage de ports et de leurs accès et/ou rejet afférent.
- *Décret 99-736 du 27 août 1999* modifiant le décret 93.743 du 29 mars 1993 relatif à la nomenclature des opérations soumises à autorisations (A) ou à déclaration (D) de l'article 10 de la loi sur l'eau.
- *Décret 93-743 du 29 mars 1993* relatif aux procédures d'autorisation et de déclaration prévues à l'article 10 de la loi sur l'eau. Les opérations de dragage et d'immersion ou de mise en dépôt sont concernées par la rubrique 3.4.0 de ce même décret.

1. Dispositions internationales en matière d'immersion des sédiments

Les opérations d'immersion de sédiments marins font l'objet d'autorisations préfectorales, basées sur des dispositions réglementaires nationales prises en application des lignes directrices fixées par les conventions internationales dites convention OSPAR¹³ et convention de Londres. Les dispositions qui régissent les immersions de matériaux de dragage résultent des travaux menés dans le cadre de différentes conventions :

- *Convention d'Oslo du 15 février 1972* pour la prévention de la pollution des mers par les opérations d'immersion.
- *Convention de Londres du 29 décembre 1972* sur la prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion des déchets.
- *Convention de Paris du 22 septembre 1992* qui se substitue à celle d'Oslo et relative à la protection du milieu marin de l'atlantique du Nord-est (convention OSPAR 92).

¹³ Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est (convention d'OSlo et de PARis).

Au regard des risques écologiques potentiels pour les écosystèmes côtiers, ces conventions ont édicté les lignes directrices de la gestion des matériels de dragage, et notamment les conditions dans lesquelles doivent s'effectuer, sur les sites de dragage, les prélèvements d'échantillons et les analyses de sédiments.

Les pays membres ont également déterminé pour les éléments métalliques et les substances les plus toxiques, des seuils (Tableau IX) imposant des contraintes plus ou moins fortes en fonction de la toxicité de ces sédiments :

- **Niveau 1 (N1)** : Concentrations en contaminants au dessous desquelles l'immersion peut être autorisée ; une étude complémentaire est requise dès le dépassement de ce seuil.
- **Niveau 2 (N2)** : Concentrations en contaminants au dessus desquelles l'immersion ne peut être autorisée sauf si cette démarche est prouvée la moins dommageable pour l'environnement aquatique et terrestre.

2. Dispositions nationales en matière d'immersion des sédiments

Outre les textes de référence mentionnés précédemment, sur le plan des dispositions techniques, l'*arrêté français du 14/06/2000* relatif aux niveaux de référence doit être pris en compte lors d'une analyse de sédiments marins présents en milieu naturel ou portuaire. Il existe également le *décret français n°82-842 du 29 septembre 1982* pris pour l'application de la *loi n° 76-599 du 7 juillet 1976* relative à la prévention et à la répression de la pollution marine par les opérations d'immersion effectuées par les navires et aéronefs, et à la lutte contre la pollution marine accidentelle.

En France, la stratégie retenue pour l'élaboration des valeurs guides est basée sur une exploitation statistique des teneurs en contaminants métalliques, mesurées lors de campagnes pluriannuelles. L'examen de la distribution des résultats permet de déterminer pour chaque contaminant la valeur dite de « bruit de fond », c'est-à-dire la teneur naturelle sans apport anthropique identifiable.

Le Groupe d'Etudes et d'Observations sur les Dragages et l'Environnement (GEODE)¹⁴ a proposé des valeurs guides exprimées en mg.kg^{-1} de Matière Sèche (MS) N1 et N2 (citées précédemment) pour les métaux dans les sédiments destinés à l'immersion (Tableau IX).

- Au-dessous du niveau N1, l'impact potentiel est jugé neutre ou négligeable, les valeurs observées se révélant comparables aux bruits de fond environnementaux.
- Entre les niveaux N1 et N2, une investigation complémentaire peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré et du degré de dépassement du niveau 1. Des tests sont alors pratiqués pour évaluer la toxicité globale des sédiments.
- Au delà du niveau N2, une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices peuvent laisser présager un impact potentiel de l'opération. En fonction des résultats obtenus, l'immersion est susceptible d'être interdite et la mise en place de solutions alternatives encouragée. Une étude d'impact approfondie est alors jugée indispensable.

Tableau IX. Valeurs guides des niveaux 1 et 2 pour les métaux (mg.kg^{-1} MS) retenues par la France (Arrêté du 14/06/2000).

Contaminant (mg.kg^{-1} MS)	Niveau N1	Niveau N2
Arsenic (As)	25	50
Cadmium (Cd)	1,2	2,4
Chrome (Cr)	90	180
Cuivre (Cu)	45	90
Mercure (Hg)	0,4	0,8
Nickel (Ni)	37	74
Plomb (Pb)	100	200
Zinc (Zn)	276	552

Cette liste de métaux n'est pas exhaustive mais prend en compte les éléments métalliques les plus nocifs pour la faune et la flore marines. Néanmoins, il manque, par exemple, les éléments suivants : Aluminium (Al), l'étain (Sn), l'antimoine (Sb). Les valeurs seuils du TBT sont présentées dans le paragraphe III, Tableau XI.

¹⁴ GEODE : Groupe interministériel créé après un important séminaire sur le dragage des sédiments à Nantes en 1989 et chargé, par décision ministérielle du 10 décembre 1990, de produire un guide de bonnes pratiques en matière de dragage portuaires.

3. Dispositions nationales en matière de dépôt et/ou d'épandage des sédiments

Contrairement à l'immersion en mer des produits de dragages, il n'existe pas de réglementation spécifique relative au dépôt à terre des sédiments et notamment à leur qualité physico-chimique. En l'absence de texte, il est communément admis de prendre en considération les niveaux de référence prescrits par la législation pour l'épandage des boues de stations d'épuration (*décret français n°97-1133 du 8 décembre 1997* relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées ; *arrêté français du 8 janvier 1998*). Le Tableau X donne les valeurs limites des contaminants dans ces boues.

Tableau X. Teneurs limites admissibles dans les boues de stations d'épuration (Arrêté du 8 janvier 1998).

Contaminant	Valeur limite dans les boues (mg.kg ⁻¹ MS)	Valeur limite dans les sols (mg.kg ⁻¹ MS)
Cadmium	15	2
Chrome	1000	150
Cuivre	1000	100
Mercurure	10	1
Nickel	200	50
Plomb	800	100
Zinc	3000	300
Cr + Cu + Ni + Zn	4000	

MS : Matière sèche

A cette législation vient s'ajouter une *décision de la commission européenne du 3 mai 2000* qui, à la rubrique 17 « déchets de construction et de démolition », inclut les boues de dragage dans une sous rubrique 17.05 « terres, cailloux et boues de dragage ».

Le *décret français n°2002-540 datant du 18 avril 2002* reprend cette classification et scinde les boues de dragage en 2 catégories dans la nomenclature:

- Rubrique 17.05.05* : « Boues de dragage contenant des matières dangereuses ».
- Rubrique 17.05.06 : « Boues de dragage autres que celles visées à la rubrique 17.05.05 ».

Cette nouvelle approche implique pour les producteurs de boues de dragage de tenir compte des objectifs de la *loi n° 75-633 du 15 juillet 1975* sur les déchets et notamment de :

- prévenir et réduire la production et la nocivité des déchets,
- organiser le transport des déchets en le limitant en distance et en volume,
- valoriser les déchets (énergie, nouveaux matériaux...),
- assurer l'information du public sur les opérations de production et d'élimination des déchets.

4. Dispositions nationales en matière d'envoi en Centre de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU)

Une des pratiques utilisées pour éliminer les sédiments est l'envoi en CSDU. *La directive 1999.31.CE*, concernant la mise en décharge des déchets, implique que les sédiments doivent répondre à certains critères pour rentrer en centre de stockage (*Arrêté français du 30 décembre 2002* relatif au stockage des déchets dangereux).

Il existe trois classes de CSDU qui sont susceptibles d'accepter des déchets selon des seuils de contamination :

- CSDU 1 (ou de classe 1) : destiné à accueillir les déchets dangereux.
- CSDU 2 (ou de classe 2) : qui reçoivent les ordures ménagères et déchets assimilés à celles-ci.
- CSDU 3 (ou de classe 3) : qui reçoivent les déchets inertes : terres, gravats, béton concassé, etc.

Ces informations sur la législation montrent qu'il n'existe pas vraiment de cadre réglementaire sur la gestion des boues de dragage et des produits de curages tant au niveau mondial qu'au niveau européen voire français. La réglementation française aborde très peu les problèmes éco-toxicologiques de ces produits et leur devenir possible. Les niveaux de référence établis par le groupe Géode et repris dans l'arrêté du 14 Juin 2000 constituent les seuls seuils existants pour déterminer l'impact environnemental de ces produits, mais ne concernent que l'immersion. Au final, en l'absence de valeurs guides réglementaires, les opérateurs établissent eux-mêmes leurs propres grilles de valeurs. De plus, ces produits sont parfois considérés à tort comme des déchets et la réglementation des déchets s'applique de ce fait.

II. Législation spécifique au TBT dans les sédiments

1. Disposition au niveau mondial

Au niveau mondial, l'Organisation Maritime Internationale (OMI) a commencé à s'intéresser à ce sujet lors du congrès d'octobre 2001 (Rudel *et al.*, 2007). Il s'en est suivi, en 2003, une loi interdisant la mise sur le marché et l'utilisation de peintures contenant de l'étain¹⁵. Depuis, cette mesure n'est toujours pas effective car, pour des raisons économiques, une partie des nations membres de l'OMI n'a pas encore ratifié ce texte. L'OMI souhaite que cette interdiction totale du TBT prenne effet le 1^{er} Janvier 2008 (Champ, 2003).

2. Dispositions au niveau national et au niveau européen

La France a été le premier pays à interdire l'utilisation du TBT dans les peintures *antifouling* sur les bateaux d'une taille inférieure à 25 m. Cette décision a progressivement été suivie par d'autres pays européens : l'Allemagne et les Pays Bas en 1989 (Rudel *et al.*, 2007), le Portugal en 1993 (Barroso et Moreira, 2002) jusqu'à la *directive européenne 2002/62/EC* interdisant totalement l'utilisation du TBT dans les peintures.

De plus, en 2000, la communauté européenne a, dans le cadre de sa politique sur l'eau (Directive Cadre Européenne ou DCE), répertorié les organoétains en tant que « substances dangereuses prioritaires ». D'après la *circulaire DCE 2005/12* relative à la définition du « bon état » des milieux, la valeur seuil de la concentration en TBT a été fixée à $1.10^{-2} \mu\text{g.kg}^{-1}$ sur les sédiments.

Concernant les conditions d'immersion en mer des sédiments dragués, le Groupe d'Etudes et d'Observations sur les Dragages et l'Environnement (GEODE) a proposé des valeurs guides en TBT présentées dans le Tableau XI.

¹⁵ Une résolution de l'OMI (A.895) a été proposée, adoptée le 5 octobre 2001, interdisant les peintures antifouling à base d'étain à compter du 1^{er} janvier 2003

Tableau XI. Valeurs guides pour le traitement des sédiments contenant du TBT.

Niveaux	Concentration TBT en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ MS	Proposition
1	0 à < 100	Immersion autorisée, sans condition particulière
2	100 à < 400	Immersion autorisée sous réserve : Bio-essais et étude locale d'impact
3	≥ 400	Immersion autorisée sous réserve : Etude d'impact approfondie

3. Contexte actuel

L'interdiction du TBT dans ces peintures « *antifouling* » implique par la suite de concevoir d'autres produits pour traiter les coques des bateaux. Une fois cette interdiction mise en place, se posera alors la question de la décontamination des sédiments des ports et des estuaires. A ce constat s'ajoute également le fait que cette interdiction n'est pas respectée puisque le TBT est encore utilisé dans certains pays, comme Singapour et la Malaisie (Champ, 2000; Champ, 2003).

En ce qui concerne les pays, dont la France, n'employant plus de TBT dans leurs peintures, plusieurs études de suivi temporel ont été menées, ayant pour but de montrer l'efficacité, ou non, des mesures prises. Ces études temporelles ont été possibles grâce aux banques de données environnementales constituées dans différents pays. En Allemagne (Rudel *et al.*, 2007) et au Portugal (Barroso et Moreira, 2002), le constat est le même : la teneur en TBT dans les eaux douces (rivières, lacs...) diminue régulièrement ; la concentration de TBT dans les poissons a été divisée par 8 en 10 ans. Sachant que le temps de demi-vie du TBT dans un sédiment peut être de quelques dizaines d'années, ce constat semble encourageant.

A l'inverse, dans les zones portuaires, les concentrations en TBT dans les organismes vivants sont constantes, voire en augmentation. Dans certains ports à forte activité marchande les dommages causés semblent irréversibles. Certaines espèces de gastéropodes ont déjà disparu du fait de la stérilité de l'ensemble des populations femelles.

En Allemagne, il a également été constaté que la teneur en triphénylétain (TPhT) des eaux douces était en augmentation. Ce composé, bien qu'étant lui aussi un perturbateur endocrinien, est toujours employé comme pesticide agricole. Ces différents constats montrent

l'importance d'un cadre légal à l'interdiction du TBT. Ils laissent supposer cependant qu'un renforcement de la loi, ainsi qu'un élargissement à d'autres organoétains et à d'autres secteurs d'activité, améliorerait l'efficacité de cette interdiction.

III. Evaluation des risques

1. Impacts environnementaux

Dans le cas où la contamination des sédiments est intermédiaire entre les niveaux 1 et 2, les résultats analytiques seuls ne permettent pas de juger du risque écologique que représente leur immersion. Des analyses écotoxicologiques sont alors nécessaires.

Pour faciliter l'évaluation des risques de ces sédiments, le groupe interministériel GEODE a entrepris l'élaboration d'un logiciel d'aide à la décision, Géodrisk, basé sur les résultats d'analyses chimiques recommandées par les « instructions techniques portant sur le prélèvement et l'analyse des déblais de dragage » en date du 14 juin 2000.

Géodrisk est un outil qui permet de discriminer les sédiments dragués, selon leur niveau de contamination, leur toxicité potentielle et mesurée, apportant ainsi une aide à la décision pour les gestionnaires.

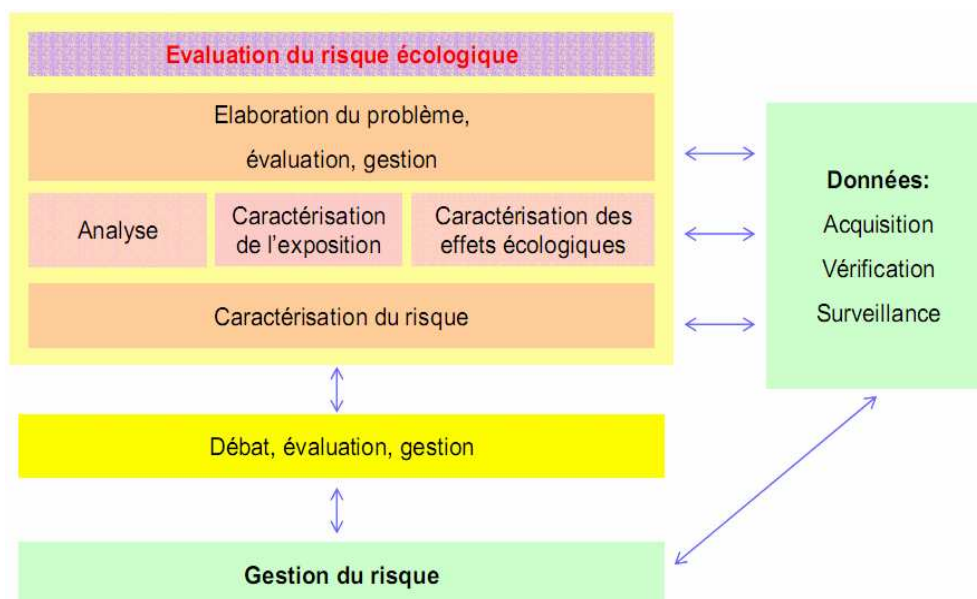


Figure 9. Schéma général de l'analyse du risque (Alzieu, 1999).

A partir d'une méthode simplifiée, basée sur les prescriptions réglementaires en vigueur, l'utilisateur a la possibilité de personnaliser son évaluation, tant par la prise en compte d'un plus grand nombre de contaminants que par l'utilisation de plusieurs tests de toxicité. Alzieu (1999) propose également un schéma conceptuel concernant la réflexion à mener pour déterminer le devenir des sédiments dragués (Figure 9).

2. Devenir des sédiments marins

L'étude d'impact préalable va déterminer le devenir des sédiments marins dragués. Les différentes options, proposées pour la gestion de ces derniers, sont présentées dans la Figure 10. Elles prennent en compte le niveau de contamination des sédiments marins (basé sur les recommandations N1 et N2 du GEODE)

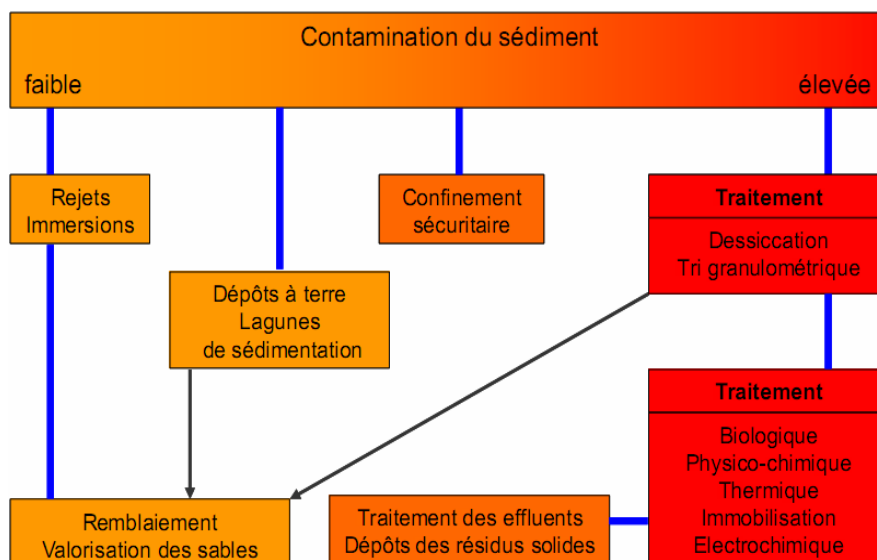


Figure 10. Ensemble des possibilités pour le devenir des sédiments dragués (Alzieu, 1999).

Le devenir des sédiments dragués dépend de la qualité chimique des sédiments et du risque qu'ils représentent pour le milieu récepteur. Si la qualité des sédiments le permet, ils sont restitués au milieu naturel (par surverse ou par immersion) ou valorisés (épandage agricole, matériaux de construction, remblais, etc.). Dans le cas contraire, ils sont stockés à terre (bassins de décantation, confinement, etc.) ou ils subissent des traitements spécifiques appropriés de dépollution en fonction de leur niveau et du type de contamination.

Chapitre 3. ETAT DE L'ART : LES PROCEDES DE DECONTAMINATION DES SEDIMENTS

La directive cadre européenne sur l'eau (2000) a réduit de manière significative les valeurs seuils en contaminants dans l'eau et les sédiments. Le traitement des sédiments portuaires devient alors une tâche environnementale majeure pour le développement durable. La décontamination des composés organostanniques, notamment du tributylétain (TBT), de par leur très forte toxicité et leur présence dans les vases de dragage, représente un enjeu économique et environnemental très important.

Pour évaluer l'efficacité et la viabilité d'un procédé et estimer si celui-ci peut avoir sa place sur le marché, il est nécessaire de définir l'état de l'art. Cela consiste à répertorier les procédés existants qui entrent dans le même domaine d'activité que celui en développement, de tirer leurs caractéristiques techniques et économiques afin de permettre aux développeurs de situer leur procédé par rapport au contexte actuel.

Ce chapitre présentera dans une première partie les procédés actuels de décontamination des sédiments avec leurs avantages et inconvénients ainsi que leur coût, puis dans une seconde partie seront présentés les procédés émergents avec leurs spécificités.

I. Procédés actuels de décontamination des sédiments

Comme il a été souligné, les sédiments, enlevés de leur milieu naturel à cause du phénomène de dragage, sont soumis à une réglementation très stricte, et donc analysés pour déterminer leur niveau de contamination. Si les boues portuaires prélevées sont conformes à la législation (recommandations N1 et N2, arrêté du 14 Juin 2000, législation sur l'épandage des boues), celles-ci peuvent être remises en mer ou épandues. Mais si la teneur en polluant est supérieure à la législation, elles doivent être traitées ou envoyées en centre d'enfouissement technique.

Les procédés de traitements des sédiments portuaires sont similaires à ceux utilisés pour décontaminer les sols. Ces procédés incluent le prétraitement, la séparation physique, des procédés thermiques, la décontamination biologique, la stabilisation/solidification et les lavages. Cependant, contrairement au traitement du sol, très peu de techniques de décontamination ont été commercialisées pour les sédiments (Mulligan *et al.*, 2001).

La gestion des sédiments contaminés constitue donc un enjeu technologique, économique et environnemental. Il s'agit pour l'exploitant de choisir entre ne pas intervenir ou effectuer un traitement partiel ou total des sédiments. La phase de caractérisation des sédiments devient alors très importante car elle déterminera la technologie adéquate à mettre en œuvre et à estimer le coût.

Une synthèse des procédés de traitement des sédiments est réalisée dans ce chapitre. Elle les différencie suivant leur catégorie et leur mode d'action tout en mettant en évidence les composés traités et les coûts.

1. Procédures de traitement

Il existe deux procédures de traitement des sédiments (Ramade, 1998) :

- *In situ* : traitements effectués en place sur la (ou les) matrice(s) polluée(s)
- *Ex situ* ou hors site : traitements effectués en dehors du site nécessitant l'extraction des matrices polluées.

Par ailleurs, l'enlèvement des sédiments pour les traiter sur barge ou sur le rivage constitue un traitement sur site.

Les traitements *in situ* bénéficient d'un faible coût, les risques sont minimes. Cependant, leur efficacité reste à démontrer et leur mise en œuvre est assez fastidieuse.

Les traitements sur site (sur barge ou sur rivage) bénéficient de l'absence de transport et les contaminants sont définitivement détruits ou transférés. Par contre, les coûts de traitement sont relativement importants et le traitement sur rivage nécessite de grands terrains (Rulkens, 2005).

Pour les traitements *ex situ*, l'enlèvement des sédiments est logiquement effectué. La sortie du site initial a pour avantage l'acceptation par la population locale mais, en revanche, les coûts sont importants (extraction, transport, traitement) (Rulkens, 2005).

2. Procédés actuels de traitement des sédiments

Les caractéristiques physico-chimiques varient beaucoup d'un sédiment à un autre. Elles vont conditionner le type de traitement à mettre en place. Il est couramment admis que la pollution se retrouve généralement sur les particules fines. Pour un sol (distribution granulométrique étalée), la proportion de matériaux grossiers (dépollués) et potentiellement valorisables est nettement plus importante que pour un sédiment constitué d'une forte proportion de particules fines (argiles, colloïdes...). Dans le cas du sol, une simple séparation granulométrique peut suffire à récupérer les particules contaminées. Le cas des sédiments est beaucoup plus complexe. Sa teneur en eau (de 40 à 90 %) et la taille des particules (< 63 µm) font que la décontamination des sédiments nécessite la combinaison de plusieurs techniques. Ces dernières sont regroupées en trois classes :

- Traitement par concentration du polluant : les polluants sont isolés de la matrice solide qui est en partie décontaminée.
- Traitement par dégradation du polluant : les polluants sont détruits par voies chimique (oxydation) ou biologique (biodégradation). Ce traitement n'est applicable qu'aux composés organiques et à certains composés organométalliques.
- Traitement par neutralisation du polluant : la matrice solide est soit détruite (incinération) soit rendue inerte (stabilisation/solidification). Dans ce cas les contaminants ne sont plus mobilisables.

Les principaux paramètres qui peuvent influencer les performances de dépollution des procédés sont les suivants (Clozel *et al.*, 2002) :

- la nature et la concentration des polluants,
- la granulométrie du sédiment,
- la répartition chimique des contaminants en fonction de la granulométrie,
- l'existence et l'amplitude des phénomènes physico-chimiques entre les contaminants et les constituants du sédiment (densité, hydrophobie, chimie de surface),
- la spéciation des espèces chimiques polluantes.

Cette partie présentera les différentes techniques de traitement des sédiments suivant la méthode utilisée : physique, biologique, chimique et thermique. Certaines de ces techniques ont prouvé leur validation opérationnelle et sont donc développées au stade industriel ; d'autres en sont au stade pilote et expérimental, et nécessitent une validation pour un développement plus conséquent. Les stades d'application concernant les procédés de traitement seront spécifiés dans chaque partie.

a) Conditionnement des sédiments

La première chose concernant le traitement des sédiments est le conditionnement. Il se fait sur des sites, ayant fait l'objet d'une étude préalable, qui ont pour vocation unique de recevoir les sédiments dragués et de retenir les contaminants. Ce conditionnement nécessite, vu les grandes quantités de sédiments dragués, une grande superficie (dans la mer, pour le clapage¹⁶ ; sur la côte, sur une île...). Ensuite interviennent les mécanismes de désorption des contaminants qu'il faut maîtriser : lixiviations, écoulements, effluents, volatilisation, absorption par les plantes et ingestion par les animaux présents dans le sédiment.

Dans le cas d'un conditionnement à terre, l'oxygénation des sédiments par les eaux de pluie peut mener à la contamination des nappes souterraines par les métaux (propriétés de mobilisation des métaux) (Muller *et al.*, 2007). Le moyen d'aller à l'encontre de ce phénomène est d'installer une géomembrane et des drains pour récupérer les effluents. Cependant, les gaz émis ne sont pas maîtrisés.

¹⁶ Clapage : opération consistant à déverser en mer des substances du type déchets ou produits de dragage. Par extension, le clapage désigne toute opération de rejet en mer de boues ou de solides.

b) Traitements physiques

Les procédés physiques ont plus pour but de réduire le volume de sédiment à traiter (élimination des gros débris), de réduire la teneur en eau, de favoriser la sédimentation des particules solides, de séparer les matériaux valorisables de ceux à intégrer dans une chaîne de traitement ou à mettre en dépôt qu'à la décontamination propre du sédiment, sauf dans le cas de l'extraction sous vide, où les contaminants volatils seront éliminés (Tableau XII).

Tableau XII. Traitement par voie physique.

Méthodes	Procédés mis en œuvre
Assèchement	- Lagunage, - Filtres presses
Séparation granulométrique	- Dégrilleur, - Hydrocyclone
Séparation densimétrique	- Flottation / décantation (ou sédimentation), - Centrifugation
Méthodes faisant intervenir les propriétés volatiles de certains contaminants	- Extraction sous vide

La technique utilisée dépend du matériau que l'on veut traiter (ex. : sédiments avec fort pourcentage d'eau). La quantité d'eau dépend du type de dragage et de la technologie utilisée pour le traitement (Mulligan *et al.*, 2001). Les sédiments dragués mécaniquement contiennent plus de 50 % d'eau tandis que les sédiments dragués hydrauliquement contiennent environ 20 % d'eau. La plupart des techniques de prétraitement requièrent au plus 40 % d'eau. La centrifugation, le filtre presse, les bassins de décantation sont des moyens utilisés pour l'assèchement des sédiments.

Les procédés physiques ont été développés au stade industriel. Ils sont utilisés pour séparer les grosses des petites particules sur lesquelles les contaminants vont s'adsorber préférentiellement. Ces procédés sont d'autant plus intéressants qu'ils vont réduire le volume des sédiments et réduire le coût des transports (en CSDU). Le volume des grosses particules pourra aussi, après analyses, être valorisé. Les prétraitements physiques concentrent les contaminants dans des petits volumes. Leurs utilisations sont donc intéressantes avant les techniques thermiques, chimiques ou d'autres procédés. Ils nécessitent la mise en place de structures adaptées avec un traitement des résidus en bout de chaîne. Bien qu'ils soient souvent coûteux, les traitements physiques sont efficaces.

c) Traitements biologiques

Il existe différentes techniques pour le traitement par voie biologique qui peuvent être réalisées sur site ou ex situ. Les différentes méthodes sont présentées dans le Tableau XIII.

Tableau XIII. Traitement par voie biologique.

Méthodes	Procédés mis en œuvre
Biodégradation/ Bioremediation (utilisation des micro-organismes pour dégrader les contaminants)	- Bioréacteur (ex situ) - Compostage (sur site) - Epandage (ou « <i>land-farming</i> ») (sur site)
Phytoremediation (utilisation des végétaux pour capter, dégrader les contaminants)	- Phytoextraction - Phytostabilisation

Les procédés biologiques, décrits dans le Tableau XIII, ont été développés industriellement. Concernant la phytoremediation, son utilisation reste encore au stade expérimental. Ils sont reconnus pour leur efficacité à traiter une contamination organique telle que les HAP légers (le phénanthrène, le pyrène, l'anthracène, le benzo(a)pyrène...) et les BTEX (Pizzul *et al.*, 2007; Valentin *et al.*, 2007). Ils deviennent de plus en plus efficaces pour traiter la contamination en métaux lourds (propriétés oxydantes ou réductrices de l'espèce qui agit sur le métal en le rendant moins toxique : par exemple Hg et Cd oxydés, As et Fe réduits) (Rehman *et al.*, 2008). Néanmoins, l'élément métallique reste en place dans la matrice solide comme certaines techniques physiques.

La bioremediation consiste à injecter et/ou accroître l'activité des micro-organismes dans les sédiments, tout en y ajoutant des nutriments et/ou de l'oxygène. Elle présente certains inconvénients dont la difficulté à maîtriser la teneur en oxygène dissous et les réactions secondaires. Le « *land-farming* » et le compostage sont des procédés biologiques ayant pour but de favoriser l'activité biologique (aérobie ou anaérobie) qui va dégrader les composés organiques.

Le bioréacteur est une application ex situ de la bioremediation dont les paramètres de traitement (pH, température, O₂ dissous, nutriments, lixiviats produits...) sont maîtrisables. Ce procédé est relativement peu coûteux et très efficace (>90%). Cependant les inconvénients majeurs restent l'odeur et la durée.

La phytoremediation fait appel aux facultés des végétaux à capter ou dégrader les contaminants. Il existe trois phénomènes : la phytoextraction (propriétés accumulatrices des plantes pour les métaux), la phytodégradation (propriétés dégradantes des plantes pour les composés organiques), la phytostabilisation (présence des plantes pour réduire le phénomène d'érosion ou de ruissellement des particules portant le contaminant) (Mendez et Maier, 2008).

Ces différents procédés sont encore au stade expérimental car il reste à contrôler les réactions et les effets secondaires, ainsi qu'une connaissance sur les effets à long terme. L'efficacité dépend de la structure du sédiment. Par ailleurs, des plantes modifiées génétiquement sont développées pour permettre une hyperaccumulation des métaux (US-EPA, 1999).

Le choix du procédé se fera par une étude préalable de la quantité de matière à décontaminer et surtout du type de polluant et de la matrice. Un compromis entre la durée du traitement, son coût également, et la quantité de matière à dépolluer est nécessaire. Pour des faibles quantités, le bioréacteur, par exemple, semble convenir avec un coût relativement modeste et une durée de traitement courte. Pour des quantités élevées, le procédé bioréacteur ne conviendrait pas car son coût est extrêmement élevé et la durée de traitement est proche de celle d'un procédé comme le « *land farming* ». Ce dernier, pour des quantités élevées, est plus adapté avec un faible coût et un traitement efficace.

Les procédés biologiques ne modifiant pas la structure minérale des matériaux d'excavation, de nombreuses recherches sont consacrées à l'optimisation de ces méthodes existantes pour que leur efficacité progresse rapidement. Les procédés biologiques sont naturels et en général avec des impacts environnementaux faibles pour un coût faible. Cependant, ils nécessitent de grandes superficies d'action et une longue durée de traitement. Le bioréacteur se détache de ce schéma par son coût élevé avec une durée de traitement considérablement réduite.

d) Traitements chimiques

Les traitements chimiques reposent sur la transformation chimique des éléments polluants contenus dans les sédiments. Dans ce cas, le polluant peut soit être mis en solution puis récupéré (lixiviation), soit piégé puis récupéré (extraction par solvant), soit stabilisé pour

réduire leur mobilité (agent chimique permettant de fixer les métaux). Les méthodes par voie chimique sont présentées dans le Tableau XIV.

Tableau XIV. Traitement par voie chimique.

Méthodes	Procédés mis en œuvre
Extraction : - par oxydation / complexation - par solvant	- Lixiviation - Lavages/Lessivages
Stabilisation / Immobilisation	- Ajout d'un agent chimique (Réacteur/Lagunage)
Echange d'ions	- Résine cationique ou anionique

L'efficacité des traitements chimiques dépend fortement du caractère de la contamination (organique ou inorganique) et de plusieurs paramètres, tels que le pH, la granulométrie, la Capacité d'Echange Cationique (CEC) et surtout de la spéciation de l'espèce chimique polluante dans le cas d'une contamination inorganique. Toutefois, le rendement du traitement chimique concernant les composés organiques et inorganiques (métaux, cyanures) est supérieur au traitement biologique. Les procédés chimiques ont été validés à l'échelle industrielle.

Les traitements chimiques nécessitent l'utilisation soit de solutions acides ou basiques, soit de solvants avec des agents complexants. L'objectif est soit d'extraire le contaminant sans modification de la structure chimique, de le récupérer et de le traiter, soit de détruire le contaminant avec un agent très oxydant (ozone, peroxyde d'hydrogène...), dans le cas d'une contamination organique, en contrôlant les paramètres chimiques (pH, pouvoir oxydant ou réducteur, précipitation, complexation, réactivité, inflammabilité, corrosivité...).

Le traitement chimique permet une décontamination en métaux et contaminants organiques (HAP, BTEX...) des sédiments, s'appliquant pour des granulométries fines de la matrice (Mulligan *et al.*, 2001). Ces procédés chimiques très efficaces (entre 70 et 90 % de rendements de décontamination) et rapides sont très coûteux (grande consommation de réactifs) avec la mise en place de structures élaborées.

e) Traitements thermiques

Plusieurs procédés thermiques ont été développés pour traiter les sols et les sédiments. Le Tableau XV présente les différents procédés thermiques.

Tableau XV. Traitement par voie thermique.

Méthodes	Procédés mis en œuvre
Volatilisation	Désorption par chauffage entre 250 et 450 °C
Oxydation	Incinération (900-1200 °C)
Réduction	Ajout d'hydrogène comme gaz réducteur à température élevée
Vitrification	Utilisation d'un courant électrique pour chauffer le sol à des températures élevées (1600-2000 °C)
Stabilisation / Immobilisation	Ajout d'un agent liant et solidification à haute température

Les procédés thermiques ont été développés au stade industriel. Il existe, par exemple, les procédés Thermophile® de Deep Green (basé sur la volatilisation des polluants par chauffage entre 300 et 400 °C) et XTRAX® de Chemical Waste Mgmt (basé sur la réduction thermique)

La désorption thermique est un procédé applicable à certaines pollutions organiques et inorganiques tels que les cyanures et le mercure. Elle permet également de réduire le volume de la phase contaminée. Son coût est sensiblement égal à celui des traitements biologiques. Cependant, ce procédé demande beaucoup de rigueur et de technicité. De plus, les contaminants ne sont pas détruits ; il faut traiter les flux d'air contaminé. Cette technique dépend du taux d'humidité de la matrice et de la teneur en Matières Organiques (MO). Si celle-ci est trop élevée, il n'est pas possible de réaliser une désorption thermique.

L'incinération permet la destruction des composés organiques et inorganiques (procédé permettant de traiter les déchets dangereux) et s'applique également pour les déchets contaminés en métaux et en cyanures. Comme la désorption thermique, cette technique est sujette à des normes de rejets atmosphériques très strictes, ce qui implique un traitement des gaz en aval important. De plus, ce procédé destructif génère des cendres qu'il faut nécessairement stocker ou revaloriser.

La réduction thermique est une technique assez récente qui permet de réduire les composés organiques et inorganiques en produits plus légers et moins toxiques. Cette technique a la particularité de ne produire que peu de gaz nocifs et son efficacité ne dépend pas de la teneur en eau du matériel excavé (Mulligan *et al.*, 2001).

La vitrification s'applique à des matrices contaminées en composés organiques et inorganiques. Elle permet une immobilisation des métaux et évite ainsi leur remobilisation. Les matériaux traités peuvent ainsi être revalorisés dans la construction suivant des normes. Comme les autres techniques, elle demande beaucoup d'énergie et est très coûteuse. De plus, ce procédé produit des gaz de combustion qu'il faut traiter.

L'immobilisation ou stabilisation s'applique également aux composés organiques et inorganiques. Si la réglementation le permet, les matériaux traités peuvent être revalorisés. L'ajout de grandes quantités de substances hydroxylantes pour fixer les composés augmente le pH et dénature la matrice. Par ailleurs, la silice peut être utilisée pour encapsuler les contaminants. Cette technique ne permet pas toutefois de détruire le contaminant qui peut être potentiellement lixivé suite à la dégradation progressive de la matrice liante.

Il est nécessaire de préciser que les différents procédés thermiques sont extrêmement coûteux et nécessitent une étude environnementale et un suivi particulièrement poussés. Ils ne permettent pas une décontamination totale dans le sens « élimination du contaminant de la matrice » mais plutôt un confinement, pour une contamination en métaux. Il existe donc un risque de remobilisation du contaminant, variable suivant la technique et les conditions environnementales.

f) Exemples d'applications industrielles de traitement des sédiments

La quantité de sédiments dragués annuellement atteint environ 400 millions m³ aux Etats-Unis (Amiran *et al.*, 1999) et environ 120 millions de tonnes de sédiments en poids sec en Europe (OSPAR commission 2000 et 2001). Au niveau national, la quantité de sédiments à draguer est estimée à 50 millions de m³ (Alzieu, 2001) Les volumes en jeu sont très importants mais aussi très variables en fonction de la taille des ports et de leur position géographique. Les dragages les plus importants sont réalisés par les ports situés sur les estuaires de grands fleuves charriant des débits solides conséquents et dont la longueur des chenaux d'accès à la mer est importante : de 80 km pour Anvers à 25 km pour Nantes et Rotterdam.

Cela représente donc un nombre important de chantiers mis en place afin de gérer les sédiments dragués. Suivant l'activité économique du port, les autorités sont capables de mettre en place un système global et innovant de gestion et de traitement des sédiments dragués. C'est le cas des ports de New York/New Jersey (NY/NJ) aux Etats-Unis et d'Anvers en Belgique (Jones *et al.*, 2001).

Dans le cas des ports de New York, le projet est supporté notamment par l'agence pour la protection de l'environnement Américaine (US Environmental Protection Agency ou US EPA), la division ingénierie de l'armée américaine (US Army Corps of Engineers), le district de New York et le département de l'énergie (US Department of Energy) qui ont développé les technologies suivantes à l'échelle industrielle (1,5-500 m³). Elles permettent de décontaminer entre 400 000 et 500 000 m³ de sédiments par an (10 % du volume à draguer) pollués par des HAP, des PCB, des dioxines/furanes et des métaux :

- lavage des sédiments,
- désorption thermique,
- solidification/stabilisation,
- extraction par solvant,
- traitement thermique haute température.

Il ressort de leurs études que les méthodes par traitement thermique se révèlent être les plus efficaces quant à la réduction de la pollution à caractère organique et métallique (100 % pour les composés organiques, 90 % pour les métaux¹⁷). La méthode d'extraction par solvant est efficace pour éliminer les composés organiques (95 %) mais pas les métaux. A l'inverse, la solubilisation/stabilisation agit sur la pollution métallique (60 %) mais n'a aucun effet sur les composés organiques. L'action du lavage permet d'éliminer la pollution organique et métallique (80 %) mais dans une moindre mesure que les traitements thermiques (90%). Les entreprises présentes (BioGenesis, International Technology Corporation, Marcor, Metcalf & Eddy, BioSafe, Gas Technology Institute et Westinghouse) ont réussi à développer un système global de traitement appliqué aux sédiments (séchage puis traitement thermique pour valorisation des sédiments) avec un coût de fonctionnement de 39 \$/m³ de sédiment.

¹⁷ As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag, Zn

Le projet (« TBT clean ») réalisé sur le port d'Anvers, en Belgique, est supporté par les autorités du port (Antwerp Port Authority, APEC-Antwerp Port Consultancy), l'ERC (Environmental Research Center). Il s'intéresse principalement à la décontamination des sédiments pollués par le TBT (entre 1 et 60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ MS en TBT suivant la location et la profondeur du prélèvement). Les entreprises présentes (DEME¹⁸, Envisan) ont optimisé et appliqué plusieurs technologies de traitement des sédiments qui sont les suivantes :

- lagunage,
 - bioremediation,
 - phytoremediation,
 - oxydation chimique,
 - oxydation électrochimique,
 - traitement thermique.
-
- DEME
- Envisan

Concernant le lagunage, les tests au stade pilote industriel de DEME ont duré quatre mois pour quatre lagunes de 25 m³ chacune et ont permis une réduction de 80 % du TBT dans la matrice solide. Les principaux phénomènes qui permettent la dépollution sont la destruction de la molécule par voie biologique et par UV (dépollution en surface : nécessité de mélanger la masse sédimentaire). Le lagunage a permis de réduire considérablement le volume de sédiments (évaporation de l'eau présente dans le sédiment).

La biorémédiation (sur site) a été testée sur 20 m³ de sédiments dragués dans des conditions d'aération contrôlées avec addition de nutriments pendant 6 mois. Les résultats obtenus atteignent les 70 % de rendement de décontamination (pour une concentration moyenne initiale de 1,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ MS en TBT). Lorsque la concentration initiale est d'environ 70 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ MS en TBT, le procédé permet de réduire la concentration de TBT à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ MS en TBT.

La phytoremediation (stade pilote pré-industriel) a été testée pour déterminer le comportement du TBT vis-à-vis de certaines espèces végétales. Les essais ont montré que le procédé ne pouvait pas être un procédé de traitement à part entière concernant le TBT car la phyto-extraction du TBT n'est pas observée. Cependant, la phytoremediation permet une amélioration des rendements de décontamination si elle est couplée à la bioremediation.

¹⁸ DEME : Dredging Environmental & Marine Engineering

L'oxydation chimique au permanganate a permis d'obtenir des rendements de 96 % pour des sédiments contaminés de 3 à 35 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MS en TBT. Le volume traité était de 1,5 m³ avec une dose de permanganate importante de 0,5 kg/kg de MS. Le développement à l'échelle industrielle n'a pas été validé en raison des risques chimiques encourus (oxydation de la matière organique).

L'oxydation électrochimique (procédé breveté (Stichnothe *et al.*, 2001)) a été testée sur des volumes de 5 kg MS avec des concentrations de 3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MS en TBT. Le procédé permet de descendre à des valeurs de 0,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MS en TBT en 24 heures de traitement. Cependant, la technologie fait apparaître des composés chlorés toxiques empêchant la réutilisation des sédiments. L'évaluation économique n'a pas permis d'appliquer le procédé au stade industriel.

La société Envisan a, de son côté, développé un système global de traitement avec une première partie, séchage et réduction du volume à traiter, comprenant un filtre presse, et une deuxième partie constituée du traitement thermique. Ce dernier fonctionnait avec 22 T.h⁻¹ de sédiments contaminés avec environ 72 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MS en TBT. A une température de 450°C, les rendements de décontamination atteignaient 99 %.

Il existe deux procédés français de traitement des sédiments. L'un est développé par la société Ecoterres, l'autre par la société Idra Environnement. Tous deux traitent les sédiments qui ont subi une contamination organique et/ou inorganique.

- *Ecoterres*

La gestion des sédiments proposée par cette entreprise commence avec une déshydratation par lagunage ou par filtre presse. Ensuite, sur un site défini, il effectue le traitement des sédiments par biorémediation ou par traitement chimique. Le sédiment décontaminé sera finalement valorisé (remblais) ou éliminé (CSDU).

- *Idra Environnement*

Une solution globale de gestion des boues de dragage en procédant à diverses étapes de traitement est proposée. Une mise en dépôt des sédiments est effectuée en premier lieu, suivie d'une déshydratation. Puis, les sédiments peuvent être soit valorisés après une étape d'hydrocyclonage ou de criblage, soit traités à la chaux ou thermiquement pour une mise en

décharge future. La société a la particularité de posséder une unité de déshydratation mobile constituée de décanteurs centrifuges, d'une unité de séchage mobile constituée d'un sécheur-granulateur.

Il est intéressant de noter, pour les différents exemples cités ci-dessus, que le traitement par voie thermique a été choisi pour la décontamination des sédiments pollués par des métaux et des composés organiques. Les entreprises sélectionnées ont procédé à une phase de séchage pour réduire considérablement le volume des sédiments à traiter pour ensuite appliquer le procédé thermique. Dans les cas abordés, les sédiments sont revalorisés après traitement.

3. Devenir des sédiments après traitement

Comme il a été vu précédemment, les sédiments dragués, suivant leur niveau de contamination, peuvent être, soit rejetés en mer par surverse au moment du dragage, soit immergés dans les zones autorisées, soit déposés à terre en vue d'un stockage ou d'un traitement. Dans ce dernier cas, les sédiments sont valorisés après traitement contre la pollution : ils peuvent entrer dans la composition de remblais ou de matériaux pour la construction de bâtiments, ou peuvent également servir à recharger des plages.

Lorsque l'option du stockage à terre est envisagée, elle demande des surfaces très importantes pas toujours disponibles. Le recours au stockage à terre pour les sédiments fins est très peu utilisé en France, vraisemblablement par manque de sites appropriés (Alzieu, 1999). A cela s'ajoutent les coûts élevés des traitements de dépollution qui s'appliquent pour de faibles volumes de sédiments, ce qui explique en partie pourquoi cette matrice soit restituée au milieu naturel.

4. Aspect économique

Les coûts des différents procédés vus précédemment sont présentés par la Figure 11. Ils sont exprimés en euros par tonnes de matière sèche (€/TMS). Les écarts de coûts pour un même procédé, sont fonction de plusieurs paramètres tels que la matrice solide à traiter, sa masse, les différents polluants pris en compte, la durée du traitement, les produits à acheter pour le traitement choisi, la consommation énergétique.

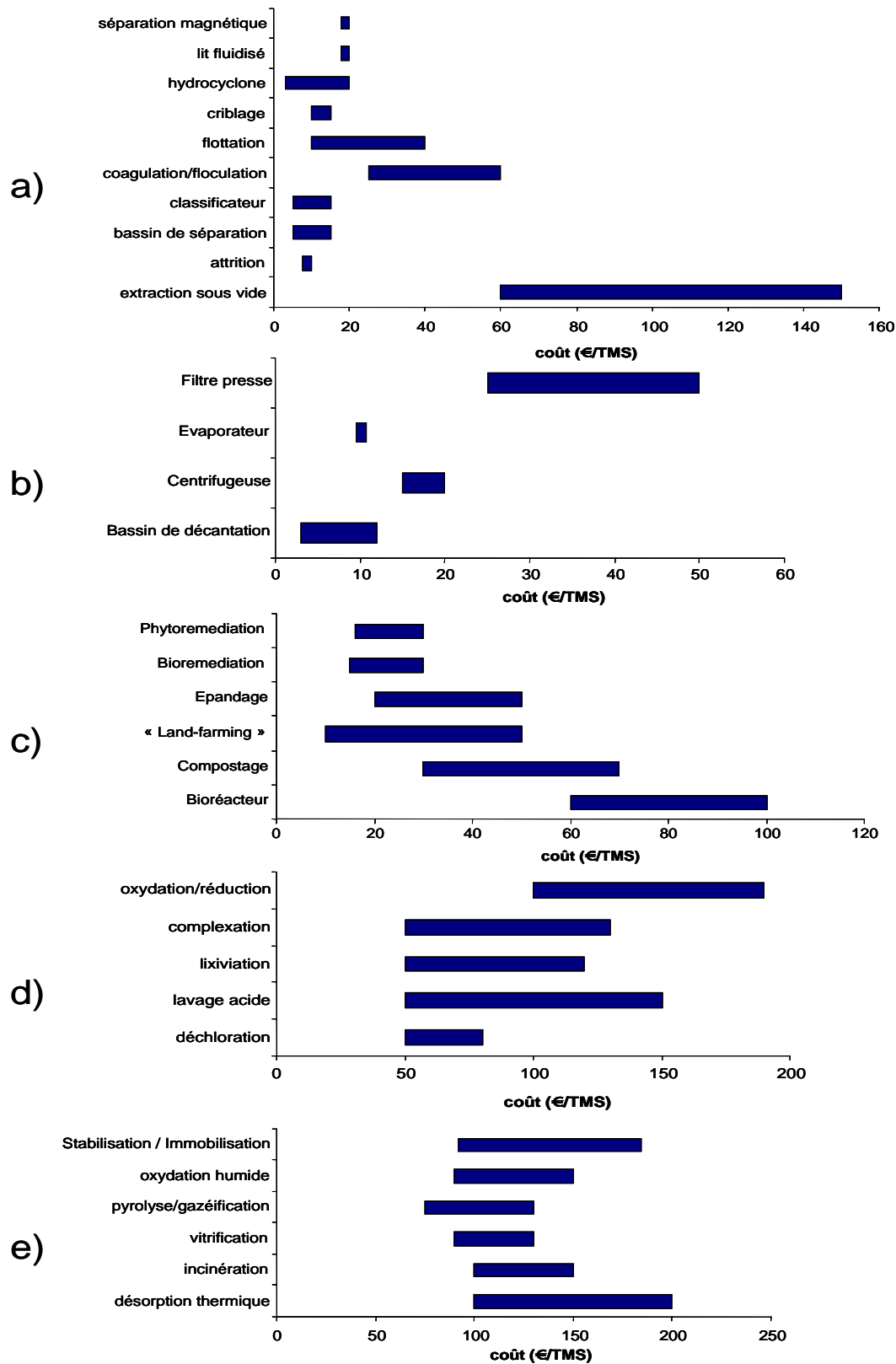


Figure 11. Coût des différents procédés utilisés pour la gestion et le traitement des sédiments.

- a) traitements physiques
- b) déshydratation
- c) traitements biologiques
- d) traitements chimiques
- e) traitements thermiques

A cela peut s'ajouter le coût d'envoi en Centre de Stockage des Déchets Ultimes (CSDU). Le coût varie selon les classes I, II et III et le type de déchets rencontrés. Pour des Déchets Industriels Banals, le coût d'envoi en CSDU se situe entre 250 €/T et 400 €/T. L'envoi des Déchets Industriels Spéciaux en CSDU de classe I s'échelonne entre 120 €/T et 180 €/T (Billard, 2001).

Suivant la problématique rencontrée sur sites et les caractéristiques de la matrice à traiter, les coûts varient très fortement. Les prétraitements sont souvent nécessaires dans le cas d'une décontamination de boues de dragage et augmentent sensiblement les coûts de traitement. Pour des polluants organiques, le traitement biologique reste le moins onéreux. Pour une problématique métallique, les procédés thermiques, qui stabilisent le métal, sont extrêmement coûteux. Il est préférable de se tourner vers les voies physico-chimiques.

II. Développements récents : Optimisation et Innovation

Le domaine de la dépollution connaît un perpétuel développement et de nouveaux procédés font leur apparition sur le marché. Les procédés en phase d'optimisation concernant le traitement des sédiments sont décrits ci-dessous en fonction des contaminants. Cette liste a été établie à partir d'une recherche dans le domaine public et expérimental. La plupart des procédés en développement au stade industriel restant confidentiels, ils ne sont accessibles que lorsqu'ils ont été brevetés. Certains procédés sont relativement anciens mais continuent d'avoir un potentiel innovant en les confrontant à des problématiques spécifiques.

1. Contaminants organiques

Plusieurs travaux concernent l'élimination des HAP des sédiments (Flotron *et al.*, 2005; Jonsson *et al.*, 2006; Ferrarese *et al.*, 2008). Ferrarese *et al.* (2008) proposent un *traitement chimique* basé sur l'oxydation des hydrocarbures. Les réactifs utilisés sont le peroxyde d'hydrogène, le permanganate de potassium, le persulfate de sodium et le réactif de Fenton¹⁹. Suivant leurs conditions expérimentales (100 mmoles d'oxydant pour 30 g de sédiment), ils

¹⁹ Réactif de fenton : mélange d'ions ferreux et de peroxyde d'hydrogène pour produire le radical hydroxyle HO[•] selon la réaction suivante : $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet}$

ont obtenu de très bons résultats avec le peroxyde d'hydrogène, le permanganate de potassium et le réactif de Fenton (> 90 % d'élimination d'un mélange de HAP légers et lourds pour une concentration initiale totale de 2 800 mg.kg⁻¹ MS). Jonsson *et al.* (2006) comparent les procédés utilisant le réactif de Fenton et l'ozone, considérés comme les oxydants les plus fréquemment utilisés dans l'industrie pour éliminer les HAP. Il ressort de cette étude que le réactif de Fenton (40-86 %) est plus efficace que l'ozone (10-70%) pour dégrader et éliminer un mélange de HAP issus d'un sol contaminé, suivant leurs conditions opératoires. Il serait intéressant de savoir si ces résultats obtenus restent valables à grande échelle.

La *biorémediation* connaît également un développement important pour traiter les polluants organiques des sédiments. La recherche se situe au niveau des micro-organismes et de la compréhension des mécanismes d'action (Grommen et Verstraete, 2002). Ces derniers sont sélectionnés et modifiés génétiquement pour obtenir une plus grande efficacité et un temps d'action réduit (Valls et De Lorenzo, 2002). La performance de dégradation est recherchée ainsi que la sélectivité des micro-organismes par rapport aux contaminants organiques (Kulkarni et Chaudhari, 2007).

D'autres technologies sont également utilisées pour traiter les sédiments contaminés par des composés organiques. Manzano *et al.* (2004) utilisent la *photolyse directe* par ultraviolet pour dégrader les PCB. Ils obtiennent 92 % d'élimination de PCB (contenu dans le produit Aroclor 1242 de la compagnie Supelco (USA)) en 60 min pour un sédiment sableux. Collings *et al.* (2006) ont développé un pilote basé sur les *ultrasons haute puissance* (4 kW), pour détruire les PCB (PCB 1260 et 1254), les HAP (concentration initiale totale de 400 µg.g⁻¹) et les organochlorés (atrazine et simazine) contenus dans un sédiment sableux. Les résultats obtenus atteignent 85 % d'élimination concernant les PCB (60 min), jusqu'à 80 % pour les HAP (10 min) et 70 % pour les organochlorés (2 min).

Même si tous ces procédés sont des outils très performants, les industriels et les chercheurs continuent de développer des procédés biologiques efficaces pour la dégradation des polluants (Huang *et al.*, 2005) (Multi-process phytoremediation system (lagunage, biorémediation, phytorémediation) pour la décontamination des hydrocarbures (rapport massique de 5 % entre le sol et la boue huileuse)).

2. Contaminants inorganiques et métaux

Les traitements classiques tels que la stabilisation des métaux dans les sédiments font l'objet d'études approfondies sur les mécanismes d'action et leurs caractéristiques techniques (Giulio Bernstein *et al.*, 2002; Kumpiene *et al.*, 2008).

Des *agents tensioactifs biologiques* ont été utilisés pour éliminer les métaux de la matrice sédimenteuse (Mulligan *et al.*, 2001). Ces agents sont plutôt utilisés pour éliminer les composés organiques tels que les HAP. Néanmoins, leurs études ont montré que les agents tensioactifs d'origine biologique éliminaient jusqu'à 65 % de cuivre et 18 % de zinc dans un rapport massique de 10 : 1 w/w²⁰ (solution/sédiment) avec une agitation de 24 h (concentrations initiales de 110 mg (Cu). kg⁻¹ et 3 300 mg (Zn).kg⁻¹).

La *phytoremediation* est un procédé sur lequel de nombreuses équipes scientifiques et industriels vont s'investir. Plusieurs recherches sont effectuées sur les procédés de *phytoextraction* et *phytostabilisation* (Kulkarni et Chaudhari, 2007). Elles portent sur de nouvelles espèces de végétaux ayant des capacités hyperaccumulatrices ou des facilités à dégrader des contaminants spécifiques en modifiant ou en incorporant des gènes capables de synthétiser des molécules ayant ces dernières caractéristiques (Bizily *et al.*, 1999; Cherian et Oliveira, 2005).

Plusieurs technologies font leur apparition dans le domaine de la dépollution des sédiments contaminés en métaux. Les *ultra-sons*, les *micro-ondes* et l'*électrochimie* font partie de ces technologies. Actuellement est effectuée une recherche sur la performance des *ultra-sons* pour la décontamination des métaux lourds dans les sédiments. Le principe est le suivant : les ultra-sons provoquent des cavitations acoustiques de grande énergie dans lesquels les particules de métal sont libérées. Pour l'instant, il n'existe pas de procédé commercialisé. Ces derniers ne sont encore qu'à l'état expérimental (pilote ultra sons suivi d'une filtration) mais les résultats sont encourageants : élimination > 90 % du chrome (concentration initiale de 370 mg.kg⁻¹) et quantité traitée de 1 m³ (Meegoda et Perera, 2001).

²⁰ w/w : weight/weight

En parallèle, les *micro-ondes* connaissent également un fort développement dans la décontamination des sédiments. La recherche s'effectue sur les performances des micro-ondes à la désorption et à la dégradation des contaminants (Jones *et al.*, 2002). D'après ces derniers, il se crée un phénomène de « hot spot » : régions de forte température dues à la non uniformité de la répartition de la chaleur dans laquelle se logent ou se dégradent les particules polluantes. Il existe une application industrielle développée au Canada, qui se fait sur site et s'applique aux HAP, PCB, métaux, composés organiques volatils. Cependant, il n'existe pas de procédé commercialisé. Les avantages du procédé sont les suivants : pas de contact entre la source de chaleur et la matrice, contrôle de la puissance de chaleur et du procédé de séchage, quantité moindre d'équipement et de déchets.

Le *procédé électrocinétique* fait partie de ces procédés en développement. Il existe déjà des applications industrielles pour la décontamination des sols (LasagnaTM Technology) mais qui reste au stade expérimental pour les sédiments (Mulligan *et al.*, 2001). Ce procédé s'applique surtout pour les composés métalliques, organométalliques (Acar et Alshawabkeh, 1996) et la recherche concerne également la décontamination des composés organiques. L'électrodécontamination est efficace pour les matrices argileuses avec de faible perméabilité. Cependant, l'efficacité du procédé peut être diminuée en présence d'hétérogénéités dans la matrice telles que des objets métalliques et des roches de grande taille, de grandes quantités d'oxydes, de la teneur en humidité, de la température et d'autres contaminants (Acar, 1993). L'électrodécontamination, procédé sur lequel porte l'étude, sera développée dans le prochain chapitre.

Chapitre 4. PRESENTATION DE **L'ELECTRODECONTAMINATION**

L'électrodécontamination, procédé développé au Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement de Pau dans les années 90, semble être une méthode très prometteuse pour la décontamination des sols et sédiments. Il a été le sujet de nombreuses études concernant, notamment, l'aspect fondamental et la modélisation des phénomènes mis en jeu (Baraud *et al.*, 1997), mais également son application, concernant plusieurs types de polluants (métaux, HAP) sur des matrices diverses (argiles, sols industriels, boues de STEP, bois) (Larranaga, 1996; Costarramone *et al.*, 1998; Le Hecho *et al.*, 1998). Une étude sur la décontamination des sédiments portuaires a été réalisée pour la première fois par Benoit (2005).

Afin de mieux cerner le procédé, ce chapitre abordera les notions fondamentales de l'électrodécontamination avec l'énoncé de son principe et les phénomènes entrant en jeu dans le procédé. Ensuite, un état de l'art sur les aspects récents concernant le procédé et une recherche sur le potentiel technologique de ce dernier seront effectués. Il s'agira de déterminer le nombre d'études basées sur ce procédé afin de voir si le développement de celui-ci mérite un investissement économique et humain.

I. L'Electrodécontamination

Comme cela a été précédemment cité, l'électrodécontamination est applicable *in* ou *ex situ*, sur des espèces ioniques ou non, sur des métaux ou sur des composés organiques. Elle peut aussi être une technique à appliquer de façon complémentaire à d'autres méthodes de dépollution, en fonction de la nature des sols, des polluants et de leurs concentrations.

1. Principe

Le principe de base de l'électrodécontamination est d'exploiter le déplacement d'espèces ioniques polluantes sous l'effet d'un champ électrique entre une ou plusieurs cathodes et une ou plusieurs anodes implantées dans un milieu poreux (Acar *et al.*, 1993). D'une manière simplifiée, la dépollution s'effectue essentiellement :

- pour les espèces ioniques (métaux, arsenic..), par **électromigration** vers l'électrode correspondante (cathode pour les cations et anode pour les anions),
- pour les espèces neutres (composés organiques ou organométalliques neutres) par **électroosmose**, le plus souvent vers la cathode.

Le principe de fonctionnement peut être simplement expliqué par la Figure 12.

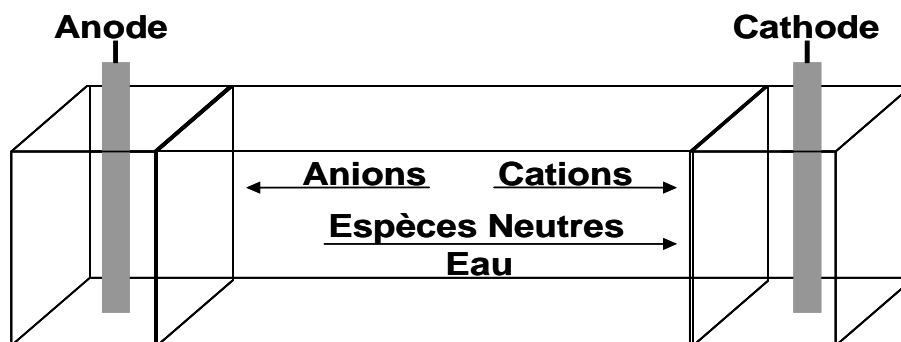


Figure 12. Principe de fonctionnement de l'électrodécontamination.

De l'application de ce champ électrique, il en résulte plusieurs phénomènes dont les deux principaux sont l'électroosmose et l'électromigration. Ces deux phénomènes accélèrent en général le flux des cations mais par contre ralentissent le déplacement des anions, plus amplement expliqué dans le paragraphe suivant. Les autres processus de transport de matière (diffusion, osmose, convection hydraulique..) sont peu compétitifs dans les conditions

opératoires généralement utilisées et peuvent être négligés en première approximation (Baraud, 1997).

2. Les différents phénomènes mis en jeu

Plusieurs études se sont focalisées sur l'aspect fondamental du procédé (Costarramone, 1996; Fourcade, 1996; Baraud *et al.*, 1997). Ces dernières abordent la modélisation des phénomènes qui entrent en jeu dans l'électrodécontamination. Dans leurs études est détaillée une théorie simplifiée de l'électrodécontamination basée sur les phénomènes les plus couramment mis en jeu dans le procédé électrocinétique et négligeant les processus de faible intensité tels que la diffusion ou l'osmose. Les différents phénomènes sont expliqués ci-dessous :

- ***Electroosmose***

L'électroosmose est un phénomène de surface lié à l'existence de la double-couche électrique²¹ (Olphen, 1977; Shapiro *et al.*, 1989; Yeung et Datla, 1995). Sous l'influence du champ électrique les ions en solution migrent entraînant avec eux les molécules d'une solution aqueuse. Les contre-ions en excès dans la double couche vont transmettre une force d'entraînement plus importante à la solution aqueuse. Il en résulte un mouvement net du fluide dans la direction de migration des contre-ions. Dans le cas des argiles, la surface étant généralement chargée négativement, les contre-ions sont des cations et un mouvement du fluide apparaît vers la cathode (Acar *et al.*, 1995). On parle d'électroosmose lorsque ces flux d'eau de directions opposées ne sont pas équivalents. L'électroosmose dépend du pH (Acar *et al.*, 1995).

L'équation suivante représente le modèle simplifié du phénomène d'électroosmose :

$$J_{eos} = -K_e C \nabla(-E) \quad (4)$$

Avec : J_{eos} : flux d'électroosmose ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

K_e : coefficient de perméabilité électroosmotique ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$)

C : concentration de l'espèce dans le fluide interstitiel (mol.cm^{-3})

$\nabla(-E)$: gradient électrique (V.cm^{-1})

²¹ Double couche électrique : lorsqu'une surface solide chargée est en contact avec une solution, une accumulation d'ions de signe opposés (contre-ion) se produit dans la solution à proximité de la surface pour préserver l'électroneutralité.

- **Electromigration**

L'électromigration définit le mouvement d'espèces chargées sous l'influence d'un champ électrique (Puppala *et al.*, 1997). Cette migration, responsable de la conductivité habituelle des systèmes eau/sol, dépend directement de la valeur du champ électrique et du nombre de charges ioniques. Les cations sont déplacés vers l'électrode négative (cathode) et les anions vers l'électrode positive (anode). L'équation suivante représente le modèle simplifié de l'électromigration :

$$J_{em} = \mu^* \theta C \nabla(-E) \quad (5)$$

Avec: J_{em} : flux d'électromigration ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

μ^* : mobilité électrique effective ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$) : $\mu^* = \frac{\mu}{\tau}$ où μ est la mobilité

électrique et τ la tortuosité

θ : porosité (en zone saturée, sinon $n\theta$, avec n = coefficient de saturation)

C : concentration de l'espèce dans le fluide interstitiel (mol.cm^{-3})

$\nabla(-E)$: gradient électrique (V.cm^{-1})

- **Electrophorèse**

Il s'agit de la migration de particules chargées, au sein du sol hydraté, sous l'influence d'un champ électrique. Ce phénomène, d'importance souvent limitée dans les systèmes compacts (Alshawabkeh et Acar, 1996), peut jouer un rôle quand les contaminants sont adsorbés sur ces systèmes. Il devient néanmoins significatif quand des surfactants sont introduits dans le liquide en traitement.

- **Diffusion**

Elle découle de l'agitation moléculaire, c'est-à-dire le mouvement d'espèces chimiques résultant du gradient de concentration, provoquant ainsi un transfert de particules des zones à concentration élevée vers les zones à faible concentration. La diffusion est directement proportionnelle au gradient de concentration et au coefficient de diffusion D de l'ion spécifique dans la solution libre (Baraud, 1997).

L'équation suivante représente le modèle simplifié du phénomène de diffusion :

$$J_d = -D * \nabla(-C) \quad (6)$$

Avec: J_d : flux de diffusion ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

D^* : coefficient de diffusion effectif ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) : $D^* = \frac{D}{\tau}$ où D est le coefficient de diffusion et τ la tortuosité

$\nabla(-C)$: gradient de concentration ($\text{mol}.\text{cm}^{-3}.\text{cm}^{-1}$)

- ***Osmose***

L'osmose est définie comme le mouvement d'eau résultant du gradient de concentration à travers une membrane. Il s'agit d'un phénomène rencontré lorsque deux solutions (1 et 2) sont séparées par une membrane semi-perméable ou tout autre dispositif équivalent. Une membrane semi-perméable est une membrane perméable au solvant, mais imperméable au soluté. Dans le cas où les deux solutions possèdent des concentrations différentes telles que, par exemple, $C_1 < C_2$, seul le solvant passe de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. L'osmose dans un matériau poreux comme la kaolinite (considérée comme une membrane semi-perméable) dépend de ses charges de surface. Or, le pH est à l'origine de changements de signe de la surface de l'argile, il faut donc tenir compte du pH et travailler de façon à négliger le phénomène d'osmose : faibles variations de concentration tout au long de la cellule.

- ***Advection***

Elle est définie comme le mouvement de fluide résultant de la différence de potentiel hydraulique, mais aussi du mouvement d'ions présents dans le fluide des pores.

Le flux résultant J_h s'exprime selon la loi de Darcy :

$$J_h = K_h A \nabla(-H) \quad (7)$$

Avec J_h : flux d'advection ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)

K_h : conductivité hydraulique ou perméabilité du sol considéré ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)

A : section du sol (cm^2)

$\nabla(-H)$: gradient hydraulique

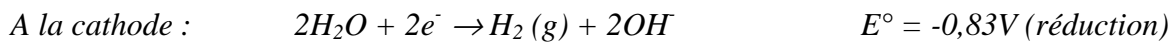
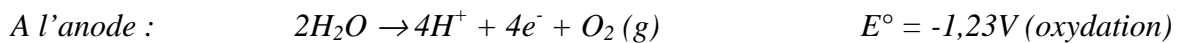
Ce phénomène n'est pas rencontré dans notre montage expérimental car la différence de hauteur piézométrique entre les compartiments anodique et cathodique est nulle. Cependant, ce terme devient très important lorsque le gradient hydraulique augmente même très faiblement quand la matrice utilisée possède une forte perméabilité (ex : matrice sableuse).

- **Adsorption (ou « sorption »)**

Elle désigne tout phénomène à l'interface conduisant à un changement de phase (solide-liquide) du soluté ou à la transformation d'une surface de par la présence du soluté ou de son environnement. L'adsorption implique la formation de liaisons chimiques de coordination à l'interface eau-solide (Sigg *et al.*, 2000). Les phénomènes de sorption ne sont pas inhérents au processus d'électrodécontamination mais contrôlent la concentration des espèces (Baraud *et al.*, 1997).

- **Electrolyse de l'eau**

La chimie aux électrodes est gouvernée par l'électrolyse de l'eau (Acar et Alshawabkeh, 1993) :



Les ions produits migrent à travers le sol sous l'influence du champ électrique appliqué. Le gradient de pH ainsi développé peut affecter les propriétés du sol (capacité d'échange) ou la chimie dans le fluide.

La loi de Faraday permet de déterminer la quantité d'ions H^+ et OH^- générés respectivement à l'anode et à la cathode par électrolyse de l'eau.

$$J = z_H FR_{H^+} \quad (8)$$

Avec : J : densité de courant ($A \cdot cm^{-2}$)

z_H : charge de H^+ (soit +1)

F : constante de Faraday (96500 C)

R_{H^+} : taux de production des ions H^+ ($mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$)

La même formule est applicable pour la production de OH^- .

3. Expression de la vitesse électrocinétique

Quand seuls les phénomènes d'électroosmose et d'électromigration sont pris en compte et que le milieu est homogène et saturé, la vitesse de transport d'un ion en solution dans le milieu poreux dépend principalement de sa mobilité électrique et dans une moindre mesure du coefficient de perméabilité électroosmotique (Baraud, 1997).

La formule simplifiée de la vitesse électrocinétique est la suivante :

$$V_i = \left(\mu_i^* \pm \frac{k_e}{\theta} \right) \times \frac{\Delta V}{\Delta x} \quad (9)$$

Avec : V_i : vitesse électrocinétique d'une espèce i (cm.s⁻¹)

μ_i^* : mobilité électrique effective (cm².s⁻¹.V⁻¹) ; $\mu_i^* = \frac{\mu_i}{\tau}$, μ_i étant la mobilité

électrique de l'espèce i et τ la tortuosité

k_e : coefficient de perméabilité électroosmotique (cm².s⁻¹.V⁻¹)

θ : porosité en système saturé

$\frac{\Delta V}{\Delta x}$: gradient de potentiel (V.cm⁻¹)

Par ailleurs, la vitesse de décontamination dépend du coefficient de distribution (K_D) entre les phases liquides et solides.

4. Expression du taux de décontamination

L'objectif principal du projet est de déterminer le potentiel de décontamination du procédé en fonction d'un sol/sédiment et du temps. Il est intéressant de prévoir le pourcentage de décontamination d'un sol/sédiment en fonction du temps afin d'établir le coût éventuel, la durée et l'efficacité du traitement. L'expression finale, d'après Fourcade (1996), permettant de prévoir ce pourcentage en fonction du temps à partir de paramètres facilement accessibles par l'expérience est la suivante. Elle sera utilisée par la suite dans l'expression des résultats.

$$\% \tau_d(t) = 100 \times \left(1 - \exp^{-\frac{vt}{RL}} \right) \quad (10)$$

Avec : $\% \tau_d(t)$: pourcentage de décontamination en fonction du temps

v : vitesse de transport des ions dans les pores (m.s⁻¹)

t : temps (s)

R : facteur de retard

L : distance entre les électrodes (m)

Dans les principaux phénomènes entrant en jeu, l'adsorption possède une influence significative sur le transport d'une espèce dans la matrice solide. Si le coefficient de

distribution (K_D) augmente, peu d'espèces vont se retrouver en solution et seront donc moins disponibles pour le transport (migration sous le champ électrique). L'introduction d'un facteur de retard (R) permet de prendre en compte ce phénomène dans l'expression du taux de décontamination. R correspond au rapport entre la vitesse de l'ion en solution et la vitesse du même ion soumis à l'adsorption. Il est défini par l'expression suivante :

$$R = 1 + \frac{\rho K_D}{\theta} \quad (11)$$

Avec R : facteur de retard

ρ : densité du solide (kg.L^{-1})

K_D : coefficient de distribution (L.kg^{-1})

θ : porosité.

Cette expression n'est valable que si l'hypothèse de la linéarité de l'isotherme d'adsorption (K_d) est vérifiée. Dans notre objectif d'optimisation du procédé d'électrodécontamination, il faut donc réduire au maximum le facteur de retard, d'où la nécessité d'une solubilisation complète du polluant étudié.

II. Développements récents sur l'électrodécontamination

1. Veille technologique

D'après les différentes recherches sur le procédé d'électrodécontamination, ces dernières prouvent l'efficacité du procédé à éliminer les contaminants de type métaux et composés organiques des sols complexes (du type boues d'épuration, sols argileux (kaolinite, montmorillonite...), sédiments). Les dernières études ont tendance à vouloir modéliser le transfert des composés dans la matrice dans le but de mieux comprendre le phénomène et d'arriver à optimiser le procédé.

Cependant, ces études ont été effectuées à l'échelle du laboratoire, c'est-à-dire avec des cellules de travail à volume restreint. Il existe peu d'études concernant le développement du procédé à plus grande échelle (type pilote industriel) avec la réalisation de bilan économique sur le rendement du procédé. De plus, les travaux concernent des modèles de sols sur lesquels

un dopage en contaminants a été réalisé. Peu d'études élargissent leurs travaux à des sols naturels complexes.

Une recherche sur le potentiel technologique du procédé d'électrodécontamination a été effectuée dans le but de déterminer le nombre de publications sorties sur le sujet au fil du temps. Cela donnera l'aspect de la recherche concernant l'électrodécontamination, à savoir s'il existe encore un potentiel d'investissement dans ce domaine ou si celui-ci est tombé en désuétude. La Figure 13 représente le nombre cumulé de publications à partir de 1980 sur le procédé d'électrodécontamination.

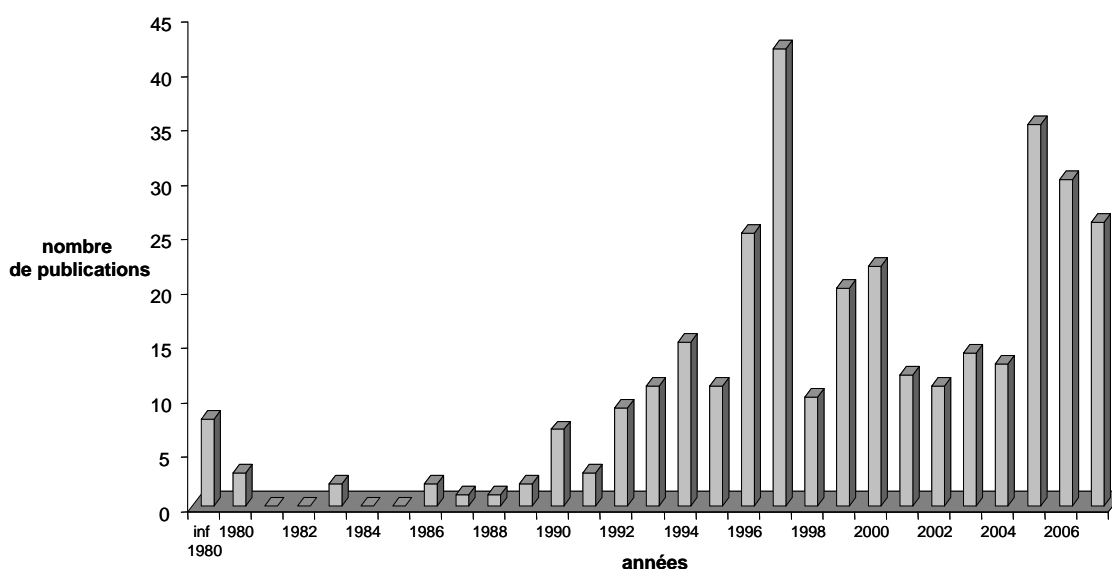


Figure 13. Nombre cumulé de publications à partir de 1980 sur le procédé d'électrodécontamination.

Dans l'ensemble, l'électrodécontamination est un domaine porteur avec un nombre régulier de publications d'articles à partir de 2000 (avec un pic en 2005). D'après l'étude bibliographique réalisée, les études sur le procédé restent à un stade expérimental. Ce procédé semble être en pleine expérimentation. Il paraît donc très intéressant de s'investir dans ce projet, à savoir la décontamination des sédiments par électrocinétique avec une application aux composés organostanniques.

Les principaux pays travaillant dans ce domaine sont les suivants :

- *Continent Américain* : Etats-Unis, Canada ;
- *Continent Européen* : Espagne, Danemark, les Pays-Bas, Allemagne, Ukraine, Italie, Grèce, France, Turquie, le Royaume Uni, Pologne, Suède, Lituanie ;

- *Continent Africain* : Algérie
- *Continent Asiatique* : Hong Kong, Chine, Singapour, la Corée du Nord, la Corée du Sud, Japon.

2. Etat de l'art

L'électrodécontamination est une technique récente n'ayant encore reçu que peu d'applications au stade pilote ou sur le terrain au plan international. Elle est applicable *in situ* et sur des sols peu perméables (Mulligan *et al.*, 2001). Son coût varie suivant le sol et le polluant considéré, tout en étant généralement plus faible que la majorité des autres techniques de décontamination.

Depuis ces dernières années, cette technologie a fait l'objet de plusieurs études concernant son optimisation et son utilisation sur des sols complexes (Kornilovich *et al.*, 2005). Certaines d'entre elles concernent notamment l'utilisation de l'électrodécontamination sur des sols argileux, calcaires, sur des boues de stations d'épuration qui sont généralement contaminées en métaux lourds (Ni, Cd, Pb, Fe, Zn, Cu, Cr, As) (Wang *et al.*, 2005). Pour l'ensemble des études, l'utilisation de la technique donne de bons résultats (de 60 % à 90 % d'élimination selon le type de polluants et le type de sol utilisé).

L'étude de Braida *et al.* (2007) concerne l'application du procédé d'électrodécontamination pour un sol argilo-sableux contaminé en Tungstène ($1\ 000\ \text{mg (W).kg}^{-1}$). Les auteurs ont réussi à récupérer 630 mg de W en 75 jours avec un pilote constitué d'une cellule de $4\ 500\ \text{cm}^3$ et un potentiel appliqué de 30 V. De plus, le comportement de certains composés couplés avec différents types de sol a été étudié lors de l'application de l'électrodécontamination (Manokarajah et Sri Ranjan, 2005).

Plusieurs études se sont ainsi axées sur l'utilisation du procédé pour la décontamination de radionucléides (Cs, Sr, U) dans des sols argileux (Al-Shahrani et Roberts, 2005) et d'autres, tels que les ciments (Frizon *et al.*, 2005). Enfin, plusieurs travaux se sont intéressés à la modélisation du transfert d'un composé chimique dans la matrice lors de l'électromigration (Shiba *et al.*, 2005; Mascia *et al.*, 2007).

Concernant les progrès techniques du procédé, certaines études portent sur l'utilisation de réactifs (tensioactifs : tween® 20 et 80, SDS²², éthanol) permettant de désorber les contaminants organiques (HAP, DDT²³) de la matrice (Karagunduz *et al.*, 2007; Alcantara *et al.*, 2008). Il a été observé que, d'une part, les composés organiques se dégradent lors de l'application de ce procédé, mais également qu'un choix judicieux du réactif doit être effectué en fonction du sol à traiter. En effet, les composés organiques sont éliminés via le flux électroosmotique. Si celui-ci est faible et que le complexe formé avec le réactif possède une grande affinité avec le sol, l'efficacité du procédé s'en trouve diminuée.

D'autres réactifs sont utilisés afin d'éviter la précipitation des composés métalliques (Co et U) dans le compartiment cathodique en régulant le pH (Mishchuk *et al.*, 2007). Zhou *et al.* (2005) ont régulé le pH à la cathode avec de l'acide lactique. Leur étude concernait l'élimination de Cu et de Zn d'un ferrisol²⁴. Ils ont obtenu une élimination de Cu et Zn supérieure à 60 % après 554 h pour une cellule de 6 dm³.

Il existe également certaines recherches sur des réactifs complexants (EDTA, acide citrique) afin d'obtenir le meilleur rendement (Amrate et Akretche, 2005). D'autres tentent d'optimiser la décontamination en procédant à des inversions de courant dans les cellules de travail à plusieurs intervalles de temps, ce qui implique que, pendant ce laps de temps, le pH à la cathode s'abaisse afin d'éviter la précipitation des métaux à éliminer (Pazos *et al.*, 2006).

Par ailleurs, il ressort de l'étude concernant les développements récents une tendance qui concerne le couplage du procédé d'électromigration et la biorémediation (Kim *et al.*, 2005) concernant les composés organiques. Les bactéries qui dégradent ces composés ont tendance à migrer à l'anode. Il en résulte une meilleure décontamination dans cette région de la cellule de travail. Les résultats sont satisfaisants et, avec la technique de « l'inversement de polarité », le pourcentage de décontamination augmente sensiblement (Luo *et al.*, 2005). Ce couplage permet donc de meilleurs résultats. Cependant les auteurs ont constaté une augmentation de la consommation électrique et les paramètres physico-chimiques sont difficilement contrôlables.

²² SDS : Sodium Dodecyl Sulfate

²³ DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane

²⁴ Ferrisol : Sol fersiallitique ou sol rouge

D'un point de vue industriel, il existe également un procédé appelé LasagnaTM Technology qui combine l'électrocinétique avec des zones de traitement dans le sol à traiter (Ho *et al.*, 1999). Cette technologie est utilisée dans des sols à faible perméabilité dans lesquels les taux de transport hydraulique et électrocinétique sont souvent trop faibles pour être utiles lors d'une décontamination (Ho *et al.*, 1999). Cette technologie a été développée en collaboration avec le Group DOE (US) (développement industriel) et l'université de Cincinnati (US) (optimisation du procédé en laboratoire) sous l'impulsion de l'US EPA. Elle consiste à créer des failles verticales dans le sol à traiter pour y insérer des matériaux conducteurs qui sont mis sous tension. Deux failles sont ainsi créées et jouent le rôle d'anode et de cathode. Entre ces deux failles, d'autres y sont insérées jouant le rôle de réservoir à contaminants (insertion de matériau adsorbant le polluant). Ce procédé testé pour un sol pollué en trichloroéthylène (TCE) s'est révélé efficace (> 95 % de décontamination). La poursuite du développement du procédé consiste à tester la décontamination en créant des failles horizontales (avec des puits de forage pour récupérer la phase mobile chargée en contaminants) (Roulier *et al.*, 2000). Cette technologie reste très efficace pour des sols contaminés au TCE mais ne semble pas s'être élargie à d'autres contaminants. Elle semble relativement peu onéreuse (entre 45 \$ et 80 \$ le mètre cube de sol ; cela dépend de la profondeur de la contamination et de la durée du traitement) mais requiert une certaine expérience et maintenance.

Stichnothe *et al.* (2001) se sont intéressés au traitement des sédiments et des boues contaminés en composés butylés de l'étain en utilisant un procédé « d'oxydation électrochimique » (electrochemically-induced oxidation) proche de l'électrolyse avec l'addition d'agents oxydants. Ils se sont focalisés également sur le mécanisme de dégradation de ces composés. Leur procédé possède un fort potentiel de décontamination pour les composés butylés de l'étain et les HAP mais n'agit pas sur les métaux et les PCB. Leur technologie (utilisation d'un pilote à grande échelle) coûte entre 21 \$/m³ et 31 \$/m³ et nécessite d'autres investigations pour déterminer son potentiel et son coût à long terme, ainsi que les procédures de maintenance et l'impact toxicologique de l'emploi de ce procédé dans un milieu naturel.

CONCLUSION

Les éléments détaillés dans le premier chapitre permettent de définir la problématique de l'étude. Le tributylétain (TBT) est un des principaux contaminants d'une matrice naturelle, les sédiments. Les opérations de dragages créent des perturbations dans le milieu sédimentaire et provoquent la remobilisation des contaminants dans l'eau. Ce phénomène va engendrer un déséquilibre dans la faune et la flore aquatique. La législation concernant la gestion des sédiments et sur le TBT devient de plus en plus stricte. Il devient alors nécessaire et urgent de développer des méthodes de décontamination efficaces afin de répondre aux exigences réglementaires. La décontamination des sédiments portuaires constitue aujourd'hui un véritable enjeu commercial et environnemental. C'est dans ce contexte que le projet a été mis en place. La Figure 14 schématise la problématique de l'étude.

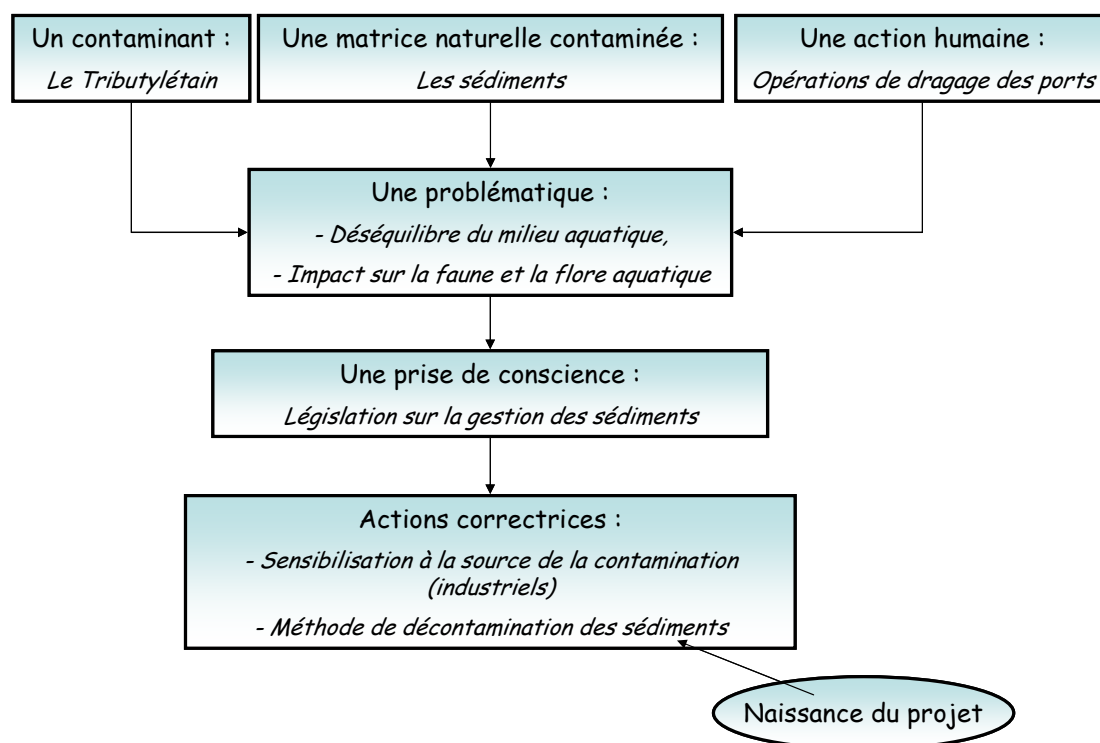


Figure 14. Schéma de la problématique de l'étude.

L'objectif de l'étude est donc de développer une méthode de décontamination des sédiments pour permettre, dans le meilleur des cas, leur renvoi dans le milieu naturel. Cela implique que le procédé doit permettre l'élimination complète des polluants et ne pas déstructurer la matrice solide. Elle permettra également d'abattre considérablement la pollution dans les

sédiments et ainsi de réduire les coûts d'envoi en Centre de Stokage. Par rapport à l'état de l'art des procédés de décontamination, notre procédé ne doit au final pas dépasser un coût de 100 €/TMS afin de rester compétitif vis-à-vis des autres procédés actuels.

Le projet concerne le développement du procédé d'électrodécontamination appliqué à des sédiments portuaires contaminés en TBT. Des travaux antérieurs ont permis de mettre en évidence les contraintes et les paramètres clés agissant sur l'efficacité du procédé. Parmi les contraintes qui influent sur les phénomènes mis en jeu, il existe le gradient de potentiel électrique, le gradient de concentration, le gradient de pression et le gradient hydraulique. Certains processus agissent directement sur la vitesse des ions (électromigration, diffusion, électroosmose, migration sous l'effet d'un gradient hydraulique). D'autres vont introduire une modification de la concentration des ions présents dans le sol ou les sédiments (interaction solide/liquide, électrolyse de l'eau, spéciation dans la solution et dans la matrice poreuse).

D'une façon générale, l'efficacité du procédé et la vitesse de décontamination dépendent du flux du polluant dans la solution du sol. Ils dépendent donc du ou des processus de transport (électromigration, électroosmose) qui sont différents suivant la nature des espèces en solution (cationique, anionique ou neutre). Par exemple, le flux cathodique peut être écrit de manière générale sous la forme suivante :

$$J_{cathodique} = J_{cations} - J_{anions} + J_{electroosmose} \quad (12)$$

D'après cette expression, plus le flux des anions est élevé, plus le flux cathodique est faible. Il s'agira de minimiser le flux des anions pour augmenter le flux cathodique et permettre une décontamination plus rapide de la matrice solide. Sachant cela, la spéciation du polluant est donc un élément important dans la mise en œuvre de la technique électrocinétique et plus particulièrement dans notre étude. Le TBT est susceptible d'évoluer de formes cationiques (de type Bu_3Sn^+) à neutres (Bu_3SnCl , Bu_3SnOH , complexes chlorurés) vers un pH (6,5) voisin des milieux naturels et variable suivant la quantité de chlorures présents dans le milieu.

D'autres phénomènes sont inhérents au processus. Des modifications dans le sol au cours de l'électromigration (pH, variation des espèces chimiques présentes dans la solution du sol...) peuvent résulter de différentes réactions chimiques incluant la dissolution, la précipitation ou la complexation. Ainsi, la mobilité d'un polluant spécifique peut être modifiée. En fonction de leur nature, ces réactions peuvent augmenter, diminuer ou arrêter la dépollution.

De plus, comme cité précédemment, l'électrolyse de l'eau entraîne la production et la migration des ions H^+ et OH^- respectivement vers la cathode et l'anode, engendrant des variations de pH entre les électrodes. Le contrôle de ces gradients de pH peut être rendu nécessaire lors d'une première optimisation du procédé. Les électrodes sont alors insérées dans des puits permettant l'apport de réactifs et le pompage des effluents.

Ces paramètres font ressortir ici l'intérêt de mener des expériences préliminaires d'extraction en réacteurs fermés avant le passage en électrodécontamination (Figure 15). En effet, ces expériences nous renseigneront sur le comportement et la complexation du TBT en fonction du réactif chimique utilisé lors des expériences en réacteurs fermés. Cela permettra ainsi d'évaluer l'efficacité de certains milieux à extraire le TBT de la matrice solide, et ce, pour minimiser le facteur retard.

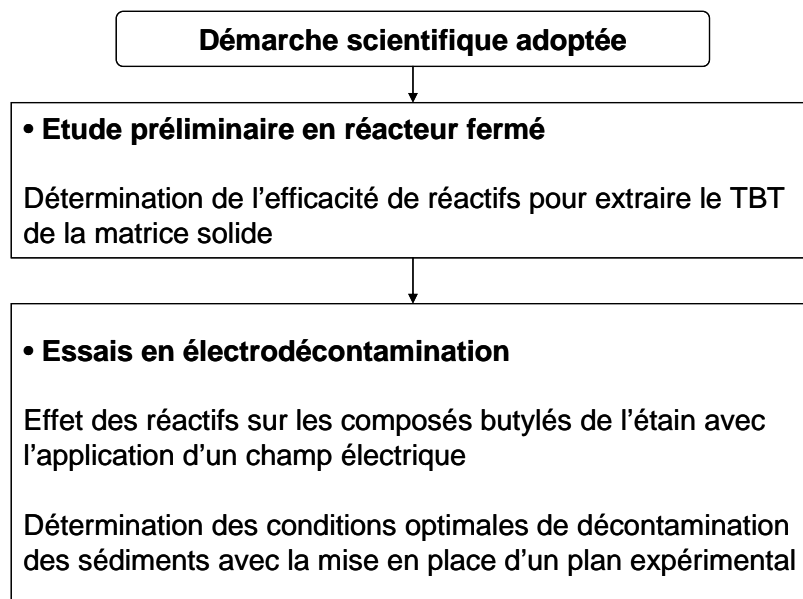


Figure 15. Schéma de la démarche expérimentale de l'étude.

Le développement d'une méthode de décontamination des sédiments portuaires contaminés en organostanniques par électromigration répond, aujourd'hui, à une demande spécifique : le traitement des sédiments. Comme tout procédé, une réflexion approfondie sur les risques de son utilisation, sur son efficacité et sur son impact sur l'environnement doit être entreprise (démarche développement durable).

La technique de l'électrodécontamination permet l'élimination des métaux par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes (Acar *et al.*, 1995), prouvant que le procédé est efficace pour certains composés. L'étude menée au sein du Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement de Pau déterminera si le procédé est efficace sur les composés butylés de l'étain. Ce procédé utilise de l'énergie électrique et va produire des rejets plus ou moins chargés en polluants, notamment des métaux. Il devrait donc avoir un certain impact sur l'environnement.

Actuellement au stade expérimental, une première réflexion doit être menée sur sa consommation en énergie et la valorisation des déchets produits au stade industriel. Aujourd'hui, il existe plusieurs sources d'énergie propre qui deviennent économiquement accessibles (solaire, éolien). L'utilisation du solaire pour produire l'énergie électrique nécessaire à la décontamination des sédiments constitue une première réflexion sur l'aspect environnemental du procédé à l'échelle industrielle.

Le procédé va également rejeter des effluents chargés en métaux. La récupération de ces derniers pourrait avoir un intérêt économique non négligeable. Aussi, les sédiments traités peuvent être soit rejetés en mer si la dépollution est totale, soit être revalorisés en tant que matériaux de construction dans le génie civil si la dépollution n'est que partielle.

Le projet s'inscrit donc dans une logique de développement durable. Les expériences menées au sein du laboratoire permettront de dresser les caractéristiques techniques et environnementales du procédé qui seront réunies dans un cahier des charges. Ce dernier constituera un document officiel quant à la réalisation d'un pilote intermédiaire d'électrodécontamination.

Partie 2 :
MATERIEL ET METHODES

Cette partie décrit le matériel utilisé et les protocoles analytiques pour réaliser les expériences en réacteur fermé et en électrodécontamination. Dans un premier temps, les matrices solides utilisées dans cette étude y sont présentées avec leurs caractéristiques physico-chimiques, suivies, dans un deuxième temps, des techniques analytiques et leurs protocoles, développés au laboratoire.

Le protocole expérimental en réacteur fermé avec le matériel utilisé sera mis en avant dans un troisième temps, ainsi que la cellule d'électrodécontamination, dans un quatrième temps. Un schéma complet du montage en laboratoire sera présenté, ainsi que la méthodologie adoptée pour les essais en électrodécontamination.

I. Les matrices solides

Deux types de matrices solides ont été étudiés pendant la durée de ce travail :

- une *kaolinite* « dopée » en tributylétain, considérée comme un modèle simplifié de matrice solide.
- un *sédiment marin*, dénommé sédiment X, d'origine confidentielle.

Leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs concentrations en composés butylés de l'étain seront présentées ci après.

1. Un modèle simplifié de matrice solide, la kaolinite

La faible activité colloïdale de la kaolinite, sa faible capacité d'adsorption et une efficacité de transport électroosmotique relativement élevée font d'elle une matrice privilégiée pour les travaux préliminaires de notre étude (Baraud, 1997).

a) Caractéristiques physico-chimiques de la kaolinite

L'analyse granulométrique au laser réalisée sur la kaolinite du laboratoire (kaolin blanc, Prolabo) présente les résultats suivants : 90 % < 16,25 μm (annexe II). La mesure du $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ donne : $4,8 \pm 0,1$.

Le Tableau XVI regroupe diverses caractéristiques physico-chimiques de cette argile relevées dans la littérature. Les paramètres suivants sont concernés : la CEC, la surface spécifique et le point de charge nulle.

Tableau XVI. Caractéristiques physico-chimiques de la kaolinite.

Propriétés	Valeurs	Références
CEC (méq/100g)	5,1	(Lockhart, 1980)
	5 à 15	(Chamayou et Legros, 1989)
	2,3	(Sigg <i>et al.</i> , 2000)
	3,6	(Holm et Zhu, 1994)
	1,97	(Coles et Yong, 2002)
	13	(Alkan <i>et al.</i> , 2008)
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) (méthode BET-N ₂)	10	(Sigg <i>et al.</i> , 2000)
	7	(Herrington <i>et al.</i> , 1992)
	28 et 15	(Angove <i>et al.</i> , 1997)
	7	(Coles et Yong, 2002)
	16,5	(Eick <i>et al.</i> , 2001)
	17	(Alkan <i>et al.</i> , 2005)
pH _{pzc}	7,3	(Lockhart, 1980)
	4 à 5,5	(Holm et Zhu, 1994)
	7,9	(Alkan <i>et al.</i> , 2008)
	2,6	(Coles et Yong, 2002)

Les concentrations en Sn total et en composés butylés de l'étain de la *kaolinite initiale* sont réunies dans le Tableau XVII.

Tableau XVII. Concentrations initiales en étain total et en composés butylés de l'étain dans la kaolinite avant dopage.

	MBT	DBT	TBT	Sn total ²⁵
Concentration en µg (Sn).g ⁻¹	< LD	< LD	< LD	33 ± 1

Les concentrations de MBT, de DBT et de TBT se situent en dessous de la limite de détection (LD) de l'appareil²⁶. Néanmoins, les analyses effectuées en ICP-MS montrent une forte concentration en étain total.

b) Dopage de la kaolinite

Le dopage de la kaolinite a été effectué pour avoir une matrice simple avec une concentration connue en TBT. Le protocole de dopage est présenté par la Figure 16.

²⁵ Dosage à l'ICP-MS après minéralisation

²⁶ Cf. II.2.e)

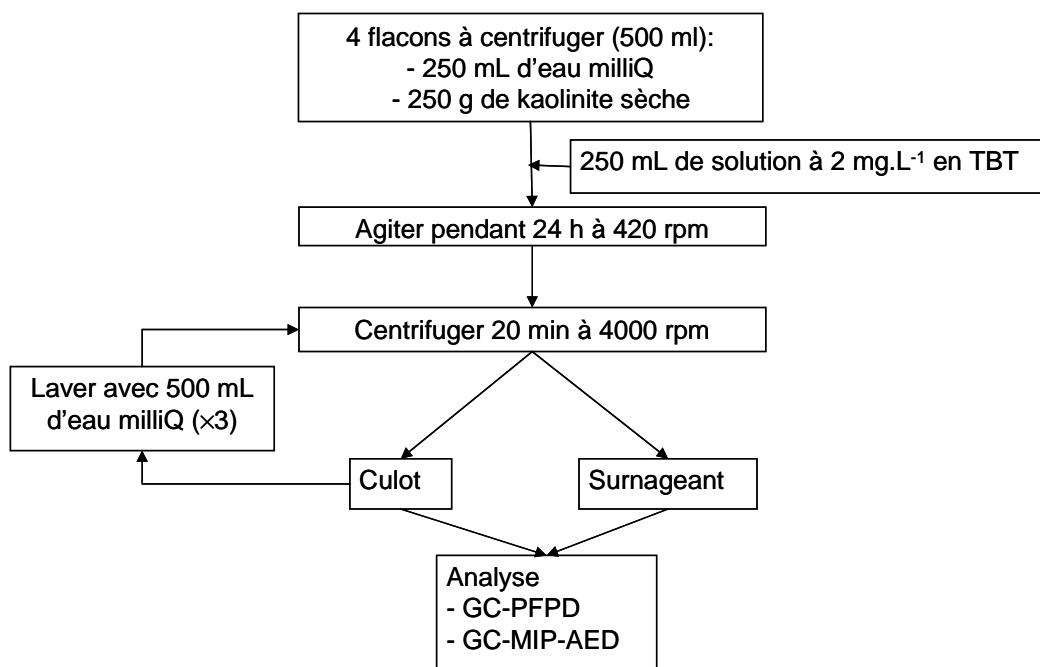


Figure 16. Schéma du protocole de dopage en TBT de la kaolinite.

c) Préparation d'échantillon

Le dopage de la kaolinite met en contact la matrice sèche et une solution de TBT donnant ainsi un mélange boueux auquel il faut éliminer la fraction aqueuse. Pour cela, une lyophilisation est effectuée. L'échantillon est tout d'abord congelé, puis inséré dans le lyophilisateur (type LP3, Jouan). En raison de la très basse température et de son fonctionnement par le vide, la structure de la matrice n'est pas détériorée et les composés chimiques à analyser gardent leur spéciation (Séby et Donard, 2007).

L'échantillon sec est alors broyé et conditionné dans des flacons de 180 mL en polypropylène (PP, Plastiques-Gosselin) et conservé au congélateur, à -18°C, à l'abri de la lumière. De façon générale, une attention particulière est apportée à l'utilisation de matériaux exempts de TBT.

d) Evolution des composés butylés de l'étain au cours du temps

Un premier dopage a été réalisé en Avril 2004. Après plusieurs expériences en réacteurs fermés et en électrodécontamination, la matière première manquant, un deuxième dopage a été effectué en 2007. Les analyses des composés butylés de l'étain de la kaolinite « dopée » de 2004 (kaolinite 04) et de la kaolinite « dopée » de 2007 (kaolinite 07) ont été réalisées avec les techniques du GC-PFPD et du GC-MIP-AED. Dans le cadre d'une démarche qualité, des

analyses en organoétains sur les deux kaolinites 04 et 07 ont été effectuées dans le temps. La Figure 17 et la Figure 18 présentent l'évolution des concentrations en composés butylés de l'étain dans les kaolinites « dopées » 04 et 07 en fonction du temps.

- *kaolinite 04*

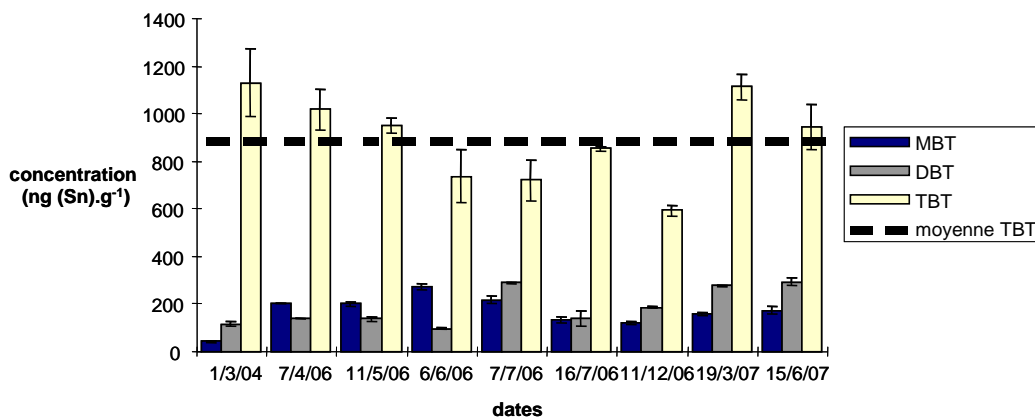


Figure 17. Evolution de la teneur en composés butylés de l'étain de la kaolinite 04.

L'analyse des composés butylés de l'étain dans la kaolinite 04 permet de vérifier que leurs concentrations varient faiblement au cours du temps. En effet, la Figure 17 montre que la teneur en TBT reste proche de la valeur attendue de 1 000 ng (Sn).g⁻¹. Le Tableau XVIII donne les concentrations moyennes en composés butylés de l'étain.

Tableau XVIII. Valeur de référence en composés butylés de l'étain dans la kaolinite 04.

	MBT	DBT	TBT
Concentration en ng (Sn).g ⁻¹	191 ± 12	205 ± 12	895 ± 77

- *kaolinite 07*

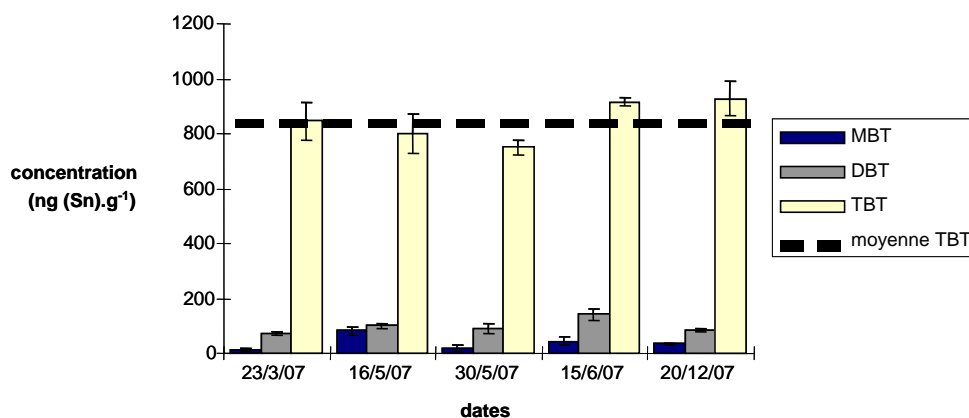


Figure 18. Evolution de la teneur en composés butylés de l'étain de la kaolinite 07.

Les analyses des composés butylés de l'étain concernant la kaolinite 07 montrent également que leur teneur varie très faiblement au cours du temps. En effet, la teneur en TBT de la kaolinite 07 reste dans une gamme de concentration située autour de 850 ng (Sn).g⁻¹ (valeur attendue 1 000 ng (Sn).g⁻¹). Le Tableau XIX dresse les valeurs moyennes des concentrations en composés butylés de l'étain.

Tableau XIX. Valeur de référence en composés butylés de l'étain dans la kaolinite 07.

	MBT	DBT	TBT
Concentration en ng (Sn).g⁻¹	38 ± 10	98 ± 12	847 ± 50

D'après les Tableau XVIII et Tableau XIX, les concentrations en TBT des deux kaolinites dopées sont très proches, ce qui n'est pas le cas pour les concentrations en MBT et DBT. Par conséquent, lors des calculs des taux d'abattement, les valeurs initiales des concentrations en composés butylés de l'étain seront celles déterminées lors de la mise en place de l'essai en électrodécontamination.

2. La matrice réelle, le sédiment

a) Préparation d'échantillon

Le sédiment X ayant été reçu dessablé et lyophilisé, une étape de broyage et de tamisage à 2 mm a été effectuée. Les essais en réacteur fermé et d'électrodécontamination se font donc sur la fraction inférieure à 2 mm. Le conditionnement et la conservation du sédiment X sont identiques à ceux de la kaolinite.

b) Caractéristiques physico-chimiques du sédiment X

L'analyse du pH, de la conductivité, une estimation de la teneur en matières organiques ainsi qu'une mesure de la teneur en calcium ont été effectuées. Ces informations sont regroupées dans le Tableau XX. D'autres caractéristiques physico-chimiques sont disponibles en annexe II et annexe III.

Tableau XX. Caractéristiques physico-chimiques du sédiment X.

Paramètres mesurés	Valeurs
pH _{H2O} ²⁷	8,24
Conductivité (mS)	7.61
Estimation de la teneur en Matières Organiques non volatiles ²⁸ (%)	7,8
Teneur en Calcium ²⁹ (mg (Ca).g ⁻¹)	74,7

Afin de compléter les informations obtenues sur le sédiment une analyse XPS³⁰ a été réalisée. Le Tableau XXI montre les résultats de l'analyse. Il est toutefois nécessaire de rappeler que cette technique est une *méthode d'analyse de surface semi-quantitative*.

Tableau XXI. Résultats de l'analyse XPS effectuée sur le sédiment X.

Eléments	C	C(CO ₃)	O	Si	Al	Na	Mg	Ca	Cl	Pb	K	Fe
% atom.	35,6	2,1	39,4	7,9	3,8	3	4,2	1,5	1,7	0,03	0,3	0,5

Les résultats fournis confirment que le sédiment est composé d'aluminosilicates. Il contient également beaucoup de magnésium, de sodium et de chlore. On note également des traces de plomb. Les 35,6% de carbone correspondent à l'ensemble des liaisons carbones (aliphatiques, aromatiques et hétérogènes). La majeure partie du carbone est de type aliphatique. Sachant que l'XPS est une technique d'analyse de surface et que le sédiment provient d'un port maritime où le trafic est important, il est supposé que ce carbone dit de « contamination » provienne de résidus d'hydrocarbures (Arnarson et Keil, 2001).

Une analyse de soufre et de carbone a été effectuée sur un échantillon du sédiment X. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau XXII.

Tableau XXII. Résultats des analyses de soufre et de carbone sur le sédiment X.

Eléments	C organique	C total	Soufre
% massique	6,9 ± 0,2	11,9 ± 0,1	2,2 ± 0,1

Ces nouvelles données peuvent laisser supposer une forte présence de carbone inorganique. Une estimation de la concentration en CaCO₃ est alors possible en utilisant la formule :

$$\text{CaCO}_3 (\%) = (\text{C}_{\text{total}} - \text{C}_{\text{organique}}) \times (\text{M}_{\text{CaCO}_3} / \text{M}_{\text{C}}) = 41,4 \text{ \% (soit environ 41,4 mg (CaCO}_3\text{).g}^{-1}\text{)}$$

Où $\text{M}_{\text{C}} = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\text{M}_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g.mol}^{-1}$

²⁷ NF ISO 10390 « qualité des sols : détermination du pH »

²⁸ NF EN 15169 « Caractérisation des déchets - Détermination de la perte au feu des déchets, des boues et des sédiments »

²⁹ Dosage à l'ICP-OES

³⁰ XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy

c) Teneurs en composés butylés de l'étain dans le sédiment X

Une analyse des composés butylés de l'étain du sédiment X a été réalisée avec les techniques du GC-PFPD et du GC-MIP-AED. Les analyses d'échantillons du sédiment X ont été accompagnées d'analyses de matériaux certifiés de référence (CRM), le PACS-2 (NRC-CNRC) et le CRM 462 (Promochem). La Figure 19 présente l'évolution de la concentrations en composés butylés de l'étain dans le sédiment X en fonction du temps.

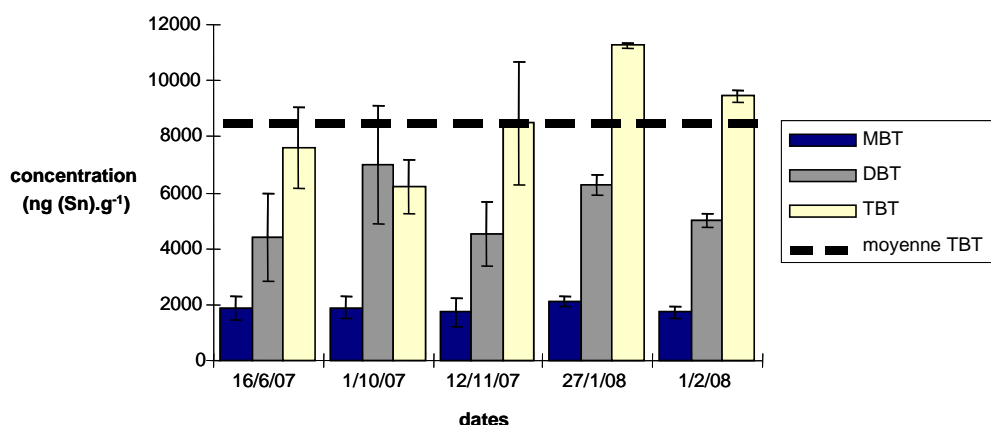


Figure 19. Evolution de la teneur en composés butylés de l'étain dans le sédiment X.

La Figure 19 montre que les concentrations en composés butylés de l'étain restent sensiblement les mêmes au cours du temps. Pour cela, le Tableau XXIII regroupe des valeurs moyennes des concentrations en MBT, DBT et TBT ainsi que la teneur en étain total.

Tableau XXIII. Teneurs en composés butylés de l'étain dans le sédiment X.

	MBT	DBT	TBT	Sn total ³¹
Concentration en $\mu\text{g (Sn).g}^{-1}$	$2,4 \pm 1,1$	$5,4 \pm 2,3$	$8,3 \pm 2,6$	148 ± 16

Les teneurs en composés butylés de l'étain sont très fortes. Il est donc intéressant de travailler sur ce sédiment afin d'évaluer le potentiel de décontamination du procédé électrocinétique. Pour les essais en électrodécontamination, les bilans matières seront effectués avec les teneurs obtenues lors des dernières analyses du sédiment X.

³¹ Dosage à l'ICP-MS après minéralisation.

II. Protocoles analytiques

1. Etain total

Le protocole d'analyse et de quantification de l'étain total, développé au laboratoire, comprend une étape de minéralisation. L'analyse de l'élément est ensuite réalisée selon le niveau de concentration, soit sur ICP-MS, soit sur ICP-OES.

a) Minéralisation des échantillons

La matrice solide est minéralisée sous champ à micro-ondes, en système fermé, diminuant ainsi, par rapport au système ouvert, le temps de réaction. De plus, les températures élevées ainsi que les pressions élevées permettent une minéralisation complète de la matrice avec une consommation en réactifs moindre et aucune perte de composés volatils. Le système employé est un *ETHOS Touch Control* développé par *Milestone GmbH*. L'échantillon est déposé dans un matra en polytétrafluoréthylène (PTFE).

Un mélange de réactifs comprenant 5 mL d'acide nitrique (65%), 5 mL de peroxyde d'hydrogène (30%) et 2 mL d'acide fluorhydrique (60%) (nécessaire lors de minéralisation de matrices solides contenant de la silice) est ajouté à une masse connue de matrice solide (entre 0.2 et 0.5 g) ou à un volume connu de liquide (entre 5 et 10 mL).

La séquence de minéralisation est composée de **deux phases** :

- une montée en température de 0 à 200°C en 20 minutes à la puissance de 1 000 W
- un palier de 20 minutes à 200°C à la puissance de 1 000 W

Les minéralisats sont alors récupérés dans une fiole de 50 mL et complétée par l'eau Milli-Q (18,2 M Ω , Millipore) jusqu'au trait de jauge (QSP³² 50 mL). Ensuite, 50 mg d'acide borique (99,999%) sont ajoutés pour neutraliser l'« agressivité » de l'acide fluorhydrique. L'échantillon obtenu est ensuite filtré à 0,45 μ m (PTFE, Nalge Compagny) et dilué dix fois. Enfin, il est analysé soit à l'ICP-MS pour des concentrations très faibles, soit à l'ICP-OES.

³² QSP : Quantité suffisante pour

b) Techniques d'analyses

i. Technique de l'analyse par Spectrométrie d'Emission Optique par Plasma Induit (ICP-OES)

Les analyses ont été réalisées sur un ICP Optical Emission Spectrometer PANORAMA (Jobin Yvon). Ce dernier utilise un polychromateur pour une analyse multi-élémentaire. Les conditions instrumentales sont présentées dans le Tableau XXIV.

Tableau XXIV. Conditions instrumentales de l'ICP OES Panorama Jobin Yvon horiba.

Paramètres	
Puissance R.F.	1 000 W
Débit gaz de refroidissement (Ar)	15 L.min ⁻¹
Débit gaz vecteur (Ar)	0,1 L.min ⁻¹
Débit gaz auxiliaire (Ar)	0 L.min ⁻¹
Débit gaz porteur (Ar)	0,7 L.min ⁻¹
Type de Nébuliseur	Meinhard
Chambre de Nébulisation	Cyclonique
Longueur d'ondes (nm ⁻¹)	
Sn	189,926

Une injection d'une solution de plomb à 5 mg.L⁻¹ a été effectuée à l'ICP-AES afin de vérifier les réponses données par l'appareil. Le rapport signal/bruit doit être sensiblement égal à 30 pour avoir une sensibilité satisfaisante.

ii. Technique de l'analyse par Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS)

L' ICP-MS utilisé au laboratoire est le modèle 7500CE de chez Agilent Technologies. Les conditions instrumentales sont données dans le Tableau XXV.

Tableau XXV. Conditions instrumentales de l'ICP-MS Agilent 7500CE (Dubascoux *et al.*, 2008).

Paramètres	
Types de cônes	Ni
Puissance R.F.	1 500 W
Type de Nebuliseur	Micromist
Chambre de Nébulisation	Scott ; temperature 2°C
Débit gaz plasma (Ar)	15 L.min ⁻¹
Débit gaz porteur (Ar)	0,95 L.min ⁻¹
Débit gaz auxiliaire (Ar)	0,17 L.min ⁻¹

La détection se fait pour les isotopes 116, 118 et 120 de l'étain. Les rapports isotopiques calculés à partir de leur pourcentage à l'état naturel sont donnés dans le Tableau XXVI. Ils sont déterminés pour chaque valeur d'analyse afin d'en vérifier l'exactitude.

Tableau XXVI. Valeurs des rapports isotopiques à l'état naturel (De Laeter *et al.*, 2003).

Rapport isotopique	Sn 116/Sn 118	Sn 118/Sn 120	Sn 116/Sn 120
Valeurs	0,6003	0,7740	0,4463

c) Performances analytiques

Plusieurs ajouts d'une solution standard de l'élément recherché ont été effectués pour chaque technique, afin de vérifier les effets de matrices. Le Tableau XXVII présente les limites de détections et de quantifications de chaque technique déterminées selon la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) soit 3σ du blanc pour la limite de détection et 10σ du blanc pour la limite de quantification (Currie, 1999).

Tableau XXVII. Performances des méthodes analytiques ICP-OES et ICP-MS.

ICP-MS	Sn
Limites de détections ($\mu\text{g (Sn).L}^{-1}$)	3,2
Limites de quantification ($\mu\text{g (Sn).L}^{-1}$)	10,6

ICP-OES	Sn
Limites de détections ($\mu\text{g (Sn).L}^{-1}$)	47,1
Limites de quantification ($\mu\text{g (Sn).L}^{-1}$)	157,1

L'ICP-MS est beaucoup plus sensible que l'ICP-OES (LD de $3,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ et de $47,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement). Le choix de la technique dépendra de la concentration en étain des échantillons à analyser. Dans notre cas, l'ICP-OES suffit pour les analyses des échantillons et sa calibration est plus simple et plus rapide que celle de l'ICP-MS.

2. Spéciation de l'étain

Le protocole comprend une première phase d'extraction des organoétains de la matrice solide, puis une réaction de dérivation par du tétraéthylborate de sodium accompagné d'un passage des analytes en phase organique. Lors d'une analyse des organoétains en phase liquide, il n'est pas nécessaire d'effectuer l'étape d'extraction.

Le protocole d'analyse des composés organostanniques dans les matrices environnementales solides (échantillons de sols, de sédiments ou de plantes) et liquides (effluents) a été précédemment développé et validé au LCABIE (Carlier-Pinasseau *et al.*, 1996; Bancon-Montigny *et al.*, 1999) (Figure 20).

L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC) couplée à un détecteur de photométrie de flamme pulsée (PFPD) ou à un détecteur d'émission atomique dont la source est un plasma induit par micro-ondes (MIP-AED).

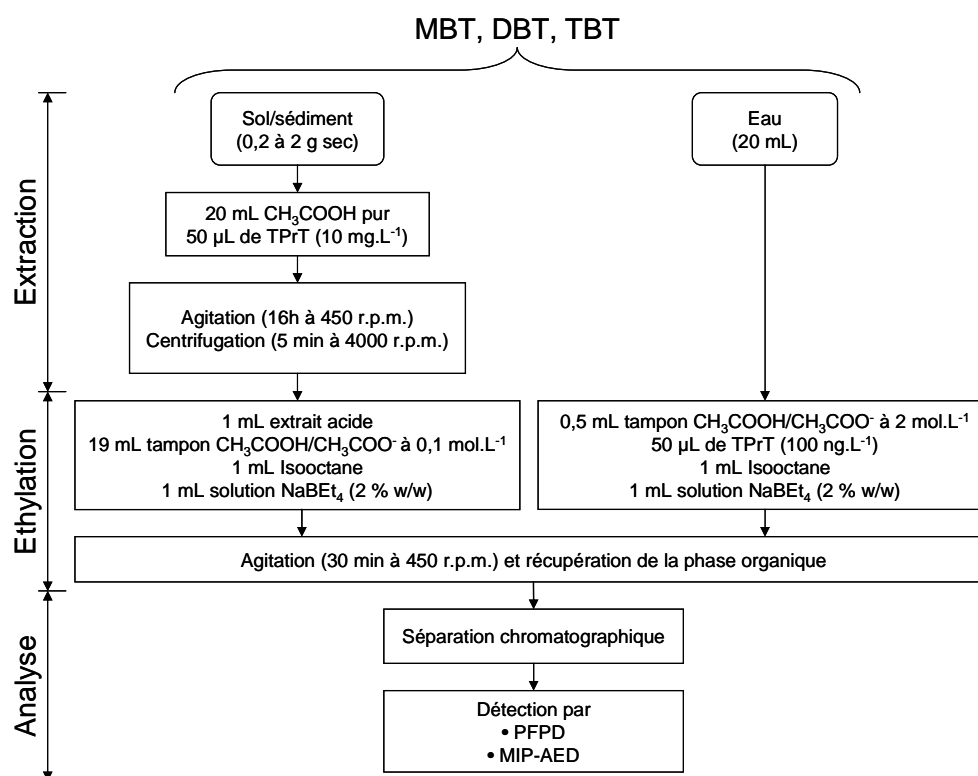


Figure 20. Protocole analytique de spéciation de l'étain dans les matrices environnementales.

a) Extraction des composés organostanniques

Une masse de 0,2 à 2 g³³ d'échantillon est prélevée dans les tubes à extraction (polypropylène co-polymère à 2% HDPE, Nalge Compagny), à laquelle est ajoutée 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque pur (99-100 %), ainsi qu'un volume prédéfini d'étalon interne, le

³³ Masse de la matrice solide déterminée suivant l'estimation des teneurs en organoétains de la matrice et de la sensibilité de l'appareil de mesure.

tripropylétain (TPrT) (98 %) à 10 mg.L⁻¹. L'ensemble est mis à agiter pendant une durée de 16 heures à 450 tr.min⁻¹³⁴, à l'abri de la lumière.

Le TPrT a été choisi comme étalon interne puisqu'il n'est pas retrouvé dans la matrice naturelle (formation anthropique), et possède une composition chimique proche de celle des composés butylés de l'étain. Il ne provoque donc pas d'interférence et permet la quantification des autres composés. De plus, cet étalon, en subissant toute la chaîne analytique comme les organoétains contenus dans le sol, sert aussi de traceur. Cette procédure permet donc de s'affranchir au maximum des erreurs inhérentes au protocole analytique.

b) Dérivation ou éthylation

Afin de pouvoir effectuer la séparation des organoétains par chromatographie en phase gazeuse, il faut que ceux-ci soient volatils. Or leurs formes R_pSnX_(4-p) sont peu volatiles. Pour pallier à cela, les groupements anioniques (X⁻) sont remplacés par des groupements éthyles (CH₃CH₂). Les organoétains sont ainsi éthylés en milieu aqueux, par du tétraéthylborate de sodium NaBEt₄ (min 98 %), selon la réaction :



Le pH de rendement optimal de cette réaction est de 4,8 (Carlier-Pinasseau *et al.*, 1996). Pendant la dérivation, les composés organostanniques éthylés sont également extraits dans un solvant organique apolaire, l'isooctane, afin de permettre leur injection ultérieure en GC. Pour les échantillons liquides, l'étalon interne (le TPrT) est ajouté pendant la phase d'éthylation.

Concernant les matrices solides, après agitation et centrifugation (5 min à 4 000 tr.min⁻¹, modèle C412, Jouan), un volume de 1 mL d'extrait acide est prélevé auquel sont ajoutés 19 mL de tampon acétique/acétate à 0,1 mol.L⁻¹ (pH = 4,8), 1 mL d'isooctane pur et enfin 1 mL d'une solution de NaBEt₄ à 2% w/w. Pour les matrices liquides, un volume de 20 mL d'échantillon est prélevé auquel sont ajoutés 0.5 mL de tampon acétique/acétate à 2 mol.L⁻¹ (pH = 4.8), 1 mL d'isooctane pur et enfin 1 mL d'une solution de NaBEt₄ à 2% w/w.

³⁴ Tr.min⁻¹ : tours par minute

c) Séparation et détection des composés organostanniques

Pour chaque technique analytique utilisée, la séparation des organoétains est réalisée par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). La méthode de détection va varier suivant les techniques utilisées. Les Tableau XXVIII et Tableau XXIX présentent les caractéristiques et les conditions instrumentales des deux techniques analytiques, à savoir la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Photomètre de Flamme Pulsée (GC-PFPD) et de la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Plasma Induit par Micro-Ondes avec Détection par Emission Atomique (GC-MIP-AED).

i. Technique de la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Photomètre de Flamme Pulsée (GC-PFPD)

Un injecteur split/splitless Varian 1079 à température programmable et un Chromatographe en Phase Gazeuse Varian 3800 couplé à un Détecteur à Photométrie de Flamme Pulsée ont été utilisés.

Tableau XXVIII. Conditions instrumentales du GC-PFPD (Heroult *et al.*, 2008).

Injecteur	
Volume d'injection	2 μL
Mode d'injection	split/splitless
Température de l'injecteur	150°C
Colonne	
Colonne capillaire	QUADREX type DB5 Polydimethylsiloxane (30 m x 0,25 mm D.I.)
Gaz vecteur	Azote
Débit gaz vecteur	2 mL.min ⁻¹
Programme de température GC	Température initiale : 80°C (1 min) Rampe de température : 10°C.min ⁻¹ Température intermédiaire : 160°C Rampe de température : 30°C.min ⁻¹ Température finale : 270°C (5 min)
PFPD³⁵	
Température de fonctionnement	350°C
Débit Air 1	23,4 mL.min ⁻¹
Débit Air 2	28,5 mL.min ⁻¹
Débit H ₂	26,4 mL.min ⁻¹

³⁵ Bancon-Montigny *et al.* (1999)

Le PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector) est un détecteur de conception récente (courant des années 90). Il s'agit ici d'un photomètre de flamme, laquelle est allumée en discontinu. Les organoétains arrivant ainsi en sortie de colonne subissent des recombinaisons moléculaires, qui, lors de leurs désexcitations, vont produire des émissions lumineuses caractéristiques :

- Sn-C va émettre entre 380 et 540nm
- Sn-H va émettre entre 600 et 630nm

L'intensité de l'émission est proportionnelle à la quantité de composés organostanniques arrivant en sortie de colonne et est mesurée grâce à un photomultiplicateur. Cette mesure est également faite de manière discontinue, assujettie à la pulsation de la flamme. Le fonctionnement discontinu permet d'accroître la sensibilité et la sélectivité. En effet, le profil temporel d'émission est caractéristique d'une espèce étudiée.

ii. Technique de la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Plasma Induit par Micro-Ondes avec Détection par Emission Atomique (GC-MIP-AED)

Le couplage utilisé est composé d'un détecteur à émission atomique AED G2350A et d'un chromatographe en phase gazeuse HP 6890 équipé d'un injecteur split/splitless et d'un passeur automatique HP 6890. L'hélium qui est le gaz vecteur (en GC) est aussi le gaz plasmagène. Le plasma est donc alimenté d'une part directement par l'hélium à la sortie de la colonne chromatographique (débit de 1,5 mL.min⁻¹) mais également par un flux auxiliaire d'hélium, appelé « make up » (débit 140 mL.min⁻¹). Le débit auxiliaire influe directement sur les caractéristiques énergétiques et géométriques du plasma. Les conditions instrumentales sont réunies dans le Tableau XXIX.

Tableau XXIX. Conditions instrumentales du GC-MIP-AED (Benoit, 2005).

Injecteur	
Volume d'injection	1 μ L
Mode d'injection	Splitless
Température de l'injecteur	280°C
Flux de purge	24,7 mL.min ⁻¹
GC	
Colonne capillaire	HP 19091J-413 (30m x 320mm x 0,25 μ m)
Gaz vecteur	Hélium
Débit	1,5 mL.min ⁻¹
Programme du four	Température initiale : 80°C (1 min) Rampe de température : 20°C.min ⁻¹ Température finale : 280°C (2 min)
Interface	
Ligne de transfert	HP-1
Température	280°C
AED	
Température de la cavité	250°C
Débit He	140 mL.min ⁻¹
Durée de purge du solvant	4,1 min
Pression des gaz réactants	Oxygène : 20 psi Hydrogène : 20 psi
Raie d'émission de l'étain	326 nm

Le MIP-AED (Microwave Induced Plasma – Atomic Emission Detector) est un détecteur atomique. Le plasma, gaz d'hélium plus ou moins ionisé et électriquement neutre, contient également des particules neutres, à l'état excité ou non. Son rôle est d'atomiser les molécules de l'échantillon en sortie de colonne chromatographique et de faire passer les atomes produits à un niveau d'énergie plus élevé. Le retour de l'atome à un niveau d'énergie plus bas par transition électronique, conduit à un spectre d'émission caractéristique de l'atome.

La sélection d'une longueur d'onde appropriée se fait grâce à un monochromateur extrêmement performant ($\Delta\lambda \pm 0,01$ nm) et la mesure de l'intensité émise est également assurée par un photomultiplicateur. De par sa conception, l'avantage principal du MIP-AED sur le PFPD est qu'il possède une grande sélectivité, en particulier par rapport à l'étain.

d) Quantification des organoétains

La quantification des composés organostanniques repose sur deux techniques combinées : les ajouts dosés et l'étalonnage interne. Ce dernier est souvent utilisé quand il n'y a pas de répétabilité au niveau de l'injection ce qui entraîne des variations au niveau du signal. Pour éviter cela, le produit à analyser est ajouté avec une quantité connue d'étalon interne. Au niveau des calculs, au lieu de reporter la quantité de signal du produit sur la droite d'étalonnage, le rapport du signal du produit sur l'étalon interne y est reporté. Quelle que soit la quantité injectée, ce rapport reste le même et il n'y a pas d'interférences avec le volume injecté. Les expressions permettant la quantification des composés sont présentées ci-dessous. En chromatographie, la relation fondamentale liant la quantité de composé injectée (m_i) à la surface du pic chromatographique correspondant (S_i) peut être exprimée selon :

$$m_i = K_i \times S_i \quad (13)$$

Où k_i est le coefficient de réponse du composé i , dépendant de l'ensemble des conditions opératoires.

L'utilisation d'un étalon interne (le tripropylétain (TPrT) dans notre cas), permet d'écrire de façon similaire à (1) :

$$m_e = K_e \times S_e \quad (14)$$

avec : m_e = masse de l'étalon interne
 S_e = surface du pic de l'étalon e
 k_e = coefficient de réponse de l'étalon e

En divisant (13) par (14), on obtient alors :

$$\frac{m_i}{m_e} = \frac{K_i}{K_e} \times \frac{S_i}{S_e} = K_{i/e} \times \frac{S_i}{S_e} \quad (15)$$

où $K_{i/e}$ est le coefficient de réponse relatif du composé i par rapport à l'étalon e .

L'utilisation de la formule (15) permet ainsi de s'affranchir des conditions opératoires propres à chaque analyse, le coefficient $K_{i/e}$ ne dépendant plus que de la nature du composé i et de l'étalon e .

D'autre part, les effets de matrice peuvent poser de nombreux problèmes lors de l'analyse d'échantillons environnementaux comme les sols. Pour pallier à ce problème, les coefficients $K_{i/e}$ propres à chaque composé sont déterminés à partir d'une droite d'ajouts dosés. Cette méthode de quantification permet ainsi de tenir compte de la matrice et donc de s'affranchir de son éventuelle influence. Une fois ces coefficients déterminés, la matrice peut être considérée comme identique pour tous les échantillons d'une même série.

Il est donc possible d'utiliser le même coefficient $K_{i/e}$ et de calculer la masse de composé injecté par la formule (16). Cette masse permet de remonter à la concentration du composé dans l'échantillon.

$$m_i = K_{i/e} \times \frac{S_i}{S_e} \times m_e \quad (16)$$

e) Performances analytiques

Pour chacune des techniques, la viabilité concernant la détection et la quantification des composés butylés de l'étain a été testée en utilisant deux matériaux de référence, le PACS-2 et le CRM-462, qui correspondent à des échantillons certifiés de sédiments marins. Le Tableau XXX présente les limites de détections et de quantifications qui caractérisent les performances des techniques analytiques.

Tableau XXX. Performances des méthodes analytiques GC-PFPD et GC-MIP-AED.

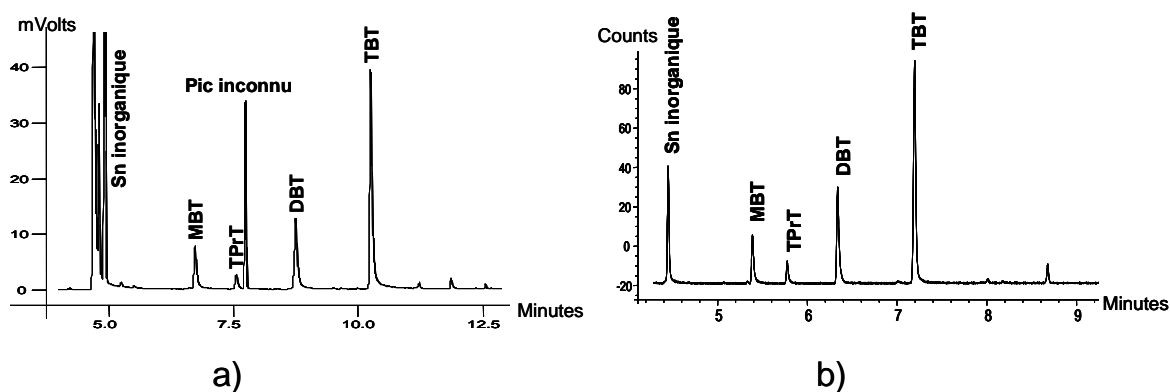
GC-MIP-AED³⁶	MBT	DBT	TBT
Limites de détections (ng (Sn).g ⁻¹)	0,6	0,3	0,2
Limites de quantification (ng (Sn).g ⁻¹)	1,8	0,9	0,6

GC-PFPD³⁷	MBT	DBT	TBT
Limites de détections (ng (Sn).L ⁻¹)	1,2	0,9	0,7
Limites de quantification (ng (Sn).L ⁻¹)	4,2	3,1	2,6

³⁶ Données relatives aux travaux de C. Benoit (2005)

³⁷ Données relatives aux travaux de C. Bancon-Montigny (2001)

Le Tableau XXX montre que la technique du GC-MIP-AED est légèrement plus sensible que la technique du GC-PFPD. Par ailleurs, une comparaison des techniques analytiques GC-MIP-AED et GC-PFPD a été réalisée dans une étude antérieure au projet (Benoit, 2005). Celle-ci a montré que, pour des échantillons avec une matrice complexe riche en matière organique, en composés soufrés et en hydrocarbures, la technique de GC-MIP-AED était plus sensible et plus sélective que la technique de GC-PFPD.



**Figure 21. Chromatogrammes obtenus pour un échantillon de sédiment.
a) au GC-PFPD et b) au GC-MIP-AED**

La Figure 21a montre que certains pics inconnus apparaissent et peuvent perturber la lecture du chromatogramme. La technique de GC-PFPD possède de nombreuses interférences provenant du soufre et du phosphore qui créent une perturbation du signal gênant ainsi la quantification et la détection des organoétains (Bancon-Montigny, 2001). Cependant, la technique de GC-PFPD reste une alternative efficace pour la détection des organoétains sur des matrices simples telles que la kaolinite.

III. Les réacteurs fermés

1. Protocole expérimental

Avant de mettre en œuvre une expérience d'électrodécontamination, il est préférable de réaliser des essais en système fermé. Ces manipulations sont courtes et moins consommatrices d'énergie et de réactifs tout en donnant une tendance sur l'efficacité de l'extractant testé ainsi que sur les conditions d'extraction.

Le principe consiste à introduire dans un tube à centrifuger en Polypropylène une masse connue (5 g) d'échantillon solide et un volume connu de solution extractante (25 mL). Le couvercle adéquat est alors disposé sur le tube à centrifuger qui forme ainsi un système fermé. Le réacteur fermé est placé sous agitation à 420 tr.min^{-1} pendant 24h. Le surnageant et le culot sont séparés par centrifugation à 4000 tr.min^{-1} (modèle C412, Jouan) pendant 15 minutes. Ils sont alors récupérés pour être analysés en GC-PFPD ou GC-MIP-AED, le culot ayant été lyophilisé au préalable. La Figure 22 résume le protocole utilisé pour les expériences en réacteurs fermés.

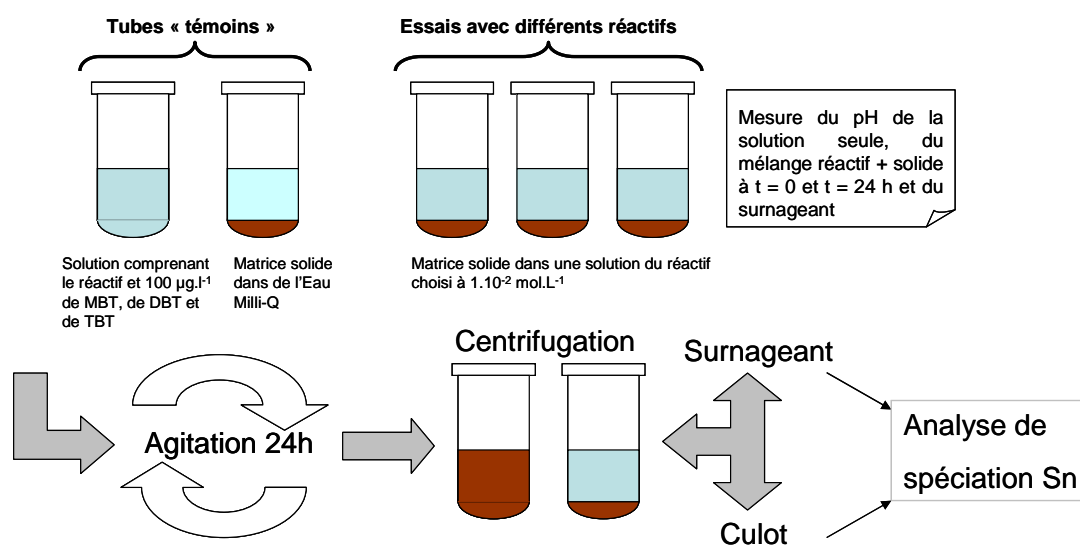


Figure 22. Schéma du protocole expérimental en réacteur fermé.

2. Essais en réacteur fermé

Plusieurs essais et « témoins » ont été réalisés avec plusieurs réactifs pour déterminer le pouvoir extractant de ces derniers vis-à-vis du TBT. Des solutions à $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sauf mention contraire, en réactifs ont été réalisées pour ces essais en réacteur fermé. Les réactifs utilisés sont réunis dans le Tableau XXXI en fonction de la matrice utilisée, à savoir la kaolinite dopée et le sédiment X. Les tubes « témoins » consistaient à ajouter à 25 mL de réactif dont l'eau Milli-Q, une masse de MBT, de DBT et de TBT pour atteindre une concentration de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour chacun de ces composés. Les « témoins » servent à évaluer la dégradation du TBT en DBT et en MBT en système fermé avec un réactif choisi. Un essai témoin sur la matrice solide a été effectué avec de l'eau Milli-Q.

Le pH de la solution seule de réactif, du mélange réactif + solide à $t = 0$ et à $t = 24$ h ainsi que le pH du surnageant ont été mesurés pour chaque essai et témoin.

Tableau XXXI. Récapitulatif des réactifs utilisés pour les essais en réacteurs fermés.

Milieux	Réactifs	Témoins	Kaolinites « dopées »	Sédiment X
	Eau Milli-Q	×	×	×
Acides	Acide acétique	×	×	×
	Acide nitrique	×	×	×
	Tamp. Ac. 0.1 M ³⁸		×	
Acides réducteurs	Acide formique	×	×	×
	Acide ascorbique	×	×	×
	Tamp. Asc. 0.1 M ³⁹		×	
Acides complexants	Alanine		×	
Solvants organiques	Méth. / Tamp. Ac. ⁴⁰		×	
	Méth. / Eau M-Q ⁴¹		×	
Basiques	Soude	×	×	×
	Ammoniac (aq.)		×	
	Alanine / soude		×	

IV. La Cellule d'électrodécontamination

Le protocole expérimental décrits ci-après a été respecté pour l'ensemble des essais en électrodécontamination. Cependant, des modifications ont pu intervenir au fil des manipulations. Chacune d'entre elles sera spécifiée pour la manipulation concernée.

1. Montage expérimental

Le montage est constitué d'une cellule parallélépipédique en polytétrafluoroéthylène (PTFE) d'une contenance de 240 cm³ (15 x 4 x 4 cm). A chacune des extrémités, un compartiment a été aménagé pour recevoir l'électrode et le réactif. Le schéma du montage est présenté par la Figure 23.

³⁸ Tampon acétique/acétate 0.1 mol.L⁻¹

³⁹ Tampon ascorbique/ascorbate 0.1 mol.L⁻¹

⁴⁰ Méthanol / Tampon acétique/acétate 0.1 mol.L⁻¹ 50 % v/v

⁴¹ Méthanol / Eau Milli-Q 50 % v/v

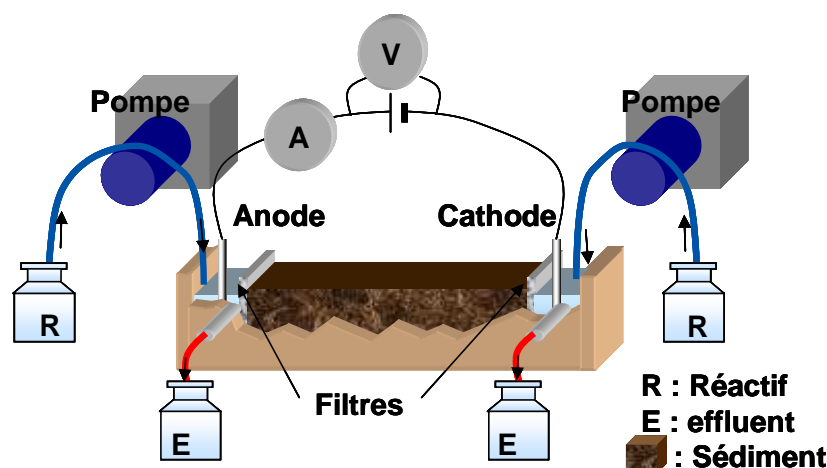


Figure 23. Schéma du montage en laboratoire (modifié d'après Benoit (2005)).

Les deux compartiments recevant les électrodes mesurent 2,5 cm de longueur, ce qui implique que la **longueur effective de remplissage est de 10 cm**. La matrice solide est bloquée par deux filtres en tissu polyamide permettant le passage de la phase liquide et des ions. La matrice est humidifiée à l'aide d'une solution aqueuse conductrice. Dans le cas de la kaolinite, cette dernière est humidifiée soit avec de l'eau du robinet, soit avec une des solutions utilisées comme anolyte ou catholyte. Dans le cas des sédiments, de l'eau Milli-Q a été utilisée mais aussi une des solutions d'alimentation anodique ou cathodique. Une telle imprégnation du matériau à traiter peut permettre un démarrage plus rapide de la migration des espèces ioniques.

Deux pompes péristaltiques permettent l'alimentation en continu en réactifs dans les compartiments anodique et cathodique. La cellule possède également deux « trop pleins », un pour le compartiment anodique et un autre pour le compartiment cathodique, permettant ainsi de récupérer les polluants en solution de ces deux compartiments.

Le réactif ajouté, de par sa conductivité, assure le passage du courant mais contrôle également les conditions de pH dans la cellule. La circulation du réactif, générée par électrosmose et par électromigration, permet d'« insérer » le réactif dans la matrice pour faciliter le traitement de décontamination.

La nature et les débits des réactifs sont généralement corrélés à la production d'ions H^+ ou d'ions OH^- , donc à l'intensité (loi de Faraday). Ce sont principalement ces circulations de réactifs qui permettent de fixer les conditions physico-chimiques les mieux adaptées à la migration d'une espèce donnée.

Les électrodes permettant le passage d'un champ électrique sont en platine de diamètre <1mm et de longueur comprise entre 5 et 10 cm. Le platine est utilisé dans les essais de laboratoire afin de faciliter la récupération d'éventuels dépôts métalliques et donc de préciser les bilans matière. Le platine est électrochimiquement inerte, ce qui lui confère la particularité de ne pas se corroder, ni de se passiver lors des diverses expériences menées au sein du laboratoire.

Les électrodes sont reliées à une alimentation électrique (0-150V) permettant d'imposer un courant continu. Il est ainsi possible de travailler en tension ou en intensité constante. Dans notre cas, les essais d'électrodécontamination sont réalisés en tension contrôlée. La tension est maintenue constante et c'est l'intensité qui varie en fonction de la résistivité du milieu et des espèces ioniques mises en jeu. La décontamination est réalisée sous un gradient moyen de 1 V.cm⁻¹, ce qui implique une tension imposée de 15 V de part et d'autre des électrodes. Ce gradient reste théorique car la tension ne varie pas de façon régulière dans l'espace inter-électrode.

2. Suivi expérimental

Les essais en électrodécontamination nécessitent un suivi expérimental afin d'observer « la bonne marche » de l'expérience au cours du temps. Pour cela, certains paramètres physico-chimiques vont être mesurés, à savoir le pH, la température, les gradients de tension, l'intensité et les débits des réactifs. Le traitement de ces données permettra de connaître le fonctionnement de l'essai en cours et de mener une action correctrice si l'un de ces paramètres donnait des valeurs inattendues.

La zone entre les deux filtres est graduée tous les 1 cm. Ceci permet des mesures du pH et des différences de potentiel **en fonction de la distance par rapport à l'anode**. Le pH est mesuré par une électrode de pH à bout conique spécialement conçue pour des mesures de pénétration reliée à un pH-mètre. Le gradient de tension est mesuré par une électrode en platine reliée à un voltmètre. La tension imposée et l'intensité circulant dans la cellule sont mesurées respectivement par un voltmètre et un ampèremètre (visibles sur la Figure 23). Ces mesures vont permettre d'estimer la consommation énergétique de l'essai. Ces mesures sont effectuées quotidiennement ainsi que le relevé de la température.

Les volumes d'alimentations et de récupérations anodique et cathodique sont également relevés quotidiennement. La différence entre les volumes d'alimentation et de récupération permettra d'estimer la vitesse d'électroosmose dans la cellule.

L'électroosmose est un flux de liquide allant en général de l'anode à la cathode. Les débits sont mesurés de la manière suivante : $Q_{\text{élec}} = Q_{\text{récup}} - Q_{\text{alim}}$ (17) à la cathode, inversement à l'anode.

Avec $Q_{\text{élec}}$: débit d'électroosmose à l'anode ou à la cathode (mL.h^{-1})

$Q_{\text{récup}}$: débit de récupération à l'anode ou à la cathode (mL.h^{-1})

Q_{alim} : débit d'alimentation à l'anode ou à la cathode (mL.h^{-1})

Les récupérations anodique et cathodique sont analysées en spéciation des OTC, au GC-MIP-AED au fur et à mesure de l'avancement du traitement. Cela va permettre de déterminer les quantités d'espèces polluantes extraites et d'évaluer la fin du traitement car, 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 et du coût engendré.

A la fin de chaque essai d'électrodécontamination, la matrice solide est découpée en cinq tranches (tous les deux centimètres) qui vont être récupérées et analysées également en spéciation des OTC, au GC-MIP-AED, ceci afin de visualiser la migration des espèces polluantes dans la cellule et de calculer le bilan matière. Ce dernier établira un taux d'abattement des espèces butylées de l'étain et nous renseignera sur l'efficacité du procédé.

**Partie 3 : EXPERIMENTATION ET
DISCUSSION**

Chapitre 1. EXTRACTIONS EN REACTEUR FERME

D'après les notions abordées dans la partie 1, chap.4 I.5, le taux de décontamination est principalement fonction du flux de matières aux électrodes, caractérisé par la vitesse des ions dans la phase liquide et des paramètres physico-chimiques qui contrôlent le transfert du polluant vers cette phase. Avant d'aborder les aspects de l'électrodécontamination, il est donc indispensable de rechercher les conditions optimales de solubilisation du tributylétain (TBT).

Ce chapitre présente les expériences préliminaires aux essais d'électrodécontamination : les extractions en réacteur fermé. Ces expériences vont nous renseigner sur la solubilisation du TBT dans différentes conditions expérimentales. Plusieurs extractions seront réalisées avec la kaolinite dopée en TBT et d'autres seront effectuées avec le sédiment X. Des réactifs aux propriétés chimiques bien définies ont été testés : acide, base, complexant, réducteur. Le TBT étant un composé organométallique, des solutions contenant un mélange eau/méthanol ont été utilisées pour leurs propriétés extractantes vis-à-vis des composés organiques. Le tableau récapitulatif des réactifs utilisés est présenté dans la Partie 2. III.2. Les réactifs peuvent avoir des effets différents, ils peuvent avoir l'action recherchée, c'est-à-dire la solubilisation du TBT mais ils peuvent également former des complexes plus ou moins stables avec le composé ou le dégrader plus ou moins rapidement. Par conséquent, dans un premier temps, des expériences préliminaires « témoins » dans lesquelles une solution de TBT est mise en contact avec les divers réactifs à l'étude seront abordées permettant d'évaluer le comportement des réactifs avec la molécule de TBT. Dans un deuxième temps, les essais en réacteur fermé avec la kaolinite ainsi que ceux effectués avec le sédiment naturel seront présentés. Enfin, une discussion sera menée sur les résultats avec le choix du réactif optimal pour réaliser les essais en électrodécontamination.

Le TBT est susceptible de se dégrader durant les expériences mises en jeu. Cette donnée est très importante lors des expressions des résultats et de leurs interprétations. C'est pourquoi, dans chaque partie, seront discutés les résultats obtenus sur le TBT et les résultats issus de l'analyse de spéciation des différents composés butylés de l'étain. Le bilan en étain organique et l'analyse des composés MBT et DBT nous renseignera sur la dégradation du TBT lors de ces essais en réacteur fermé.

I. Stabilité des composés butylés de l'étain en solution.

Le réactif étudié est mis en contact avec une solution comprenant les composés butylés de l'étain (MBT, DBT, TBT) à $100 \mu\text{g (Sn)}.L^{-1}$ afin de déterminer leur stabilité. Le protocole expérimental est décrit dans la Partie 2. Les concentrations des divers réactifs sont fixées à $1.10^{-2} \text{ mol}.L^{-1}$, valeur correspondant à celle généralement utilisée pour les expériences d'électrodecontamination au laboratoire. Préalablement, des analyses en TBT, DBT et MBT ont été effectuées pour déterminer la présence éventuelle d'OTC dans les réactifs utilisés. Les résultats obtenus montrent que ces concentrations sont inférieures aux limites de détection de l'appareil (GC-PFPD).

La Figure 24 présente les concentrations de chaque composé butylé de l'étain dans les solutions de réactif après 24h d'agitation.

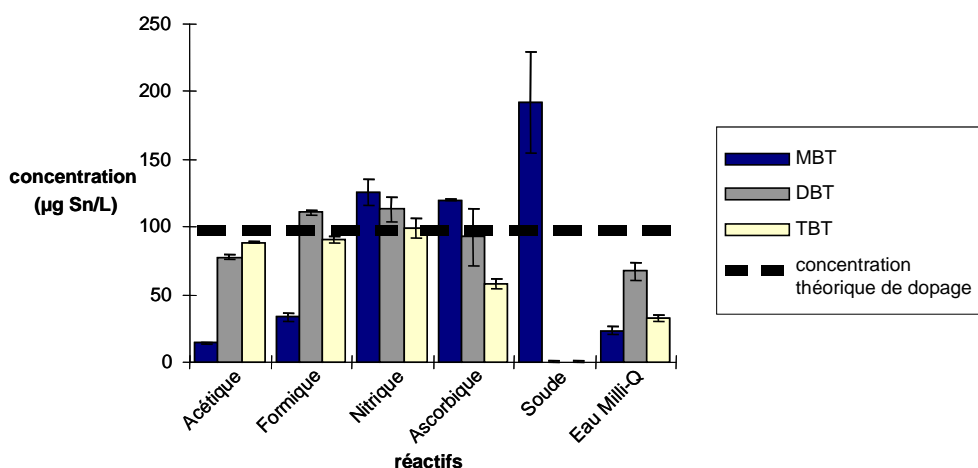


Figure 24. Concentration des composés butylés de l'étain dans les solutions de réactif après 24h d'agitation.

Une très faible concentration en TBT est observée dans les solutions de soude. Concernant les solutions avec de l'acide acétique, formique et nitrique, la concentration finale en TBT reste sensiblement identique à celle initiale. La molécule de TBT semble rester stable dans des milieux acides (à des valeurs de pH compris entre 2 et 6) bien que sa concentration soit divisée par deux dans la solution d'acide ascorbique (milieu acide et réducteur). Il semblerait que le TBT se dégrade en milieu basique et, dans une moindre mesure, avec l'eau Milli-Q.

Pour le milieu basique (soude), une très forte concentration en MBT apparaît ($192 \pm 38 \mu\text{g (Sn)}.L^{-1}$). La molécule de DBT semblant avoir été dégradée comme le TBT (respectivement

99,7 % et 99,5 % d'abattement), il est probable que le TBT et le DBT aient perdu un ou plusieurs groupements butyles pour arriver à la molécule de MBT.

Dans la solution d'acide ascorbique, la Figure 24 montre des concentrations en DBT et TBT faibles (respectivement 93 ± 20 et $58 \pm 4 \mu\text{g (Sn).L}^{-1}$) et une concentration stable en MBT ($120 \pm 1 \mu\text{g (Sn).L}^{-1}$). Cela tend à indiquer qu'il existe une dégradation des composés DBT et TBT en présence de ce réactif.

L'acide nitrique n'a pas d'action de dégradation sur les composés butylés de l'étain car les concentrations finales sont proches des concentrations de dopage en composés butylés de l'étain (concentrations en MBT, DBT et TBT respectivement de 126 ± 10 , 113 ± 10 et $99 \pm 7 \mu\text{g (Sn).L}^{-1}$).

Enfin, concernant l'acide formique et l'acide acétique, une faible concentration en MBT est retrouvée alors que celles de DBT et TBT sont sensiblement comparables à celles du dopage :

- Acide formique : MBT : $33 \pm 3 \mu\text{g (Sn).L}^{-1}$; DBT : $111 \pm 2 \mu\text{g (Sn).L}^{-1}$; TBT : $91 \pm 2 \mu\text{g (Sn).L}^{-1}$.
- Acide acétique : MBT : $14 \pm 1 \mu\text{g (Sn).L}^{-1}$; DBT : $78 \pm 2 \mu\text{g (Sn).L}^{-1}$; TBT : $89 \pm 1 \mu\text{g (Sn).L}^{-1}$.

D'un point de vue strictement industriel, ces analyses indiquent quel réactif peut être mis en jeu lors d'un traitement chimique, par exemple, sur des matrices liquides. Même si une étude sur les coûts de réactifs pour traiter un certain volume devrait être engagée par la suite, notre étude se focalise sur le procédé d'électrodécontamination lui-même.

II. Extractions en réacteur fermé sur la kaolinite

La notion d'extraction est définie par le fait de désorber les composés de la matrice poreuse. Comme la molécule du TBT est susceptible de se dégrader, il a été choisi d'exprimer les résultats en pourcentage d'abattement en TBT qui est le rapport entre la masse de TBT finale dans la matrice solide après extraction et la valeur initiale contenue dans la matrice.

Il est à noter que la masse de kaolinite utilisée pour les extractions en réacteur fermé ne varie pas après agitation et lyophilisation. Les résultats ont été calculés en fonction de la teneur initiale en composés butylés de la kaolinite présentés dans la partie 2 I.1.

1. Résultats sur le tributylétain

Une série de réactifs a été choisi en fonction de leurs propriétés chimiques (partie 2 III.2). Les essais en réacteur fermé ont été réalisés avec des concentrations de 1.10^{-2} mol.L⁻¹ en réactifs. Un solvant organique (le méthanol) a été utilisé et mélangé avec de l'eau Milli-Q et avec d'autres réactifs. Il a été montré que les organoétains restent stables en contact de ce réactif, le méthanol, celui-ci étant utilisé pour les conditionner en solution (Heroult *et al.*, 2008). La teneur en solvant pour les expériences concernées est indiquée par le rapport volumique du mélange utilisé.

Seules les propriétés chimiques du réactif (acide, basique) et son action vis-à-vis du composé TBT sont testées. La Figure 25 montre les pourcentages d'abattement du TBT en conditions acides et la Figure 26 en conditions basiques. Les pH indiqués sont pris dans la suspension kaolinite/réactif avant agitation.

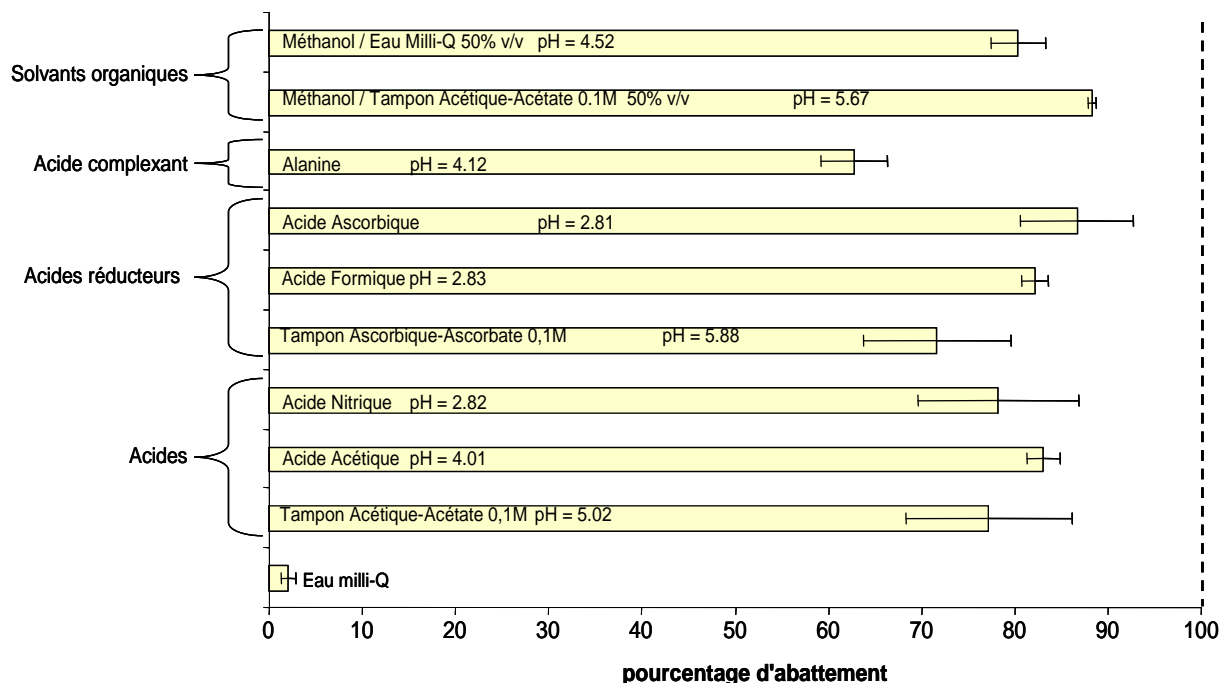


Figure 25. Pourcentage d'abattement du TBT lors des essais en réacteur fermé sur la kaolinite en conditions acides.

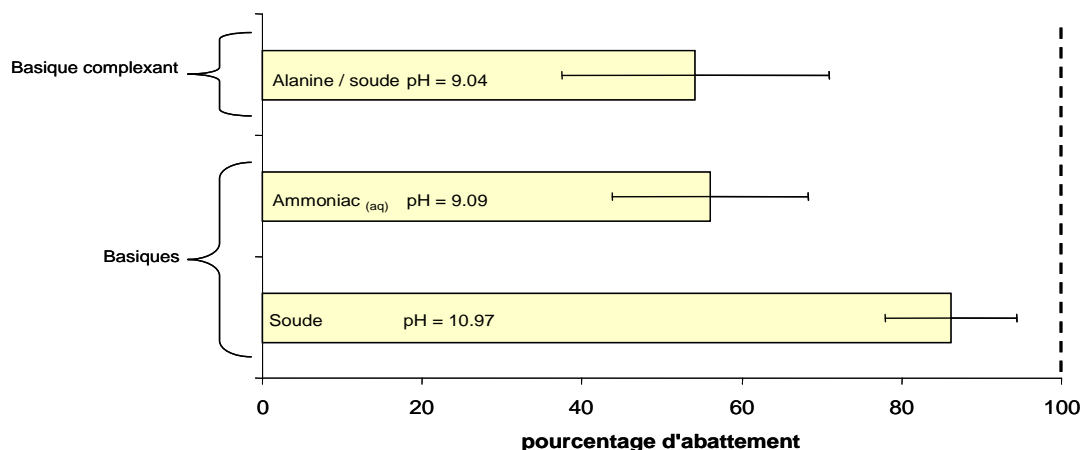


Figure 26. Pourcentage d'abattement du TBT lors des essais en réacteur fermé sur la kaolinite en conditions basiques.

La Figure 25 et la Figure 26 montrent que la plupart des réactifs induisent sur le composé TBT un abattement allant de 60 % à 90 %. Toutefois, il semblerait que les conditions acides soient plus propices à l'élimination du TBT de la kaolinite (87 %).

Certes, les pourcentages d'abattement obtenus avec les solvants organiques sont plus élevés (90%) mais les conditions opératoires en milieu acide sont plus viables d'un point de vue pratique et environnemental.

La kaolinite se déstructure lors des essais en conditions basiques, rendant difficile l'analyse des composés butylés de l'étain dans cette matrice en évolution (annexe IV).

Parmi les réactifs en conditions acides (Figure 25), les meilleurs abattements sont obtenus avec le mélange méthanol / tampon acétique-acétate (88%), l'acide ascorbique (87%), l'acide acétique (83%). Les résultats obtenus montrent une légère dominance des acides réducteurs et des solvants organiques à abattre la quantité de TBT dans la kaolinite.

Ainsi, le milieu acide semble être le choix le plus satisfaisant quant aux conditions opératoires à adopter pour les expériences d'électrodécontamination :

- pas de déstructuration de la kaolinite,
- meilleure solubilisation du TBT donc l'efficacité du procédé sera augmentée.

L'analyse de l'ensemble des composés butylés de l'étain et le calcul sur le bilan en étain organique va permettre d'avoir une vision plus globale de l'action des réactifs sur ces composés bien spécifiques.

2. Bilan en étain organique

Une analyse complémentaire des composés butylés de l'étain a été réalisée de la même manière que précédemment, pour chaque extraction en réacteur fermé, afin de voir l'évolution de ces composés lors des essais en conditions acides. Les pourcentages d'abattement ont également été calculés pour le DBT et le MBT (Figure 27).

Pour chaque groupe de réactifs, un bilan en étain organique a été dressé (Tableau XXXII). Ce dernier permet de calculer le rapport des quantités d'étain organique initiales et finales (c'est-à-dire la quantité extraite dans le surnageant et la quantité restante dans le culot), ce qui permettra d'observer une éventuelle dégradation des composés butylés.

a) Analyse des composés butylés de l'étain

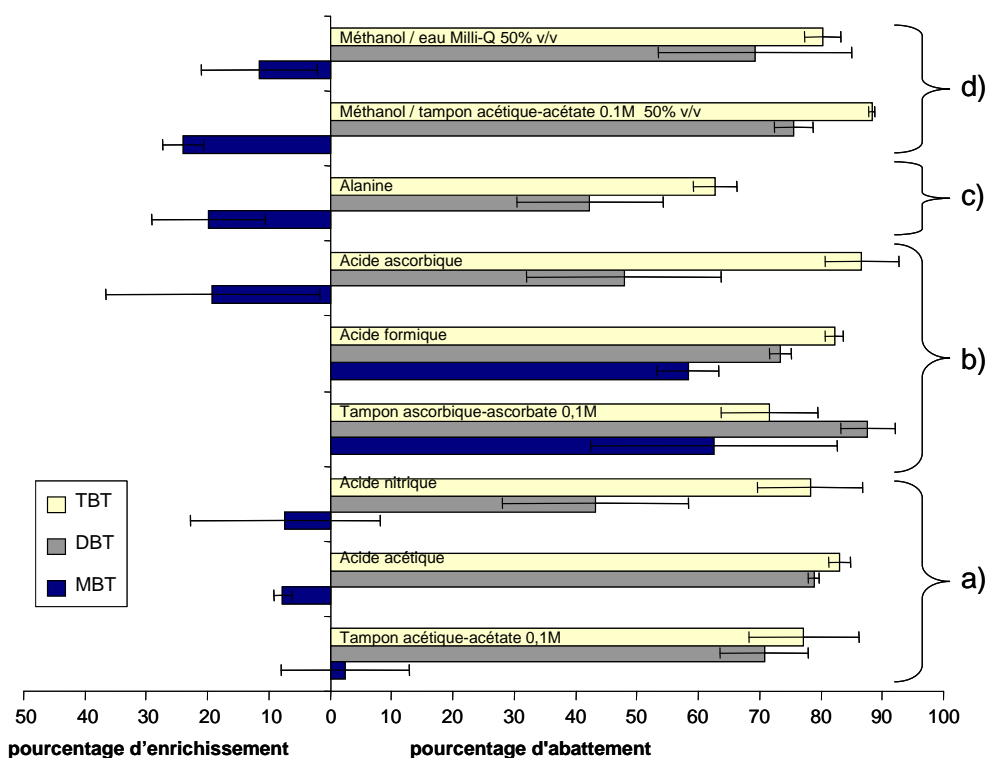


Figure 27. Pourcentage d'abattement des composés butylés de l'étain en milieu : a) acide, b) acide réducteur, c) acide complexant, d) solvant organique.

Tous les réactifs choisis ont une action sur le DBT, avec des pourcentages d'abattement s'échelonnant entre 30 et 80%. Les meilleurs taux d'abattement sont obtenus avec le tampon ascorbique-ascorbate (83 %), l'acide acétique (79%), le mélange méthanol / tampon acétique-acétate (76%) et l'acide formique (74%). Dans ces conditions opératoires, les réactifs semblent avoir le même effet sur la molécule du DBT que sur la molécule du TBT.

Les résultats concernant le MBT montrent des pourcentages d'enrichissement pour certains réactifs en conditions acides : mélange méthanol / tampon acétique-acétate, mélange méthanol / eau Milli-Q, alanine, acide ascorbique, acide nitrique et acide acétique. Cela signifie que la quantité finale de MBT dans la matrice solide est supérieure à celle initiale. Dans ces conditions opératoires, les molécules de TBT et de DBT pourraient se dégrader jusqu'au MBT. Pour les autres réactifs, le pourcentage d'abattement du MBT est de 58% pour l'acide formique, 63 % pour le tampon ascorbique-ascorbate et 3 % pour le tampon acétique-acétate. Les milieux suivants ont été choisis pour les expériences d'électrodécontamination sur la kaolinite :

- acide nitrique
- acide acétique
- acide ascorbique
- acide formique
- tampon ascorbique-ascorbate
- alanine

b) Bilan en étain organique

Le Tableau XXXII regroupe les masses d'étain organique présentes dans les surnageants et les culots après extraction, et dresse la différence entre la somme de ces dernières et la masse d'étain organique initiale. Cette différence, exprimée également en pourcentage, montre la dégradation de l'étain organique en étain minéral dans les conditions expérimentales utilisées.

Tableau XXXII. Bilan en étain organique en fonction des réactifs utilisés en conditions acides et basiques.

Réactifs	$M_{\text{Sn orga.}}^{\text{initiale}} (\mu\text{g})$	$M_{\text{Sn orga.}}^{\text{extraite}} (\mu\text{g})$	$M_{\text{Sn orga.}}^{\text{restante}} (\mu\text{g})$	$M_{\text{Sn orga.}}^{\text{finale}} (\mu\text{g})$	Diff.	Diff. %
Méthanol / tampon acétique-acétate	$6,00 \pm 0,09$	$1,98 \pm 0,08$	$1,58 \pm 0,05$	$3,6 \pm 0,08$	$2,4 \pm 0,1$	40
Méthanol / eau Milli-Q	$6,13 \pm 0,05$	$1,34 \pm 0,06$	$2,0 \pm 0,9$	$3,4 \pm 0,9$	$2,8 \pm 0,9$	46
Alanine	$6,0 \pm 0,1$	$0,06 \pm 0,01$	$3,10 \pm 0,06$	$3,15 \pm 0,06$	$2,8 \pm 0,1$	47
Tampon acétique-acétate	$6,5 \pm 0,8$	$0,36 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,6$	$2,4 \pm 0,6$	$4,1 \pm 0,8$	63
Tampon ascorbique-ascorbate	$1,72 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	65
Acide ascorbique	$7,8 \pm 0,6$	$0,36 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,6$	68
Acide nitrique	$7,2 \pm 0,3$	$0,04 \pm 0,01$	$2,9 \pm 0,8$	$3,1 \pm 0,8$	$4,9 \pm 0,9$	68
Acide acétique	$5,88 \pm 0,07$	$0,15 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$	70
Acide formique	$7,41 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$	$1,62 \pm 0,06$	$1,66 \pm 0,06$	$5,75 \pm 0,06$	77
Alanine/NaOH	$1,69 \pm 0,01$	< LD	$1,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$	$-0,0 \pm 0,3$	0
NH ₄ OH	$1,75 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,2$	6
NaOH	$1,72 \pm 0,03$	< LD	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	47

$M_{\text{Sn orga.}}$: Masse en étain organique

$M_{\text{Sn orga.}}^{\text{finale}} = M_{\text{Sn orga.}}^{\text{extraite}} + M_{\text{Sn orga.}}^{\text{restante}}$

Diff. = $M_{\text{Sn orga.}}^{\text{initiale}} - M_{\text{Sn orga.}}^{\text{finale}}$

LD : Limite de détection

D'après le Tableau XXXII, le bilan en étain organique n'est pas respecté dans les deux milieux, acide et basique. Une forte différence (> 60%) est constatée pour les réactifs suivants : tampon acétique-acétate, tampon ascorbique-ascorbate, acide ascorbique, acide nitrique, acide acétique, acide formique, ce qui constitue plus de la moitié des réactifs. Pour le mélange alanine / NaOH ainsi que pour NH₄OH, le bilan peut être considéré comme satisfaisant en tenant compte des erreurs relatives.

c) Discussion sur les expériences avec la kaolinite

Les taux d'abattement obtenus sur le TBT avec la kaolinite dopée et les bilans réalisés sur l'étain organique ont permis de montrer le pouvoir d'extraction de certains réactifs aux propriétés chimiques bien définies sur la molécule du TBT. Les réactifs utilisés en milieu acide et basique ont une action visible sur l'abattement du TBT dans la matrice solide.

Toutefois, il est à noter que la kaolinite réagit aux conditions basiques en formant une sorte de gel, structure inappropriée pour les futures expériences en électrodécontamination car elle risquerait de traverser les filtres présents dans la cellule de traitement. Par conséquent, pour des raisons pratiques et environnementales, le choix se portera sur les réactifs acides pour les futures expériences en électrodécontamination.

Par ailleurs, les bilans réalisés sur l'étain organique ont montré que certains réactifs permettaient la conservation de la molécule de TBT lors de la solubilisation, avec un faible pourcentage de différence entre la masse d'étain organique initiale et finale (alanine, tampon acétique-acétate, mélange méthanol et eau Milli-Q, mélange méthanol et tampon acétique-acétate).

Les résultats laissent également supposer qu'il existe également un phénomène de dégradation de la molécule du TBT en parallèle de la solubilisation, en présence de plusieurs réactifs acides et basiques (acide nitrique, acide ascorbique, acide formique...). Cette dégradation semble suivre le schéma suivant :



Le Tableau XXXIII présente les rapports des concentrations en MBT, DBT et TBT sur la somme des composés butylés de l'étain. Ce rapport permet de déterminer quelle espèce est prédominante dans le milieu et nous renseigne sur le phénomène de dégradation du TBT. Seuls les milieux acides sont présentés dans le Tableau XXXIII.

Tableau XXXIII. Prédominance des espèces butylés de l'étain après les essais en réacteur fermé

	MBT/ΣBu	DBT/ΣBu	TBT/ΣBu
Initial	0,12	0,14	0,74
Acide ascorbique	0,44	0,24	0,32
Méthanol / tampon acétique-acétate	0,54	0,13	0,33
Acide nitrique	0,34	0,22	0,44
Acide acétique	0,44	0,11	0,45
Méthanol / eau Milli-Q	0,40	0,14	0,46
Tampon ascorbique-ascorbate	0,36	0,14	0,50
Tampon acétique-acétate	0,35	0,13	0,52
Alanine	0,27	0,16	0,57
Acide formique	0,22	0,18	0,61

ΣBu : somme des concentrations des composés butylés de l'étain

Dans la kaolinite « dopée », le TBT est l'espèce prédominante (0,74). Après avoir effectué les essais en réacteurs fermés, les valeurs obtenues indiquent que pour les réactifs tels que l'acide ascorbique et le mélange méthanol / tampon acétique-acétate, le MBT est l'espèce prédominante (Tableau XXXIII). Pour les autres réactifs, le TBT reste l'espèce prédominante dans le milieu. Néanmoins le rapport TBT/ΣBu est inférieur à l'initial alors que le rapport MBT/ΣBu a augmenté. Ceci indique une dégradation du TBT en DBT puis en MBT. Le rapport DBT/ΣBu n'a pas évolué, laissant penser que les vitesses de dégradation du TBT en DBT et du DBT en MBT sont sensiblement identiques.

Les premières investigations menées sur la kaolinite montrent donc que les composés butylés de l'étain de la masse argileuse initiale peuvent être extraits et dégradés. Il s'agit maintenant de mener des expériences sur des sédiments naturels afin de découvrir si les mêmes résultats que sur la kaolinite peuvent être obtenus.

III. Extractions en réacteur fermé sur le sédiment X

Plusieurs extractions en réacteur fermé ont été réalisées sur le sédiment X. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage d'abattement en composés butylés de l'étain. Dans un premier temps seront énoncés les résultats obtenus pour le TBT, et, dans un deuxième temps, l'évolution des composés butylés après extraction, en faisant un bilan sur l'étain organique.

1. Résultats sur le tributylétain

La Figure 28 montre les résultats obtenus avec différents réactifs dans des conditions acides et basiques, choisis en fonction des meilleurs résultats obtenus pour la kaolinite.

Le fort pouvoir tampon du sédiment X, dû à une forte concentration en carbonates, implique également de tester des conditions basiques d'extraction (soude à différents pH 9, 10, 11, 12).

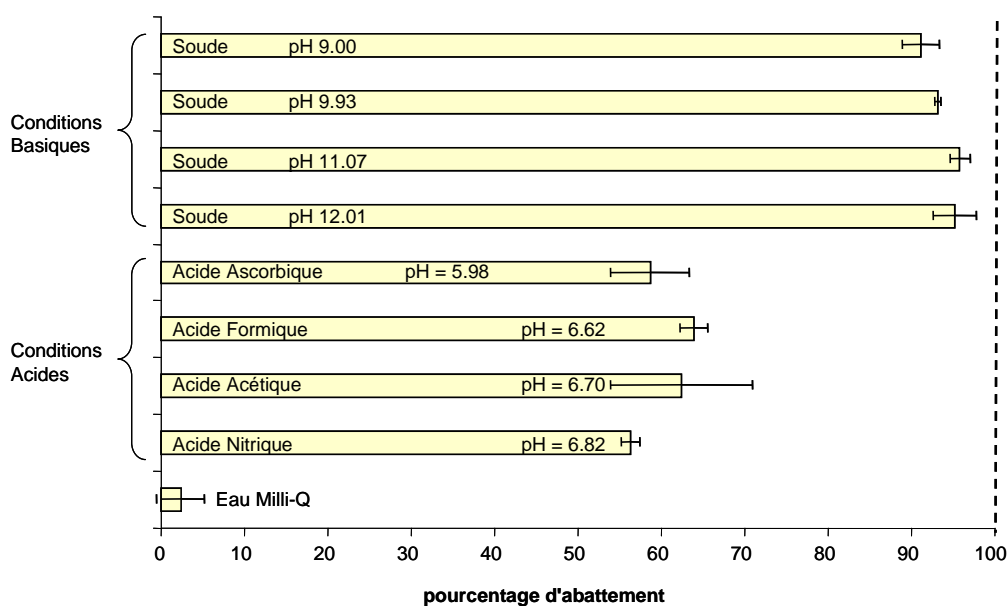


Figure 28. Pourcentage d'abattement du TBT lors des essais en réacteur fermé sur le sédiment X.

Le meilleur taux d'abattement obtenu en conditions acides est de 64 % pour l'acide formique. Cependant, d'après les résultats obtenus, les conditions basiques sont les plus favorables à l'élimination du TBT du sédiment X. Un maximum de 96 % d'abattement en TBT est obtenu pour pH = 11, ce qui va à l'encontre des précédents résultats sur la kaolinite.

Les conditions acides se prêtent moins bien à une extraction satisfaisante du TBT avec cette matrice et dans les conditions opératoires utilisées en laboratoire. Des expériences en milieu basique ont été retenues pour l'électrodécontamination.

2. Bilan en étain organique

Même si les conditions basiques sont les mieux adaptées à l'extraction du TBT, les conditions acides sont également présentées. La Figure 29 présente les pourcentages d'abattement en MBT, DBT et TBT en fonction du réactif utilisé pour les différents essais.

a) Analyse des composés butylés de l'étain

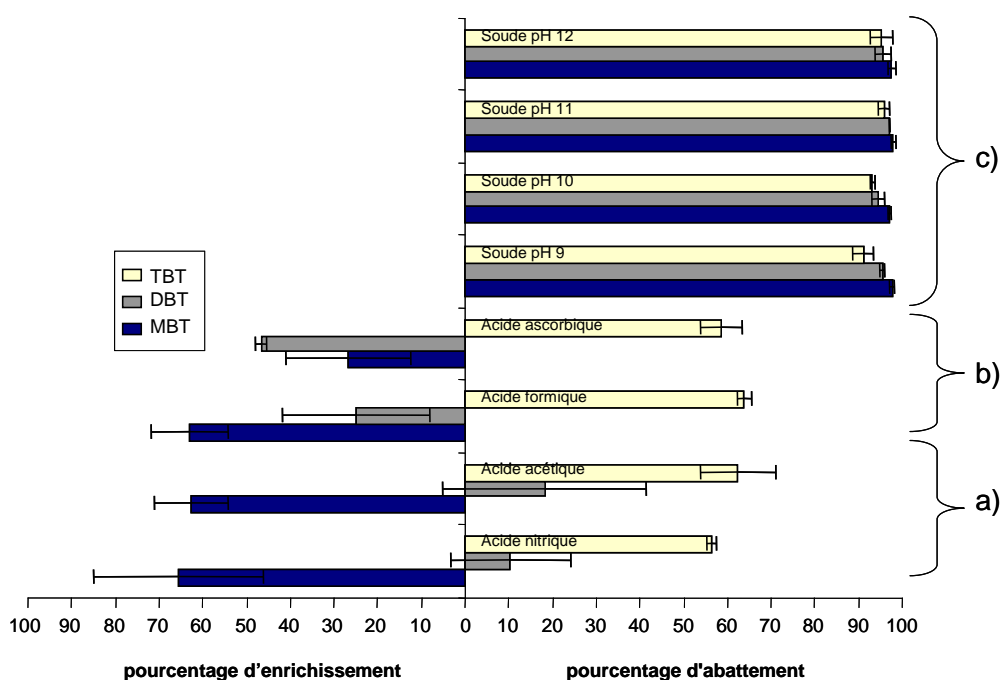


Figure 29. Pourcentage d'abattement des composés butylés de l'étain en milieu : a) acide, b) acide réducteur, c) basique.

Comme dans le cas de la kaolinite en conditions acides, des pourcentages d'enrichissement sont observés pour le MBT avec tous les réactifs utilisés. Cela signifie qu'il y aurait formation de MBT au cours des tests d'extraction dans les conditions de laboratoire. Il en est de même pour le DBT excepté avec les acides acétique et nitrique pour lesquels un pourcentage d'abattement positif (18 % et 21 % respectivement) est obtenu.

Il semblerait donc, au vu de ces résultats, que le TBT subirait une dégradation en DBT et MBT dans ces conditions, avec le sédiment marin. Le bilan en étain organique pourra éclairer ces résultats.

Concernant les conditions basiques, de forts pourcentages d'abattement sont constatés pour les composés MBT et DBT. La soude possède également un fort pouvoir d'élimination sur les composés MBT et DBT. Il faut cependant déterminer si ce taux est obtenu par solubilisation ou par dégradation des composés. Le bilan en étain organique permettra d'approfondir ces résultats.

b) Bilan en étain organique

Le Tableau XXXIV dresse les masses d'étain organique présentes dans les surnageants et les culots après extraction, et dresse la différence entre la somme de ces dernières et la masse d'étain organique initiale pour les différents réactifs utilisés sur le Sédiment X.

Tableau XXXIV. Bilan en étain organique en fonction des réactifs utilisés sur le Sédiment X en conditions acides et basiques.

réactifs	$M_{\text{Sn orga.}}^{\text{initiale}}$ (ng)	$M_{\text{Sn orga.}}^{\text{extraite}}$ (ng)	$M_{\text{Sn orga.}}^{\text{restante}}$ (ng)	$M_{\text{Sn orga.}}^{\text{finale}}$ (ng)	Diff.	Diff. %
Acide formique	92,4 ± 0,8	0,15 ± 0,05	89 ± 9	89 ± 9	3 ± 9	3
Acide ascorbique	92,19 ± 0,06	0,32 ± 0,08	87 ± 6	87 ± 6	5 ± 6	5
Acide acétique	93,5 ± 0,7	0,12 ± 0,04	81 ± 3	81 ± 3	12 ± 3	13
Acide nitrique	91,78 ± 0,04	0,10 ± 0,02	72 ± 2	72 ± 2	19 ± 2	21
Soude (pH 9)	98 ± 8	0,09 ± 0,05	5,7 ± 0,2	5,8 ± 0,2	92 ± 8	94
Soude (pH 12)	92,31 ± 0,02	0,16 ± 0,08	4 ± 2	4 ± 2	88 ± 2	95
Soude (pH 10)	92,11 ± 0,02	0,07 ± 0,02	4 ± 1	4 ± 1	88 ± 1	96
Soude (pH 11)	95 ± 1	0,14 ± 0,08	3,1 ± 0,7	3,2 ± 0,7	92 ± 1	97

$M_{\text{Sn orga.}}$: Masse en étain organique

Diff. = $M_{\text{Sn orga.}}^{\text{initiale}} - M_{\text{Sn orga.}}^{\text{finale}}$

Le bilan en étain organique est respecté pour les conditions acides en tenant compte de l'incertitude liée aux expériences et aux techniques analytiques. Concernant les conditions basiques, les résultats montrent que le bilan en étain organique n'est pas respecté (97 % de différence).

Il semblerait que, dans ces conditions, les composés butylés de l'étain se dégradent jusqu'à l'étain minéral. Les conditions basiques vont cependant être conservées pour les essais en électrodécontamination réalisés ultérieurement car la consommation en réactifs sera réduite ainsi que la consommation énergétique par rapport à l'utilisation d'un acide (attaque des carbonates privilégiée par rapport à la solubilisation des espèces polluantes).

c) Discussion sur les expériences avec le sédiment X

D'après les résultats obtenus sur le sédiment X, les conditions basiques sont les plus favorables pour les futures expériences en électrodécontamination. Ces données sont renforcées par le fait que le sédiment X soit fortement carbonaté. En effet, les pH basiques sont plus facilement obtenus que les pH acides car il faut neutraliser au préalable les carbonates.

Les bilans matières tendent à montrer que les composés butylés de l'étain se dégradent fortement. Ils laissent supposer que le TBT se dégrade en DBT et en MBT, jusqu'à l'étain minéral. Cela apporterait un avantage pour la suite lors des expériences en électrodécontamination. Le temps de décontamination pourrait être réduit grâce au phénomène de dégradation.

De la même manière que la kaolinite, Le Tableau XXXV présente les rapports des concentrations en MBT, DBT et TBT sur la somme des composés butylés de l'étain.

Tableau XXXV. Prédominance des espèces butylés de l'étain après les essais en réacteur fermé (sédiment X)

	MBT/ΣBu	DBT/ΣBu	TBT/ΣBu
Initial	0,15	0,16	0,69
Acide ascorbique	0,36	0,44	0,19
Acide formique	0,46	0,37	0,17
EDTA	0,45	0,33	0,22
Acide nitrique	0,47	0,27	0,26
Acide acétique	0,52	0,28	0,20
Soude pH 9	0,10	0,22	0,68
Soude pH 10	0,15	0,29	0,56
Soude pH 11	0,17	0,27	0,57
Soude pH 12	0,16	0,31	0,53

Σ Bu : somme des concentrations des composés butylés de l'étain

Le TBT est l'espèce prédominante dans le sédiment X initial. Les valeurs obtenues après les expériences en réacteur fermé indiquent que le MBT est devenu l'espèce prédominante pour les milieux acides (sauf pour l'acide ascorbique où le DBT est l'espèce prédominante) (Tableau XXXV). Le rapport TBT/ Σ Bu a très nettement diminué dans ces milieux. Ces résultats laissent penser que le TBT s'est dégradé en DBT puis en MBT. La vitesse de dégradation du TBT en DBT semble être plus rapide à celle de la dégradation du DBT en MBT.

Concernant les milieux basiques, le TBT reste l'espèce prédominante. Il est intéressant de constater que les rapports MBT/ Σ Bu et DBT/ Σ Bu ont diminué. Les cinétiques de dégradation semblent être très rapides dans ces milieux.

IV. Discussion générale

Plusieurs extractions en réacteur fermé ont été menées au laboratoire afin de déterminer le potentiel de solubilisation de certains réactifs vis-à-vis du TBT contenu dans la kaolinite et dans le sédiment X. Les résultats concernent une série de réactifs acides et basiques à une concentration donnée (1.10^{-2} mol.L⁻¹), utilisés couramment au laboratoire. Les résultats ont été exprimés en pourcentage d'abattement du TBT, correspondant au rapport entre la quantité initiale du composé et sa quantité finale dans la matrice solide.

Des bilans matières ont également été réalisés pour déterminer un coefficient de distribution du TBT propre à cette étude et aux conditions opératoires, et pour évaluer le comportement chimique des composés butylés de l'étain vis-à-vis de ces conditions expérimentales.

Dans un premier temps, des expériences ont été menées sur la kaolinite dopée. Les pourcentages d'abattement en TBT obtenus montrent que tous les réactifs acides ou basiques ont une action visible d'abattement sur les composés butylés de l'étain et notamment sur le TBT (taux d'abattement toujours supérieurs à 50 % et pouvant atteindre jusqu'à 87 % dans la kaolinite en présence de méthanol, d'acide formique et d'acide ascorbique). Les conditions basiques déstructurant la matrice, les conditions acides semblent être plus favorables aux expériences d'électrodécontamination.

Les bilans matières réalisés sur les composés butylés de l'étain indiquent que les solvants organiques, les agents réducteurs, tels que l'acide ascorbique, et les agents acides tels que l'acide acétique possèdent le meilleur pouvoir extractant en comparaison avec tous les réactifs utilisés. Une attention plus particulière pourra être portée sur ces réactifs pour les essais en électrodécontamination.

Dans un deuxième temps, des expériences ont été effectuées sur le sédiment X et les résultats obtenus montrent que les rendements peuvent dépasser 90 % avec les conditions basiques. D'après les bilans matières, l'utilisation de la soude à pH 10 semble être favorable à la solubilisation des composés butylés de l'étain et dans une moindre mesure, les acides ascorbique et formique (agents réducteurs). Ces résultats laissent présager que le sédiment X peut se prêter à des expériences d'électrodécontamination.

Dans les deux cas, les analyses en étain total ne permettent pas de recouper les résultats obtenus en spéciation. Notre étude se focalisera principalement sur la spéciation de l'étain.

Cette étude préliminaire en réacteur fermé a permis de mettre en évidence la complexité du processus d'extraction dans les conditions expérimentales choisies. Le mécanisme d'extraction ne se résume pas à une simple solubilisation ; des processus de dégradation sont mis en évidence à la fois par l'étude de l'évolution du TBT en solution dans différents réactifs et également par les bilans matières au cours des essais d'extraction. Le mécanisme d'extraction du TBT présenté sur la Figure 30, fait intervenir des étapes de dégradation en phase liquide et/ou en phase solide.

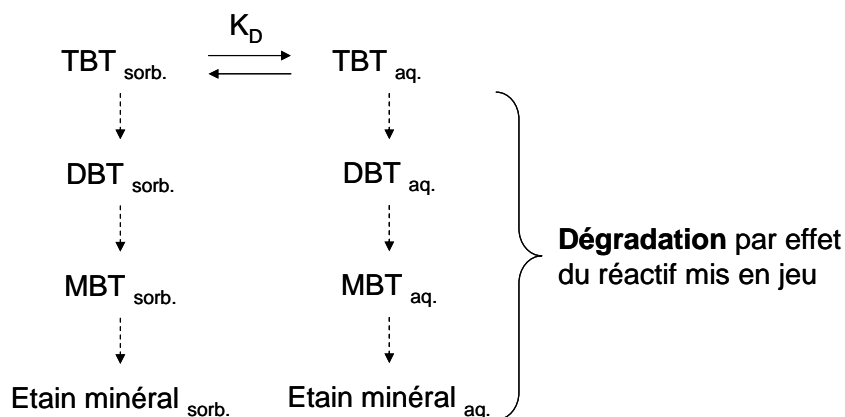


Figure 30. Les différents mécanismes de dégradation lors de la solubilisation du TBT.

Les différents essais en réacteur fermé permettent le calcul d'un coefficient de distribution (K_D) qui est le rapport des concentrations en TBT dans la phase solide et dans la phase liquide à la fin des expériences en réacteur fermé. Il dépend fortement de la matrice et des milieux chimiques utilisés. Les valeurs du rapport K_D sont reportées dans les Tableau XXXVI et Tableau XXXVII.

Tableau XXXVI. Valeurs de K_D concernant le TBT pour la kaolinite.

Réactifs (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)	K_D
Acide acétique	33
Acide nitrique	221
Tampon acétique-acétate	34
Acide formique	129
Acide ascorbique	20
Tampon ascorbique-ascorbate	43
Cystéine	15
EDTA	35
Alanine	236
Mercapthoéthanol	18
Méthanol/Eau Milli-Q 50 %	4
Méthanol/Tampon acétique-acétate 50 %	2

Tableau XXXVII. Valeurs de K_D concernant le TBT pour le sédiment.

Réactifs (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)	K_D
Acide acétique	1141
Acide nitrique	1808
Acide formique	818
Acide ascorbique	843
EDTA	1058
Soude pH 9	845
Soude pH 10	334
Soude pH 11	190
Soude pH 12	300

Ce rapport K_D n'est comparable à un coefficient de distribution que dans la mesure où la vitesse de dissolution est sensiblement plus rapide que la dégradation en phase solide et que l'équilibre est atteint. Il peut permettre de comparer les essais entre eux. Les faibles valeurs de K_D indiquent plutôt une stabilité du TBT en solution dans les conditions expérimentales utilisées. C'est le cas en milieu hydroalcoolique sur kaolinite. A l'opposé, en conditions basiques sur le sédiment, des valeurs élevées de K_D tendent à montrer que l'extraction qui s'effectue avec un bon rendement met en jeu des réactions importantes de dégradation. Les valeurs de K_D obtenues sur les deux matrices possèdent le même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature (Unger *et al.*, 1988; Weidenhaupt *et al.*, 1997).

Des expériences réelles de cinétique d'adsorption sont nécessaires pour déterminer le comportement du TBT vis-à-vis des réactifs et de la matrice utilisée. Cela permettrait également de savoir si la dégradation s'effectue en phase solide ou en phase liquide.

A partir de ces résultats, il est possible de prévoir que l'électrodécontamination procédera par deux mécanismes :

- transfert/transport des composés butylés de l'étain vers les électrodes,
- dégradation *in situ* de ces espèces.

Dans ce dernier cas, le procédé électrocinétique aura pour rôle de faire pénétrer le réactif qui assure la dégradation. La valeur de K_D pourra être utilisée pour montrer la différence entre les durées de décontamination prévues d'après des mécanismes électrocinétiques de transfert/transport et des données réelles.

Chapitre 2. ESSAIS EN

ELECTRODECONTAMINATION

L'intérêt de la méthode d'électrodécontamination pour l'élimination de métaux d'une matrice solide de type kaolinite, sable, boue argileuse, sol et sédiment a été démontré par différents travaux (Eykholt et Daniel, 1990; Probstein et Hicks, 1993; Acar *et al.*, 1994; Fourcade, 1996; Larranaga, 1996; Reddy et Parupudi, 1997; Reddy et Shirani, 1997; Le Hecho *et al.*, 1998) dans des conditions de laboratoire. Très peu de chercheurs ont développé le procédé à l'échelle pilote et industrielle (Acar et Alshawabkeh, 1996; Costarramone *et al.*, 1998; Lageman *et al.*, 2005). L'application du procédé d'électrodécontamination à des sédiments portuaires pollués en tributylétain (TBT) n'a fait l'objet que d'une seule étude en phase de laboratoire (Benoit, 2005).

Une étude préalable sera effectuée avec le modèle de matrice solide, la kaolinite dopée en TBT. Ces travaux permettront de déterminer l'efficacité du procédé à éliminer le TBT et d'étudier son transfert de la phase solide à la phase liquide et son transport dans la cellule de traitement dans des conditions opératoires d'électrodécontamination bien définies. Plusieurs expériences seront menées, ensuite, avec un sédiment marin naturel, le sédiment X. Ces travaux tenteront de confirmer le potentiel de décontamination du procédé sur une matrice complexe. D'après les résultats obtenus en extractions en réacteur fermé (partie 3 ch. 1 §II et §III), il semblerait que les conditions acides soient les plus satisfaisantes quant à l'extraction du TBT de la kaolinite. Concernant le sédiment X, il s'agirait des conditions basiques. Dans un premier temps, cette partie abordera les travaux effectués avec la kaolinite dopée en TBT avec divers réactifs en milieu acide. Dans un deuxième temps, elle présentera également les résultats obtenus avec le sédiment marin, le sédiment X, avec divers réactifs en milieu basique.

Un bilan sera effectué sur les composés butylés de l'étain pour évaluer leur comportement vis-à-vis du procédé électrocinétique et l'efficacité du procédé à extraire et dégrader les composés organostanniques. Cette dernière est déterminée à partir du TBT extrait de la cellule et grâce à un bilan matière sur les composés butylés de l'étain dans la masse sédimentaire

après traitement. Le TBT extrait sera exprimé en pourcentage cumulé selon la relation suivante :

$$P_c(t) = P(t) + P(t-1) \text{ et } P(t) = \frac{100 \times M_{\text{récupérée A+C}}^i}{M_{\text{initiale}}^i} \quad (18)$$

Avec $P_c(t)$: pourcentage cumulé au temps t (%)

$P(t)$: pourcentage au temps t (%)

$P(t-1)$: pourcentage au temps précédent (%)

$M_{\text{récupérée A+C}}^i$: masse du composé i récupérée à l'anode et à la cathode ($\mu\text{g Sn}$)

M_{initiale}^i : masse initiale du composé i dans la cellule ($\mu\text{g Sn}$)

Le bilan de la décontamination sera défini par le taux d'abattement (T) dans la masse solide d'après la relation suivante. Il exprime la disparition du composé de la matrice solide.

$$T = 100 - \left(\frac{100 \times \sum M_{\text{fractions}}^i}{M_{\text{initiale}}^i} \right) \quad (19)$$

Avec $\sum M_{\text{fractions}}^i$: somme des masses du composé i dans chaque fraction solide ($\mu\text{g Sn}$)

M_{initiale}^i : masse initiale du composé i dans la cellule ($\mu\text{g Sn}$)

En l'absence de dégradation du TBT, la mesure des quantités de matière recueillie à l'anode et à la cathode caractérise le degré d'avancement de la dépollution. Dans le cas d'une transformation partielle, elle peut permettre de visualiser une partie du processus comme le mouvement vers l'anode et/ou la cathode, et éventuellement la fin de l'opération caractérisée par des concentrations qui tendent vers zéro (ou par un plateau dans le cas de la représentation en pourcentage cumulé).

Une estimation des coûts énergétiques sera également menée afin d'aboutir à la réalisation d'un cahier des charges pour l'application de ce procédé au stade pilote.

I. Essais avec la kaolinite dopée

Les quatre premiers essais, avec les réactifs suivants : acide nitrique, acide acétique, acide ascorbique et acide formique, ont été réalisés avec la kaolinite 04. Les deux derniers essais, avec les réactifs suivants : ascorbate de sodium, alanine, ont été menés avec la kaolinite 07. Les bilans matières ainsi que les pourcentages d'abattement ont été calculés avec les concentrations en MBT, DBT et TBT initiales déterminées pour chaque expérience. Un tableau réunissant les conditions opératoires a été établi pour chaque essai.

1. Essai n°1 : acide nitrique (HNO₃)

a) Conditions opératoires

Tableau XXXVIII. Conditions opératoires de l'essai n°1.

Alimentation cathodique	HNO ₃ (1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹)
Alimentation anodique	HNO ₃ (2.10 ⁻³ mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	10 ± 2 (anode) et 22 ± 6 (cathode)
Masse de kaolinite (g)	93
Durée de la manipulation (heures)	695
Moyenne de la température ambiante (°C)	21 ± 2
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	36 ± 8
Tension imposée (V)	14,9 ± 0,1

La kaolinite a été préalablement conditionnée avec une solution d'HNO₃ à 1.10⁻² mol.L⁻¹. La différence de température entre la pièce et la cellule de traitement est forte (15°C). L'augmentation de la température par effet Joule ne semble pas négligeable dans ce cas et peut avoir une influence sur le comportement du TBT ainsi que sur la consommation énergétique. Elle doit être prise en compte pour les interprétations.

b) Suivi de l'intensité

D'après la Figure 31, l'intensité varie tout le long de la manipulation et représente la conductivité du milieu.

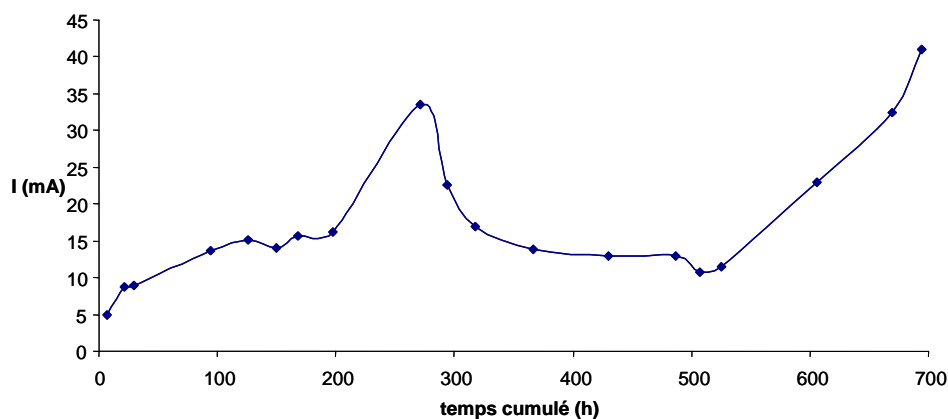


Figure 31. Evolution de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°1).

La solution apportée à la cathode va neutraliser la production d'ions OH^- et ainsi favoriser le transport des H^+ de l'anode vers la cathode. Lors des premières heures de manipulations, l'intensité augmente pour atteindre un palier se situant vers 15 mA. Les solutions d'acide nitrique aux alimentations anodique et cathodique ont rendu le milieu moins résistant avec l'apport d'ions H^+ dans les deux compartiments. A 93 h de manipulation, l'alimentation anodique est remplacée par de l'eau Milli-Q car les ions H^+ générés et la solution d'alimentation cathodique ont suffi pour contrer la production d'ions OH^- à la cathode. Le pic d'intensité à 197h est dû à un changement d'alimentation à la cathode (concentration en H^+ de 1 mol.L^{-1}).

Après un nouveau changement de l'alimentation cathodique (concentration en H^+ à $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), le milieu redevient stable vers 15 mA. La nouvelle augmentation de l'intensité est due à une concentration élevée en H^+ (solution cathodique à $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$). La valeur moyenne de l'intensité durant l'expérience est de $17 \pm 9 \text{ mA}$.

c) Profils de la différence de potentiel par rapport à l'anode et du pH dans la matrice

La mesure de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH au cours du temps sont des facteurs qui nous renseignent sur le bon fonctionnement de la manipulation. La Figure 32 montre le profil de la ddp par rapport à l'anode au cours du temps. La Figure 33 montre le profil du pH en fonction du temps.

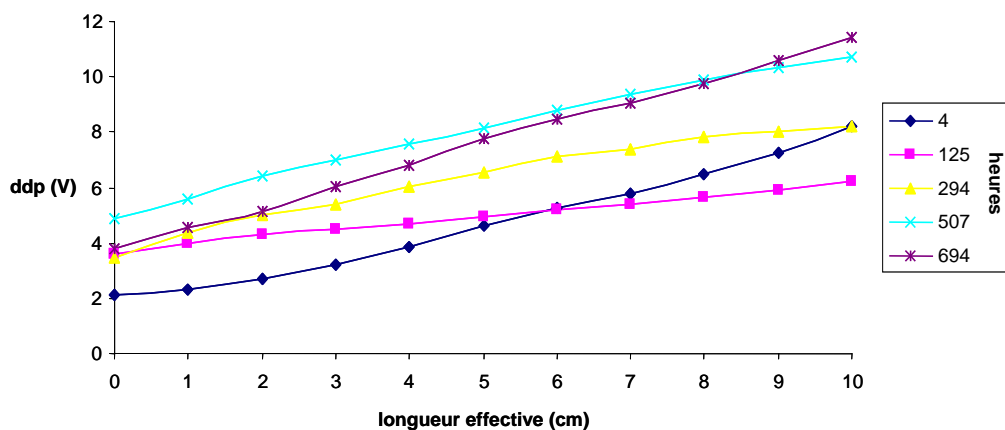


Figure 32. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°1).

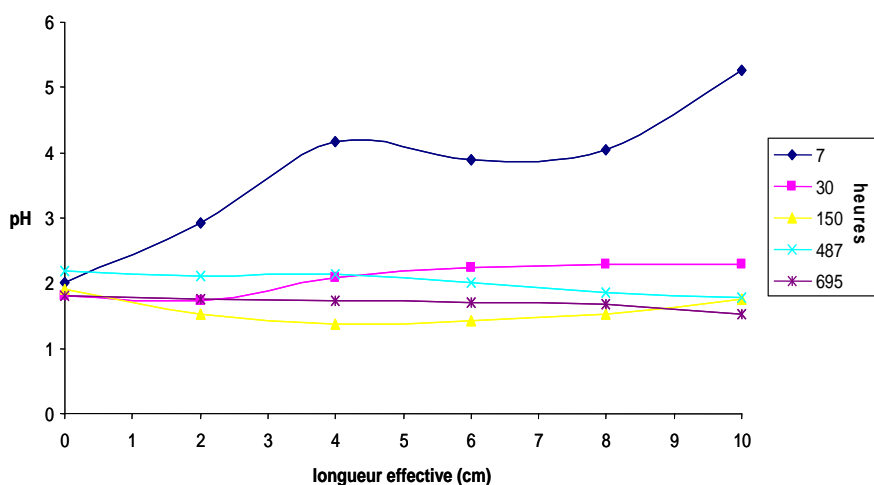


Figure 33. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°1).

En début de manipulation, un gradient de potentiel moyen de $0,26 \text{ V.cm}^{-1}$ est relevé dans le milieu poreux alors que la valeur théorique attendue est 1 V.cm^{-1} . Cela peut s'expliquer par le pH dans le compartiment cathodique qui devient moins acide ou légèrement basique, ce qui rend le milieu plus résistant.

Cependant, le gradient augmente pour atteindre la valeur moyenne de $0,78 \text{ V.cm}^{-1}$. Le gradient de potentiel moyen calculé à partir des valeurs obtenues de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps est de $0,5 \pm 0,2 \text{ V.cm}^{-1}$. Un gradient de potentiel peu élevé implique une vitesse réduite de déplacement des molécules à extraire. La décontamination fonctionne donc plus lentement.

D'après la Figure 33, au début de la manipulation, une légère hausse du pH est observée à la cathode ; ceci est dû à la production des ions OH^- qui ne sont pas totalement neutralisés par la solution d'alimentation à la cathode. Après 30 h d'expérience, le pH est stable tout le long de la cellule avec une moyenne égale à $1,9 \pm 0,4$ calculée en fonction de la distance à l'anode et en fonction du temps.

d) Débit d'électroosmose

La Figure 34 représente les débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode.

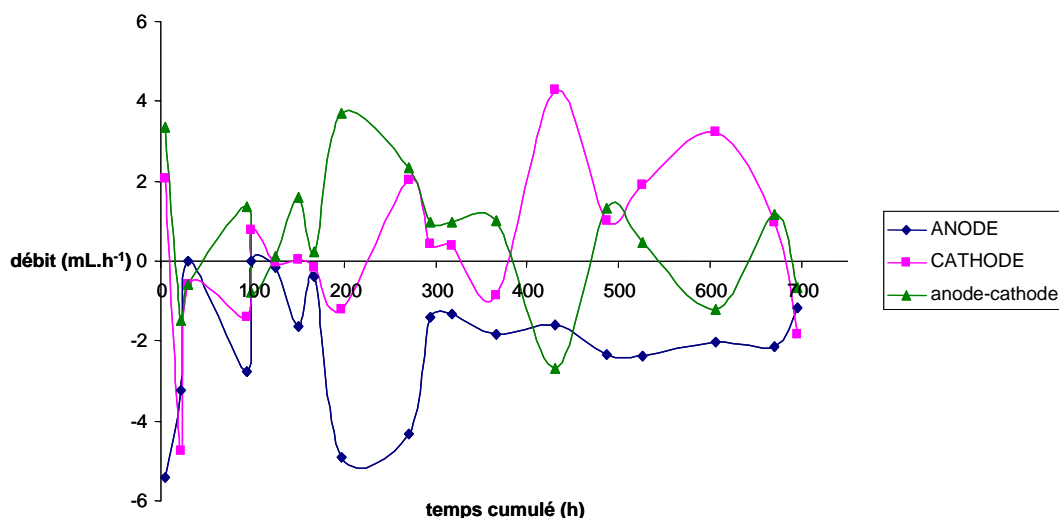


Figure 34. Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°1).

Le calcul du débit électroosmotique moyen anodique donne une valeur de $2,05 \text{ mL.h}^{-1}$. Celui du débit électroosmotique moyen cathodique donne $1,47 \text{ mL.h}^{-1}$. Le débit d'électroosmose à l'anode est légèrement supérieur à celui de la cathode. La valeur moyenne du débit d'électroosmose est faible ($1,76 \pm 0,41 \text{ mL.h}^{-1}$). Ce qui implique un flux réduit d'espèces neutres.

e) Bilan de la décontamination et discussion

La Figure 35 montre le pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain dans les récupérations anodiques et cathodiques en fonction de la durée de l'expérience. La Figure 36 montre l'évolution de la masse cumulée de la somme des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode. Cela permet d'observer dans quel compartiment les composés vont être préférentiellement récupérés.

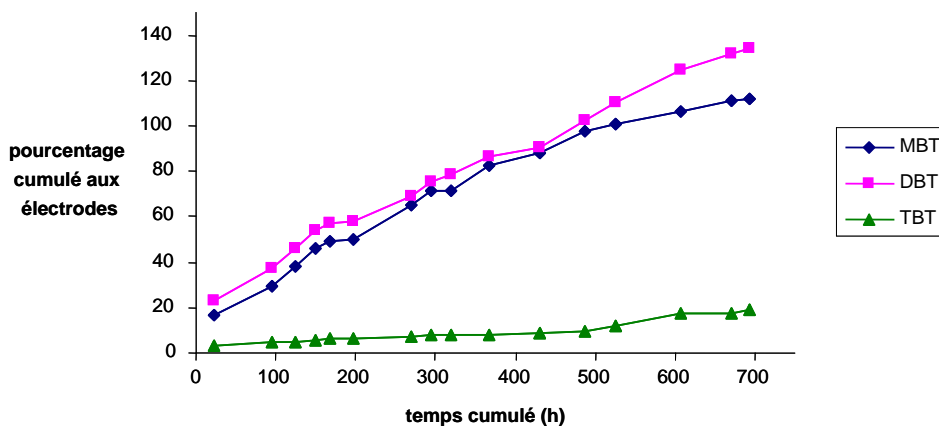


Figure 35. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°1).

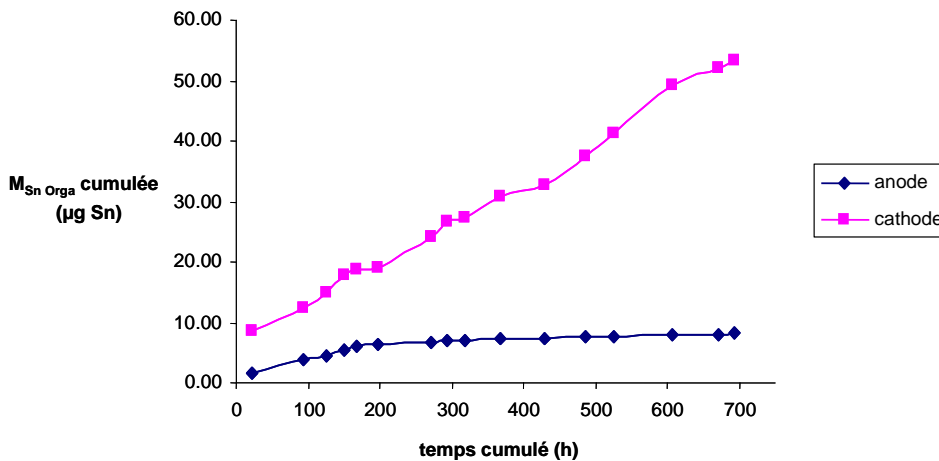


Figure 36. Masses cumulées de la somme des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°1).

D'après la Figure 35, une grande quantité de MBT et de DBT est extraite de la masse solide (jusqu'à 112 % et 134 % pour le MBT et le DBT respectivement) alors que le pourcentage cumulé du TBT atteint 19 %.

Les composés butylés de l'étain vont majoritairement à la cathode. Cependant dans la première partie de l'essai, d'après la Figure 36, une certaine quantité de composés est recueillie à l'anode (5 µg d'étain organique). Deux hypothèses peuvent être envisagées :

- Existence d'un phénomène de diffusion à l'interface solide/compartiment en début d'expérience lorsque la matrice est encore fortement chargée. Ce phénomène a déjà été observé dans les travaux de Costarramone (1996).
- Existence d'espèces anioniques lorsque le pH est plus élevé.

Du TBT est retrouvé dans une moindre mesure à l'anode. Un complexe anionique semble s'être formé dans les conditions expérimentales. D'après Burton *et al.* (2004) et dans les conditions opératoires (pH moyen de l'essai égal à 1,94), le TBT se présente principalement sous la forme TBT^+ ($\text{pK}_a = 6,25$), ce qui l'amènerait principalement à la cathode. Un complexe neutre monodentate peut se former avec les NO_3^- de l'acide nitrique et le TBT^+ (Arnold *et al.*, 1997). Celui-ci migrerait préférentiellement à la cathode via l'électroosmose. Ces différentes hypothèses peuvent être vérifiées par l'observation de la Figure 36 où les composés butylés de l'étain sont retrouvés à la cathode.

La Figure 37a présente les concentrations en MBT, DBT et TBT dans les différentes fractions solides de la kaolinite dopée après traitement, la Figure 37b, le rapport des concentrations finales en composés butylés de l'étain après traitement sur leurs concentrations initiales. Elles permettent d'observer l'évolution des composés dans la cellule. La matrice solide contenue dans la cellule a été fractionnée en quatre parties pour cette expérience.

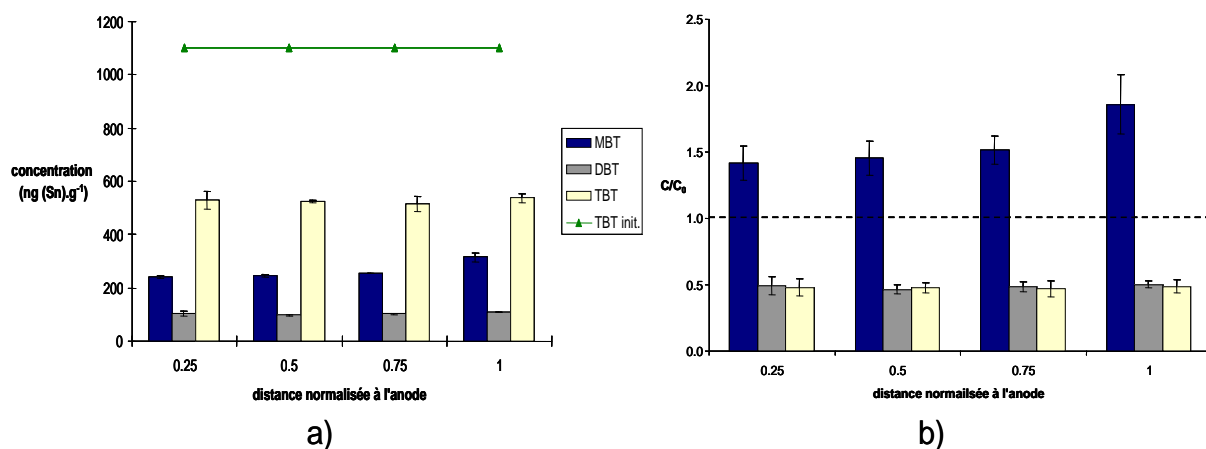


Figure 37. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°1) a) Evolution dans la cellule des concentrations en composés butylés de l'étain (ng (Sn).g^{-1}), b) Evolution dans la cellule du rapport concentration finale (C) sur concentration initiale (C_0) pour chaque composé.

L'analyse des fractions solides en fin de manipulation est considérée comme la manière la plus fiable pour obtenir l'efficacité du traitement par électrodécontamination. La Figure 37a montre quatre fractions sensiblement identiques avec des concentrations assez fortes en composés butylés de l'étain retrouvés dans les fractions solides en fin de manipulation (respectivement $264 \pm 34 \text{ ng (Sn).L}^{-1}$; $104 \pm 3 \text{ ng (Sn).L}^{-1}$; $526 \pm 10 \text{ ng (Sn).L}^{-1}$ pour le MBT, DBT et TBT). Cela évoque une certaine difficulté à désorber le TBT de la kaolinite.

Cette dernière a pu évoluer durant la période de conservation et le TBT migrer sur des sites en profondeur. Il se peut également que le TBT ait eu des difficultés à migrer avec la faible vitesse d'électroosmose dans la cellule. Les taux d'abattement et les bilans sont regroupés dans le Tableau XXXIX.

Tableau XXXIX. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°1), b) Bilans matières en étain organique (essai n°1).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
-51 %	64 %	70 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn) ⁴²	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
213	61	82	143
Bilan matière	68 % d'étain organique retrouvé dont 57 % dans les fractions solides		
	32 % transformé en étain minéral		

Le taux d'abattement en MBT est négatif. Cela indique qu'il y a eu production de MBT. Seulement 68 % de la masse initiale en butyles est retrouvé. Il se peut qu'il y ait formation de composés volatils et/ou dégradation des composés butylés de l'étain jusqu'à l'étain minéral Sn⁴⁺. D'après les analyses, au bout de 300 – 400 h de manipulation, très peu de composés butylés de l'étain sont récupérés. Une quantité infime de MBT, DBT et TBT est recueillie quotidiennement. La manipulation peut donc être arrêtée au bout de deux semaines, soit 336 heures de fonctionnement, 24h/24 et 7 jours/7.

2. Essai n°2 : acide acétique (CH₃COOH)

Cet acide a été choisi de par son utilisation courante au laboratoire, notamment dans le protocole analytique des organoétains. Les extractions en réacteurs fermés ont donné un pourcentage d'abattement du TBT satisfaisant (83 %). Cet essai a donc été mis en place en complément du précédent pour tester l'action de l'acide acétique en électrodécontamination.

⁴² Somme des composés butylés de l'étain dans la matrice solide

a) Conditions opératoires

Tableau XL. Conditions opératoires de l'essai n°2.

Alimentation cathodique	CH_3COOH ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)
Alimentation anodique	CH_3COOH ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)
Débits (mL.h^{-1})	10 ± 3 (anode) et 10 ± 3 (cathode)
Masse de kaolinite (g)	155
Durée de la manipulation (heures)	335
Moyenne de la température ambiante ($^{\circ}\text{C}$)	24 ± 1
Moyenne de la température dans la cellule ($^{\circ}\text{C}$)	27 ± 2
Tension imposée (V)	$15,3 \pm 0,1$

La kaolinite a été préalablement conditionnée avec de l'eau du robinet. Une différence très faible (3°C) est observée entre la température de la pièce et celle de la cellule de traitement.

b) Suivi de l'intensité

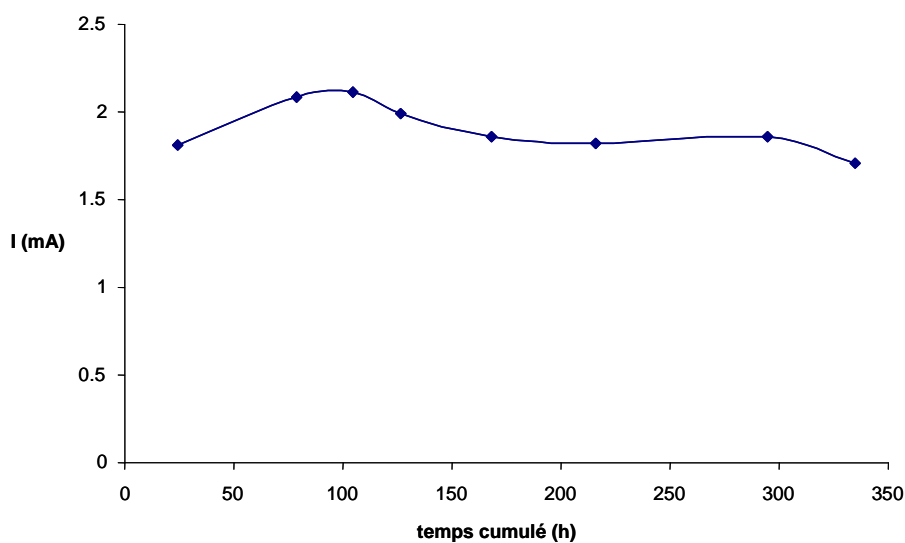


Figure 38. Evolution de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°2).

L'intensité ne varie pas beaucoup (Figure 38). La valeur moyenne calculée sur la durée de l'expérience est de $1,9 \pm 0,2 \text{ mA}$. L'intensité reste cependant très faible, en raison des faibles concentrations d'espèces ioniques dans le milieu.

c) Profils de la différence de potentiel par rapport à l'anode et du pH dans la matrice

La Figure 39 et la Figure 40 représentent l'évolution de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH par rapport à la longueur effective de la cellule.

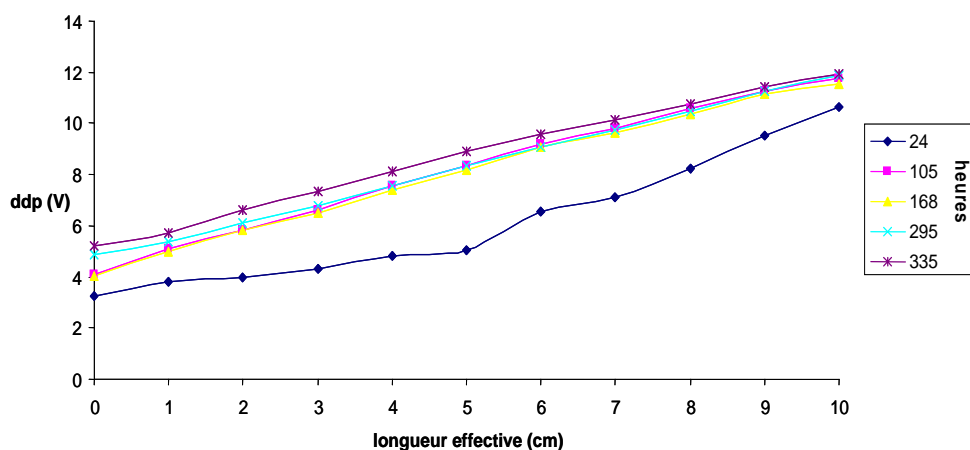


Figure 39. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°2).

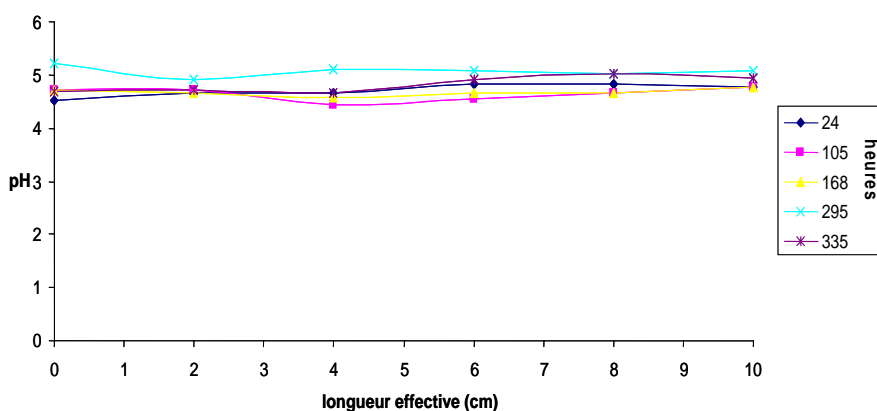


Figure 40. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°2).

Le gradient de potentiel reste sensiblement constant tout le long de l'expérience et possède la valeur moyenne de $0,73 \pm 0,04 \text{ V.cm}^{-1}$ (Figure 39). Le pH moyen en fonction de la distance de la cellule et de la durée de l'expérience se situe à $4,7 \pm 0,2$ (Figure 40). Cette valeur est très proche du pKa de l'acide acétique ($\text{pKa}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$), ce qui permet de mettre en avant la présence de l'acide acétique et de l'ion acétate dans la cellule de traitement.

d) Débit d'électroosmose

La Figure 41 représente les débits d'électroosmose aux électrodes ainsi que la température dans la cellule en fonction de la durée de l'expérience.

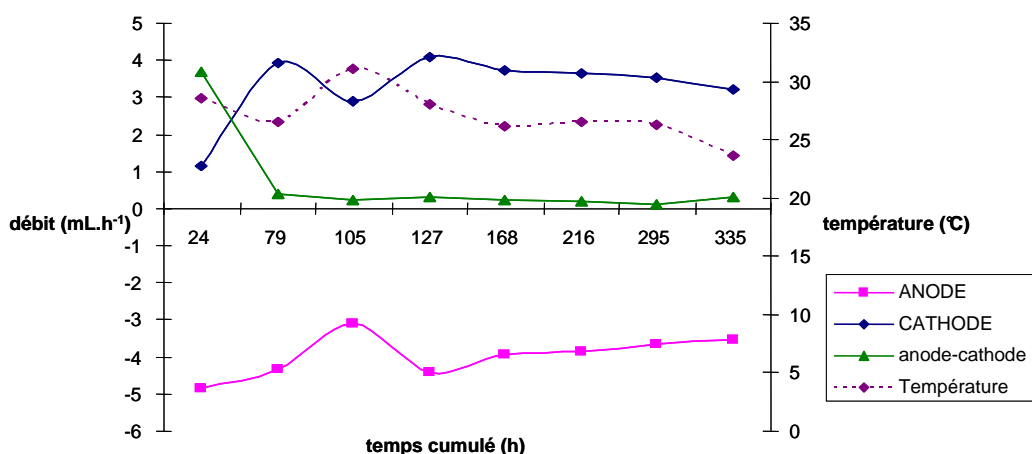


Figure 41. Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°2).

La Figure 41 montre que les débits d'électroosmose aux électrodes sont sensiblement constants. A 79 heures de fonctionnement, une baisse du flux électroosmotique est observée, alors que la température augmente. La chute du flux semble correspondre avec l'augmentation de la température dans la cellule à ce moment de l'expérience, ce qui est contraire aux prévisions de Baraud (1997). Ensuite, la température s'abaisse à nouveau et le flux électroosmotique reprend une valeur stable. Les valeurs moyennes des débits électroosmotiques sont 3,96 mL.h⁻¹ et 3,27 mL.h⁻¹ respectivement à l'anode et à la cathode. La valeur obtenue du flux électroosmotique ($3,6 \pm 0,5$ mL.h⁻¹) implique un flux d'espèces neutres relativement faible.

e) Bilan de la décontamination et discussion

La Figure 42 montre le pourcentage cumulé dans les récupérations anodiques et cathodiques des composés butylés de l'étain en fonction de la durée de l'expérience avec l'acide acétique. La Figure 43 montre la somme des masses des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode en fonction du temps.

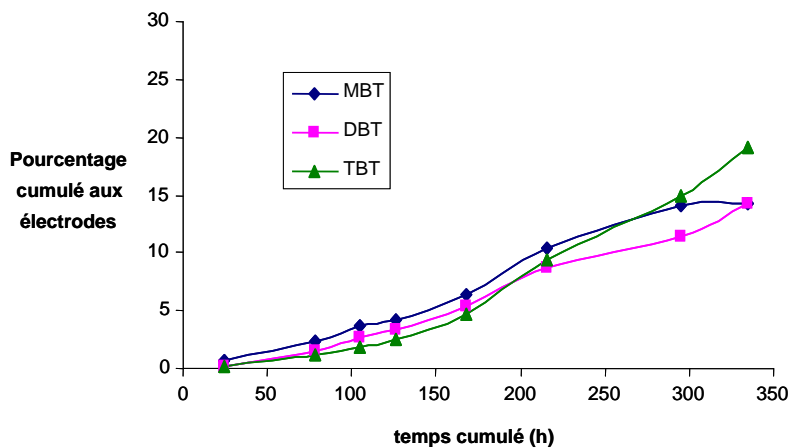


Figure 42. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°2).

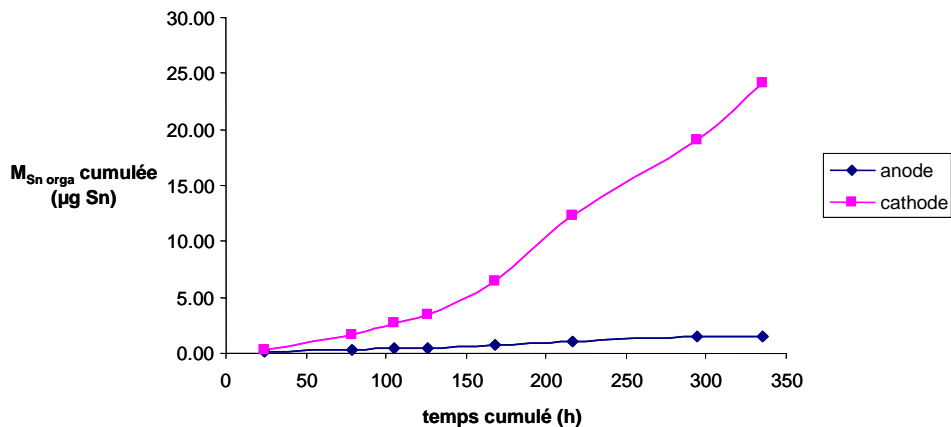


Figure 43. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°2).

La Figure 42 montre que la récupération des composés butylés de l'étain atteint 19% pour le TBT, 14% pour le DBT et le MBT. Nous constatons que le pourcentage cumulé de TBT extrait est égal à l'essai n°1. La Figure 44 présente les concentrations en MBT, DBT et TBT des différentes fractions solides après traitement.

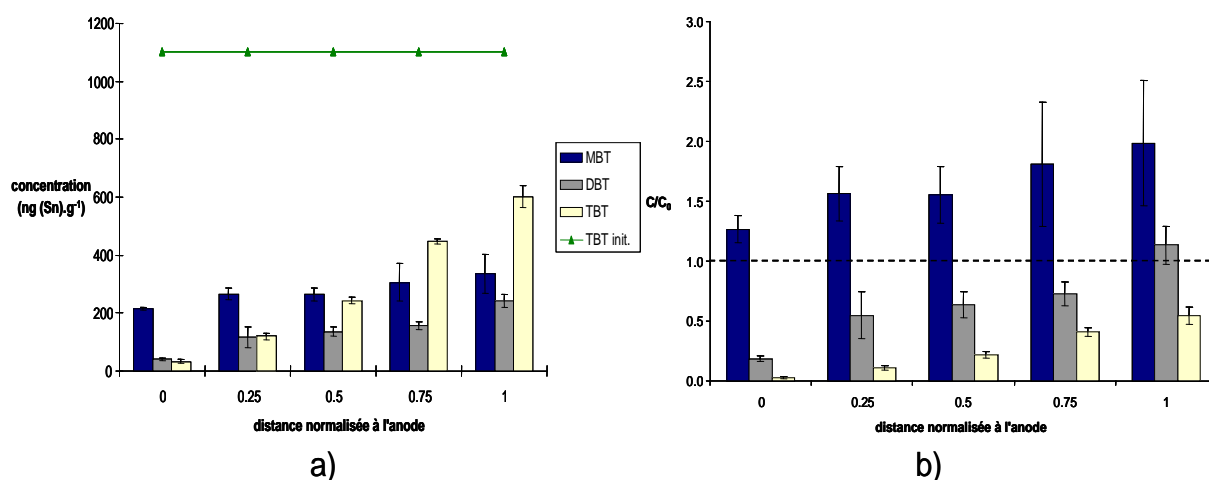


Figure 44. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°2), a) Evolution dans la cellule des concentrations en composés butylés de l'étain (ng (Sn).g⁻¹), b) Evolution dans la cellule du rapport concentration finale (C) sur concentration initiale (C₀) pour chaque composé.

L'acide acétique a été utilisé pour son pouvoir extractant vis-à-vis des composés organométalliques (protocole analytique développé au LCABIE (Carlier-Pinasseau *et al.*, 1996)). L'analyse de fractions solides en fin de manipulation (Figure 44a) montre que les composés migrent préférentiellement à la cathode. Cela implique l'existence d'espèces neutres et/ou chargées positivement.

Compte tenu des conditions opératoires (pH moyen égal à 4,7), la forme prédominante du composé tri-substitué est le TBT⁺, celui-ci va préférentiellement migrer vers la cathode. Un complexe neutre entre le TBT⁺ et l'ion acétate CH₃COO⁻ peut se former et migrer vers la cathode avec le flux électroosmotique (Ozcan et Good, 1980). Les taux d'abattement et les bilans sont regroupés dans le Tableau XLI.

Tableau XLI. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°2), b) Bilans matières en étain organique (essai n°2).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
-61 %	38 %	76 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn)	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
144	26	65	91
Bilan matière	63 % d'étain organique retrouvé dont 72 % dans les fractions solides		
	37 % transformé en étain minéral		

La durée du traitement s'avère assez réduite pour obtenir de meilleurs résultats avec l'acide acétique. L'expérience a été arrêtée alors que le TBT était extrait en quantité non négligeable, d'où la nécessité d'augmenter la durée du traitement avec ce genre de réactif. L'hypothèse émise à l'essai n°1 tient compte de la dégradation des composés organostanniques dans la cellule pendant la durée de l'expérience n°1. Or, il a été montré que l'acide acétique a la particularité de ne pas dégrader de manière significative les molécules d'étain organique (Bancon-Montigny *et al.*, 1999). Il devient alors nécessaire d'augmenter la durée du traitement.

Le bilan matière montre toutefois que 63 % d'étain organique sont retrouvés. Dans ce cas, il semblerait qu'une dégradation du TBT en DBT puis en MBT (pourcentage d'abattement négatif impliquant la production de MBT) et en étain minéral ait lieu également dans les conditions expérimentales de l'essai n°2.

Cet essai avec l'acide acétique met en évidence la stabilité des différents paramètres tels que l'intensité, le pH et le gradient de potentiel liés à l'utilisation d'un acide faible tout le long de l'expérience. Il faut noter l'effet tampon du réactif qui permet de stabiliser le pH dans la cellule autour du pKa associé. De ce fait, les résultats obtenus pour cet essai sont meilleurs que ceux obtenus avec l'acide nitrique, en raison notamment d'un meilleur gradient de potentiel. Cet essai présente un intérêt économique, en cela qu'il permet d'obtenir un meilleur taux d'abattement du TBT (76%) en une durée plus courte que l'essai n°1.

Une différence notable se situe au niveau de l'allure des profils des concentrations dans la cellule après traitement. Dans l'essai avec l'acide nitrique, les concentrations des composés butylés de l'étain sont sensiblement les mêmes pour chaque section de matrice solide, tandis que pour l'essai avec l'acide acétique, une augmentation de la concentration des composés vers la cathode est observée et tend à impliquer une migration dans ce sens.

3. Essai n°3 : acide ascorbique (C₆H₈O₆)

L'intérêt de cette manipulation réside dans l'utilisation d'un réactif aux propriétés réductrices permettant i) d'obtenir un pH acide dans la cellule et, ii) de désorber et/ou complexer la molécule du TBT afin de faciliter sa migration.

a) Conditions opératoires

Tableau XLII. Conditions opératoires de l'essai n°3.

Alimentation cathodique	$C_6H_8O_6$ (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Alimentation anodique	$C_6H_8O_6$ (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	8 ± 1 (anode) et 9 ± 1 (cathode)
Masse de kaolinite (g)	134
Durée de la manipulation (heures)	312
Moyenne de la température ambiante (°C)	26 ± 3
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	29 ± 2
Tension imposée (V)	$15,3 \pm 0,1$ V

La kaolinite a été préalablement conditionnée avec la solution d'acide ascorbique préparée à 1.10^{-2} mol.L⁻¹. La différence de température est très faible (3 °C), ce qui implique que la température n'aura qu'une influence très réduite sur les phénomènes mis en jeu et les résultats de l'expérience. Ce paramètre est donc négligeable.

b) Suivi de l'intensité

La Figure 45 présente l'évolution de l'intensité dans la cellule en fonction du temps cumulé. Au cours de l'expérience, un dépôt noir est apparu à la cathode provoquant une chute de l'intensité comme le montre la Figure 45 entre 90 et 180 heures de fonctionnement.

La courbe présente pour certains points (80,2 h ; 191,5 h ; 216,7 h ; 240,9 h ; 269,3 h ; 336 h) deux valeurs d'intensité. Il s'agit de deux relevés, l'un avant nettoyage de l'électrode et l'autre après nettoyage. La courbe en pointillés montre seulement les valeurs de l'intensité après nettoyage des électrodes.

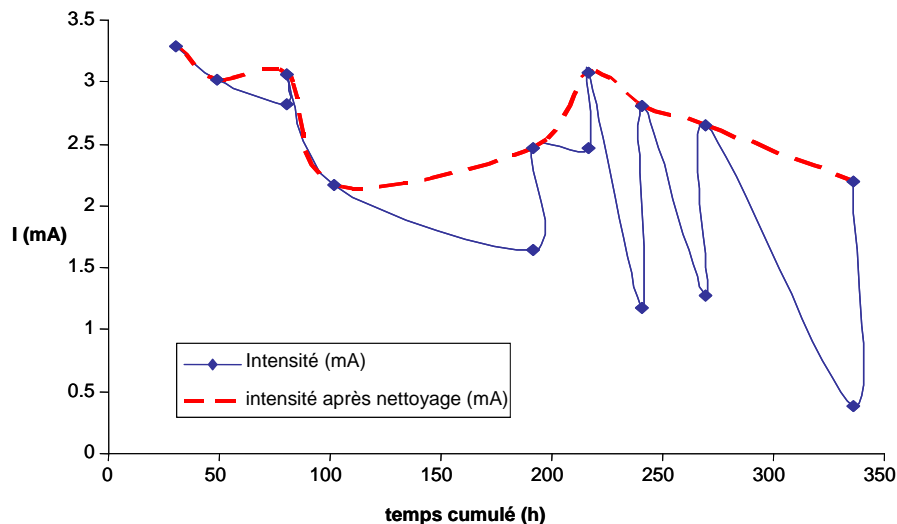


Figure 45. Evolution de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°3) (avant et après nettoyage des électrodes).

L'intensité a beaucoup varié lors de l'expérience avec l'acide ascorbique. La moyenne de l'intensité maximale a été calculée sur les valeurs après nettoyage, pendant toute la durée de l'expérience, et est égale à $2,7 \pm 0,4$ mA. Cette valeur reste dans les mêmes ordres de grandeur que pour les autres expériences. En réalité, l'intensité moyenne au cours de l'expérience est plus faible.

c) Profils de la différence de potentiel par rapport à l'anode et du pH dans la matrice

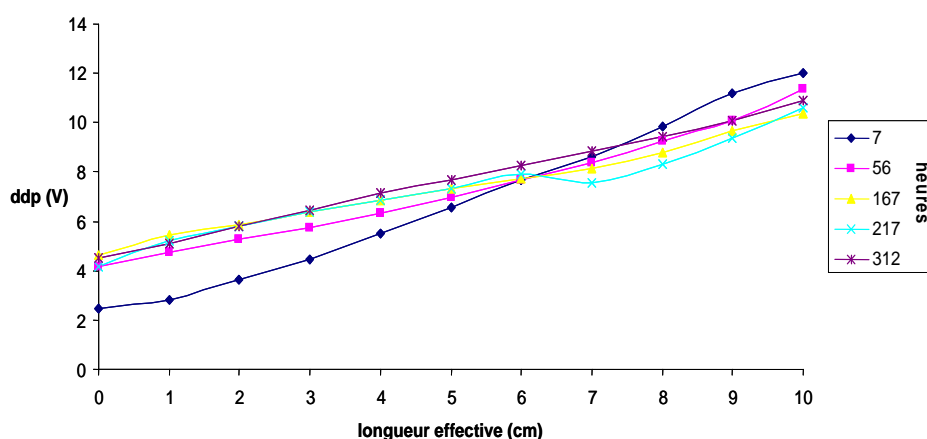


Figure 46. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°3).

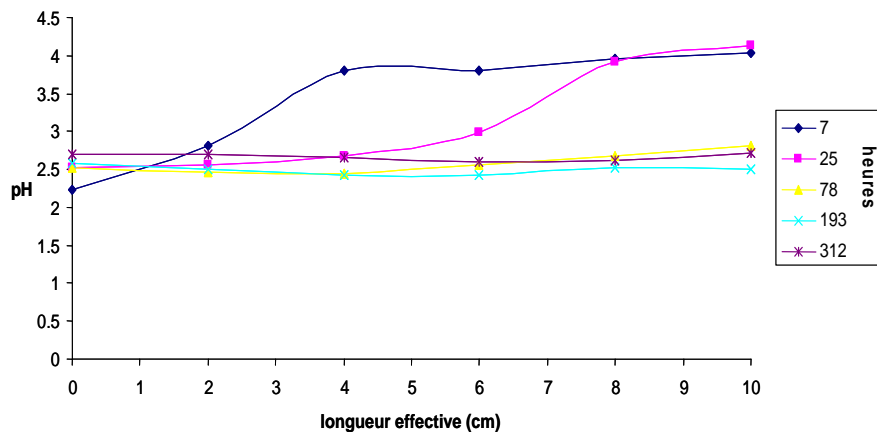


Figure 47. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°3).

En considérant que le profil de l'intensité ait été constant en fonction du temps, le gradient moyen de potentiel est de $0,73 \pm 0,03 \text{ V.cm}^{-1}$, après nettoyage de la cathode (Figure 46). Cette valeur est très proche de celle théorique de 1 V.cm^{-1} .

La Figure 47 montre l'évolution du pH dans la cellule durant le traitement. Elle met en évidence l'avancée du front acide dans la cellule. Le pH évolue progressivement dans la matrice solide depuis sa valeur initiale (4,58) jusqu'à $2,54 \pm 0,06$ en un peu plus d'une journée. En effet, le saut de pH se situe entre 2 et 4 cm en 7 h et entre 6 et 8 cm en 25 h.

Cette phase transitoire aurait pu éventuellement être évitée par l'ajout d'une solution légèrement plus concentrée en acide ascorbique à la cathode. Les conditions acides fixées au départ ont donc été obtenues.

Remarque :

La Figure 48 présente l'évolution du potentiel dans la cellule avant et après un nettoyage d'électrode.

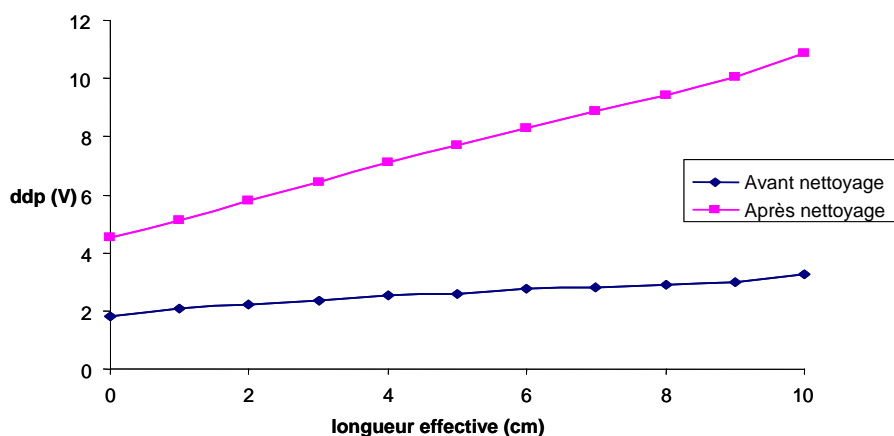


Figure 48. Evolution du potentiel dans la cellule avant et après un nettoyage (Essai n°3).

Le gradient de potentiel calculé avant le nettoyage de l'électrode est de $0,15 \pm 0,07 \text{ V.cm}^{-1}$ (Figure 48). Cette valeur est très nettement inférieure au gradient de potentiel calculé après le nettoyage de l'électrode ($0,64 \pm 0,08 \text{ V.cm}^{-1}$). Il est intéressant de noter que la différence de potentiel dans le compartiment cathodique (différence entre la différence de potentiel (ddp) relevée aux abords du filtre et celle relevée à la cathode) montre un ΔV de 11,95 V, ce qui implique que le dépôt observé sur l'électrode est très peu conducteur. Par conséquent, il a fallu nettoyer l'électrode plusieurs fois pour que le procédé puisse être efficace.

d) Débit d'électrosmose

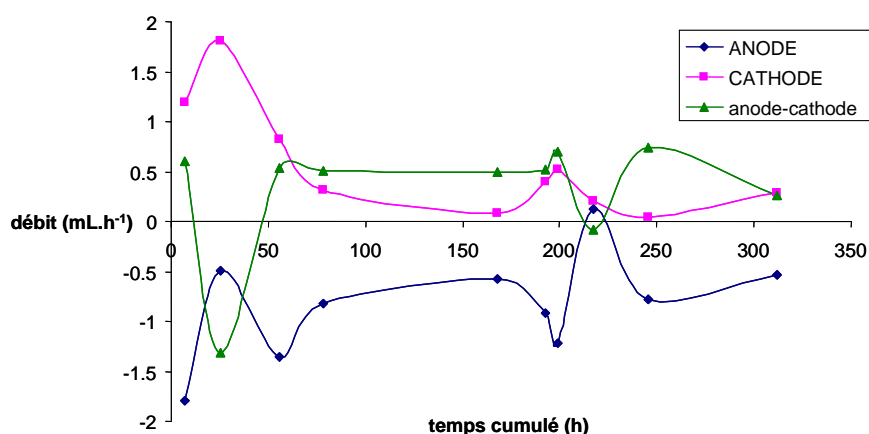


Figure 49. Débits d'électrosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°3).

La Figure 49 montre que les débits d'électrosmose aux électrodes sont sensiblement constants (un pic est constaté en début d'expérience pour le débit à la cathode). Les valeurs moyennes des débits électrosmotiques sont $0,86 \text{ mL.h}^{-1}$ et $0,56 \text{ mL.h}^{-1}$ respectivement à

l'anode et à la cathode. Le flux électroosmotique n'est pas très élevé ($0,7 \pm 0,2 \text{ mL.h}^{-1}$), ce qui implique un flux d'espèces neutres très faible.

Les faibles gradients de tension observés lors de la formation du dépôt peuvent justifier au moins en partie ce faible flux. Le pH plus acide que dans le cas précédent contribue également à cette valeur plus élevée.

e) Bilan de la décontamination et discussion

La Figure 50 montre le pourcentage cumulé dans les récupérations anodiques et cathodiques des composés butylés de l'étain en fonction de la durée de l'expérience avec l'acide ascorbique. La Figure 51 présente la somme des concentrations des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode en fonction du temps.

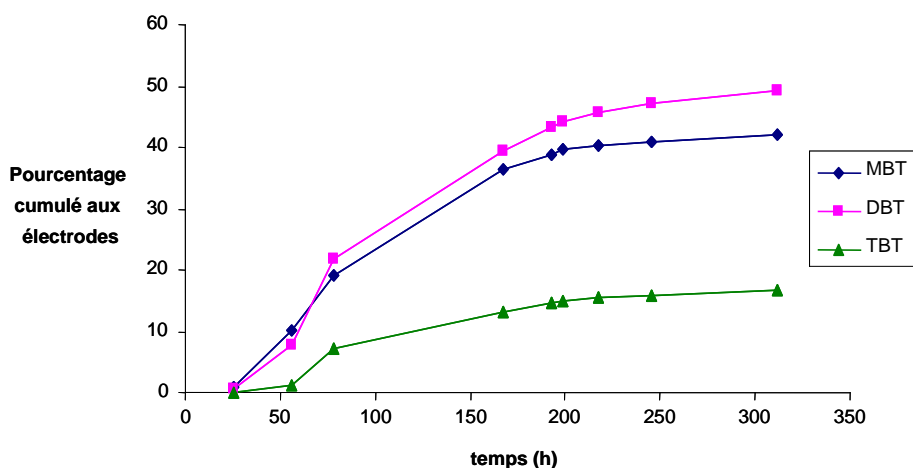


Figure 50. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°3).

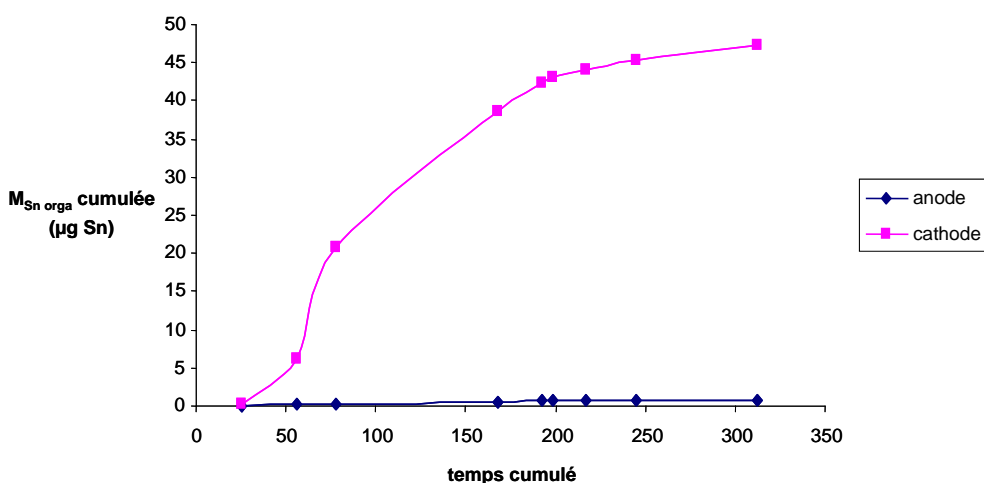


Figure 51. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°3).

D'après la Figure 50, les pourcentages extraits cumulés dans les récupérations anodiques et cathodiques des composés butylés de l'étain atteignent 42 %, 49 % et 17 % respectivement pour le MBT, DBT et TBT par rapport à leur masse initiale dans la matrice solide. Une asymptote tend à se former à partir de 250 heures de fonctionnement, une quantité réduite de composés est alors extraite. L'arrêt de la manipulation au bout de deux semaines de fonctionnement semble être judicieux dans ce cas. La Figure 52a présente les concentrations en MBT, DBT et TBT des différentes fractions solides après traitement, la Figure 52b le rapport des concentrations finales en composés butylés de l'étain après traitement sur leurs concentrations initiales.

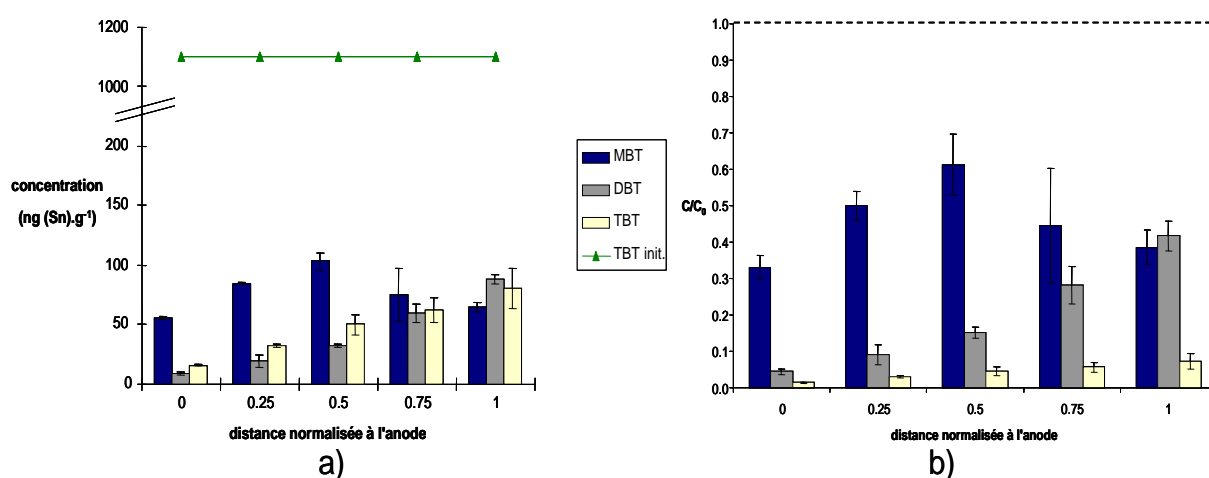


Figure 52. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°3), a) Evolution dans la cellule des concentrations en composés butylés de l'étain (ng (Sn).g⁻¹), b) Evolution dans la cellule du rapport concentration finale (C) sur concentration initiale (C₀) pour chaque composé.

D'après la Figure 52a, les teneurs en DBT et TBT croissent de l'anode vers la cathode par contre la concentration en MBT est plus élevée côté anodique. Il est possible que le MBT apparaisse plus vite par dégradation qu'il ne migre par processus électrocinétique.

D'après le pH dans la cellule, la forme prédominante devrait être la forme ionique TBT⁺. Il n'existe malheureusement pas d'étude sur le comportement du TBT avec l'acide ascorbique. Cependant, l'hypothèse la plus probable est celle de la formation d'un complexe neutre avec le TBT. De plus, avec les expériences en réacteur fermé, il pourrait fortement exister une réaction entre le TBT et l'acide ascorbique qui dégrade la molécule jusqu'à l'étain minéral. Les taux d'abattement et les bilans sont regroupés dans le Tableau XLIII.

Tableau XLIII. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°3), b) Bilans matières en étain organique (essai n°3).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
54 %	80 %	96 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn)	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
199	48	22	70
Bilan matière	35 % d'étain organique retrouvé dont 32 % dans les fractions solides		
	65 % transformé en étain minéral		

Cet essai a été réalisé avec un agent réducteur et plus acide par comparaison avec les agents acides des deux essais précédents. Le Tableau XLIII montre que le taux d'abattement en TBT est supérieur à 96 % (essai n°1 : 70 % ; essai n°2 : 75 %), ce qui montre que ce réactif couplé avec la méthode d'électrodécontamination permet une meilleure élimination du composé TBT de la kaolinite dans une durée de traitement de 350 heures.

Le bilan réalisé sur l'étain organique montre que seulement 35 % ont été retrouvés. Cela suppose qu'une réaction de dégradation plus importante que dans les cas précédents a lieu dans la cellule avec l'acide ascorbique.

La faible électroosmose n'assure qu'un renouvellement faible de cet acide qui est employé sous sa forme neutre puisque le pH est sensiblement au pKa. Cet essai paraît particulièrement prometteur car il pourrait être optimisé afin de travailler à pH plus élevé pour assurer un apport plus régulier de ce réactif peu stable.

4. Essai n°4 : acide formique (HCOOH)

D'après l'essai n°3, les milieux réducteurs semblent être prometteurs pour abattre la quantité de TBT dans la matrice solide lors du traitement par électrodécontamination. Un essai avec l'acide formique, qui est également un agent acide réducteur, a été mis en place.

a) Conditions opératoires

Tableau XLIV. Conditions opératoires de l'essai n°4.

Alimentation cathodique	HCOOH (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Alimentation anodique	HCOOH (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	8,4± 0.2 (anode) et 9,5 ± 0.8 (cathode)
Masse de kaolinite (g)	161
Durée de la manipulation (heures)	405
Moyenne de la température ambiante (°C)	28 ± 3
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	32 ± 3
Tension imposée (V)	15,3 ± 0,2

La kaolinite a été préalablement conditionnée avec de l'eau du robinet. La différence de température n'est pas significative pour la prendre en compte (4 °C).

b) Suivi de l'intensité

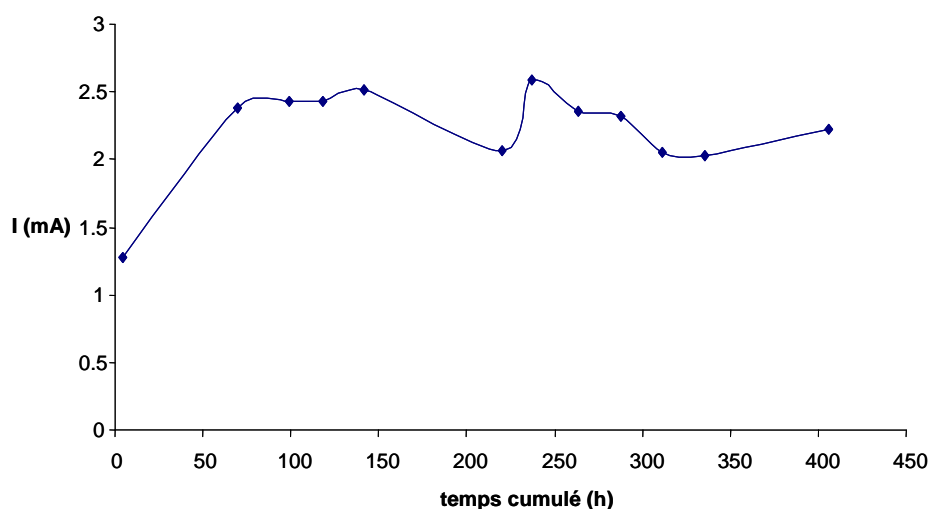


Figure 53. Evolution de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°4).

L'intensité ne varie pas beaucoup, avec une valeur moyenne calculée sur la durée de l'expérience de $2,2 \pm 0,4$ mA, valeur faible (comme pour l'acide acétique). L'utilisation d'un acide faible limite la concentration d'espèces ioniques dans le milieu.

c) Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.

Des prélèvements quotidiens de la ddp par rapport à l'anode et de pH ont été effectués. Ils sont représentés par la Figure 54 et la Figure 55.

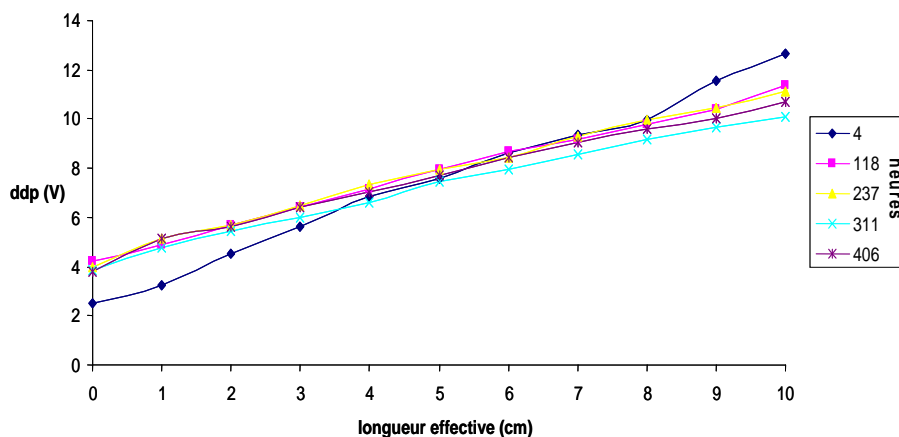


Figure 54. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°4).

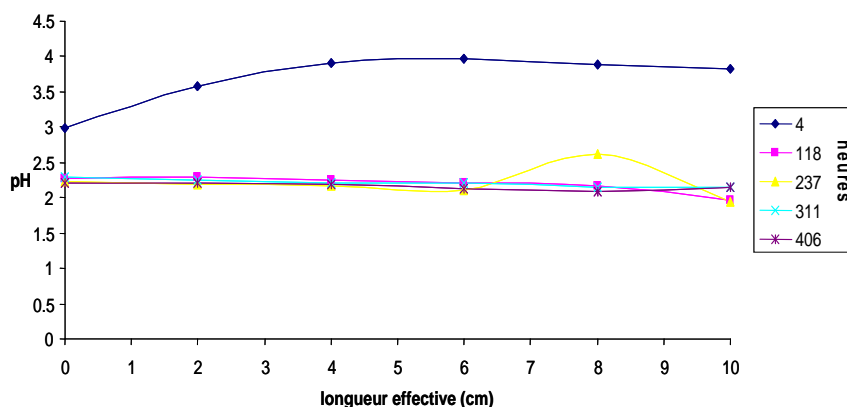


Figure 55. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°4).

La Figure 54 montre une évolution constante de la ddp dans la cellule. Le calcul du gradient de potentiel moyen donne $0,7 \pm 0,1 \text{ V.cm}^{-1}$. La Figure 55 présente le pH dans la cellule en fonction du temps de traitement. Le pH de départ est égal à 3 au niveau du compartiment de l'anode et atteint une valeur de 3,96 à 6 cm par rapport au compartiment anodique pour rester stable au alentour de 4 jusqu'au compartiment cathodique ($\text{pK}_a_{\text{HCOOH}} = 3,75$). Au cours de l'expérience, la valeur du pH diminue pour se stabiliser vers $2,3 \pm 0,4$.

d) Débit d'électroosmose

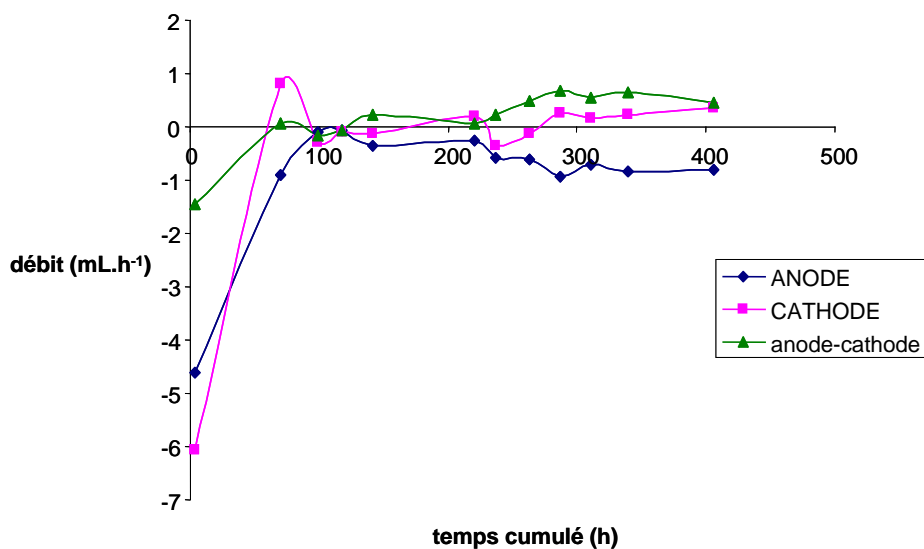


Figure 56. Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°4).

La Figure 56 indique que les débits d'électroosmose aux électrodes sont très forts en début de manipulation. Vers 70 heures de fonctionnement, ces débits vont devenir sensiblement constants sur toute la durée de l'expérience. Les valeurs moyennes des débits électroosmotiques sont de $0,9 \pm 0,3 \text{ mL.h}^{-1}$ et de $0,8 \pm 0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ respectivement à l'anode et à la cathode. Le flux électroosmotique est encore plus faible que pour l'essai n°3 avec l'acide ascorbique ($0,8 \pm 0,1 \text{ mL.h}^{-1}$), ce qui implique un flux d'espèces neutres très faible.

e) Bilan de la décontamination et discussion

La Figure 57 présente le pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain en fonction de la durée de l'expérience avec l'acide formique. La Figure 58 montre les masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode en fonction du temps.

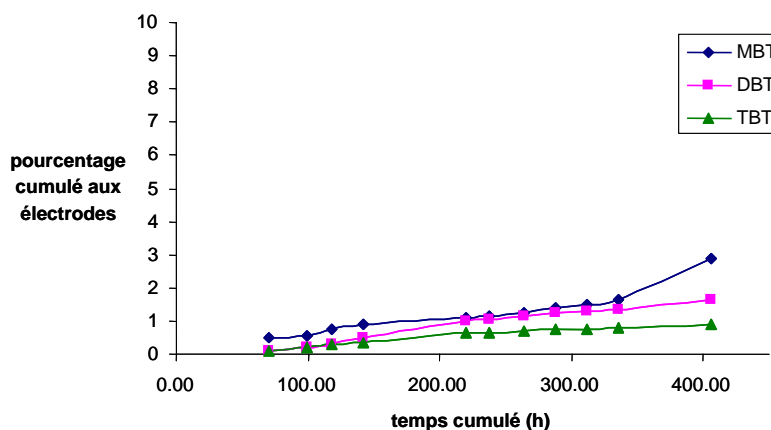


Figure 57. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°4).

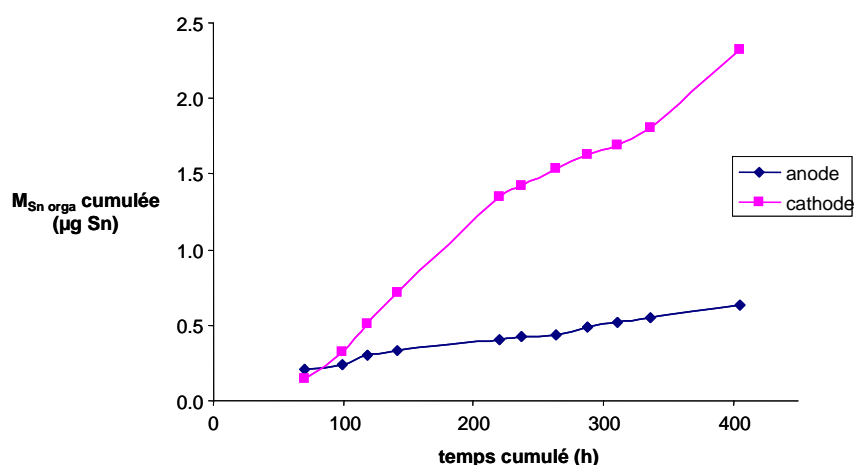


Figure 58. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°4).

La Figure 57 montre que très peu de composés organostanniques sont recueillis au bout de 405 heures de fonctionnement (2,8 %, 1,6 % et 1 % respectivement pour le MBT, DBT et TBT), bien que les conditions opératoires soient stables (ddp par rapport à l'anode, pH). La Figure 58 montre que les composés butylés de l'étain sont principalement récupérés à la cathode. Toutefois, une partie est récupérée à l'anode. Il s'agit de très faibles concentrations, ce qui laisse penser à un apport par diffusion.

La Figure 59a présente les concentrations en MBT, DBT et TBT des différentes fractions solides après traitement, la Figure 59b le rapport des concentrations finales en composés butylés de l'étain après traitement sur leurs concentrations initiales.

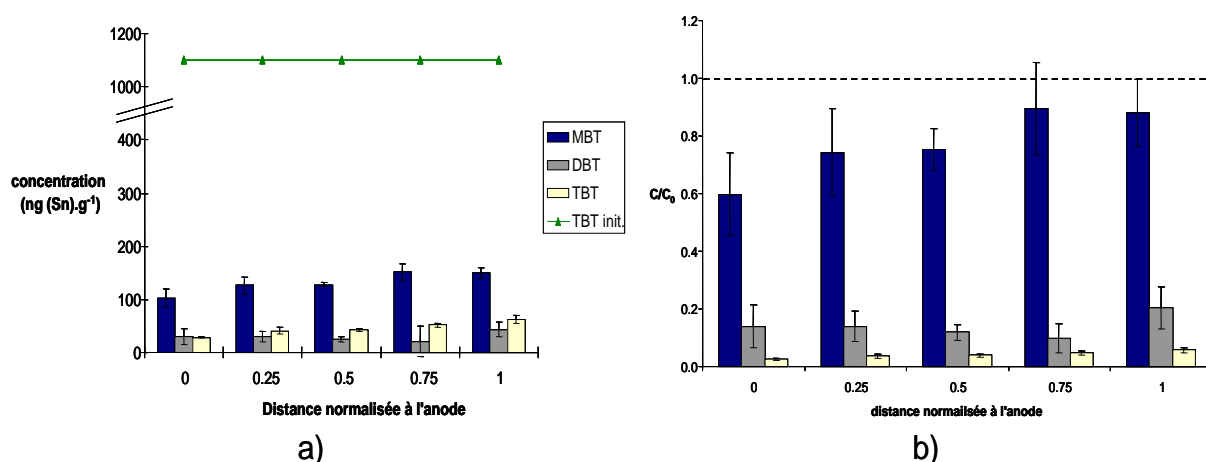


Figure 59. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°4), a) Evolution dans la cellule des concentrations en composés butylés de l'étain (ng (Sn).g⁻¹), b) Evolution dans la cellule du rapport concentration finale (C) sur concentration initiale (C₀) pour chaque composé.

La Figure 59a présente la tendance de la décontamination en composés organostanniques dans la kaolinite. Elle montre que les composés butylés de l'étain migrent vers la cathode préférentiellement, comme dans les autres essais d'électrodécontamination. Les taux d'abattement et les bilans estimés sont regroupés dans le Tableau XLV.

Tableau XLV. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°4), b) Bilans matières en étain organique (essai n°4).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
24 %	89 %	96 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn)	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
239	3	32	35
Bilan matière	15 % d'étain organique retrouvé dont 92 % dans les fractions solides		
	85 % transformé en étain minéral		

Le calcul du taux d'abattement du TBT donne un pourcentage supérieur à 95% dans les conditions opératoires. Ceci montre une disparition particulièrement significative du TBT de la matrice solide. L'estimation du bilan en étain montre que très peu d'étain organique est retrouvé (15 %). L'hypothèse de la dégradation en étain minéral semble dominer. Des analyses supplémentaires en étain total pourraient nous renseigner sur ce phénomène.

Comparé à l'essai n°3 avec l'acide ascorbique dans lequel une masse significative de composés organostanniques était recueillie, cet essai illustre particulièrement la participation

d'un des phénomènes couramment observé dans les autres essais d'électrodécontamination, à savoir la dégradation des composés butylés de l'étain.

Il est intéressant de noter que ces deux réactifs qui opèrent à des pH voisins semblent procéder par des mécanismes sensiblement différents.

5. Essai n° 5 : ascorbate de sodium ($C_6H_7O_6Na$)

a) Conditions opératoires

Tableau XLVI. Conditions opératoires de l'essai n°5.

Alimentation cathodique	$C_6H_7O_6Na$ (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Alimentation anodique	NaOH (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	$9,4 \pm 0,6$ (anode) et 9 ± 2 (cathode)
Masse de kaolinite (g)	131
Durée de la manipulation (heures)	335
Moyenne de la température ambiante (°C)	23 ± 3
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	24 ± 3
Tension imposée (V)	$15,2 \pm 0,1$

La kaolinite a été préalablement conditionnée avec de l'eau du robinet et l'influence de la température est négligeable ($\Delta T^{43} = 1$ °C). L'objectif de cette manipulation est d'observer le comportement des composés butylés de l'étain vis-à-vis du procédé et du réactif mis en jeu à pH plus élevé que les autres essais.

b) Suivi de l'intensité

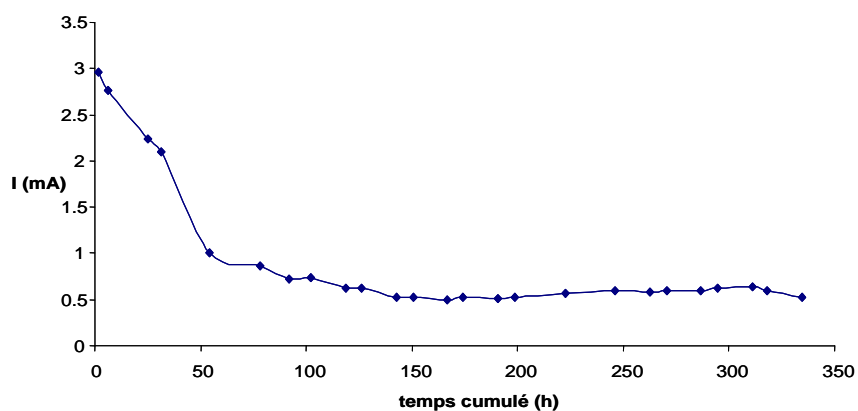


Figure 60. Evolution de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°5).

⁴³ ΔT : différence entre la moyenne de la température ambiante et la moyenne de la température dans la cellule

L'intensité affiche une valeur de 2,96 mA au début de l'expérience. Celle-ci va diminuer pour atteindre une valeur de 0,86 mA vers 78 heures de fonctionnement. La valeur moyenne de l'intensité a été calculée sur la partie où celle-ci est sensiblement stable (à partir de 80 heures). Elle est de $0,60 \pm 0,09$ mA. L'intensité dans la cellule reste très faible dû à la nature de la matrice utilisée. Par ailleurs, elle est sensiblement inférieure aux autres intensités des essais précédents.

c) Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.

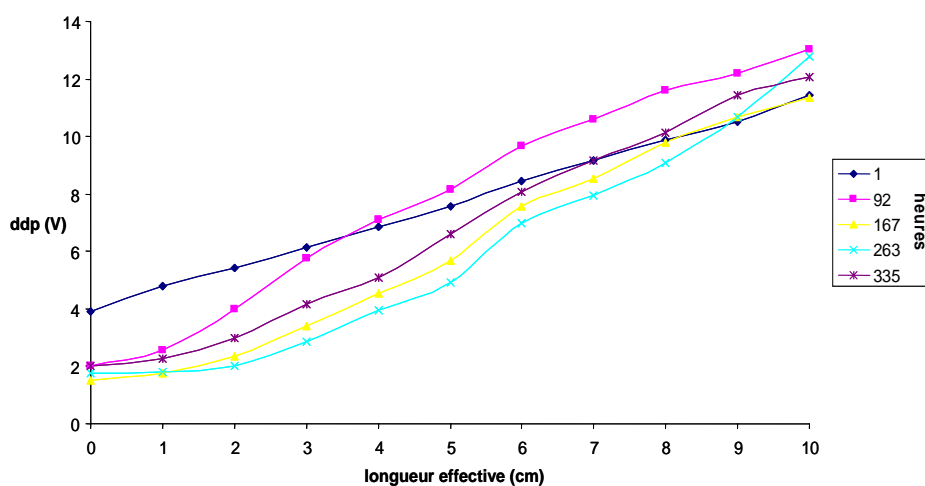


Figure 61. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°5).

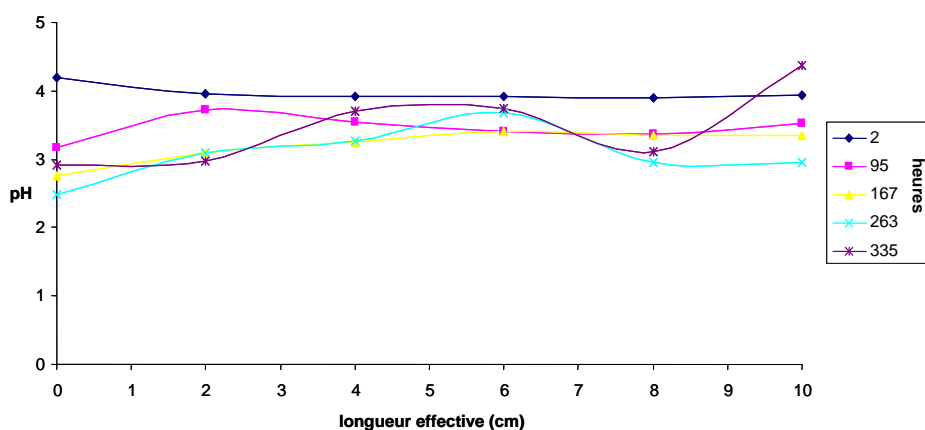


Figure 62. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°5).

La Figure 61 montre que la ddp par rapport à l'anode est constante tout le long de la cellule. Le calcul du gradient de potentiel moyen dans la cellule donne une valeur de

$1,05 \pm 0,10 \text{ V.cm}^{-1}$. La Figure 62 montre l'évolution du pH dans la cellule. Celui-ci est relativement stable. La moyenne du pH calculée sur la longueur de la cellule et sur la durée de l'expérience est de $4,1 \pm 0,4$. Dans ces conditions d'intensité et de débit de réactif, une valeur proche du pKa de l'acide ascorbique est obtenue, ce qui permet de stabiliser le pH. Dans ces conditions, l'acide ascorbique et l'ion ascorbate sont présents en quantité égale dans la cellule.

d) Débit d'électrosmose

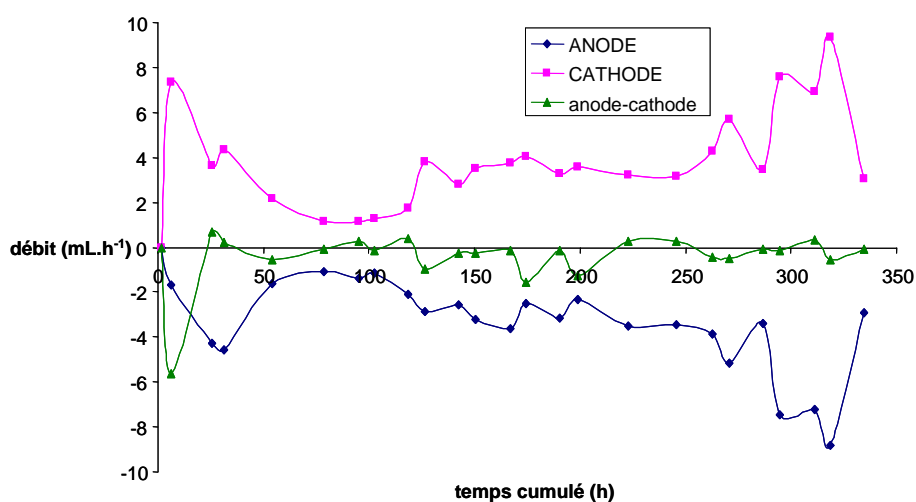


Figure 63. Débits d'électrosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°5).

La Figure 63 montre que les débits d'électrosmose aux électrodes varient fortement en début de manipulation (jusqu'à 80 heures). Vers 100 heures de fonctionnement, ces débits vont devenir sensiblement constants jusqu'à 280 heures pour ensuite varier très fortement. Les valeurs moyennes des débits électrosmotiques sont de $3 \pm 2 \text{ mL.h}^{-1}$ et de $4 \pm 2 \text{ mL.h}^{-1}$ respectivement à l'anode et à la cathode. Le flux électrosmotique pour cet essai est de $3,7 \pm 0,3 \text{ mL.h}^{-1}$. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue pour l'expérience avec les solutions d'acide ascorbique ($1,15 \text{ mL.h}^{-1}$) et se rapproche des essais n°1 et n°2.

e) Bilan de la décontamination et discussion

La Figure 64 montre le pourcentage cumulé dans les récupérations anodiques et cathodiques des composés butylés de l'étain en fonction de la durée de l'expérience avec l'ascorbate de sodium. La Figure 65 montre les masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode en fonction du temps.

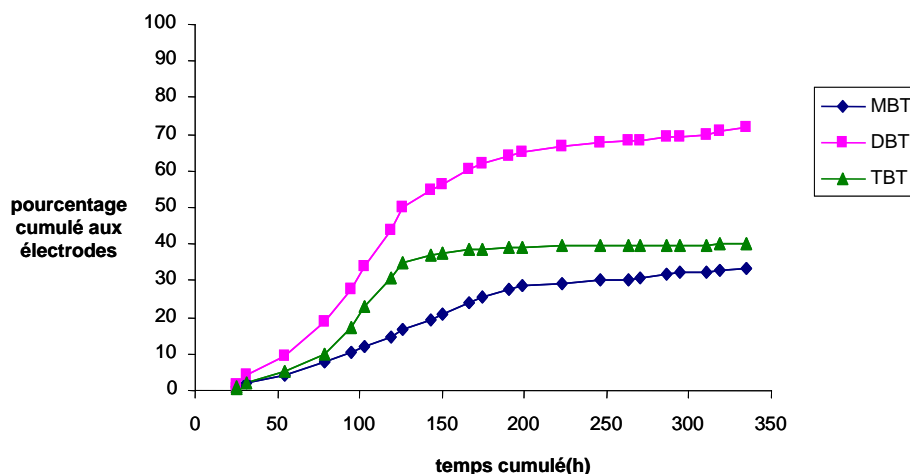


Figure 64. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°5).

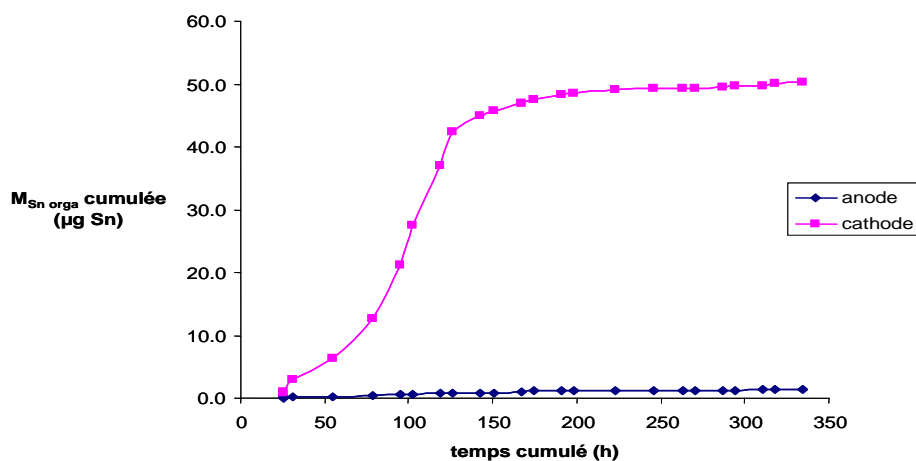


Figure 65. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°5).

D'après la Figure 64, les conditions opératoires ont permis d'extraire une quantité élevée de composés organostanniques. Les pourcentages cumulés représentent 33 %, 72 % et 40 % respectivement pour le MBT, le DBT et le TBT par rapport à leur masse présente initialement dans la kaolinite. Ces valeurs sont nettement supérieures à l'essai n° 3 avec l'acide ascorbique. De plus, une asymptote apparaît à partir de 150 h de fonctionnement pour les trois composés. Il indique que peu de composés sont alors extraits à partir de 150 h d'expérience. La Figure 66a présente les concentrations en MBT, DBT et TBT des différentes fractions solides après traitement, la Figure 66b le rapport des concentrations finales en composés butylés de l'étain après traitement sur leurs concentrations initiales.

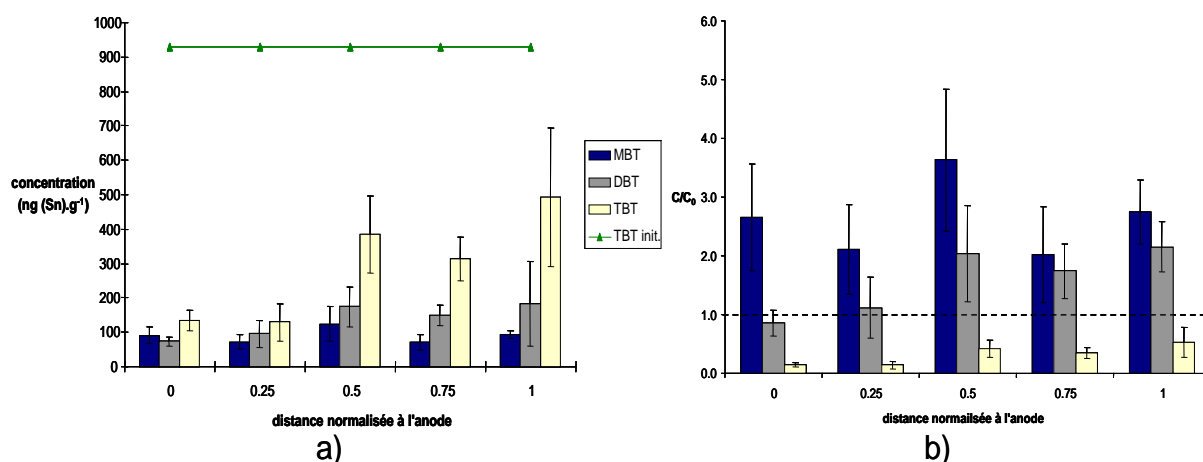


Figure 66. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°5), a) Evolution dans la cellule des concentrations en composés butylés de l'étain (ng (Sn).g^{-1}), b) Evolution dans la cellule du rapport concentration finale (C) sur concentration initiale (C_0) pour chaque composé.

La Figure 66a montre la tendance des organoétains à migrer préférentiellement à la cathode. Cela semble dû à la présence d'espèces chargées positivement (ex : TBT^+) avec le pH mis en jeu dans la cellule. Le débit d'électroosmose n'est donc pas négligeable dans ce cas. Il accélère le flux des cations à la cathode mais permet aussi la récupération des complexes neutres éventuellement formés entre les composés butylés de l'étain et l'ascorbate mis en jeu dans cet essai. Les taux d'abattement et les bilans sont regroupés dans le Tableau XLVII.

Tableau XLVII. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°5), b) Bilans matières en étain organique (essai n°5).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
-135 %	-47 %	66 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en $\mu\text{g Sn}$)	Bilan final Sn orga (en $\mu\text{g Sn}$)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
121	52	64	116
Bilan matière	96 % d'étain organique retrouvé dont 55 % dans les fractions solides		
	4 % transformé en étain minéral		

Le Tableau XLVII présente des taux d'abattement négatifs : -135 % et -47 % pour le MBT et le DBT respectivement. Cela signifie qu'il y a eu production de MBT et de DBT. Le taux d'abattement du TBT atteint les 66 %. Cette valeur est nettement inférieure à celle de l'essai n°3 (96 %).

D'après ces résultats, il semblerait qu'une dégradation ait lieu au sein de la cellule avec le réactif mis en jeu. Une différence significative est observée sur la quantité d'étain organique retrouvé (96 % de la masse initiale). Il semblerait que la dégradation par la perte successive des groupes organiques, supposée par les résultats des taux d'abattement du DBT et du MBT, soit sensiblement moins importante que les autres essais. Ces derniers montrent, en effet, de par les taux d'abattement positifs des composés DBT et MBT, une dégradation supposée jusqu'à l'étain inorganique.

Ces résultats sont moins bons que les autres essais effectués, notamment l'essai n°4 mettant en jeu l'acide ascorbique, probablement dus à un mauvais transport des espèces. Le procédé n'a pu faire migrer suffisamment le réactif dans la cellule pour que celui-ci agisse sur la matrice solide.

Cet essai montre l'intérêt d'un conditionnement préalable de la kaolinite avant la mise en place du champ électrique. Dans ce cas également, il paraît judicieux d'optimiser les conditions de pH pour favoriser l'introduction de ce réactif peu stable.

6. Essai n°6 : Alanine (C₃H₇O₂N)

L'alanine est un acide aminé de formule CH₃CH(NH₂)COOH possédant deux pKa : 2,30 et 9,69. Son équilibre acido-basique est présenté en annexe IV.

Pour des pH inférieurs à 2,30, la forme majoritaire de l'alanine est la forme cationique ; par conséquent, l'espèce migrera vers la cathode. Inversement, pour des pH supérieurs à 9,69, la forme majoritaire devient la forme anionique qui migrera vers l'anode et est susceptible de former des complexes avec les organoétains.

Le point isoélectrique se situe à pH égal à 6, ce qui signifie qu'il n'y a pas de transfert préférentiel vers l'une des électrodes par électromigration à ce pH.

a) Conditions opératoires

Tableau XLVIII. Conditions opératoires de l'essai n°6.

Alimentation cathodique	$C_3H_7O_2N$ (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Alimentation anodique	NaOH + $C_3H_7O_2N$ (2.10^{-3} mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	10,9 ± 0,9 (anode) et 9,1 ± 0,3 (cathode)
Masse de kaolinite (g)	127
Durée de la manipulation (heures)	335
Moyenne de la température ambiante (°C)	21 ± 1
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	20 ± 1
Tension imposée (V)	15,1 ± 0,1

La kaolinite a été préalablement conditionnée avec une solution d'alanine et de soude à 1.10^{-2} mol.L⁻¹ (pH = 11,15). La différence de température n'est pas significative (1 °C).

b) Suivi du potentiel imposé et de l'intensité

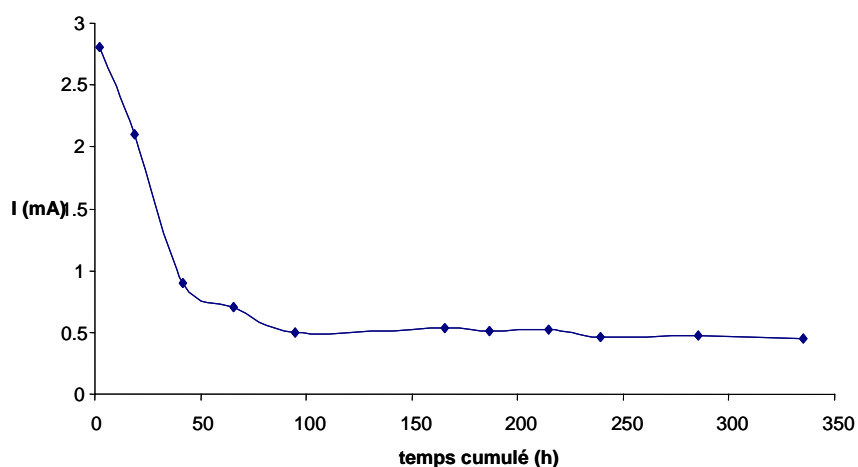


Figure 67. Evolution du potentiel imposé et de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°6).

L'intensité affiche une valeur de 2,8 mA au début de l'expérience. Celle-ci va diminuer pour atteindre une valeur de 0,90 mA vers 42 heures de fonctionnement avec l'élimination des espèces ioniques les plus mobiles. La valeur moyenne de l'intensité a été calculée sur la partie où celle-ci est sensiblement stable (à partir de 65 heures). Elle est de $0,6 \pm 0,2$ mA.

c) Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice

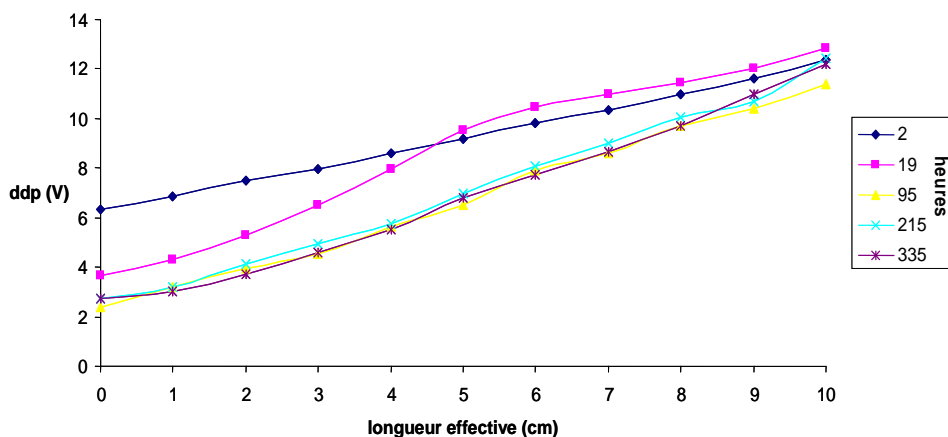


Figure 68. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°6).

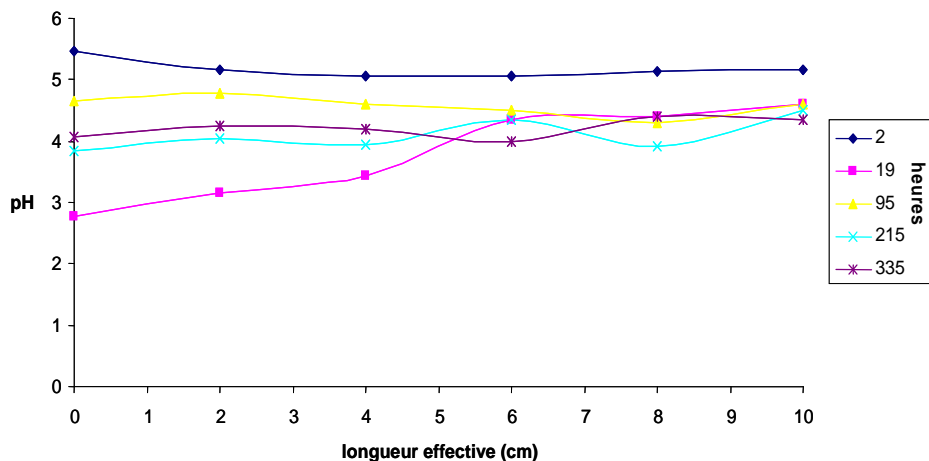


Figure 69. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°6).

La Figure 68 montre que le gradient de potentiel est constant tout le long de la cellule. Le calcul du gradient de potentiel moyen donne une valeur de $0,9 \pm 0,1 \text{ V.cm}^{-1}$.

La Figure 69 montre l'évolution du pH dans la cellule. Au début de l'expérience, un pH moyen de $5,2 \pm 0,2$ est observé dans la cellule. Ensuite, jusqu'à 65 h de fonctionnement, le pH à l'anode indique des valeurs proches de 3 au compartiment anodique alors que celui-ci est proche de 5 au compartiment cathodique. De 70 h de fonctionnement jusqu'à l'arrêt de la manipulation, le pH s'est stabilisé vers 4. Le pH moyen observé dans toute la cellule et durant toute la durée de l'expérience est de $4,3 \pm 0,4$.

d) Débit d'électroosmose

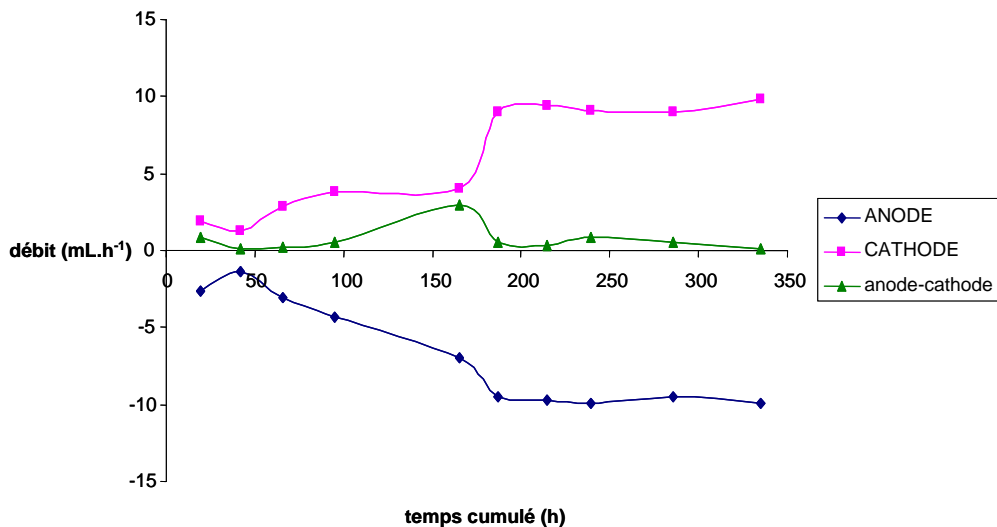


Figure 70. Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°6).

La Figure 70 montre un saut important à 165 h de fonctionnement. Avant et après ce saut, les débits d'électroosmose aux électrodes varient très faiblement. Pour la première partie (0-165 h), les valeurs moyennes des débits électroosmotiques sont de $4 \pm 2 \text{ mL.h}^{-1}$ et de $3 \pm 1 \text{ mL.h}^{-1}$ respectivement à l'anode et à la cathode. Le flux électroosmotique moyen pour cette partie est donc de $3,2 \pm 0,7 \text{ mL.h}^{-1}$. Cette valeur est faible mais reste sensiblement identique aux essais n°1, n°2 et n°5. Pour la deuxième partie (de 165 h à 335 h), les valeurs moyennes des débits électroosmotiques sont respectivement à l'anode et à la cathode de $9,7 \pm 0,2 \text{ mL.h}^{-1}$ et $9,2 \pm 0,4 \text{ mL.h}^{-1}$. Le flux électroosmotique moyen pour cette partie est de $9,5 \pm 0,3 \text{ mL.h}^{-1}$. Cette valeur est très forte et est pratiquement égale au débit d'alimentation aux électrodes en tenant compte des incertitudes du matériel mis en jeu.

Le saut pourrait être dû à un incident arrivé vers 130 h de fonctionnement, causant l'interruption des alimentations aux électrodes. Cela a eu pour conséquence l'assèchement de la kaolinite (zone sèche observée jusqu'à 4 cm par rapport à l'anode). L'ajout d'eau Ultra pure effectué dans le compartiment anodique pour ré-humidifier la matrice solide et la remise en route des alimentations n'ont pas permis de rétablir les débits d'électroosmose vers des valeurs proche de 3 mL.h^{-1} obtenues initialement.

e) Bilan de la décontamination et discussion

La Figure 71 et la Figure 72 montrent respectivement le pourcentage cumulé dans les récupérations anodiques et cathodiques des composés butylés de l'étain en fonction de la durée de l'expérience et les masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode en fonction du temps.

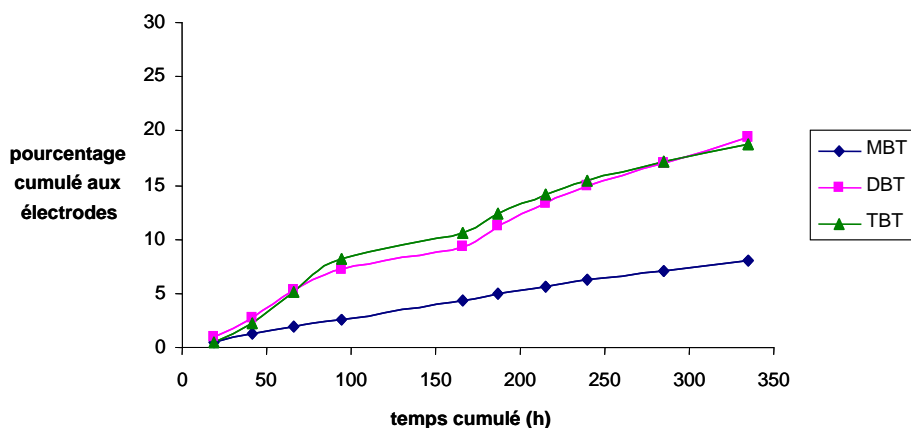


Figure 71. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°6).

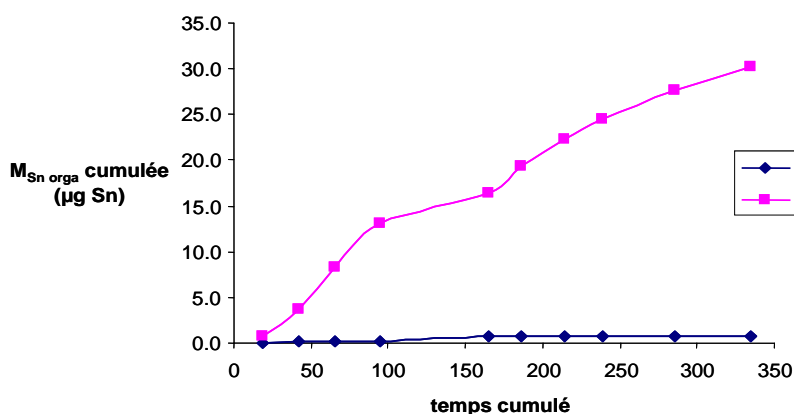


Figure 72. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°6).

D'après la Figure 71, les pourcentages cumulés obtenus au bout de 335 h de fonctionnement représentent 8 %, 20 % et 19 % respectivement pour le MBT, le DBT et le TBT par rapport à leur masse présente initialement dans la kaolinite. Les conditions opératoires mises en place permettent de recueillir aux électrodes une faible masse des composés organostanniques. Ces valeurs sont en dessous de celles obtenues avec l'acide ascorbique et la solution d'ascorbate de sodium (essai n°3 et n°5). La Figure 72 montre les quantités cumulées des composés organostanniques récupérées aux électrodes. Elles ne présentent pas de palier, les composés continuent à être extraits en quantité non négligeable. Le fort débit d'électroosmose obtenu à

partir de 150 h de fonctionnement accélère le flux des cations à la cathode et permet aussi la récupération des complexes neutres formés entre les composés butylés de l'étain et l'alanine. L'augmentation de la durée de traitement permettrait de récupérer une plus grande quantité de composés organostanniques. La Figure 73a présente les concentrations en MBT, DBT et TBT des différentes fractions solides après traitement, la Figure 73b le rapport des concentrations finales en composés butylés de l'étain après traitement sur leurs concentrations initiales.

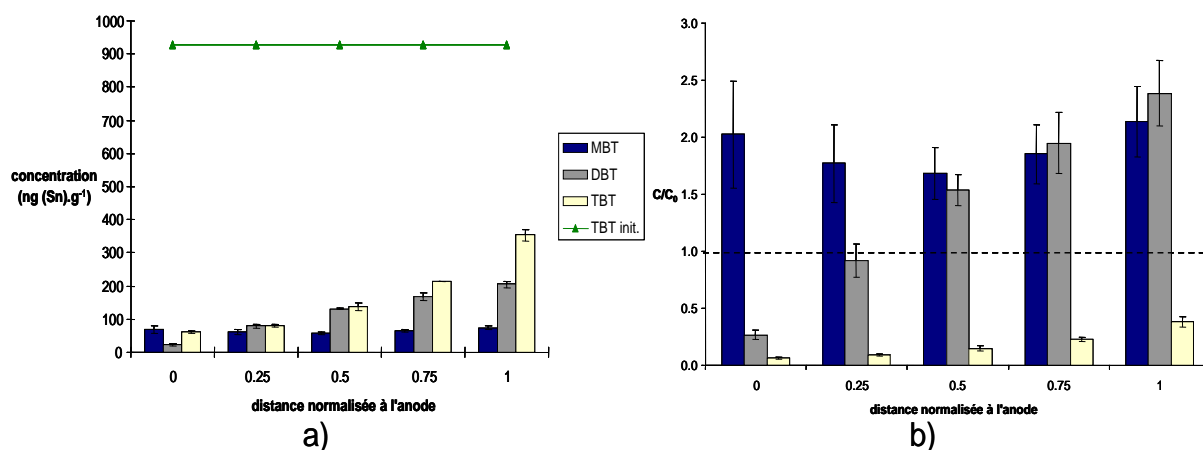


Figure 73 Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°6), a) Evolution dans la cellule des concentrations en composés butylés de l'étain (ng (Sn).g⁻¹), b) Evolution dans la cellule du rapport concentration finale (C) sur concentration initiale (C₀) pour chaque composé.

Comme la plupart des essais effectués précédemment, la Figure 73a montre la tendance des organoétains à migrer préférentiellement à la cathode. Les taux d'abattement et les bilans sont regroupés dans le Tableau XLIX.

Tableau XLIX. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°6), b) Bilans matières en étain organique (essai n°6).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
-83 %	-33 %	82 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn)	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
168	31	54	85
Bilan matière	51 % d'étain organique retrouvé dont 64 % dans les fractions solides		
	49 % transformé en étain minéral		

Le Tableau XLIX présente des taux d'abattement négatif -83 % et -33% pour le MBT et le DBT respectivement. Cela signifie qu'il y a eu production de MBT et de DBT. Le taux d'abattement du TBT atteint les 82 %. D'après ces résultats, il semblerait qu'une dégradation ait lieu au sein de la cellule avec le réactif mis en jeu comme dans la plupart des cas rencontrés. Le taux d'abattement du TBT montre qu'une grande quantité de TBT a disparu de

la kaolinite. Par ailleurs, le bilan indique que la moitié de l'étain organique est retrouvé dans la cellule après traitement. Cette expérience montre que les conditions opératoires permettent la décontamination en TBT de la kaolinite, mais aboutit à des résultats moins satisfaisants que ceux des autres essais en terme d'efficacité de décontamination des composés organostanniques.

II. Discussion sur les expériences avec la kaolinite

Le Tableau L dresse une synthèse des essais menés avec la kaolinite dopée. Dans ce tableau sont présentés les réactifs anodiques et cathodiques, la durée de l'essai, l'intensité moyenne, le gradient de potentiel moyen et le pH moyen dans la cellule pour toute l'expérience, le débit électroosmotique, le pourcentage du taux d'abattement et enfin, une estimation de la puissance consommée calculée avec l'expression suivante :

$$W = U \times I \times t \quad (20)$$

Avec W : la puissance consommée (W.h)

U : la tension imposée (V)

I : l'intensité totale générée (A)

t : la durée de l'essai (h)

Tableau L. Synthèse des essais d'électrodécontamination avec la kaolinite dopée.

	Essai n°1	Essai n°2	Essai n°3	Essai n°4	Essai n°5	Essai n°6
Réactif anodique	Acide nitrique	Acide acétique	Acide ascorbique	Acide formique	Soude	Soude + alanine
Réactif cathodique	Acide nitrique	Acide acétique	Acide ascorbique	Acide formique	Tampon ascorbique-ascorbate	alanine
Durée (heures)	695	335	312	406	335	335
Intensité moyenne (mA)	17 ± 9	1,9 ± 0,1	2,7 ± 0,4	2,2 ± 0,4	0,60 ± 0,09	0,6 ± 0,2
Gradient de potentiel moyen (V.cm⁻¹)	0,51 ± 0,19	0,73 ± 0,04	0,73 ± 0,03	0,71 ± 0,11	1,05 ± 0,10	0,91 ± 0,14
Evolution du pH dans la cellule	De 2,35 à 1,67	De 4,54 à 4,75	De 3,43 à 2,66	De 3,40 à 2,16	De 4,83 à 3,98	De 5,17 à 4,21
pH moyen	1,9 ± 0,4	4,7 ± 0,2	2,54 ± 0,06	2,3 ± 0,4	4,1 ± 0,4	4,3 ± 0,4
Débit électroosmotique (mL.h⁻¹)	1,8 ± 0,4	3,6 ± 0,5	0,7 ± 0,2	0,8 ± 0,1	3,7 ± 0,3	3,2 ± 0,7 / 9,5 ± 0,3
Taux d'abattement en TBT (%)	70	76	96	96	66	82
Puissance consommée (W.h)	179,52	9,73	13,11	13,75	4,69	4,53

Les différents essais en électrodécontamination avec la kaolinite ont été réalisés en milieu acide pour éviter la déstructuration de la kaolinite en milieu très basique (le pH est compris entre 1,94 et 4,69 pour les essais présentés). Dans un souci d'économie d'énergie, les réactifs ont été insérés dans la cellule avec des concentrations et un débit fixés respectivement à 1.10^{-2} mol.L⁻¹ et à 10 mL.h⁻¹. Cela permet d'éviter d'avoir une concentration élevée en espèces ioniques dans la cellule, ce qui aurait provoqué une augmentation brutale de l'intensité et par conséquent de la puissance consommée.

En terme d'abattement, les meilleurs résultats sont obtenus en présence de l'acide formique et de l'acide ascorbique. La plus grande stabilité de l'acide formique pourrait inciter à choisir ce réactif. L'acide ascorbique est par contre moins toxique. L'alanine présente un rendement et un coût énergétique intéressant et n'est pas toxique. L'utilisation d'acides aminés pourrait être une solution adaptée à des pollutions pas trop élevées.

Un compromis a donc été trouvé pour chaque essai entre les concentrations des réactifs et les débits d'alimentation pour avoir la quantité nécessaire de contre-ions afin de réguler le pH dans la cellule et d'éviter l'assèchement de la matrice solide dû à l'électroosmose.

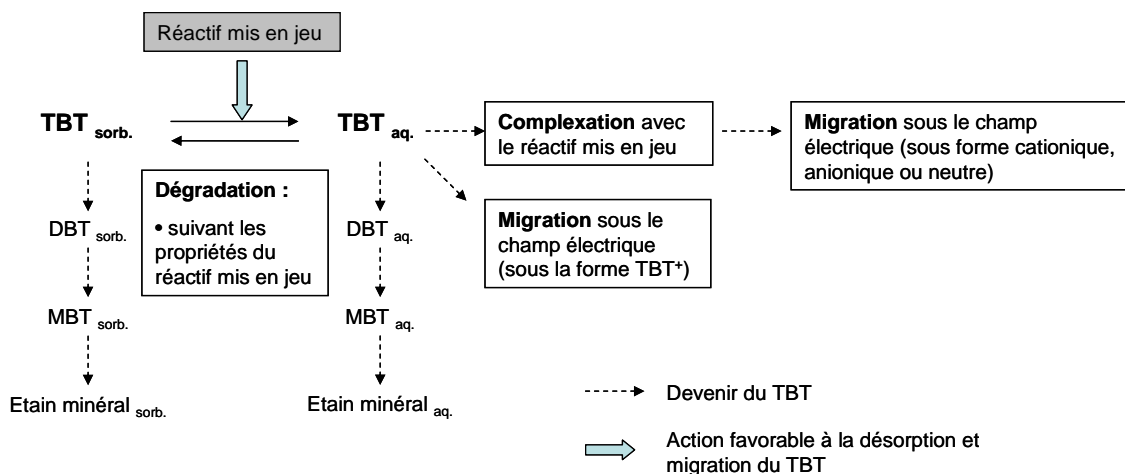


Figure 74. Devenir du TBT lors des expériences en électrodécontamination réalisées avec la kaolinite

L'utilisation de la kaolinite dopée, considérée comme une matrice solide homogène, a permis d'observer le comportement des composés butylés de l'étain vis-à-vis du procédé électrocinétique (Figure 74). Ces expériences ont montré la migration de ces composés vers la cathode, ce qui laisse penser qu'une fraction du MBT, DBT et TBT reste libre sous forme

cationique. De plus, les différents réactifs mis en jeu ont pu créer des complexes neutres avec le TBT comme cela a déjà été mis en évidence (Ozcan et Good, 1980; Maguire *et al.*, 1983), le solubilisant dans la phase liquide interstitielle permettant sa migration aux électrodes. Pour l'essai avec l'acide nitrique, l'analyse des fractions solides montre que les composés ont très peu migré. Une faible électroosmose peut expliquer ce phénomène, et la décontamination s'est probablement faite par dégradation du TBT dans la cellule. Cet essai est le moins intéressant à la fois par sa durée, son coût et l'abattement du TBT.

Par ailleurs, l'Index de Dégradation des Butyls (BDI) (Partie 1 chap. 1 II.5) a été calculé pour chaque fraction solide après traitement (Tableau LI).

Tableau LI. Détermination des BDI pour chaque fraction solide en fonction de l'essai en électrodécontamination (kaolinite).

BDI⁴⁴ (Distance normalisée à l'anode)	BDI (0)	BDI (0,25)	BDI (0,50)	BDI (0,75)	BDI (1)
Essai n°1 (4 fractions)	0,65	0,66	0,70	0,79	
Essai n°2	7,69	3,21	1,64	1,03	0,96
Essai n°3	4,05	3,26	2,71	2,16	1,92
Essai n°4	3,55	3,83	3,64	3,33	3,10
Essai n°5	1,22	1,29	0,78	0,70	0,56
Essai n°6	1,52	1,73	1,36	1,08	0,78

Les BDI calculés pour chaque fraction solide après traitement sont très nettement supérieurs aux BDI initiaux des kaolinites « dopées » 04 et 07. Ceci permet de confirmer qu'il y a une dégradation des composés butylés de l'étain dans la cellule de traitement. Ces deux paramètres (BDI et taux d'abattement) mettent en évidence l'efficacité du procédé à extraire et dégrader le di- et le tributylétain de la masse solide initiale. De plus, la puissance consommée est très faible, ce qui rend réaliste son application à d'autres matrices et son développement au stade pré-industriel.

⁴⁴ BDI initial kaolinite 04 = 0,41
BDI initial kaolinite 07 = 0,16

III. Essais avec le sédiment X

Le sédiment X a été préalablement conditionné avec de l'eau Milli-Q pour les premiers essais en électrodécontamination. Le sédiment étant une matrice hétérogène et possédant une très grande quantité d'espèces chargées, la conductivité du milieu est largement assurée en début d'essai. Différentes valeurs de tension ont été appliquées à la cellule, ainsi l'évolution du potentiel imposé sera représentée avec le suivi de l'intensité.

Les premiers essais ont été réalisés en température contrôlée à 20 °C pour n'étudier que l'influence des réactifs. Des changements de conditions opératoires seront effectués pour évaluer l'efficacité du procédé ; ils seront spécifiés pour l'essai concerné.

1. Essai N°7 : Acide Nitrique (HNO₃)

a) Conditions opératoires

Tableau LII. Conditions opératoires de l'essai N°7.

Alimentation cathodique	HNO ₃ (2.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Alimentation anodique	HNO ₃ (1.10^{-3} mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	8 ± 1 (anode) et 8 ± 1 (cathode)
Masse de sédiment (g)	148
Durée de la manipulation (heures)	336
Moyenne de la température ambiante (°C)	23 ± 1
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	23 ± 1

Cet essai a été réalisé pour se rapprocher des conditions utilisées pour les expériences avec la kaolinite. Cependant, les matrices restent très différentes, notamment par les propriétés tampon du sédiment X. Une attention particulière sera portée sur les récupérations aux électrodes et au profil des concentrations après traitement.

b) Suivi du potentiel imposé et de l'intensité

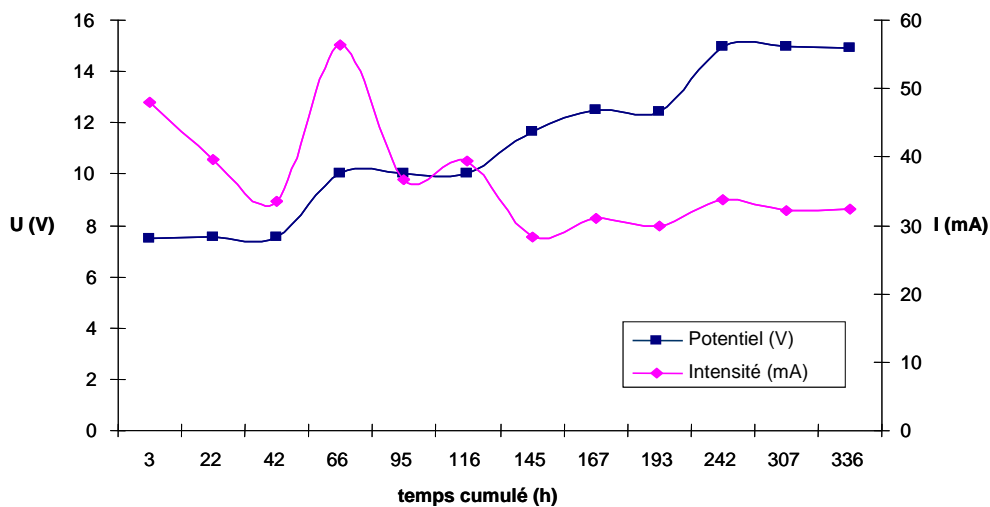


Figure 75. Evolution du potentiel imposé et de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°7).

Différentes valeurs de tension ont été appliquées à la cellule ($7,53 \pm 0,02$ V, $10,4 \pm 0,8$ V, $12,46 \pm 0,01$ V, $14,95 \pm 0,01$ V) pour éviter une forte intensité en début de manipulation. La moyenne sur l'ensemble de l'expérience est de 11 ± 3 V. L'intensité dans la cellule donne une valeur de 48 mA au début de l'expérience. Elle diminue jusqu'à 33 mA au bout de 42 heures de fonctionnement. Lors de l'augmentation de la tension imposée, l'intensité augmente à nouveau pour atteindre 56 mA. Elle diminue par la suite pour se stabiliser vers 33 mA. L'intensité moyenne tout le long de l'essai est de 37 ± 8 mA.

c) Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice

La Figure 76 et la Figure 77 présentent l'évolution de la ddp par rapport à l'anode et du pH dans la cellule au cours de l'essai.

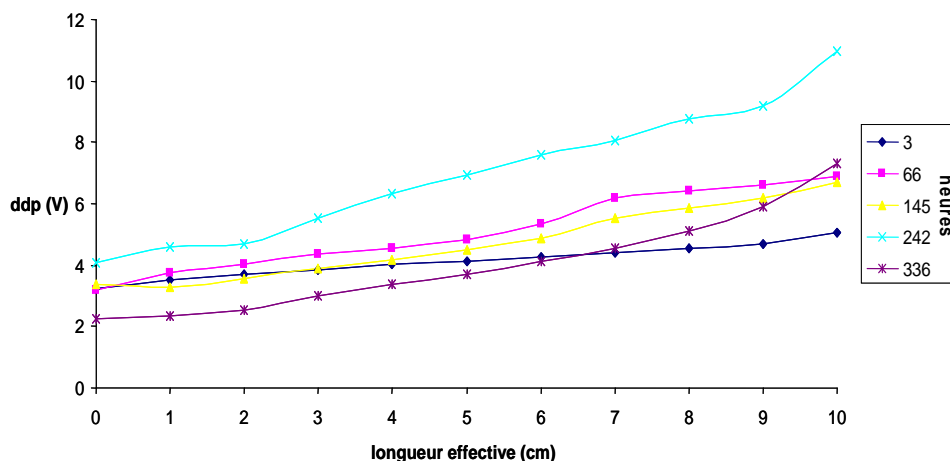


Figure 76. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°7).

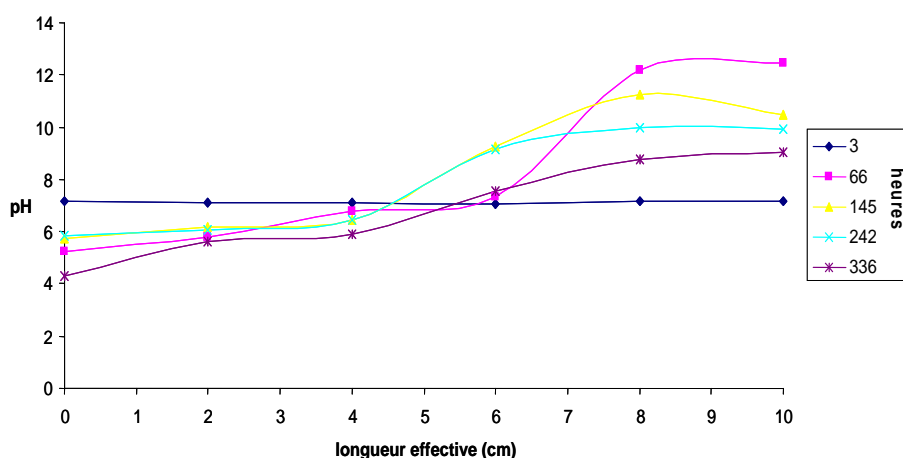


Figure 77. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°7).

La Figure 76 présente l'évolution de la ddp par rapport à l'anode dans la cellule. Le gradient de potentiel calculé à partir de ces courbes évolue en fonction de la tension imposée aux électrodes. La moyenne du gradient de potentiel sur toute la manipulation est de $0,4 \pm 0,2$ V.cm^{-1} avec une valeur minimum de $0,17 \text{ V.cm}^{-1}$ et une valeur maximum de $0,59 \text{ V.cm}^{-1}$.

La Figure 77 montre l'évolution du pH dans la cellule. Comme il est normal dans ce milieu fortement tamponné, le pH diminue relativement peu dans la région anodique. Un saut de pH est observé vers 6 cm (du côté cathodique) durant les premières 66 heures de fonctionnement. Celui-ci passe d'une valeur de 7,35 à 12,18. Ceci est dû à une neutralisation volontairement insuffisante à la cathode afin d'éviter une augmentation trop importante de l'intensité. Plus la manipulation avance dans le temps, plus ce saut tend à se résorber. Un pH acide (4,29) est observé du côté anodique alors que le pH atteint difficilement 9,02 du côté cathodique. En fin d'expérience, le pH moyen dans toute la cellule est de $7,3 \pm 0,7$.

d) Débit d'électrosmose

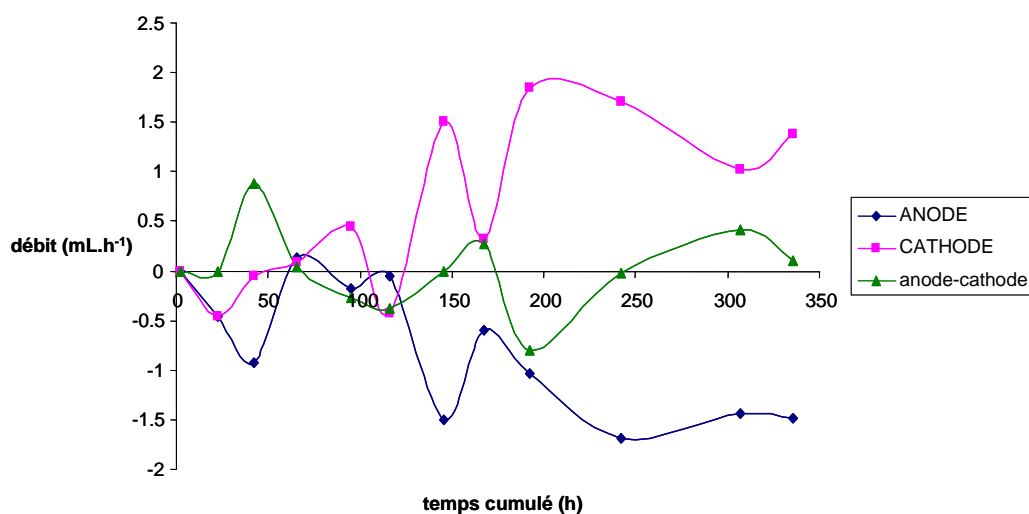


Figure 78. Débits d'électrosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°7).

Les moyennes des débits électrosmotiques respectivement à l'anode et à la cathode sont de $0,9 \pm 0,6 \text{ mL.h}^{-1}$ et de $0,8 \pm 0,7 \text{ mL.h}^{-1}$. La valeur moyenne du débit électrosmotique est de $0,85 \pm 0,01 \text{ mL.h}^{-1}$.

e) Bilan de la décontamination et discussion

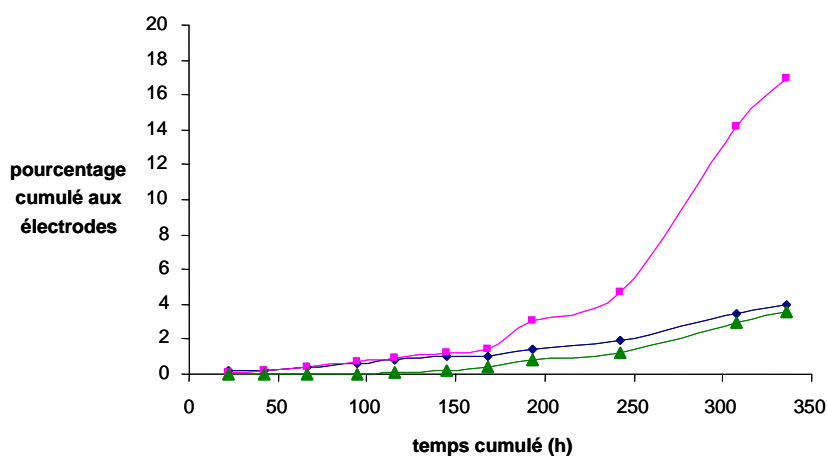


Figure 79. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°7).

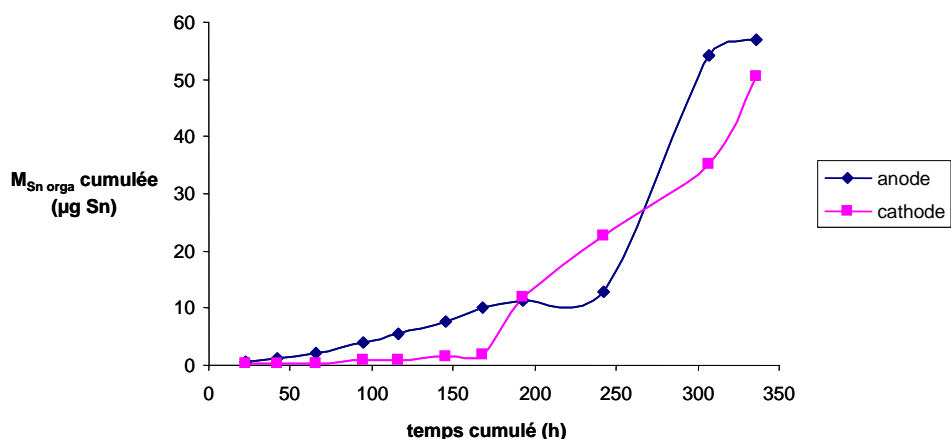


Figure 80. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°7).

D'après la Figure 79, les pourcentages cumulés, respectivement pour le MBT, le DBT et le TBT, atteignent 4 %, 17 % et 4 %. Ceux-ci indiquent que très peu de composés sont récupérés aux électrodes. La Figure 80 montre que les composés butylés de l'étain migrent peu les 170 premières heures de traitement, comme pour l'essai précédent. Ensuite, une nette augmentation est observée jusqu'à la fin de l'essai. Des quantités sensiblement identiques de composés butylés de l'étain sont récupérées à la cathode et à l'anode, ce qui laisse penser à la présence, à la fois de complexes anioniques et cationiques, dans la phase liquide. Néanmoins, une quantité supérieure de composés est recueillie aux électrodes en comparaison des autres essais sur le sédiment X.

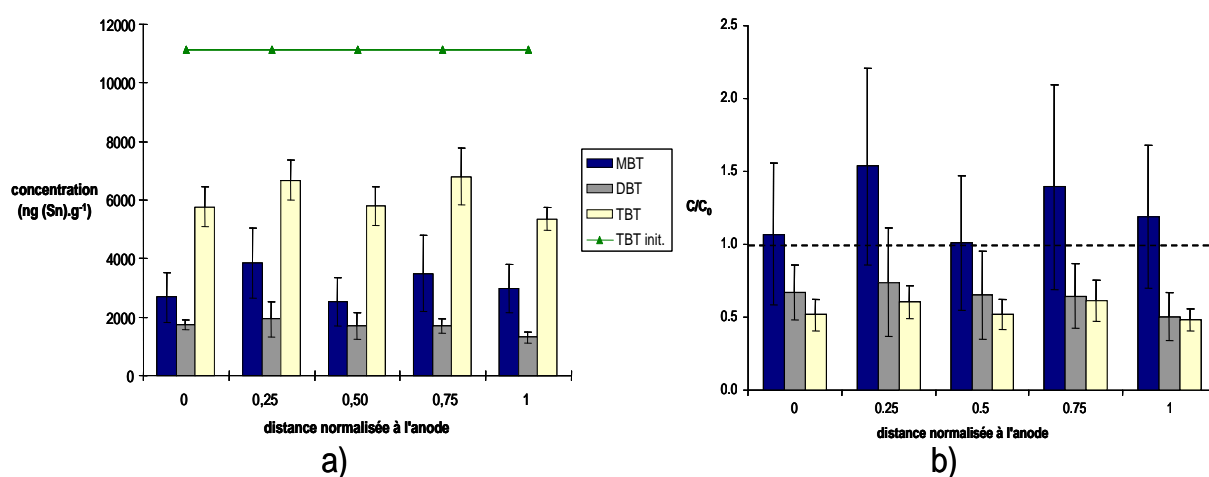


Figure 81. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°7), a) Evolution dans la cellule des concentrations en composés butylés de l'étain ($ng\ (Sn).g^{-1}$), b) Evolution dans la cellule du rapport concentration finale (C) sur concentration initiale (C_0) pour chaque composé.

La Figure 81a montre des fractions solides peu différentes en terme de concentration en MBT, DBT et TBT, ce qui traduit que, dans ces conditions opératoires également, la décontamination se fait essentiellement par dégradation des composés. Des phénomènes complexes doivent intervenir également dans cette expérience et permettent de solubiliser plus facilement le MBT, le DBT et le TBT (Figure 80).

Tableau LIII. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°7), b) Bilans matières en étain organique (essai n°7).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
- 26 %	36 %	45 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn)	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
1588	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
	107	1071	1178
Bilan matière	74 % d'étain organique retrouvé dont 99 % dans les fractions solides		
	26 % transformé en étain minéral		

Le Tableau LIII dresse les valeurs des pourcentages d'abattement du MBT, DBT et TBT. Pour le MBT, le pourcentage est négatif ce qui implique qu'il y a eu formation de MBT provenant de la dégradation du DBT et du TBT. Les pourcentages d'abattement du DBT et du TBT sont respectivement de 36 % et 45 %.

Il apparaît également, de par cet essai, que le procédé électrocinétique a des difficultés à extraire les composés butylés de l'étain de la matrice solide. Les conditions opératoires adoptées pour cet essai permettent un taux de décontamination en TBT moyen (45 %), sans trop attaquer les carbonates (la masse finale de sédiment représente 70 % de la masse initiale insérée dans la cellule de traitement). La décontamination se fait essentiellement par dégradation des composés organostanniques.

2. Essai n°8 : Soude (NaOH), 7 jours

a) Conditions opératoires

Tableau LIV. Conditions opératoires de l'essai n°8

Alimentation cathodique	Eau Milli-Q
Alimentation anodique	NaOH (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	14 ± 3 (anode) et 8.6 ± 0.5 (cathode)
Masse de sédiment (g)	175
Durée de la manipulation (heures)	167
Moyenne de la température ambiante (°C)	27 ± 1
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	21 ± 1

En raison de la présence des carbonates en grande quantité dans le sédiment, des conditions basiques ont été utilisées. Ces conditions éviteront notamment de consommer beaucoup de réactifs, notamment en milieu acide où il y aurait consommation du réactif pour la destruction des carbonates et limiteront également la consommation énergétique en opérant dans des conditions moins conductrices. Par ailleurs, la différence de température n'est pas significative pour en tenir compte (6 °C).

b) Suivi du potentiel imposé et de l'intensité

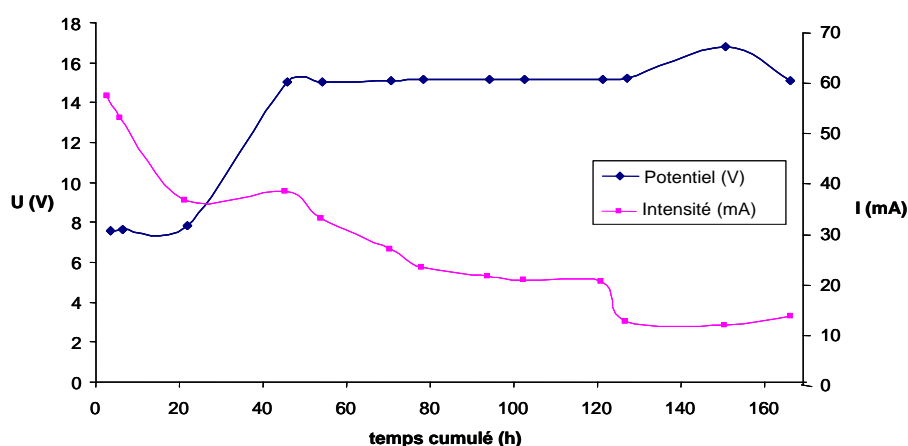


Figure 82. Evolution du potentiel imposé et de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°8).

Une forte intensité est attendue au départ de la manipulation, en raison de la grande quantité d'espèces chargées dans le sédiment et de la forte conductivité qu'il génère (Figure 82). Pour éviter une consommation importante en énergie, la tension imposée de départ a été fixée à $7,7 \pm 0,1$ V. Ensuite, en raison de la migration et de l'élimination par les trop-pleins des espèces chargées les plus mobiles qui abaissent l'intensité dans la cellule, la tension a été ramenée à $15,1 \pm 0,7$ V après 46 h de fonctionnement pour obtenir un gradient théorique de 1 V.cm^{-1} .

L'intensité est élevée au départ de la manipulation (57,4 mA), en raison notamment de la forte quantité d'espèces chargées dans le milieu. Celle-ci commence à diminuer avec l'élimination des espèces chargées les plus mobiles (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} ...) aux électrodes correspondantes pour atteindre 12 mA. L'intensité moyenne calculée sur la durée de l'expérience est de 28 ± 14 mA. Cette valeur est très élevée comparée à celles obtenues avec la kaolinite.

c) Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice

Des mesures quotidiennes de la ddp par rapport à l'anode et de pH ont été effectuées. Elles sont représentées par la Figure 83 et la Figure 84.

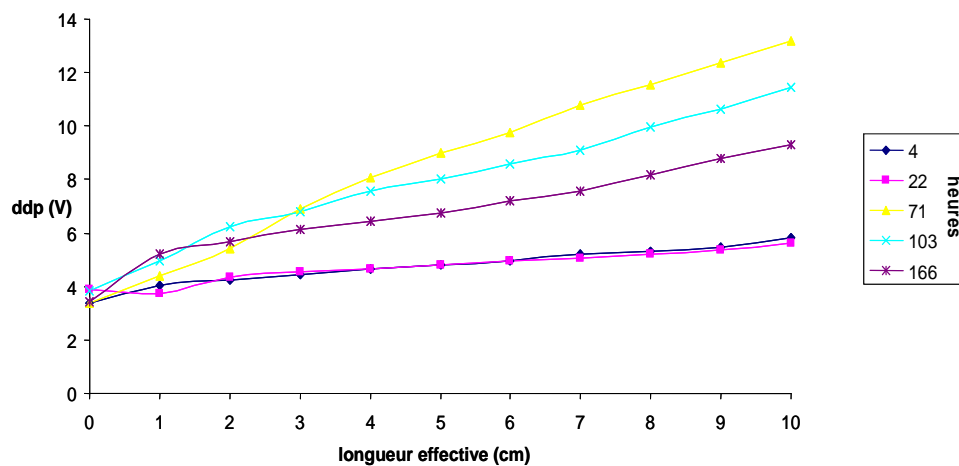


Figure 83. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°8).

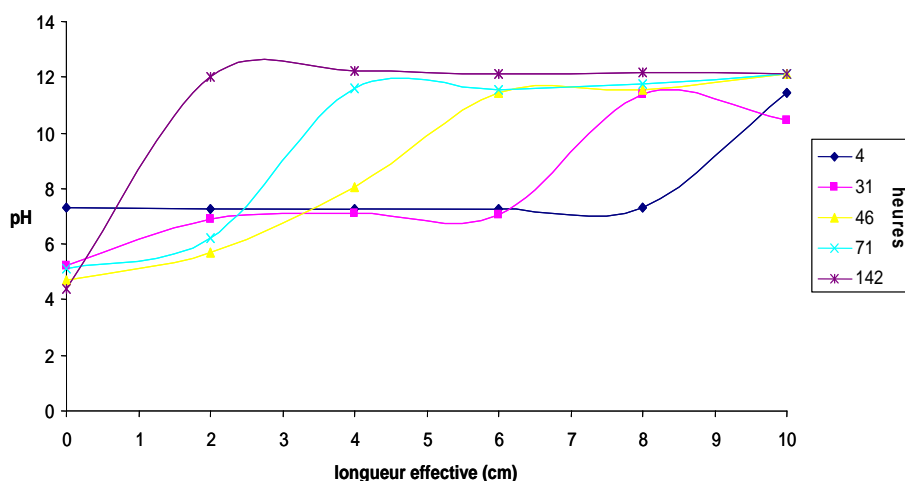


Figure 84. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°8).

La Figure 83 montre que la ddp par rapport à l'anode a évolué au cours de l'essai. Au début de l'expérience, un faible gradient de potentiel est observé ($0,21 \pm 0,04 \text{ V.cm}^{-1}$), en raison notamment de la tension imposée dans la cellule de 7,5 V. Ensuite celui-ci atteint une moyenne de $0,7 \pm 0,2 \text{ V.cm}^{-1}$ pour le reste de l'expérience (tension imposée de 15 V). Le calcul du gradient moyen de potentiel dans la cellule est de $0,6 \pm 0,3 \text{ V.cm}^{-1}$. Le pH de départ indique une valeur de 8 qui est celle du sédiment (Figure 84). Ensuite, le front basique entre dans la cellule et migre progressivement vers le compartiment anodique. Le pH moyen dans la cellule sur toute la durée de l'essai est de 9 ± 1 .

d) Débit d'électroosmose

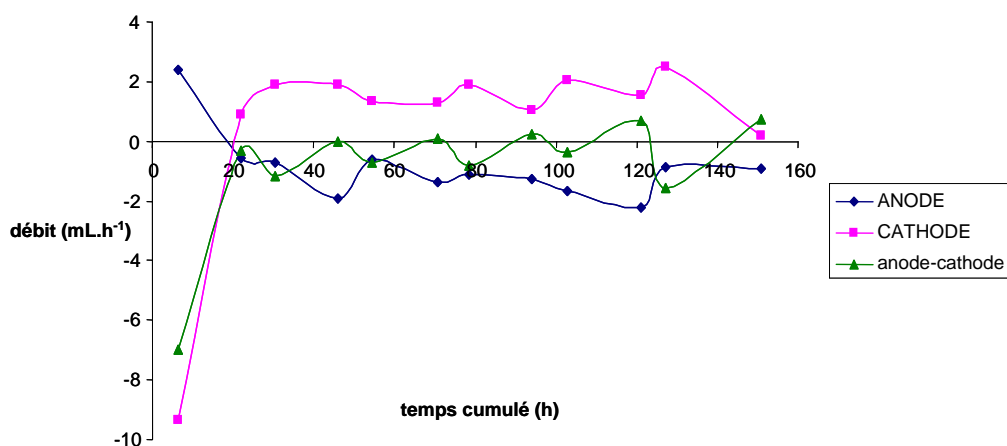


Figure 85. Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°8).

Les moyennes des débits d'électroosmose sont de $1,3 \pm 0,6 \text{ mL.h}^{-1}$ et de $1,5 \pm 0,6 \text{ mL.h}^{-1}$ respectivement pour l'anode et la cathode. Le débit d'électroosmose moyen de l'expérience est de $1,4 \pm 0,1 \text{ mL.h}^{-1}$. Ce débit est assez faible et se rapproche des essais de la kaolinite dans les milieux à pH faible.

e) Bilan de la décontamination et discussion

La Figure 86 montre le pourcentage cumulé dans les récupérations anodiques et cathodiques des composés butylés de l'étain en fonction de la durée de l'expérience. La Figure 87 montre les masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode en fonction du temps.

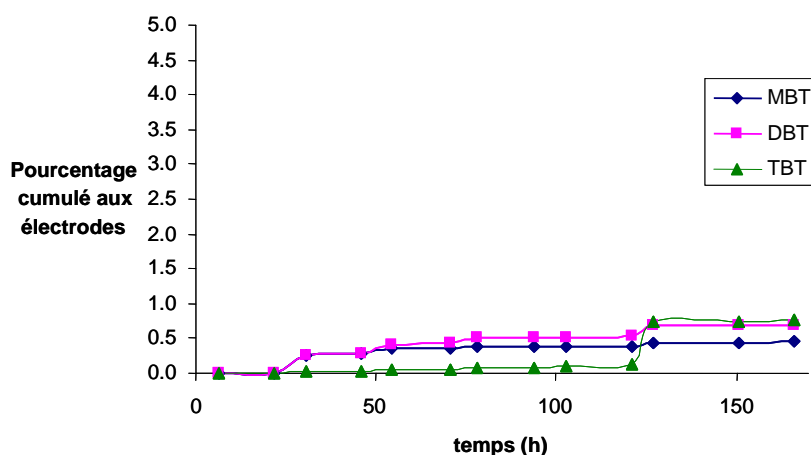


Figure 86. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°8).

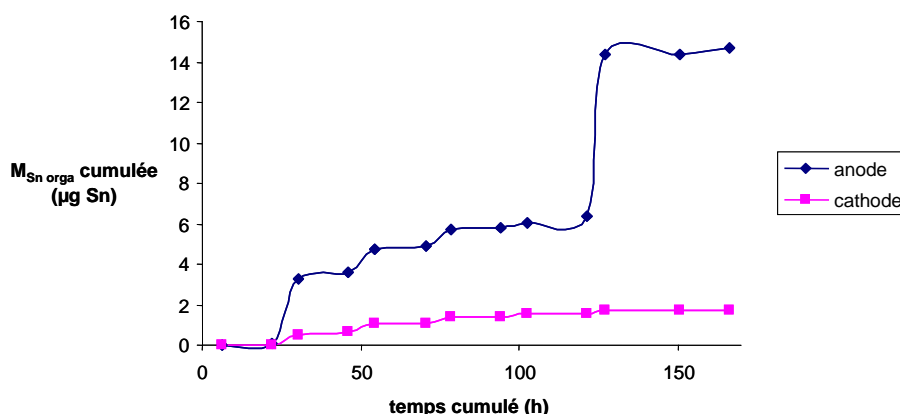


Figure 87. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°8).

D'après la Figure 86, les pourcentages cumulés des composés butylés de l'étain recueillis aux électrodes sont très faibles : 0,46 %, 0,69 % et 0,76 % pour le MBT, le DBT et le TBT

respectivement. La Figure 87 présente les masses cumulées des composés butylés de l'étain aux électrodes. Il semble que les composés soient récupérés préférentiellement à l'anode, contrairement aux autres essais où les composés étaient recueillis principalement à la cathode. A ces pH, les formes anioniques du TBT semblent être prédominantes (oxydes). Cependant, en raison des faibles quantités mises en jeu, il est difficile d'entretenir avec rigueur ces résultats.

Les faibles valeurs de récupération obtenues tendraient à indiquer que les conditions mises en place ne favorisent pas la récupération des composés. Cependant, l'étude des concentrations résiduelles (Figure 88b) montre un abattement net du TBT.

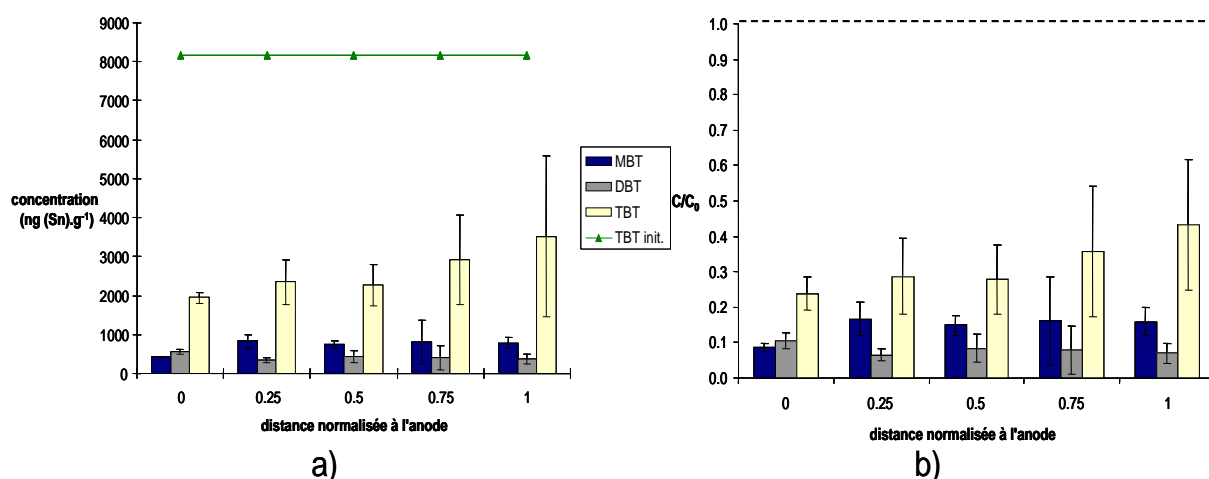


Figure 88. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°8), a) Evolution dans la cellule des concentrations en composés butylés de l'étain (ng (Sn).g⁻¹), b) Evolution dans la cellule du rapport concentration finale (C) sur concentration initiale (C₀) pour chaque composé.

La Figure 88a montre une concentration légèrement croissante en TBT vers le compartiment cathodique tandis que celle-ci tend à décroître lorsque l'on s'approche du compartiment anodique. Cela amènerait à penser que le composé migre préférentiellement à la cathode. Cependant, les résultats sont très voisins et la précision ne permet pas de confirmer cette hypothèse.

Cependant, le phénomène de migration à la cathode n'est observé que pour le TBT et non pour les autres composés, le MBT et le DBT. Ces derniers peuvent avoir migré préférentiellement à l'anode, d'où l'allure de la Figure 87. Les taux d'abattement et les bilans sont regroupés dans le Tableau LV.

Tableau LV. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°8), b) Bilans matières en étain organique (essai n°8).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
86 %	92 %	68 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn)	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
2495	16	504	520
Bilan matière	21 % d'étain organique retrouvé dont 97 % dans les fractions solides		
	79 % transformé en étain minéral		

Les pourcentages d'abattement obtenus sont élevés (86 %, 92 % et 68 % pour le MBT, le DBT et le TBT respectivement). D'après le bilan en étain organique, il semblerait que le phénomène de dégradation soit à l'origine de la décontamination. Le procédé, dans les conditions opératoires utilisées, permet, dans ce cas, d'éliminer les composés butylés de l'étain, donc d'abaisser la toxicité du milieu.

3. Essai N°9 : Soude (NaOH), 15 jours

a) Conditions opératoires

Tableau LVI. Conditions opératoires de l'essai n°9.

Alimentation cathodique	NaOH (1.10^{-3} mol.L ⁻¹)
Alimentation anodique	NaOH (2.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	21 ± 7 (anode) et 9,5 ± 0.3 (cathode)
Masse de sédiment (g)	175
Durée de la manipulation (heures)	336
Moyenne de la température ambiante (°C)	23 ± 1
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	20 ± 1

Les effets d'un milieu basique semblent plus prometteurs par rapport aux effets d'un milieu neutre. Les conditions opératoires recherchées pour cet essai sont plus basiques que celui précédent, avec l'ajout de soude à l'anode et à la cathode, et une durée de traitement plus longue. Dans cet essai également, la différence entre la température ambiante et la température dans la cellule n'est pas significative (3 °C).

b) Suivi du potentiel imposé et de l'intensité

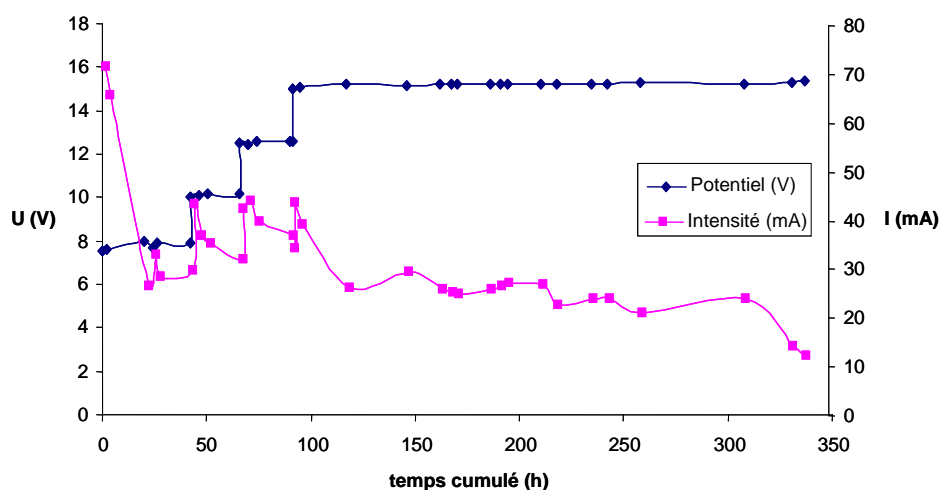


Figure 89. Evolution du potentiel imposé et de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°9).

Différentes valeurs de tension ont été appliquées successivement à la cellule : $7,8 \pm 0,2$ V, $10,11 \pm 0,05$ V, $12,53 \pm 0,05$ V et $15,20 \pm 0,07$ V, afin de minimiser l'intensité, par suite la consommation énergétique et les produits qui lui sont corrélés. L'intensité diminue fortement lorsque la tension est stable en raison de la migration et de l'élimination des espèces ioniques chargées contenues dans la matrice solide. Elle augmente logiquement lorsque la tension imposée est augmentée. La moyenne de l'intensité dans la cellule sur la durée de l'expérience est de 32 ± 12 mA.

c) Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice

La Figure 90 et la Figure 91 présentent l'évolution de la ddp par rapport à l'anode et du pH dans la cellule au cours de l'essai.

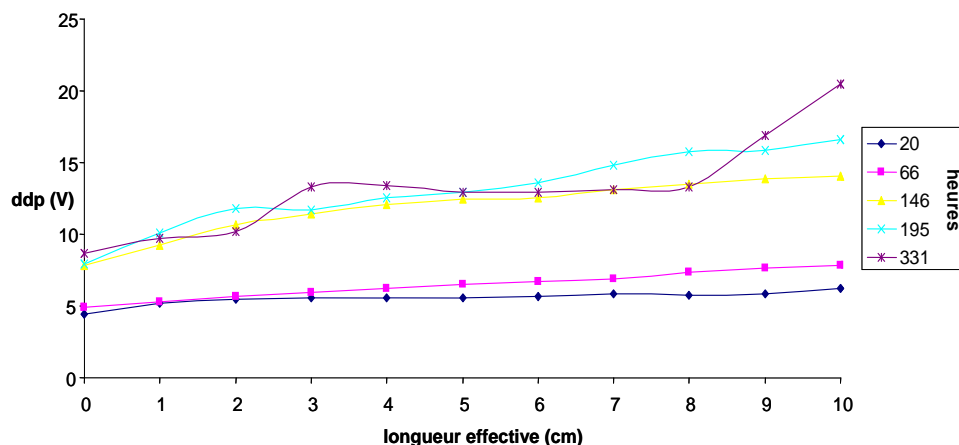


Figure 90. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°9).

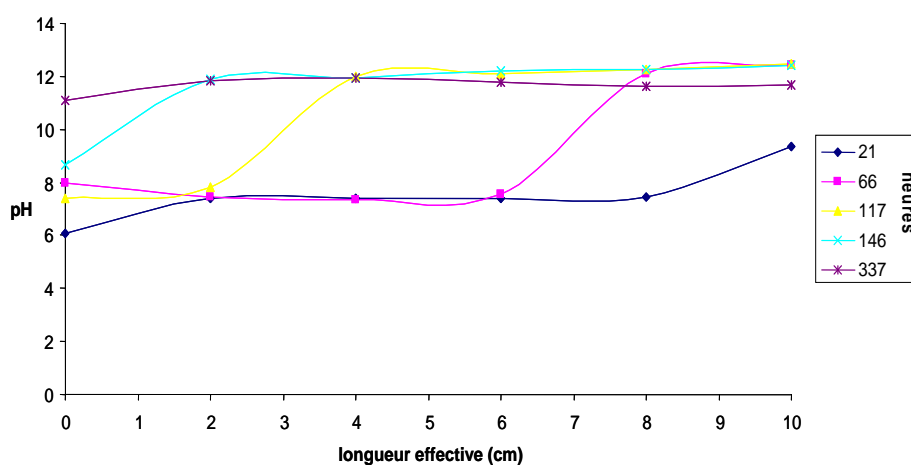


Figure 91. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°9).

La Figure 90 montre que le gradient de potentiel a évolué au cours de la manipulation. En effet, celui-ci est lié à la tension imposée dans la cellule. Au départ, la tension imposée est de 7,5 V et le gradient de potentiel de $0,19 \pm 0,06 \text{ V.cm}^{-1}$. Ce dernier va augmenter au fur et à mesure de l'augmentation de la tension imposée dans la cellule, $0,27 \pm 0,02 \text{ V.cm}^{-1}$ (10 V imposé), $0,49 \pm 0,08 \text{ V.cm}^{-1}$ (12,5 V imposé) et $0,8 \pm 0,1 \text{ V.cm}^{-1}$ (15 V imposé). La Figure 91 montre, de la même manière que l'essai précédent, la migration du front basique dans la cellule. Celui-ci atteint le compartiment cathodique vers 170 heures de fonctionnement. En fin d'essai, un pH moyen de 10 ± 1 est observé dans la cellule.

d) Débit d'électroosmose

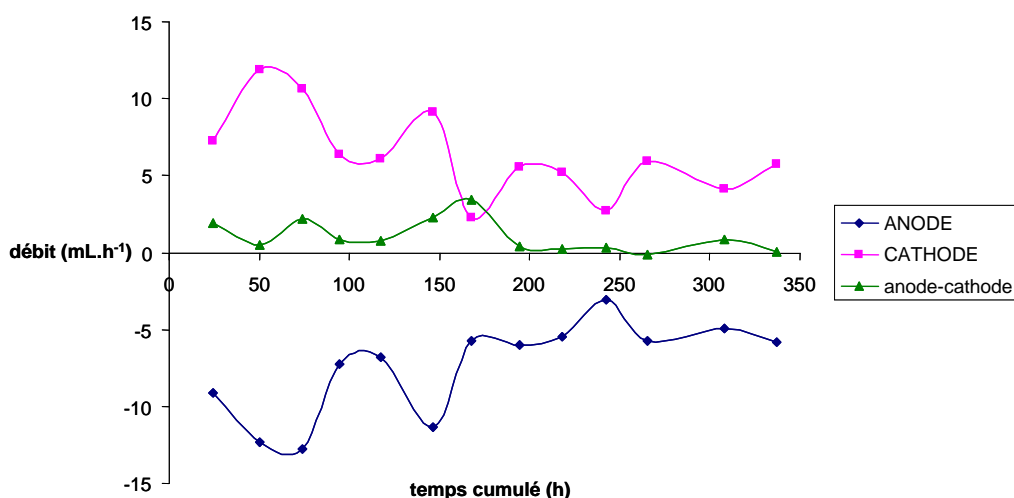


Figure 92. Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°9).

Le débit d'électroosmose est irrégulier (Figure 92). Paradoxalement, en moyenne, il diminue au cours du temps bien que la tension imposée augmente progressivement. Le débit d'électroosmose à l'anode est de $7 \pm 3 \text{ mL.h}^{-1}$ et celui à la cathode de $6 \pm 2 \text{ mL.h}^{-1}$. La moyenne des débits électroosmotique est de $6,9 \pm 0,7 \text{ mL.h}^{-1}$. Comparés à l'expérience précédente mettant également en jeu de la soude, ces débits sont anormalement élevés en début de manipulation. Après 150 h de fonctionnement, la moyenne du débit électroosmotique est de $5 \pm 1 \text{ mL.h}^{-1}$.

e) Bilan de la décontamination et discussion

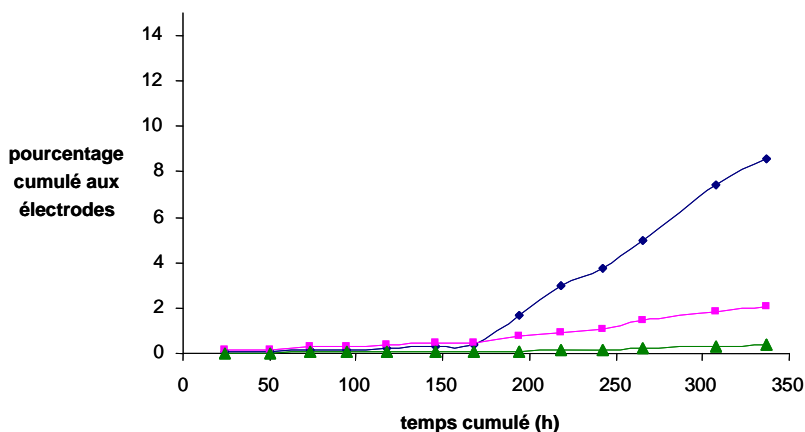


Figure 93. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°9).

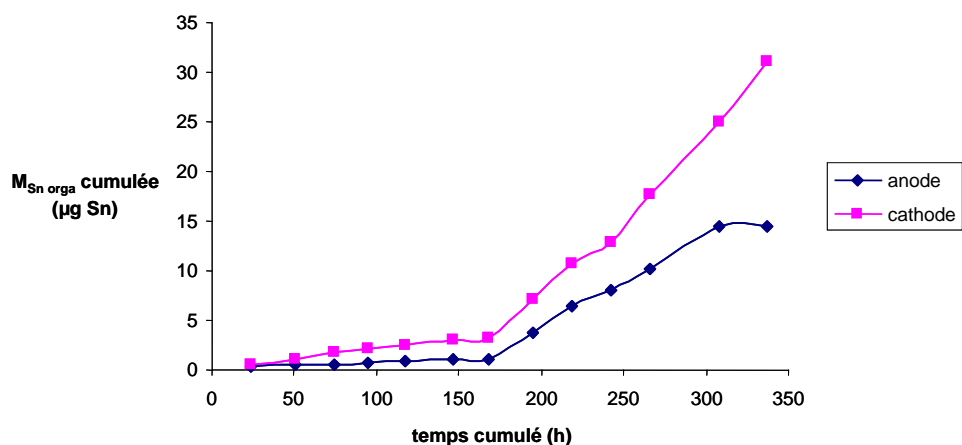


Figure 94. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°9).

D'après la Figure 93, très peu de composés organostanniques sont récupérés dans les effluents (9 % en MBT, 2 % en DBT et 0,35 % en TBT). Il apparaît également sur la Figure 93 et la Figure 94 que les composés migrent peu durant les 170 premières heures de fonctionnement, ce qui pourrait provenir des gradients de potentiel plus faibles en début d'expérience. Ensuite, une augmentation nette de la quantité de composés recueillis aux électrodes est observée. La Figure 94 indique que les composés migrent à l'anode et à la cathode, avec une plus grande quantité recueillie à la cathode. Cela laisse supposer une présence de complexes anioniques et cationiques d'organostanniques dans la matrice solide, ainsi que de formes libres. En raison du fort débit d'électrosmose, la quantité d'organoétains récupérés à la cathode pourrait également provenir de complexes neutres.

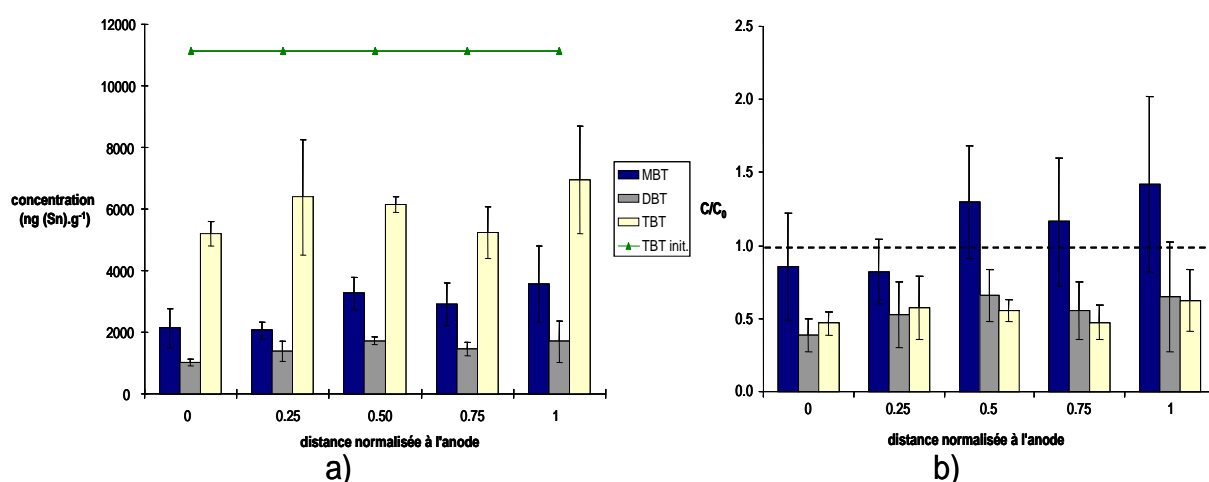


Figure 95. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°9), a) Evolution dans la cellule des concentrations en composés butylés de l'étain (ng (Sn).g⁻¹), b) Evolution dans la cellule du rapport concentration finale (C) sur concentration initiale (C₀) pour chaque composé.

La Figure 95 montre des fractions solides peu différentes en terme de concentration en MBT, DBT et TBT. Il n'apparaît pas de tendance quant à la migration des composés butylés de l'étain, contrairement à l'essai précédent réalisé avec la soude et sur une période plus courte également, qui montrait plutôt une migration vers la cathode. Dans ces conditions opératoires, la décontamination se fait essentiellement par dégradation des composés.

Cette différence met en évidence la difficulté d'optimisation du procédé. Bien que le matériel, les réactifs utilisés, la matrice solide soient les mêmes, le procédé peut réagir d'une autre manière, en raison de la complexité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Pour un développement industriel, le procédé demandera donc une attention particulière et une certaine réactivité pour évaluer et résoudre de manière rapide les difficultés rencontrées tout le long de l'essai afin d'améliorer l'efficacité du procédé.

Tableau LVII. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°9), b) Bilans matières en étain organique (essai n°9).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
- 12 %	45 %	46 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn)	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
2006	46	1263	1309
Bilan matière	65 % d'étain organique retrouvé dont 97 % dans les fractions solides		
	35 % transformé en étain minéral		

D'après le Tableau LVII, les pourcentages d'abattement du DBT et TBT sont plus faibles que ceux obtenus pour l'essai n°7. Il faut noter que le pourcentage d'abattement du MBT est négatif, ce qui indique une production de ce composé. Le bilan matière montre que 65 % de l'étain organique est retrouvé après traitement, essentiellement dans la phase solide. Le procédé n'a permis d'effectuer qu'une décontamination partielle de la matrice solide, laquelle est caractérisée principalement par la dégradation des composés organostanniques.

4. Autres réactifs

D'autres essais ont été effectués avec des réactifs ayant des propriétés réductrices, tels que l'ascorbate de sodium et l'alanine. Ces essais ont été réalisés par complémentarité avec les résultats obtenus sur kaolinite. Les conditions basiques ont été recherchées pour la réalisation

de ces essais. La durée de traitement a été fixée à 15 jours. Les conditions opératoires et les résultats des deux manipulations sont détaillés dans le Tableau LVIII.

Tableau LVIII. Récapitulatif des essais n°10 et n°11.

	Essai n°10	Essai n°11
Masse sédiment X	98	95
Réactif anodique	Ascorbate de sodium + soude	Alanine + soude
Réactif cathodique	Ascorbate de sodium	alanine
Durée (heures)	332	332
Intensité moyenne (mA)	40 ± 20	32 ± 12
Gradient de potentiel moyen (V.cm⁻¹)	0,7 ± 0,2	0,5 ± 0,1
pH moyen	11 ± 1	10 ± 1
Débit électroosmotique (mL.h⁻¹)	3,06 ± 0,01	2,8 ± 0,2
Taux d'abattement en TBT (%)	19	4
Puissance consommée (W.h)	201,85	159,15

Le passage sur une matrice hétérogène et complexe telle que le sédiment X n'a pas donné les mêmes résultats que sur la kaolinite « dopée ». Malgré la stabilité des paramètres expérimentaux (détaillés en Annexe V), les pourcentages d'abattement sont très faibles (19 % et 4 % en TBT). Ils montrent la difficulté du procédé à extraire et dégrader les composés organostanniques de la masse sédimentaire dans ces conditions opératoires.

Les réactifs insérés n'ont pas agi de la manière attendue, c'est-à-dire aider à la solubilisation des composés organostanniques, voire accélérer la dégradation de ces composés. Il semblerait que des phénomènes physico-chimiques complexes interviennent avec l'ajout de ces réactifs et que ces derniers favoriseraient, non pas la solubilisation, mais plutôt l'immobilisation par sorption et/ou par formation d'espèces précipitées, des composés butylés de l'étain dans la matrice solide. Par ailleurs, les résultats des essais semblent montrer qu'il n'est pas avantageux d'augmenter le pH.

Les résultats laissent donc présager une forte adsorption des composés butylés de l'étain sur la matrice solide (renforcée par la présence de matières organiques dans le sédiment) rendant cette dernière pratiquement inerte. Ces réactifs ne peuvent être utilisés dans le cas d'une électrodécontamination des sédiments possédant des caractéristiques proches de celles du sédiment X.

Par ailleurs, ces essais ont permis de mettre en évidence la difficulté d'analyse des composés organostanniques sur la matrice complexe, le sédiment X. Le protocole utilisé au laboratoire a

été développé pour des matrices de sol simplifiées, des sols et des sédiments faiblement chargés et de provenance naturelle. Nos échantillons contenaient un mélange de sédiment naturel très contaminé en TBT et en étain total, et d'une solution possédant des propriétés chimiques définies. Il se peut que ce mélange ne réagisse pas de la même manière au protocole utilisé au laboratoire pour l'analyse des composés organostanniques.

Ce protocole est toujours en perfectionnement et des analyses complémentaires doivent être engagées pour élargir et renforcer l'application du protocole analytique à tout type de solide ou de solution très hétérogènes.

IV. Discussion sur les expériences avec le sédiment X

Le Tableau LIX dresse une synthèse des essais menés avec le sédiment X.

Tableau LIX. Synthèse des essais d'électrodécontamination avec le sédiment X.

	Essai n°7	Essai n°8	Essai n°9
Réactif anodique	Acide nitrique	Eau Milli-Q	Soude
Réactif cathodique	Acide nitrique	Soude	Soude
Durée (heures)	336	167	336
Intensité moyenne (mA)	37 ± 8	28 ± 14	32 ± 12
Gradient de potentiel moyen (V.cm⁻¹)	0,4 ± 0,2	0,6 ± 0,3	0,8 ± 0,1
Evolution du pH dans la cellule	De 7,42 à 5,93	De 7,97 à 10,83	De 7,63 à 11,98
pH moyen	7,3 ± 0,7	9,6 ± 0,8	10 ± 1
Débit électroosmotique (mL.h⁻¹)	0,85 ± 0,01	1,4 ± 0,1	6,9 ± 0,7
Taux d'abattement en TBT (%)	45	68	46
Puissance consommée (W.h)	138	71	163

Les essais n°8 et n°9 en électrodécontamination avec le sédiment X ont été réalisés en conditions basiques, d'après les résultats des expériences en réacteur fermé et la forte concentration en carbonates dans la matrice. Afin d'évaluer l'effet du pH sur le pourcentage d'abattement, l'essai n°9 a été réalisé avec une addition de soude à l'anode pour augmenter ce dernier dans la cellule. L'injection de la soude à l'anode ayant pu neutraliser les ions H⁺ produits à cette électrode, des conditions plus basiques ont été obtenues pour cet essai comparé aux autres essais. L'essai n°7 présente un pH moyen inférieur aux autres essais (pH 7,3) en raison de l'injection d'acide nitrique à la cathode. Par ailleurs, le débit électroosmotique moyen pour l'essai n°9 est supérieur aux autres essais. Dans ce cas, les

formes anioniques migrent difficilement vers leur électrode correspondante, l'électrosmose étant un flux qui se déplace généralement de l'anode vers la cathode. Au final, les taux d'abattement en TBT peuvent être moindres si des formes anioniques se sont formées et si leur migration a été contrée par le flux électrosmotique important.

Les pourcentages d'abattement obtenus pour ces essais avec le sédiment X sont inférieurs à ceux de la kaolinite. Les taux d'abattement en TBT pour le sédiment X ne dépassent pas 68 % alors que, pour la kaolinite, ils peuvent atteindre 96 %. Ces résultats montrent la difficulté du procédé à extraire et à récupérer les composés butylés de l'étain de ce sédiment. Les carbonates, qui diminuent la disponibilité des éléments métalliques (Fawzy, 2008) ainsi que la matière organique qui a la particularité de fortement adsorber les éléments chimiques (Bradl, 2004), rendent la désorption et la solubilisation des composés organostanniques très difficile. Paradoxalement, les essais avec l'acide nitrique et la soude (15 jours) donnent des résultats voisins en taux d'abattement en TBT et en consommation énergétique.

La différence des taux d'abattement du TBT obtenus avec la kaolinite et avec le sédiment X peut provenir de la matrice elle-même. Le dopage de la kaolinite en TBT et sa structure argileuse suggèrent que la molécule est fixée sous la forme adsorbée et il peut être facile d'extraire la molécule dans ces conditions. Néanmoins, Tuin et Tels (1990) ont mis en évidence un phénomène de vieillissement de matrice solide dopée. Ils ont montré que, plus la matrice dopée vieillissait, plus il était difficile d'extraire les éléments chimiques ajoutés artificiellement. Concernant plus particulièrement le TBT, Burton *et al.* (2006) ont montré que certains sédiments présentent un phénomène de vieillissement lorsqu'ils sont dopés en TBT. La kaolinite est un modèle simple de milieu poreux dopé mais utilisée après un vieillissement de un à trois ans (kaolinite 04) et de trois à dix mois (kaolinite 07), ce qui contribue souvent à diminuer le phénomène de désorption. La kaolinite dopée en TBT reste donc un modèle pour des études préliminaires en absence de matrice réelle. Le sédiment, lui, possède une structure complexe et très hétérogène avec la présence de particules sableuses, argileuses, de dérivés du soufre et une forte proportion de carbonate et de matière organique. De plus, la contamination du sédiment X n'est pas récente. Par conséquent, la molécule du tributylétain a pu migrer et se fixer en profondeur ou former des combinaisons chimiques très stables, ce qui a rendu difficile son extraction.

L'essai n°8 donne un meilleur pourcentage que l'essai n°9 avec une durée de traitement plus courte et un pH plus faible. Les résultats en réacteur fermé ne laissent pas prévoir d'effet du pH puisque les taux d'abattement en TBT sont peu différents dans une gamme de pH de 9 à 12. L'élévation du pH en électrodécontamination peut intervenir soit en favorisant des espèces très peu solubles (comme pour la formation des espèces $(TBT)_2O$ et $(TBT)_2CO_3$ et éventuellement d'autres), soit en modifiant la surface du solide et ses propriétés d'adsorption. Ces phénomènes peuvent se produire plus sensiblement au cours de durées d'expérience plus longues. Ceci laisse penser à l'existence probable d'un optimum en pH dans la méthode électrocinétique.

La Figure 96 propose un schéma de différents mécanismes entrant en jeu lors du traitement du sédiment X suivant les conditions opératoires adoptées et pouvant expliquer les taux d'abattement moyen du TBT.

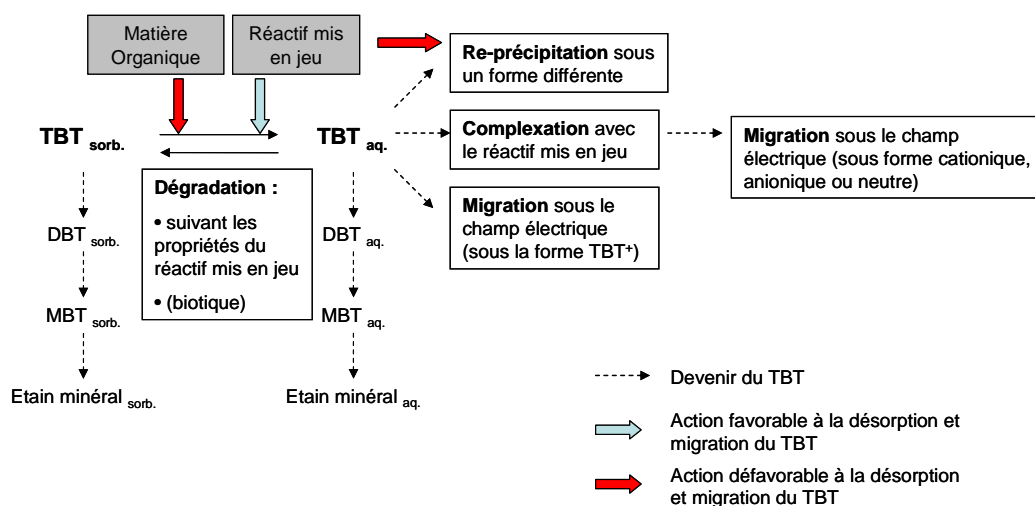


Figure 96. Devenir du TBT lors des expériences en électrodécontamination réalisées avec le sédiment X

Il est nécessaire, pour le bon fonctionnement du procédé d'électrodécontamination, de favoriser le déplacement de l'équilibre chimique du TBT vers l'espèce en solution afin que celui-ci puisse migrer vers les électrodes correspondantes suivant sa forme chimique en solution. Cependant, la présence de la matière organique dans le sédiment augmente le phénomène de sorption du composé (Poerschmann *et al.*, 1997) et les conditions du milieu peuvent faire précipiter le composé sous une forme différente, ce qui empêche sa migration. Le phénomène de dégradation participe à l'amélioration du taux d'abattement. Il peut être

d'origine chimique, de par les conditions opératoires mises en jeu lors des essais et éventuellement biotique, de par la constitution naturelle du sédiment.

Les expériences en électrodécontamination avec la kaolinite en milieux acides permettent d'atteindre des rendements supérieurs à ceux obtenus avec le sédiment X en conditions basiques en raison notamment de la simplicité de la matrice solide et du fait que le milieu acide permet une meilleure solubilisation des espèces cationiques. Dans le cas du tributylétain, le phénomène de dégradation intervient en plus de la solubilisation, ce qui le différencie par rapport à une espèce métallique simple.

Dans le cas des essais en électrodécontamination, des différences avec les résultats en réacteur fermé peuvent intervenir en ce qui concerne le rapport masse de la phase liquide / masse de la phase solide et l'absence de réelle convection (hormis l'électroosmose). Dans les essais en réacteur fermé, la solubilisation du TBT est facilitée par un rapport important masse de la phase liquide / masse de la phase solide, par une convection forcée et par la dégradation qui déplace l'équilibre entre l'étain organique adsorbé et l'étain organique en solution en permanence.

Par ailleurs, l'Index de Dégradation des Butyls (BDI) (Partie 1 chap. 1 II.5) a été calculé pour chaque fraction solide après traitement suivant l'essai concerné (Tableau LX).

Tableau LX. Détermination des BDI pour chaque fraction solide en fonction de l'essai en électrodécontamination (sédiment X).

BDI⁴⁵ (Distance normalisée à l'anode)	BDI (0)	BDI (0,25)	BDI (0,50)	BDI (0,75)	BDI (1)
Essai n°7	0,50	0,50	0,52	0,42	0,33
Essai n°8	0,60	0,54	0,81	0,83	0,76
Essai n°9	0,77	0,86	0,73	0,76	0,80

Les BDI obtenus en fin de traitement montrent qu'une dégradation a eu lieu dans la cellule avec les conditions expérimentales mises en place. Cependant, les valeurs sont proches de celles initiales et restent inférieures à 1, indiquant que le TBT reste l'espèce prédominante dans la matrice solide.

⁴⁵ BDI initial du sédiment X = 0,46

Le procédé permet donc d'abattre les concentrations en composés butylés de l'étain donc d'abaisser la toxicité de la matrice sédimentaire. De plus, le procédé améliore le temps de dégradation de ces composés par rapport à une atténuation naturelle visant à dépolluer des sédiments contaminés en organoétains (bioremediation par lagunage). Le procédé peut être considéré comme une méthode de décontamination active des sédiments, sachant qu'il accélère la dégradation des composés organostanniques et donc qu'il peut réduire le temps de traitement des sédiments (Annexe VI).

La puissance consommée pour les expériences avec le sédiment X est très supérieure à la puissance consommée lors des expériences effectuées sur la kaolinite. Ceci est dû aux fortes valeurs de l'intensité qui dépend de la quantité des espèces ioniques dans la matrice. Or, le sédiment étant une matrice hétérogène avec une forte quantité d'espèces ioniques chargées, il est normal d'observer ces valeurs d'intensité. Ce paramètre doit être optimisé pour réduire la consommation énergétique du procédé. L'estimation des bilans énergétiques et des coûts pour la mise en place au stade pilote, avec la mise en place du cahier des charges, a été développée partie suivante.

Par ailleurs, le procédé n'étant pas totalement optimisé, des résultats plus intéressants en rendement et en consommation pourraient être obtenus avec la recherche d'un pH optimum. La consommation énergétique pourrait diminuer avec l'intensité mais il y aura toujours une phase (quelques jours) avec une intensité élevée, liée à la présence de chlorure dans la matrice sédimentaire. Toutefois, la possibilité de « déchlorer » les sédiments, par migration des ions Cl^- à l'électrode correspondante, pourrait être une valeur ajoutée du procédé électrocinétique (Annexe VII).

Chapitre 3 : APPLICATION DU PROCEDE

Ce chapitre a pour but d'amener la réflexion sur l'application du procédé d'électrodécontamination au stade industriel pour répondre à la problématique des organostanniques contenus dans les sédiments portuaires. La réflexion a porté sur les éléments constitutifs à sa réalisation au stade pré-industriel en collaboration avec la cellule Innov'Adour de Pau. Cette dernière a aboutit à l'établissement du cahier des charges fonctionnel. Aussi, avec la collaboration de l'Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles de Pau, un schéma bloc a été conçu afin de visualiser les opérations à mettre en place pour l'application du procédé au stade industriel, le coût d'investissement et de fonctionnement ayant également été calculé (Mory, 2007; Ablitzer *et al.*, 2008).

I. Description du pilote au stade pré-industriel

Dans le but de développer un procédé au stade industriel, il convient de passer par un pilote à l'échelle pré-industrielle (stade intermédiaire) afin d'observer le comportement du procédé avec un volume de matrice solide conséquent (environ 1 m^3). Les essais au stade expérimental nous ont permis de dégager les processus (électromigration, électroosmose) et les paramètres physico-chimiques (spéciation du polluant, phénomène de sorption, pH, gradient de potentiel) qui influent sur l'efficacité du procédé. Les essais au stade pré-industriel vont pouvoir nous renseigner sur l'influence des matériaux choisis pour la cellule d'électrodécontamination et pour les électrodes, de la configuration adoptée dans le cas des électrodes, des interactions entre les paramètres physico-chimiques imposés et les caractéristiques de la matrice solide à décontaminer.

Cette partie détaille les éléments constitutifs du pilote à l'échelle pré-industrielle, développé en collaboration avec la cellule de valorisation et de transfert de technologie de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

1. L'alimentation électrique

Pour les besoins de l'étude, il est impératif que le générateur électrique soit réglable en tension ou en courant. Un gradient de potentiel de 1 V.cm^{-1} semble être une valeur moyenne acceptable dans la majorité des cas de migration d'espèces ioniques polluantes. Ce gradient de potentiel donne une tension de **100 volts** si l'on travaille à tension constante pour une cuve ayant une longueur entre électrodes d'un mètre (Tableau LXI).

Suivant la nature du sédiment traité, les concentrations en ions sont différentes. Pour de fortes concentrations en ions, le milieu serait trop conducteur (présence d'ions libres dans les eaux interstitielles). Dans ce cas, il est important de pouvoir réduire le courant pour éviter l'augmentation de la consommation énergétique et les phénomènes d'effet joule. Cette perte d'énergie sous forme thermique peut entraîner d'autres phénomènes (dégradation de espèces polluantes en d'autres espèces plus ou moins toxiques, dégradation de la matrice) qui peuvent influencer le rendement de notre procédé d'électrodécontamination.

Des extrapolations à des conditions identiques basées sur les tests en laboratoire sur sédiment ont montré que les consommations en courant peuvent atteindre 20 à 30 A pour une cuve d'un mètre cube. Lors des expériences avec des sédiments portuaires, l'intensité maximale obtenue est de 60 mA pour une cellule d'électromigration de 160 cm³ (surface de 16 cm²). L'estimation a été réalisée en considérant que la relation entre la surface de la cellule et l'intensité est linéaire. Le générateur devra donc être réglable en courant avec une amplitude de réglage de **0 à 30A**.

Tableau LXI. Caractéristiques de l'alimentation électrique

Tension (V)	Intensité (A)	Puissance maximale (W)
100 (réglable)	50 (réglable)	5000

Pour le suivi du traitement, des relevés de tension et de courant devront être effectués régulièrement. Ces mesures permettront de connaître la puissance instantanée et la puissance électrique totale consommée pour la dépollution des sédiments. Ces mesures devront être automatisées afin de permettre une acquisition automatique des données permettant ainsi de tracer l'historique sur la totalité du traitement.

D'un point de vue sécurité, la puissance électrique mise en œuvre pour le traitement est importante et dangereuse s'il y a intervention humaine lorsque le générateur est en marche. Seul le personnel habilité aura accès à la zone dite "à risque" autour de la cuve d'électrodecontamination. Pour éviter toute erreur humaine, l'accès à la cuve de décontamination devra déclencher un dispositif d'arrêt de l'alimentation électrique, par exemple : détection d'ouverture de la porte de la cuve, **barrière immatérielle**.

Lors des mesures de différence de potentiel par rapport à l'anode, la cuve sera toujours sous tension. L'automatisation de ces mesures s'avère nécessaire quant à la sécurité du personnel. Pour les mesures de pH, la cuve doit être hors tension car la présence d'un champ électrique perturbe la lecture du pH. La sécurité de la personne est ainsi assurée par la mise hors tension du système.

2. La cellule de décontamination

a) *Les caractéristiques*

La cuve permettant le traitement des sédiments doit être modulable. La cuve sera réalisée de telle manière que le volume pourra être réduit suivant la demande expérimentale. Le volume maximal de la cuve est d'environ 1 mètre cube. La présence d'encoches permettra d'insérer des panneaux filtrants délimitant ainsi les compartiments anodique et cathodique de la zone de traitement où se situe la matrice solide.

Concernant le choix du matériau, celui-ci doit rester inerte pendant toute la durée du traitement, en ce sens qu'il ne doit ni adsorber, ni relarguer des éléments chimiques pouvant interférer avec ceux présents dans la matrice sédimentaire. Le polyéthylène haute densité (PEHD) semble être un choix judicieux avec un coût raisonnable (Tableau LXII).

Un système de trop-plein viendra s'ajouter sur le haut de la cuve permettant l'évacuation des effluents des compartiments anodique et cathodique. Leur récupération dans des bacs permettra la mesure du débit électroosmotique et le suivi de différents éléments polluants.

Un compromis doit être trouvé concernant la géométrie de la cuve. En effet, si la section de la cellule est augmentée, la surface des sédiments en contact avec les électrodes sera plus importante donc l'intensité du courant sera plus forte. En revanche, le temps de migration sera plus court car les espèces chimiques auront une distance plus petite à parcourir pour atteindre leur électrode. Cependant, si l'on réduit la surface et que l'on allonge la longueur de la cuve, le temps de migration s'en retrouve augmenté pour une puissance électrique plus faible. Une réflexion doit donc être engagée sur la géométrie de la cuve, avec l'établissement d'un compromis entre le temps de migration et la puissance électrique. La cuve sera munie d'un couvercle ne laissant apparaître seulement les électrodes.

Tableau LXII. Caractéristiques de la cellule de traitement.

Géométrie	Volume (m ³)	Matériau
Cubique	0,5 à 1 (modulable)	PEHD

b) Vidange/remplissage de la cuve

Concernant le remplissage de la cuve, cette dernière sera remplie sur un chantier où est réalisé un dragage des sédiments. L'entreprise de dragage ayant le matériel nécessaire pour remplir des camions ou disposer des andains à terre, sera donc en mesure de remplir une cuve de 1 mètre cube. Pour cela, la cuve sera mise sur un utilitaire munis d'un bras mécanique permettant le levage et le transport de la cuve directement sur site. La cuve ainsi remplie sera ramenée et redéposée sur le site de traitement choisi. Le sédiment peut également être conditionné dans des « big bag »⁴⁶ qui évite de manipuler la cellule de traitement et qui facilite leur déplacement.

Concernant la vidange de la cuve, il existe deux possibilités :

- **Evacuation des sédiments par une vanne située en bas de la cuve** : Les sédiments pourront être resolubilisés par ajout d'un volume d'eau ce qui permettra une évacuation plus rapide des sédiments par ladite vanne. Les sédiments ainsi traités peuvent être remis en milieu naturel ou dans une zone de séchage ou encore récupérés par une entreprise de dragage.
- **Enlèvement des sédiments avec les filtres** : Lors du remplissage de la cuve, une membrane filtrante de type géotextile sera préalablement disposée du fond de la cuve jusqu'en haut des panneaux. Une longueur supplémentaire de membrane sera nécessaire pour l'enlèvement des sédiments. En effet, après traitement, les surplus de membrane peuvent se rabattre et ainsi être attachés de manière à ce qu'un bras mécanique puisse retirer les sédiments contenus dans le géotextile de la cuve.

3. Les pompes

Des pompes pour matrice liquide, de type effluent, seront nécessaires lors de la réalisation du pilote. Il s'agit de pompes permettant de transporter des fluides peu chargés mais elles doivent être **résistantes aux conditions acides ou basiques**.

⁴⁶ « Big bag » : sacs à gros volume constitués de membrane géotextile.

Les débits des pompes seront assez faibles (entre 10 L/h et 50 L/h au maximum). Le choix se portera sur des pompes à membranes réglables (faible coût) ou des pompes péristaltiques réglables (débits faibles, coût élevé).

Concernant la sécurité, les pompes présenteront un indice de protection IP 65. Elles pourront être fixées soit au sol, soit à des panneaux faisant office de mur garantissant ainsi leur immobilité et la sécurité du personnel.

4. Les électrodes

Les électrodes subissent, avec la présence des espèces chimiques en solution ou dans la matrice solide et suivant la constitution de l'électrode, plusieurs phénomènes les rendant moins efficaces au cours du temps. Il s'agit de la corrosion et de la passivation. Pour cela, deux cas de figure peuvent être présentés (Tableau LXIII).

Tableau LXIII. Caractéristiques des électrodes.

	Anode	Cathode
Etat consommable	graphite	graphite
Etat non consommable	Titane platiné	Titane platiné

- **Etat consommable** : dégradation précoce des électrodes et remplacement à court terme. L'investissement au départ est moindre mais la fréquence de remplacement des électrodes génère un coût non négligeable sur le long terme. Les matériaux concernés sont le carbone graphite et le titane.
- **Etat non consommable** : pas de dégradation pendant le traitement. Les électrodes pourront servir pour plusieurs essais. L'investissement de départ est donc plus important. Les matériaux concernés sont le platine, le niobium, le strontium.

D'un point de vue économique, il est possible d'envisager l'anode en titane platiné (état non consommable) et la cathode en graphite (état consommable), suivant le degré de corrosion/passivation des électrodes. Les électrodes seront réalisées en métal déployé et en plaque (environ 500 cm²), ce qui permet une meilleure répartition des lignes de champ dans la cuve. Elles présenteront également des attaches isolantes permettant de les fixer soit aux panneaux de la cuve, soit de les installer sur une barre de type portoir qui sera de la largeur de

la cuve. Concernant la sécurité, les électrodes ne doivent pas être accessibles par l'opérateur lorsque le traitement est en cours.

5. Autres éléments

Le **câblage électrique**, les **indicateurs** pour superviser le traitement (multimètres), les **bacs de récupération** et la **tuyauterie** sont des éléments à prendre en compte lors de la réalisation du pilote. Les bacs de récupération doivent être de même composition que la cuve et rester inertes par rapport aux conditions chimiques mises en place. Leurs coûts d'investissement sont moindres comparés aux coûts de l'alimentation électrique, de la cuve et des électrodes. Le **Géotextile** utilisé comme filtre sera également inerte par rapport aux éléments chimiques présents dans le milieu.

Des mesures de pH et de la différence de potentiel par rapport à l'anode seront réalisées quotidiennement le long de la cuve à l'aide de sondes pH et d'indicateurs de style multimètre reliés à une électrode. La mesure de la température se fera également par un relevé quotidien effectué manuellement. Ces facteurs nous indiqueront si les conditions sont optimales pour le traitement voulu.

La surveillance du sédiment traité se fera par **automate**. Les conditions électriques seront trop élevées pour qu'un utilisateur puisse effectuer les relevés quotidiens en ddp et température. Par contre, la mesure du pH peut se faire manuellement car il faut arrêter le champ électrique ; ce dernier perturbant la mesure du pH.

6. Schéma du pilote d'électrodécontamination

La Figure 97 montre schématiquement la vue d'ensemble du pilote d'électrodécontamination tel qu'il devrait être disposé sur le plateau technique. Ce schéma présente les éléments constitutifs décrits précédemment.

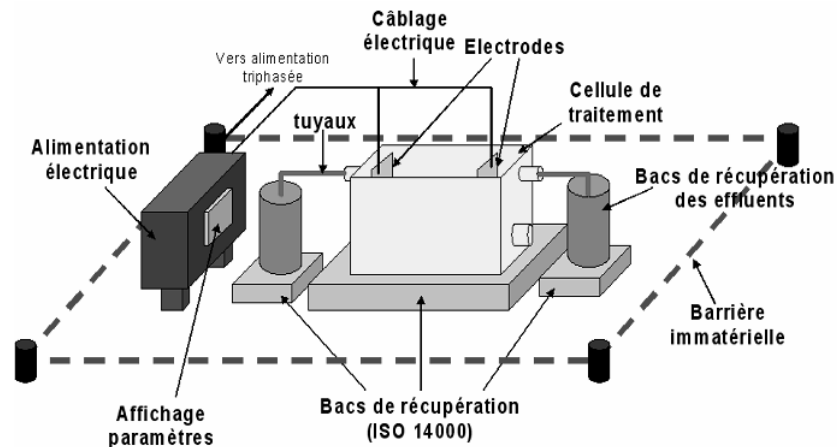


Figure 97. Vue schématique de l'ensemble du pilote pré-industriel

La Figure 98 présente les différentes vues de la cellule de traitement avec les côtes.

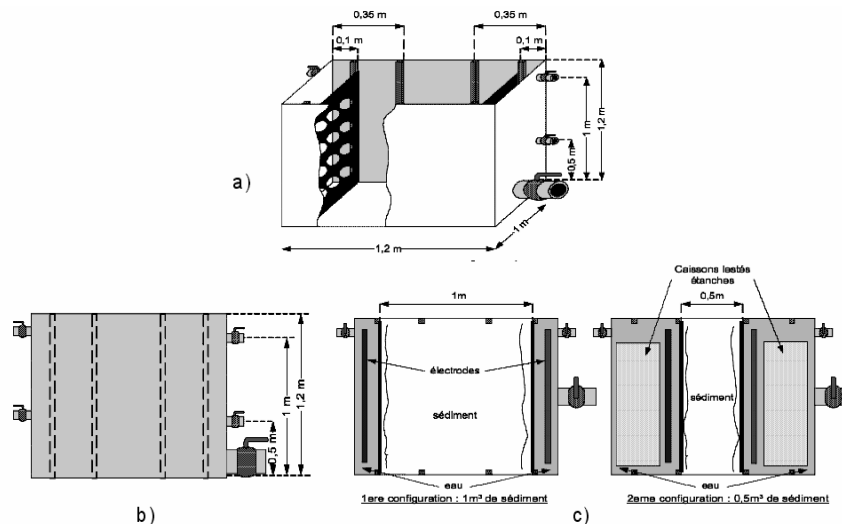


Figure 98. Schémas de la cellule d'électrodécontamination

a) vue d'ensemble, b) vue de face, c) vue de dessus (2 configurations).

La cuve possède des cloisons intérieures amovibles. Ces cloisons intérieures sont ajourées à l'aide de grilles permettant l'échange et la libre circulation d'eau entre les compartiments de la cuve. Les parois du compartiment central seront recouvertes d'une membrane géotextile permettant de retenir le sédiment. Le volume du compartiment intérieur peut être ainsi modifié en déplaçant les cloisons amovibles (Figure 98c). Les caissons lestés sont mis en place dans la configuration de $0,5 \text{ m}^3$ afin de réduire les volumes en effluents.

Quatre vannes DN25⁴⁷ à chaque extrémité de la cuve permettent de vider le trop-plein d'effluent des compartiments anodique et cathodique, et une vanne DN80 de vidanger l'intégralité de la cuve et de vider les sédiments par dilution.

7. Etude environnementale

a) La pollution de l'eau

Le but est de limiter la pollution dans les rejets aqueux :

- **Au niveau des sédiments rejetés** : ils pourront être récupérés dans des bacs prévus à cet effet pour être ensuite, soit rejetés dans le milieu naturel, soit redonnés à des entreprises de traitement des déchets.
- **Au niveau des récupérations anodiques et cathodiques** : des bacs seront prévus. Ils permettront de recueillir un certain volume d'effluent pour analyse. Ces mêmes effluents, suivant leurs teneurs en composés chimiques, pourront être envoyés soit à l'égout, soit donnés à une entreprise de traitement des déchets.

b) La pollution de l'air

Il n'y a pas de réels dangers. En effet, en ce qui concerne le procédé d'électrodécontamination en lui-même, les seuls rejets à l'air auxquels on peut assister sont des rejets en faible quantité d'oxygène et de dihydrogène. Ces deux composées ne sont en aucun cas responsables de nuisances dans l'air. Le stockage de sédiments portuaires avant traitement ne présente aucun impact néfaste pour l'environnement ou pour la population située à proximité si celui-ci est bien dimensionné.

c) Le bruit

Cette installation ne présente aucun élément susceptible d'avoir beaucoup d'effets au niveau du bruit. Les seuls paramètres pouvant éventuellement être pris en compte à l'égard du voisinage seraient les nuisances sonores dues aux machines chargées d'alimenter la cuve en sédiments et les pompes en fonctionnement.

⁴⁷ DN25 : Diamètre nominal de 25 mm

II. Développement au stade industriel

La réalisation du pilote intermédiaire étant fixée, il devient alors nécessaire d'avoir une première réflexion sur le développement au stade industriel. Celle-ci a été effectuée en collaboration entre l'Université de Pau et des Pays de l'Adour représenté par l'Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles et la société GUIGUES Environnement. La réflexion a porté notamment sur les opérations à grande échelle permettant la gestion pré- et post-électrodécontamination des sédiments contaminés en métaux et organométaux. Pour cela, un schéma-bloc du procédé avec toutes les étapes de gestion des sédiments a été réalisé. Un point sera effectué sur l'organisation de la production. Cette réflexion met en avant également l'aspect économique en détaillant le coût d'investissement et de fonctionnement du procédé. Un avantage à ne pas négliger dans la réalisation au stade industriel est de concevoir une unité mobile. Pour cela, la cellule de traitement possède les dimensions suivantes : $L = 3 \text{ m}$, $l = 2 \text{ m}$, $H = 2 \text{ m}$ (Volume = 12 m^3).

1. Schéma-bloc du procédé

Le sédiment brut ne peut être disposé directement dans la cellule d'électrodécontamination. Si celui-ci est dragué à la pelle mécanique, il contiendrait trop de déchets volumineux pouvant perturber l'efficacité du procédé. Si le sédiment est dragué par aspiration avec des pompes, le taux d'humidité de ce dernier serait trop élevé pour l'application du procédé (entre 80 et 90 %). Des opérations de dégrillage et de décantation sont alors nécessaires.

La Figure 99 présente le schéma-bloc du procédé avec les étapes de prétraitement du sédiment, la décontamination par électrocinétique et la séparation solide/liquide en fin de process. Elle montre également le système de recyclage des solutions pour éviter une consommation importante en réactifs et en eau. Les conditions opératoires ont été fixées afin d'obtenir un milieu acide qui se prête mieux à une décontamination des métaux et organométaux.

Le procédé doit fonctionner dans des conditions acido-basiques bien définies selon les polluants à éliminer. Il devient alors nécessaire de procéder à un mélange du sédiment avec la solution désirée avant la mise en place dans la cellule d'électrodécontamination. Comme cela,

le pourcentage d'eau dans le sédiment sera réduit entre 40 et 50 %. Après traitement, le taux d'humidité doit être relevé pour que le sédiment puisse passer dans une batterie d'hydrocyclonage pour séparer la phase liquide de la phase solide. Après cela, le sédiment sera alors décontaminé et le taux d'humidité sera moindre pour une valorisation de cette matrice. Le Tableau LXIV dresse les différentes opérations incluses dans le procédé de décontamination des sédiments portuaires.

2. Organisation de la production

Dans une opération de maîtrise d'œuvre de ce type, il est nécessaire de mettre en place un planning pour gérer ces opérations de décontamination des sédiments portuaires et déterminer d'une part le nombre d'opérations pouvant être effectuées par mois ou par an, et d'autre part le nombre d'opérateurs devant être employés pour assurer le fonctionnement normal de l'installation. L'installation comprendra cinq cellules d'électrodécontamination montées en parallèle et capables de fonctionner en même temps. En revanche, le dégrillage, les mélangeurs primaires et secondaires, la batterie d'hydrocyclones, et le système de cémentation⁴⁸ sont uniques et serviront pour toutes les opérations. Les mélanges primaire et secondaire sont effectués en continu.

Une « opération » fait état de l'action des procédés utilisés pour traiter une seule cuve d'électrodécontamination, c'est à dire le dégrillage, le remplissage de la cuve, l'électrodécontamination en elle même, la vidange de la cuve, le passage des sédiments traités dans les hydrocyclones, et enfin la cémentation et la filtration des métaux lourds

Un « cycle » regroupe cinq opérations effectuées par les cinq cuves différentes.

Les hypothèses sur les temps considérés pour les différents procédés sont les suivantes :

- Dégrillage + remplissage d'une cuve d'électromigration : 4,25 h
- Electromigration : 127 h (Mory, 2007)
- Vidange de la cuve d'électrodécontamination et passage dans les hydrocyclones : 6 h
- Cémentation + filtration des métaux lourds : 3 h (Ablitzer *et al.*, 2008)

Une hypothèse supplémentaire stipule que seule la phase d'électrodécontamination tolère l'absence de l'opérateur.

⁴⁸ Cémentation : concerne l'extraction de métaux polluants d'effluents aqueux, par réaction soit avec un champ magnétique, soit avec agitation du milieu. Elle s'applique à des procédés électrothermiques qui permettent de récupérer des métaux provenant de solutions diluées (cuivre, étain, métaux précieux), ou de traiter des effluents aqueux contenant des sels de métaux lourds (cadmium, mercure, chlorure hexavalent).

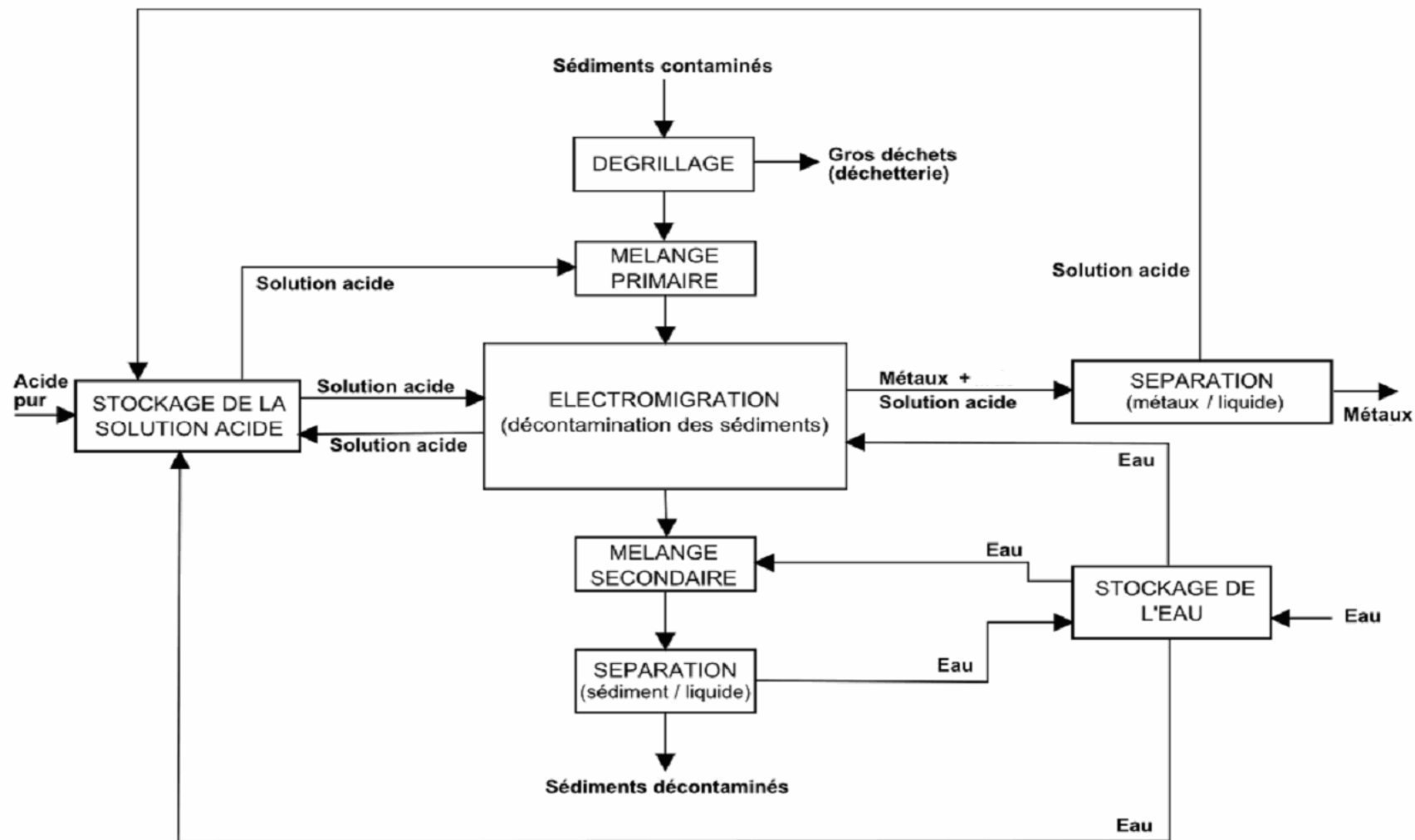


Figure 99. Schéma-bloc du procédé de décontamination des sédiments portuaires.

Tableau LXIV. Les différentes opérations incluses dans le procédé de décontamination des sédiments portuaires.

Blocs procédé	Description du rôle	Equipements choisis	Justification du choix
Dégrillage	Elimination des macro-déchets et des particules de taille supérieure à 4 mm	Pré-dégrilleur (3-10 cm) Dégrilleur vibrant (4 mm)	Nécessité de dégriller de façon efficace et rapide
Mélange primaire	Homogénéisation de la solution acide avec les sédiments permettant une fluidisation de ceux-ci et favorisant la désorption des métaux	Mélangeur	
Electromigration	Elimination des métaux présents dans les sédiments dans des conditions chimiques optimales sous l'effet d'un champ électrique	Cuve, électrodes, membranes	
Mélange secondaire	Dilution à 3 % volumique des sédiments dans la solution acide pour permettre la séparation solide/liquide	Mélangeur	
Séparation solide/liquide	Séparation des sédiments décontaminés de la solution acide	Batterie d'hydrocyclones	Séparation centrifuge la mieux adaptée ici en raison de la taille des particules
Séparation métaux/liquide	Séparation des métaux de la solution acide	Procédé de cémentation	Procédé novateur adapté pour la séparation métaux/liquide
Stockage de la solution acide	Dilution des sédiments et neutralisation des ions OH ⁻ libérés à la cathode par l'autoprotolyse de l'eau	Cuve	
Stockage de l'eau	Compensation du départ des protons, formés à l'anode par l'autoprotolyse de l'eau (afin de maintenir un pH acide) et dilution à 3 % des sédiments en sortie d'électromigration	Cuve	

Eléments secondaires	Description du rôle	Equipements choisis	Justification du choix
Distribution de la solution acide	Alimentation en solution acide pour la dilution des sédiments et la neutralisation des ions OH ⁻ libérés à la cathode par l'autoprotolyse de l'eau	Pompes doseuses	Nécessité d'ajouter la solution acide de façon précise
Distribution de l'eau	Alimentation en eau pour compenser le départ des protons, formés à l'anode par l'autoprotolyse de l'eau et dilution à 3 % des sédiments en sortie d'électromigration	Pompes doseuses	Nécessité d'ajouter l'eau de façon précise
Transport des sédiments	Pompe pour le transport des sédiments d'une opération à une autre	Pompes pour fluide chargé	Nécessité de transporter un fluide chargé en particules solides (sédiments)
Déposition des sédiments	Déposition des sédiments de façon homogène dans la cellule d'électromigration	Canne mobile	Solution la plus pratique pour la déposition des sédiments de façon homogène dans la cellule
Génération de courant continu	Application du champ électrique permettant la migration des composés ioniques aux électrodes correspondantes.	Générateur de courant continu	

Un cycle commencera un mardi d'une semaine, et se terminera le vendredi de la semaine suivante, soit 11 jours pour la durée totale. Il faut cependant remarquer que les cycles se chevauchent. En effet, pour commencer le cycle n+1, la première cuve d'électromigration du cycle n doit être vidangée, et non pas que le cycle n entier soit vidangé. Ainsi il y a 4 jours qui sont communs à deux cycles successifs. Finalement, en régime établi, un cycle est effectué chaque semaine (11 - 4 = 7 jours) et environ 20 opérations (4 semaines par mois x 5 opérations par cycle d'une semaine) sont effectuées par mois. **Le volume de sédiment traité par mois serait compris entre 100 et 120 m³.**

3. Coût d'investissement et d'exploitation

Après les calculs de dimensionnement non détaillés ici permettant de déterminer les temps de fonctionnement, les volumes à traiter à chaque opération et la consommation énergétique, le coût global d'investissement a été calculé en fonction des données-constructeur de chaque type d'opérations. Ces chiffres sont donnés pour le montage des cinq cellules d'électrodecontamination, et, en fonction du dimensionnement des opérations unitaires lié au volume de sédiment correspondant aux cinq cellules de traitement. Le Tableau LXV dresse le coût d'investissement pour chacune des opérations unitaires et le coût d'investissement global du procédé.

Tableau LXV. Coût d'investissement (en k€)

Opérations	Coût
Dégrillage	10
Mélangeur primaire	24
Electromigration	82
Mélangeur secondaire	40
Hydrocyclones	3
Cémentation et filtration	100
Cuve de l'acide	20
Pompes	50
TOTAL	329

Le coût d'investissement s'élève à environ 330 k€. Un coefficient multiplicateur de 1,5 peut être attribué à cette valeur pour tenir compte des éléments non calculés dans ce tableau (matériel secondaire, montage et câblage, frais indirects de chantier, imprévus...), ce qui donne **un coût d'investissement global de 495 k€.**

Une estimation du coût d'exploitation a été effectuée en calculant le coût de la consommation énergétique de chacune des opérations unitaires, en prenant le coût actuel de l'énergie égal à 0.0787 €/kWh, en fonction du temps de traitement déterminé dans le dimensionnement du procédé. A cela s'ajoute le coût du réactif mis en jeu qui diffère selon son degré de pureté⁴⁹. Le Tableau LXVI résume les différents coûts d'exploitation des opérations unitaires et le coût global d'exploitation du procédé de décontamination des sédiments portuaires.

Tableau LXVI. Coût d'exploitation (en € et par opération)

Opérations	Coût
Dégrillage	1
Electromigration	25
Mélangeur secondaire ⁵⁰	22 - 204
Hydrocyclones	0
Cémentation et filtration	4
Préparation de l'acide	5
Pompes	15
Personnel	140
TOTAL	212 - 394

Les coûts de fonctionnement d'un hydrocyclone sont nuls. Les pertes de charge générées par l'hydrocyclone sont compensées par la pompe qui l'approvisionne. Les coûts de fonctionnement de la batterie de l'hydrocyclone sont intégrés dans celui des pompes. En prenant une valeur moyenne de 300 € par opération, cela revient à un coût de fonctionnement qui se situe entre **37,5 € /T MS et 150 € /T MS** (en considérant que le taux d'humidité d'un sédiment est compris entre 60 % et 90 %).

Au final, pour un coût de fonctionnement compris entre 37,5 € /T MS et 150 € /T MS, le procédé de décontamination des sédiments portuaires basé sur le traitement électrocinétique au stade industriel semble représenter une solution alternative à la solution classique d'envoi en Centre de Stockage des Déchets de classe I. Il est nécessaire d'améliorer le dimensionnement de certaines opérations unitaires telles que les mélangeurs, les pompes et la cémentation. Un dimensionnement plus pertinent concernant cette dernière opération nécessite des expériences préliminaires en laboratoire.

□ Exemple de prix de revient d'un acide de fabrication industrielle : 950€/t (Acide Acétique)

⁵⁰ Données correspondantes à un fonctionnement en continu et en discontinu

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse, réalisée en collaboration entre l'entreprise GUIGUES Environnement et le Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (IPREM UMR 5254 CNRS UPPA), avait pour but de déterminer le potentiel de décontamination du procédé électrocinétique sur des sédiments pollués en tributylétain (TBT). La démarche scientifique mise en place a permis, premièrement, d'observer les effets de milieux réactionnels ayant des caractéristiques physico-chimiques bien définies sur la molécule du tributylétain contenue dans un modèle de matrice solide, la kaolinite, et dans un sédiment naturel, et, deuxièmement, de mettre en place des essais en électrodécontamination sur ces deux matrices et d'en dégager les paramètres optimaux de décontamination. Ces essais ont également permis de dimensionner les équipements nécessaires et d'instaurer des conditions opératoires sûres pour l'élaboration d'un pilote.

Il est nécessaire de rappeler certaines difficultés rencontrées lors de ces travaux. La première étant l'impossibilité de réaliser des bilans matières entre l'étain organique et l'étain minéral qui est beaucoup plus concentré. La deuxième difficulté vient de la volonté de suivre la spéciation de l'étain. En effet, celle-ci nécessite, d'une part, un protocole analytique lourd et fastidieux, et, d'autre part, des outils analytiques de pointe qui ne permettent pas un suivi quotidien de l'état d'avancement des essais sur l'électrodécontamination, et ainsi, d'être réactif lors des expériences afin d'optimiser le procédé. Cependant, le suivi des OTC présente une valeur ajoutée importante à ce travail.

La première partie de ce travail a donc consisté à réaliser des expériences en réacteur fermé sur la kaolinite dopée en TBT et sur le sédiment naturel pour évaluer le pouvoir extractant de divers réactifs chimiques vis-à-vis du TBT. Ces réactifs possèdent des caractéristiques chimiques bien définies : acide, base, réductrice, complexante ; un solvant organique a également été testé.

Il ressort de ces travaux préliminaires en réacteur fermé que tous les réactifs ont une action visible sur l'abattement du TBT dans la matrice solide. Toutefois, pour la kaolinite, les conditions acides sont plus appropriées du fait que celle-ci se déstructure en milieu basique.

Pour le sédiment X, les conditions acides n'étant pas adaptées (destruction des carbonates), il apparaît que les conditions basiques donnent de meilleurs résultats (96 % en taux d'abattement du TBT) que les conditions neutres (64% en taux d'abattement du TBT). Les bilans matières réalisés sur l'étain organique, et ce, sur les deux matrices, ont montré qu'un phénomène de dégradation de la molécule de TBT en parallèle de la solubilisation existait. Celui-ci est plus ou moins prononcé suivant les milieux concernés. Par exemple, les résultats ont permis de montrer que l'acide acétique et le méthanol dégradent moins la molécule de TBT que la soude.

Ces expériences en réacteur fermé ont donc mis en évidence la complexité du processus d'extraction dans ces conditions opératoires. En effet, le mécanisme d'extraction de la molécule ne se réduit pas à une simple solubilisation. Des processus de dégradation sont mis en évidence à la fois par l'étude de l'évolution du TBT en solution dans les différents réactifs et également par les bilans matières au cours des essais en réacteur fermé.

Ces résultats préliminaires ont permis de déterminer les deux mécanismes principaux qui vont intervenir lors de l'électrodécontamination :

- a) transfert/transport des composés butylés de l'étain vers les électrodes
- b) dégradation in-situ de ces espèces.

Suivant les milieux utilisés, l'un ou l'autre de ces mécanismes peut être prépondérant.

Les essais en électrodécontamination ont été réalisés, à l'échelle du laboratoire, dans le but de déterminer les paramètres qui influent sur l'efficacité du procédé à décontaminer les sédiments chargés en TBT. Les conditions opératoires en électrodécontamination ont été déterminées par les expériences en réacteur fermé. En ce qui concerne la kaolinite, des conditions acides ont été choisies, alors que pour le sédiment, ce sont des conditions basiques.

En terme d'abattement, les meilleurs résultats sur la kaolinite ont été obtenus avec l'acide ascorbique et l'acide formique (jusqu'à 96 % d'abattement en TBT). Ces réactifs sont intéressants pour une utilisation future à plus grande échelle. L'acide formique peut être choisi pour sa plus grande stabilité et l'acide ascorbique pour sa toxicité moindre. Les résultats sur la kaolinite ont montré la migration de ces composés vers la cathode, ce qui laisse penser que le MBT, le DBT et le TBT se comportent comme des cations ou des molécules neutres. L'électrodécontamination sur le sédiment X donne des valeurs en terme d'abattement en TBT plus faibles que les précédents essais, ne dépassant pas 68 % dans le meilleur des cas.

En électromigration au contraire des expériences en réacteur fermé, il semble que le choix du pH soit particulièrement important. Dans le cas de ce sédiment, le meilleur résultat a été obtenu pour un pH moyen de 9,6 tandis que les rendements diminuaient pour des conditions plus alcalines. La différence des taux d'abattement du tributylétain obtenus avec la kaolinite et avec le sédiment X peut provenir des différences de conditions de matrice et/ou de pH.

L'ensemble des expériences d'électrodécontamination sur la kaolinite et sur le sédiment X ont montré que la décontamination du TBT peut se réaliser sur une large gamme de pH (de 1 à 14) (Chevalier *et al.*, 2008), le choix est ensuite imposé par les propriétés chimiques des matrices à traiter. Il est à noter que certains réactifs ne semblent pas avoir la même efficacité en milieu acide et milieu basique (alanine, ascorbate de sodium). Paradoxalement, certains résultats en électrodécontamination ne correspondent pas aux expériences en réacteur fermé car les essais en électrodécontamination sont plus longs et le temps intervient vraisemblablement sur le processus par une évolution de la matrice et/ou une transformation chimique des composés organiques de l'étain. Ceci montre que pour une matrice donnée, une optimisation doit être recherchée par des essais en électrocinétique et que les essais en réacteur fermé ne fournissent qu'une première idée des conditions expérimentales à utiliser.

Le procédé électrocinétique se présente donc comme une méthode de décontamination des sédiments par électromigration/électroosmose et/ou par dégradation. Dans ce dernier cas, la méthode sert à l'apport du réactif et à son homogénéisation électrocinétique qui permettent d'accélérer notablement l'atténuation naturelle qui est lente dans les sédiments (Sarradin *et al.*, 1995; Watanabe *et al.*, 1995), et les sols (Heroult *et al.*, 2008). Il s'agit donc d'une méthode de décontamination active des sédiments. Au final, le procédé permet d'abattre nettement les concentrations en composés butylés de l'étain et donc d'abaisser la toxicité de la matrice sédimentaire. Le procédé permettra de réduire la classe d'envoi en centre de stockage des déchets et dans les cas les plus favorables (suivant la nature de la matrice et de la concentration en TBT) de permettre un clapage en mer ou un réensablement des plages.

En outre, les avantages de l'électrodécontamination par rapport aux expériences en réacteur fermé se situent au niveau de la consommation en réactifs. Le rapport masse liquide / masse solide⁵¹ est plus grand en réacteur fermé qu'en électrodécontamination. De plus, lors de ces

⁵¹ Réacteur fermé : entre 5 et 10 ; Electrodécontamination : entre 2,5 et 5.

essais, les essais en réacteur fermé nécessitent plus de manutention tels que la mise en place de l'agitation et de la filtration pour séparer la phase liquide de la phase solide, contrairement à l'électrodécontamination qui nécessite seulement l'implantation d'électrodes dans la matrice poreuse, lorsque qu'un traitement en andains est adopté.

Par la suite, il serait intéressant d'effectuer des expériences d'électrodécontamination en laboratoire sur d'autres sédiments et des bilans de masse complets en étain (étain organique et étain minéral). Durant ces travaux, un seul type de sédiment a été testé, le sédiment X. Il aurait été utile d'étudier un autre sédiment avec des caractéristiques différentes pour élargir l'évaluation du potentiel de décontamination du procédé. Cependant, il faut rappeler qu'il est difficile d'obtenir une matrice naturelle très contaminée de la part d'organismes publiques ou privés.

Il serait également judicieux d'élargir la décontamination des sédiments à d'autres contaminants tels que le cuivre, le zinc, le cadmiun, et le plomb. La perspective d'application d'une méthode de traitement ne s'arrête donc pas à un type de pollution. Elle doit viser tout type de pollution (inorganique et organique), ce qui augmenterait fortement l'intérêt de la technique étudiée tant sur un point de vue technique qu'économique.

Par ailleurs, les expériences en électrodécontamination ont été effectuées sur une base de deux semaines de traitement, sauf cas spécifiés dans ce mémoire. La consommation électrique des expériences réalisées avec la kaolinite donne des valeurs comprises entre 4 W.h et 14 W.h. Une extrapolation à des conditions identiques de la consommation énergétique ramenée à la quantité de matière première peut être effectuée. Cela aboutirait à des valeurs comprises entre 28 kWh.m⁻³ et 86 kWh.m⁻³. La consommation électrique des expériences réalisées avec le sédiment X se situe entre 71 Wh et 163 Wh. L'extrapolation de la consommation énergétique ramenée à la quantité de matière première aboutirait à 444 kWh.m⁻³ dans le cas de l'essai le plus performant en rendement et en consommation. Les travaux de dimensionnement réalisés en collaboration avec l'Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles de Pau ont permis de réfléchir sur la mise en place d'un pilote à l'échelle industrielle (Mory, 2007; Ablitzer *et al.*, 2008). Il est intéressant de constater que les résultats de cette étude ont situé un coût de fonctionnement entre 37,5 €/T MS et 150 €/T MS, ce qui laisse vraisemblablement penser que le procédé d'électrodécontamination semble être une solution alternative aux procédés actuels de traitement des sédiments.

La suite de ces travaux prévoit l'élaboration d'un pilote intermédiaire de 1 m³ qui permettra de valider le procédé à plus grande échelle. Le pilote qui reprend les caractéristiques citées dans ce mémoire (Partie 3 chap. 3) est en cours de réalisation.

Références bibliographiques

Ablitzer, S., Grezes, L., Siré, R. and Totain, A. (2008). *Projet de conception - Dimensionnement d'un procédé de décontamination électrocinétique de sédiments portuaires*. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour: 99p.

Acar, Y. B. (1993). "Principles of electrokinetic remediation." Environment Science Technology **27**(13): 2638-2647.

Acar, Y. B. and Alshawabkeh, A. N. (1993). "Principles of electrokinetic remediation." Environmental Science and Technology **27**(13): 2638-2647.

Acar, Y. B. and Alshawabkeh, A. N. (1996). "Electrokinetic remediation. I: Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite." Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering **122**(3): 173-185.

Acar, Y. B., Alshawabkeh, A. N. and Gale, R. J. (1993). "Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics." Waste Management **13**(2): 141-151.

Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M. and Parker, R. (1995). "Electrokinetic remediation: Basics and technology status." Journal of Hazardous Materials **40**(2): 117-137.

Acar, Y. B., Hamed, J. T., Alshawabkeh, A. N. and Gale, R. J. (1994). "Removal of cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical current." Geotechnique **44**(2): 239-254.

Acar, Y. B., Rabbi, M. F. and Ozsu, E. E. (1997). "Electrokinetic injection of ammonium and sulfate ions into sand and kaolinite beds." Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering **123**(3): 239-249.

Al-Shahrani, S. S. and Roberts, E. P. L. (2005). "Electrokinetic removal of caesium from kaolin." Journal of Hazardous Materials **122**(1-2): 91-101.

Alcantara, T., Pazos, M., Cameselle, C. and Sanroman, M. A. (2008). "Electrochemical remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite." Environmental Geochemistry and Health **30**(2): 89-94.

Alkan, M., Demirbas, O. and Dogan, M. (2005). "Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions." Microporous and Mesoporous Materials **83**(1-3): 51-59.

Alkan, M., Kalay, B., Dogan, M. and Demirbas, O. (2008). "Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design." Journal of Hazardous Materials **153**(1-2): 867-876.

Alshawabkeh, A. N. and Acar, Y. B. (1996). "Electrokinetic remediation. II: Theoretical model." Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering **122**(3): 186-196.

Alzieu, C. (1998). "Tributyltin: Case study of a chronic contaminant in the coastal environment." Ocean and Coastal Management **40**(1): 23-36.

Alzieu, C. (1999). Dragages et environnement marin : Etat des connaissances, Ed. Ifremer: 223p.

Alzieu, C. (2000). "Impact of tributyltin on marine invertebrates." Ecotoxicology **9**(1-2): 71-76.

Alzieu, C. (2001). "Estuarine and marine dredging." Dragage en estuaire et milieu marin(8): 68-71.

Alzieu, C. L., Sanjuan, J., Deltreil, J. P. and Borel, M. (1986). "Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies." Marine Pollution Bulletin **17**(11): 494-498.

Amiran, M. C., Wilde, C. L., Haltmeier, R. L., Pauling, J. D. and Sontag J.G, Jr. (1999). "Advanced sediment washing for decontamination of New York/New Jersey Harbor dredged materials." Proceedings of the Western Dredging Association 19th Technical Conference and 31st Texas A&M Dredging Seminar: 567-573.

Amouroux, D., Tessier, E. and Donard, O. F. X. (2000). "Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments." Environmental Science and Technology **34**(6): 988-995.

Amrate, S. and Akretche, D. E. (2005). "Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils." Chemosphere **60**(10): 1376-1383.

Angove, M. J., Johnson, B. B. and Wells, J. D. (1997). "Adsorption of cadmium(II) on kaolinite." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **126**(2-3): 137-147.

Arnarson, T. S. and Keil, R. G. (2001). "Organic-mineral interactions in marine sediments studied using density fractionation and X-ray photoelectron spectroscopy." Organic Geochemistry **32**(12): 1401-1415.

Arnold, C. G., Weidenhaupt, A., David, M. M., Muller, S. R., Haderlein, S. B. and Schwarzenbach, R. P. (1997). "Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: Effect of pH and ion composition." Environmental Science and Technology **31**(9): 2596-2602.

Bancon-Montigny, C. (2001). Optimisation d'une technique analytique couplée (GC-PFPD) pour la spéciation des composés organostanniques - Application à leur suivi dans le cycle hydrologique Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau: 211p.

Bancon-Montigny, C., Lespes, G. and Potin-Gautier, M. (1999). "Optimisation using experimental designs of the sample pretreatment: Application to the control of the organotins in sewage sludge by GC-FPD." Analyst **124**(8): 1265-1270.

Baraud, F. (1997). Approche de la vitesse électrocinétique du transport des ions dans les pores d'un modèle de sol en électrodécontamination. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau: 259p.

Baraud, F., Fourcade, M. C., Tellier, S. and Astruc, M. (1997). "Modelling of decontamination rate in an electrokinetic soil processing." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **68**(2): 105-121.

Barroso, C. M. and Moreira, M. H. (2002). "Spatial and temporal changes of TBT pollution along the Portuguese coast: Inefficacy of the EEC directive 89/677." Marine Pollution Bulletin **44**(6): 480-486.

Barroso, C. M., Moreira, M. H. and Bebianno, M. J. (2002). "Imposex, female sterility and organotin contamination of the prosobranch *Nassarius reticulatus* from the Portuguese coast." Marine Ecology Progress Series **230**: 127-135.

Barrow, N. J. (1985). "Reaction of anions and cations with variable-charge soils." Advances in agronomy. Vol. **38**: 183-230.

Barug, D. and Vonk, J. W. (1980). "Studies on the degradation of bis(tributyltin) oxide in soil." Pestic. Sci. **11**: 77-82.

Becker-van Slooten, K. and Tarradellas, J. (1995). "Organotins in Swiss lakes after their ban: Assessment of water, sediment, and Dreissena polymorpha contamination over a four-year period." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **29**(3): 384-392.

Benoit, C. (2005). Biogéochimie et enregistrements des composés organostanniques dans les sédiments du bassin d'arcachon. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, Bordeaux: 208p.

Bhattacharyya, K. G. and Gupta, S. S. (2008). "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review." Advances in Colloid and Interface Science **140**(2): 114-131.

Billard, H. (2001). "Centres de stockage des déchets : Impacts et prospective." Techniques de l'Ingénieur, Traité Environnement: 11p.

Bizily, S. P., Rugh, C. L., Summers, A. O. and Meagher, R. B. (1999). "Phytoremediation of methylmercury pollution: merB expression in *Arabidopsis thaliana* confers resistance to organomercurials." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **96**(12): 6808-6813.

Blunden, S. J. and Chapman, A. H. (1982). "The environmental degradation of organotin compounds - A review." Environmental Technology Letters **3**(6): 267-272.

Blunden, S. J. and Hill, R. (1984). "A ¹¹⁹mSn mossbauer and ¹¹⁹Sn NMR spectroscopic study of some triorganotin alkanesulphonates." Inorganica Chimica Acta **87**(1): 83-85.

Bonnet, C. (2000). Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de doctorat, Université de Metz, Metz: 326p.

Boulvain, F. (2007). "Une introduction aux processus sédimentaires." from <http://www2.ulg.ac.be/geolsed/processus/processus.htm>.

Bradl, H. B. (2004). "Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents." Journal of Colloid and Interface Science **277**(1): 1-18.

Braida, W., Christodoulatos, C., Ogundipe, A., Dermatas, D. and O'Connor, G. (2007). "Electrokinetic treatment of firing ranges containing tungsten-contaminated soils." Journal of Hazardous Materials **149**(3): 562-567.

Bryan, G. W. and Gibbs, P. E. (1991). "Impact of low concentrations of tributyltin (TBT) on marine organisms: A review." Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications: 323-361.

Bryan, G. W., Gibbs, P. E., Hummerstone, L. G. and Burt, G. R. (1986). "The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints." Journal - Marine Biological Association **66**(3): 611-640.

Bueno, M., Astruc, A., Astruc, M. and Behra, P. (1998). "Dynamic sorptive behavior of tributyltin on quartz sand at low concentration levels: Effect of pH, flow rate, and monovalent cations." Environmental Science and Technology **32**(24): 3919-3925.

Burton, E. D., Phillips, I. R. and Hawker, D. W. (2004). "Sorption and desorption behavior of tributyltin with natural sediments." Environmental Science and Technology **38**(24): 6694-6700.

Burton, E. D., Phillips, I. R. and Hawker, D. W. (2006). "Tributyltin partitioning in sediments: Effect of aging." Chemosphere **63**(1): 73-81.

Caillere, S., Henin, S. and Rautureau, M. (1982). Minéralogie des argiles. I. Structure et propriétés physico-chimique. 2e édition, Masson, Paris; INRA, Actualités Scientifiques et Agronomiques, 8: 184p.

Campy, M. and Meybeck, M. (1995). Les sédiments lacustres. Pouriot, R. et Meybeck, M. (Eds). Limnologie générale. Masson. Paris: 185-226.

Carlier-Pinasseau, C., Lespes, G. and Astruc, M. (1996). "Determination of butyltin and phenyltin by GC-FPD following ethylation by NaBEt₄." Applied Organometallic Chemistry **10**(7): 505-512.

Chamayou, M. and Legros, J. P. (1989). Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Paris, Presses Universitaires de France Editions: 592p.

Chamley, H. (1987). Sédimentologie, Dunod, Bordas; Collection Geosciences: 175.

Chamley, H. (1995). Clay mineral diagenesis, Kluwer; NATO ASI Series C, 453: 161-188.

Champ, M. A. (2000). "A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits." Science of the Total Environment **258**(1-2): 21-71.

Champ, M. A. (2003). "Economic and environmental impacts on ports and harbors from the convention to ban harmful marine anti-fouling systems." Marine Pollution Bulletin **46**(8): 935-940.

Chapman, P. M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G. and Allen, H. E. (1998). "Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: Binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation." Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences **55**(10): 2221-2243.

Cherian, S. and Oliveira, M. M. (2005). "Transgenic plants in phytoremediation: Recent advances and new possibilities." Environmental Science and Technology **39**(24): 9377-9390.

Chevalier, M., Donard, O., Tellier, S. and Yvon, Y. Procédé de décontamination active d'un milieu poreux imprégné d'eau, tel que sols, sédiments et vases, **FR2909016 (A1)** (2008), 17p.

Clozel, B., Battaglia, F., Conil, P. and Ignatiadis, I. (2002). Traitabilité par des méthodes physiques, chimiques et biologiques de sols contaminés - Rapport final., BRGM/ADEME: 359p.

Cojan, I. and Renard, M. (2006). Sédimentologie - 2^{ème} Edition. Paris, Dunod: 444p.

Coles, C. A. and Yong, R. N. (2002). "Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd." Applied Clay Science **22**(1-2): 39-45.

Collings, A. F., Farmer, A. D., Gwan, P. B., Pintos, A. P. S. and Leo, C. J. (2006). "Processing contaminated soils and sediments by high power ultrasound." Minerals Engineering **19**(5): 450-453.

Costarramone, N. (1996). Mise en oeuvre au laboratoire et au stade pilote de la décontamination électrocinétique d'un sol dans le cas d'une pollution fluorée. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau: 235p.

Costarramone, N., Tellier, S., Astruc, M., Grano, B. and Lecomte, D. (1998). "Application of an electrokinetic technique to the reclamation of fluoride polluted soils: Laboratory and pilot scale experiments." Waste Management and Research **16**(6): 555-563.

Currie, L. A. (1999). "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995)." Analytica Chimica Acta **391**(2): 105-126.

Dauchy, X., Cottier, R., Batel, A., Jeannot, R., Borsier, M., Astruc, A. and Astruc, M. (1993). "Speciation of butyltin compounds by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection." Journal of Chromatographic Science **31**(10): 416-421.

De Laeter, J. R., Bohlke, J. K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R. and Taylor, P. D. P. (2003). "Atomic weights of the elements: Review 2000 (IUPAC Technical Report)." Pure and Applied Chemistry **75**(6): 683-800.

De Mora, S. J. and Pelletier, E. (1997). "Environmental tributyltin research: Past, present, future." Environmental Technology **18**(12): 1169-1177.

De Mora, S. J., Stewart, C. and Phillips, D. (1995). "Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand." Marine Pollution Bulletin **30**(1): 50-57.

De Stefano, C., Foti, C., Sammartano, S. and Gianguzza, A. (1999). "Hydrolysis processes of organotin(IV) compounds in seawater." Chemical Processes in the Marine Environment.

Diez, S., Abalos, M. and Bayona, J. M. (2002). "Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation." Water Research **36**(4): 905-918.

Donard, O. F. X., Lespes, G., Amouroux, D. and Morabito, R. (2001). "Organotin compounds in the environment: Still a most critical issue." Trace Element Speciation for Environment, Food and Health: 142-175.

Dowson, P. H., Bubb, J. M. and Lester, J. N. (1993). "Temporal distribution of organotins in the aquatic environment: Five years after the 1987 UK retail ban on TBT based antifouling paints." Marine Pollution Bulletin **26**(9): 487-494.

Dowson, P. H., Bubb, J. M. and Lester, J. N. (1996). "Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments." Estuarine, Coastal and Shelf Science **42**(5): 551-562.

Dubascoux, S., Heroult, J., Le Hecho, I., Potin-Gautier, M. and Lespes, G. (2008). "Evaluation of a combined fractionation and speciation approach for study of size-based distribution of organotin species on environmental colloids." Analytical and Bioanalytical Chemistry **390**(7): 1805-1813.

Duchaufour, P. (2001). Introduction à la science du sol (Sol, végétation, environnement). Paris, Dunod: 331p.

Ebdon, L., Hill, S. J. and Rivas, C. (1998). "Organotin compounds in solid waste: A review of their properties and determination using high-performance liquid chromatography." TrAC - Trends in Analytical Chemistry **17**(5): 277-288.

Eick, M. J., Naprstek, B. R. and Brady, P. V. (2001). "Kinetics of Ni(II) sorption and desorption on kaolinite: Residence time effects." Soil Science **166**(1): 11-17.

Eykholt, G. R. and Daniel, D. E. (1990). "Electrokinetic decontamination of soils." Journal of Hazardous Materials **24**(2-3): 288.

Fawzy, E. M. (2008). "Soil remediation using in situ immobilisation techniques." Chemistry and Ecology **24**(2): 147-156.

Fent, K. (1996). "Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: Contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences." Science of the Total Environment **185**(1-3): 151-159.

Fent, K. and Hunn, J. (1995). "Organotins in freshwater harbors and rivers: Temporal distribution, annual trends and fate." Environmental Toxicology and Chemistry **14**(7): 1123-1132.

Ferrarese, E., Andreottola, G. and Oprea, I. A. (2008). "Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation." Journal of Hazardous Materials **152**(1): 128-139.

Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y. and Camel, V. (2005). "Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process." Chemosphere **59**(10): 1427-1437.

Forstner, U. (1989a). Contaminated sediments. Berlin, Springer-Verlag: 157p.

Fourcade, M. C. (1996). Approche expérimentale et modélisation du transport d'ions en décontamination électrocinétique à pH contrôlé. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau: 194p.

Frizon, F., Lorente, S. and Auzuech, C. (2005). "Nuclear decontamination of cementitious materials by electrokinetics: An experimental study." Cement and Concrete Research **35**(10): 2018-2025.

Geffard, O. (2001). Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, Bordeaux: 351p

Giulio Bernstein, A., Bonsembiante, E., Brusatin, G., Calzolari, G., Colombo, P., Dall'Igna, R., Hreglich, S. and Scarinci, G. (2002). "Inertization of hazardous dredging spoils." Waste Management **22**(8): 865-869.

Grommen, R. and Verstraete, W. (2002). "Environmental biotechnology: The ongoing quest." Journal of Biotechnology **98**(1): 113-123.

Haynes, D. and Johnson, J. E. (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.

Heidmann, I., Christl, I., Leu, C. and Kretzschmar, R. (2005). "Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: Experiments and modeling." Journal of Colloid and Interface Science **282**(2): 270-282.

Heidrich, D. D., Steckelbroeck, S. and Klingmuller, D. (2001). "Inhibition of human cytochrome P450 aromatase activity by butyltins." Steroids **66**(10): 763-769.

Heroult, J., Nia, Y., Denaix, L., Bueno, M. and Lespes, G. (2008). "Kinetic degradation processes of butyl- and phenyltins in soils." Chemosphere.

Heroult, J., Zuliani, T., Bueno, M., Denaix, L. and Lespes, G. (2008). "Analytical advances in butyl-, phenyl- and octyltin speciation analysis in soil by GC-PFPD." Talanta **75**(2): 486-493.

Herrington, T. M., Clarke, A. Q. and Watts, J. C. (1992). "The surface charge of kaolin." Colloids and Surfaces **68**(3): 161-169.

Ho, S. V., Athmer, C., Sheridan, P. W., Hughes, B. M., Orth, R., McKenzie, D., Brodsky, P. H., Shapiro, A., Thornton, R., Salvo, J., Schultz, D., Landis, R., Griffith, R. and Shoemaker, S. (1999). "The lasagna technology for in situ soil remediation. 1. Small field test." Environmental Science and Technology **33**(7): 1086-1091.

Ho, S. V., Athmer, C., Sheridan, P. W., Hughes, B. M., Orth, R., Mckenzie, D., Brodsky, P. H., Shapiro, A. M., Sivavec, T. M., Salvo, J., Schultz, D., Landis, R., Griffith, R. and Shoemaker, S. (1999). "The lasagna technology for in situ soil remediation. 2. Large field test." Environmental Science and Technology **33**(7): 1092-1099.

Hoch, M. (2001). "Organotin compounds in the environment - An overview." Applied Geochemistry **16**(7-8): 719-743.

Hoch, M. (2004). "Assessment of salinity variations in TBT adsorption onto kaolinite and montmorillonite at different pH levels." Water, Air, and Soil Pollution **152**(1-4): 349-362.

Hoch, M. and Bandara, A. (2005). "Determination of the adsorption process of tributyltin (TBT) and monobutyltin (MBT) onto kaolinite surface using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **253**(1-3): 117-124.

Hoch, M. and Schwesig, D. (2004). "Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems." Applied Geochemistry **19**(3): 323-334.

Holm, T. R. and Zhu, X. F. (1994). "Sorption by kaolinite of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ from landfill leachate-contaminated groundwater." Journal of Contaminant Hydrology **16**(3): 271-287.

Huang, X. D., El-Alawi, Y., Gurska, J., Glick, B. R. and Greenberg, B. M. (2005). "A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils." Microchemical Journal **81**(1): 139-147.

Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W. and Miles, N. J. (2002). "Microwave heating applications in environmental engineering - A review." Resources, Conservation and Recycling **34**(2): 75-90.

Jones, K. W., Feng, H., Stern, E. A., Lodge, J. and Clesceri, N. L. (2001). "Dredged material decontamination demonstration for the port of New York/New Jersey." Journal of Hazardous Materials **85**(1-2): 127-143.

Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., Lundstedt, S., van Bavel, B., Haglund, P. and Tysklind, M. (2006). "Comparison of Fenton's reagent and ozone oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged contaminated soils." Journal of Soils and Sediments **6**(4): 208-214.

Karagunduz, A., Gezer, A. and Karasuloglu, G. (2007). "Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils." Science of the Total Environment **385**(1-3): 1-11.

Kim, S.-J., Park, J.-Y., Lee, Y.-J., Lee, J.-Y. and Yang, J.-W. (2005). "Application of a new electrolyte circulation method for the ex situ electrokinetic bioremediation of a laboratory-prepared pentadecane contaminated kaolinite." Journal of Hazardous Materials **118**(1-3): 171-176.

Kishta, O., Adeeko, A., Li, D., Luu, T., Brawer, J. R., Morales, C., Hermo, L., Robaire, B., Hales, B. F., Barthelemy, J., Cyr, D. G. and Trasler, J. M. (2007). "In utero exposure to tributyltin chloride differentially alters male and female fetal gonad morphology and gene expression profiles in the Sprague-Dawley rat." Reproductive Toxicology **23**(1): 1-11.

Kornilovich, B., Mishchuk, N., Pshinko, G., Klishchenko, R. and Abbruzzese, K. (2005). "Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **265**(1-3): 114-123.

Kulkarni, M. and Chaudhari, A. (2007). "Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: An overview." Journal of Environmental Management **85**(2): 496-512.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C. (2008). "Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review." Waste Management **28**(1): 215-225.

Lageman, R., Clarke, R. L. and Pool, W. (2005). "Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution." Engineering Geology **77**(3-4 SPEC. ISS.): 191-201.

Langston, W. J. and Pope, N. D. (1995). "Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments." Marine Pollution Bulletin **31**(1-3): 32-43.

Larranaga, J. (1996). Décontamination électrocinétique en métaux lourds appliquées aux boues de station d'épuration urbaine. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau: 245p.

Lascourreges, J. F., Caumette, P. and Donard, O. F. X. (2000). "Toxicity of butyltin, phenyltin and inorganic tin compounds to sulfate-reducing bacteria isolated from anoxic marine sediments." Applied Organometallic Chemistry **14**(2): 98-107.

Laughlin Jr, R. B., Guard, H. E. and Coleman Iii, W. M. (1986). "Tributyltin in seawater: Speciation and octanol-water partition coefficient." Environmental Science and Technology **20**(2): 201-204.

Le Hecho, I., Tellier, S. and Astruc, M. (1998). "Industrial site soils contaminated with arsenic or chromium: Evaluation of the electrokinetic method." Environmental Technology **19**(11): 1095-1102.

Leguille, F., Castetbon, A., Astruc, M. and Pinel, R. (1993). "Study of the tributyltin water-solid partitioning." Environmental Technology **14**(10): 949-955.

Lockhart, N. C. (1980). "Electrical properties and the surface characteristics and structure of clays. I. Swelling clays." Journal of Colloid And Interface Science **74**(2): 509-519.

Luo, Q., Zhang, X., Wang, H. and Qian, Y. (2005). "The use of non-uniform electrokinetics to enhance in situ bioremediation of phenol-contaminated soil." Journal of Hazardous Materials **121**(1-3): 187-194.

Maguire, R. J. (1991). "Aquatic environmental aspects of non-pesticidal organotin compounds." Water pollution research journal of Canada **26**(3): 243-360.

Maguire, R. J., Carey, J. H. and Hale, E. J. (1983). "Degradation of the tri-n -butyltin species in water." Journal of Agricultural and Food Chemistry **31**(5): 1060-1065.

Maguire, R. J. and Tkacz, R. J. (1985). "Degradation of the tri-n -butyltin species in water and sediment from toronto harbor." Journal of Agricultural and Food Chemistry **33**(5): 947-953.

Manokararajah, K. and Sri Ranjan, R. (2005). "Electrokinetic retention, migration and remediation of nitrates in silty loam soil under hydraulic gradients." Engineering Geology **77**(3-4 SPEC. ISS.): 263-272.

Manzano, M. A., Perales, J. A., Sales, D. and Quiroga, J. M. (2004). "Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils." Chemosphere **57**(7): 645-654.

Martin, J. M., Meybeck, M., Salvadori, F. and Thomas, A. (1976). Pollution chimique des estuaries: Etat actuel des connaissances.: 287p.

Mascia, M., Palmas, S., Polcaro, A. M., Vacca, A. and Muntoni, A. (2007). "Experimental study and mathematical model on remediation of Cd spiked kaolinite by electrokinetics." Electrochimica Acta **52**(10 SPEC. ISS.): 3360-3365.

McAllister, B. G. and Kime, D. E. (2003). "Early life exposure to environmental levels of the aromatase inhibitor tributyltin causes masculinisation and irreversible sperm damage in zebrafish (*Danio rerio*)." Aquatic Toxicology **65**(3): 309-316.

Meegoda, J. N. and Perera, R. (2001). "Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments." Journal of Hazardous Materials **85**(1-2): 73-89.

Mendez, M. O. and Maier, R. M. (2008). "Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments." Re-views in Environmental Science and Biotechnology **7**(1): 47-59.

Michard, G. (1989). Equilibres Chimiques dans les Eaux Naturelles. Paris, Ed. Publisud: 351p.

Miranda-Trevino, J. C. and Coles, C. A. (2003). "Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH." Applied Clay Science **23**(1-4): 133-139.

Mishchuk, N., Kornilovich, B. and Klishchenko, R. (2007). "pH regulation as a method of intensification of soil electroremediation." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **306**(1-3 SPEC. ISS.): 171-179.

Mitchell, J. K. (1993). Fundamentals of soil behavior - Second Edition. New York, Wiley: 592p.

Moore, D. R. J., Noble, D. G., Walker, S. L., Trotter, D. M., Wong, M. P. and Pierce, R. C. (1992). "Canadian water quality guidelines for organotins." Scientific Series - Environment Canada, Inland Waters Directorate **191**: 145.

Morel, R. (1996). Les sols cultivés - 2^{ème} Edition. Paris, Lavoisier: 373p.

Mory, M. (2007). Dimensionnement d'un procédé de décontamination électrocinétique de sédiments portuaires. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour: 21p.

Muller, K., Daus, B., Morgenstern, P. and Wennrich, R. (2007). "Mobilization of antimony and arsenic in soil and sediment samples - Evaluation of different leaching procedures." Water, Air, and Soil Pollution **183**(1-4): 427-436.

Mulligan, C. N., Yong, R. N. and Gibbs, B. F. (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., Yong, R. N. and Gibbs, B. F. (2001). "Heavy metal removal from sediments by biosurfactants." Journal of Hazardous Materials **85**(1-2): 111-125.

Mulligan, C. N., Yong, R. N. and Gibbs, B. F. (2001). "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation." Engineering Geology **60**(1-4): 193-207.

Olphen, H. v. (1977). Clay colloid chemistry - Second Edition. New York, John Wiley & Sons Ltd Edition: 318p.

Ozcan, M. and Good, M. L. (1980). "Solubility of some organotin antifoulants in aqueous solutions." Proc. ACS Division Environmental Chemistry: 16 -19.

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

Pizzul, L., Sjogren, A., Castillo, M. D. P. and Stenstrom, J. (2007). "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by a two-step sequential treatment." Biodegradation **18**(5): 607-616.

Poerschmann, J., Kopinke, F. D. and Pawliszyn, J. (1997). "Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter." Environmental Science and Technology **31**(12): 3629-3636.

Pomerol, C., Lagabrielle, Y. and Renard, M. (2000). Eléments de Géologie - 12^{ème} Edition, Dunod: 746p.

Probst, R. F. and Hicks, R. E. (1993). "Removal of contaminants from soils by electric fields." Science **260**(5107): 498-503.

- Puppala, S. K., Alshawabkeh, A. N., Acar, Y. B., Gale, R. J. and Bricka, M. (1997). "Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil." Journal of Hazardous Materials **55**(1-3): 203-220.
- Ramade, F. (1998). Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau Paris, Ediscience: 800p.
- Reddy, K. R. and Parupudi, U. S. (1997). "Removal of chromium, nickel and cadmium from clays by in-situ electrokinetic remediation." Soil and Sediment Contamination **6**(4): 391-407.
- Reddy, K. R. and Shirani, A. B. (1997). "Electrokinetic remediation of metal contaminated glacial tills." Geotechnical and Geological Engineering **15**(1): 3-29.
- Rehman, A., Shakoori, F. R. and Shakoori, A. R. (2008). "Uptake of heavy metals by *Stylonychia mytilus* and its possible use in decontamination of industrial wastewater." World Journal of Microbiology and Biotechnology **24**(1): 47-53.
- Rémy, S. (2002). Spéciation du mercure dans les sols et dans les eaux de surface: Application au bassin versant de la Thur (Alsace, France). Thèse de doctorat, ULP Strasbourg, Strasbourg: 173p.
- Roulier, M., Kemper, M., Al-Abed, S., Murdoch, L., Cluxton, P., Chen, J.-L. and Davis-Hoover, W. (2000). "Feasibility of electrokinetic soil remediation in horizontal Lasagna(TM) cells." Journal of Hazardous Materials **77**(1-3): 161-176.
- Rudel, H., Muller, J., Steinhanses, J. and Schroter-Kermani, C. (2007). "Retrospective monitoring of organotin compounds in freshwater fish from 1988 to 2003: Results from the German environmental specimen bank." Chemosphere **66**(10): 1884-1894.
- Rulkens, W. (2005). "Introduction to the treatment of polluted sediments." Re-views in Environmental Science and Biotechnology **4**(3): 213-221.
- Sarkar, D., Essington, M. E. and Misra, K. C. (2000). "Adsorption of mercury(II) by kaolinite." Soil Science Society of America Journal **64**(6): 1968-1975.
- Sarradin, P. M., Astruc, A., Sabrier, R. and Astruc, M. (1994). "Survey of butyltin compounds in Arcachon Bay sediments." Marine Pollution Bulletin **28**(10): 621-628.
- Sarradin, P. M., Lapaquellerie, Y., Astruc, A., Latouche, C. and Astruc, M. (1995). "Long term behaviour and degradation kinetics of tributyltin in a marina sediment." Science of the Total Environment **170**(1-2): 59-70.
- Séby, F. and Donard, O. (2007). "Détermination d'espèces chimiques d'éléments (spéciation) dans l'environnement." Techniques de l'Ingénieur: 24p.
- Shapiro, A. P., Renaud, P. C. and Probst, R. F. (1989). "Preliminary studies on the removal of chemical species from saturated porous media by electroosmosis." PCH. Physicochemical hydrodynamics **11**(5-6): 785-802.

Shiba, S., Hirata, Y. and Seno, T. (2005). "Mathematical model for hydraulically aided electrokinetic remediation of aquifer and removal of nonanionic copper." Engineering Geology **77**(3-4 SPEC. ISS.): 305-315.

Shoham-Frider, E., Shelef, G. and Kress, N. (2007). "Mercury speciation in sediments at a municipal sewage sludge marine disposal site." Marine Environmental Research **64**(5): 601-615.

Shoukry, M. M. (1993). "Equilibrium study of tributyltin(IV) complexes with amino acids and related compounds." Bull. Soc. Chim. Fr. **130**: 117-120.

Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W. (2000). Chimie des milieux aquatiques - 3 ème Edition. Paris, Dunod: 567p.

Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2002). "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters." Applied Geochemistry **17**(5): 517-568.

Sposito, G. (1983). "The chemical forms of trace metals in soils." Applied environmental geochemistry: 123-170.

Srivastava, P., Singh, B. and Angove, M. (2005). "Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite." Journal of Colloid and Interface Science **290**(1): 28-38.

Stang, P. M. and Seligman, P. F. (1986). "Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay, CA." Proc. Organotin Symp. **4**: 1189-1194.

Stewart, C. and de Mora, S. J. (1990). "A review of the degradation of tri(n-butyl)tin in the marine environment." Environmental Technology **11**(6): 565-570.

Stichnothe, H., Thoming, J. and Calmano, W. (2001). "Detoxification of tributyltin contaminated sediments by an electrochemical process." Science of the Total Environment **266**(1-3): 265-271.

Tabassum, S. and Pettinari, C. (2006). "Chemical and biotechnological developments in organotin cancer chemotherapy." Journal of Organometallic Chemistry **691**(8): 1761-1766.

Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L. G., Muntau, H., Van Leeuwen, H. P. and Lobinski, R. (2000). "Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000)." Pure and Applied Chemistry **72**(8): 1453-1470.

Tuin, B. J. W. and Tels, M. (1990). "Extraction kinetics of six heavy metals from contaminated clays soils." Environmental Technology **11**(6): 541-554.

Unger, M. A., MacIntyre, W. G. and Huggett, R. J. (1988). "Sorption behavior of tributyltin on estuarine and freshwater sediments." Environmental Toxicology and Chemistry **7**(11): 907-915.

US-EPA (1999). Superfund Innovative Technology Evaluation - Technology Profiles Tenth Edition - Volume 2 Emerging Technology Program. Cincinnati, Ohio, US-EPA: 280p.

Valentin, L., Lu-Chau, T. A., Lopez, C., Feijoo, G., Moreira, M. T. and Lema, J. M. (2007). "Biodegradation of dibenzothiophene, fluoranthene, pyrene and chrysene in a soil slurry reactor by the white-rot fungus *Bjerkandera* sp. BOS55." Process Biochemistry **42**(4): 641-648.

Valls, M. and De Lorenzo, V. (2002). "Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution." FEMS Microbiology Reviews **26**(4): 327-338.

Wang, J.-Y., Zhang, D.-S., Stabnikova, O. and Tay, J.-H. (2005). "Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from sewage sludge." Journal of Hazardous Materials **124**(1-3): 139-146.

Watanabe, N., Sakai, S. I. and Takatsuki, H. (1995). "Release and degradation half lives of tributyltin in sediment." Chemosphere **31**(3): 2809-2816.

Weast, R. C. (1975-1976). Handbook of Chemistry and Physics 56th Edition. Cleveland, Ohio, CRC Press

Weidenhaupt, A., Arnold, C., Muller, S. R., Haderlein, S. B. and Schwarzenbach, R. P. (1997). "Sorption of organotin biocides to mineral surfaces." Environmental Science and Technology **31**(9): 2603-2609.

Wen, X. and Allen, H. E. (1999). "Mobilization of heavy metals from Le An River sediment." Science of the Total Environment **227**(2-3): 101-108.

Whalen, M. M. and Loganathan, B. G. (2001). "Butyltin exposure causes a rapid decrease in cyclic AMP levels in human lymphocytes." Toxicology and Applied Pharmacology **171**(3): 141-148.

Yeung, A. T. and Datla, S. (1995). "Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil." Canadian Geotechnical Journal **32**(4): 569-583.

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

ANNEXES

ANNEXE I

Données complémentaires sur les composés organostanniques

Les tableaux suivants viennent en complément des informations citées dans la Partie 1 chap. 1. I.5. le Tableau LXVII présente la solubilité de quelques composés organostanniques dans différents milieux et le Tableau LXVIII la solubilité de quelques composés inorganiques de l'étain dans différents milieux. Le Tableau LXIX donne les temps de demi-vie du tributylétain dans les sédiments et les sols.

Tableau LXVII. Solubilité de quelques composés organostanniques (mg.L⁻¹)

Compound	Medium	T	Contact time	Solubility	Ref.
(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	distilled water pH 6	25°C	1 day	598	(Ozcan et Good, 1980)
	seawater pH 7	"	"	5.36	"
	seawater pH 8.8	"	"	14.5	"
(C ₄ H ₉) ₃ SnF	distilled water pH 1	25°C	1 day	115	"
	distilled water pH 4	"	"	30.4	"
	distilled water pH 6	"	"	21.2	"
	distilled water pH 11	"	"	13.7	"
	seawater pH 7	"	"	4.5	"
	seawater pH 8.8	"	"	4.96	"
(C ₄ H ₉) ₃ SnOCOCH ₃	distilled water pH 1	25°C	1 day	78.6	"
	distilled water pH 4	"	"	288	"
	distilled water pH 6	"	"	256	"
	distilled water pH 11	"	"	176	"
	seawater pH 7	"	"	6.4	"
	seawater pH 8.8	"	"	13.1	"
((C ₄ H ₉) ₃ Sn) ₂ O	distilled water pH 1	25°C	1 day	364	"
	seawater pH 7	"	"	12.8	"
	seawater pH 8.8	"	"	7.04	"
	glycine hydrochloride 0.05M pH 2-2.8	20°C	4 days	60 - 22	(1983)
	formate 0.05M pH 3	"	"	12	"
	acetate 0.05M pH 4-5.6	"	"	10 - 5	"
	phosphate 0.05M pH 6-6.6	"	"	0,75	"
	phosphate 0.05M pH 7-7.8	"	"	4 - 1.5	"
	tris-HCl 0.05M pH 8.1-9.2	"	"	31 - 29	"
	glycinate pH 10	"	"	18	"
carbonate pH 10.8	"	"	14	"	
	unspecified	25°C	1 day	28000	(Blunden et Hill, 1984)
(C ₄ H ₉) ₃ SnOSO ₂ CH ₃	"	"	"	24000	"
(C ₄ H ₉) ₃ SnOSO ₂ C ₂ H ₅					

Tableau LXVIII. Solubilité des composés organiques et inorganiques de l'étain, Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition (1975-1976)

compound	density	cold water	hot water	Other solvents
Tributyltin acetate (C ₄ H ₉) ₃ Sn(OOCH ₃)	1.27	insoluble	insoluble	soluble in Benzène, MeOH
SnO	6.446	insoluble	insoluble	Decompose in acids, alkyls ; slightly soluble in NH ₄ Cl
SnO _x .xH ₂ O			decompose to SnO	Decompose in acids, alkyls ; soluble in alkyl- carbonate ; insoluble in NH ₄ OH
SnO ₂	6.95	insoluble	insoluble	Decompose in KOH , NaOH
SnO ₂ .xH ₂ O		insoluble	insoluble	Soluble in acids, alkyls, K ₂ CO ₃
SnS	5.22	0.000002		Decompose in HCl, alkyls, (NH ₄) ₂ S

Tableau LXIX. Temps de demi-vie du tributylétain dans les sédiments et les sols.

Medium	[OT] ₀	Conditions	t _{1/2}	Ref.
silt loam – pH 6 – < 2 mm	1 µg g ⁻¹	wet soil – dark – 20°C	15 w	(Barug et Vonk, 1980)
sandy loam – pH 7.3 – < 2 mm	"	"	20 w	"
Toronto Harbour sediment - < 850 µm	"	water / sediment mixture (50 ml and 50 g) – dark – 20°C	16 ± 2 w	(Maguire et Tkacz, 1985)
"	"	" – " – " – KCN	> 11 mo	"
San Diego Bay sediment + seawater	171 ng g ⁻¹	aerated tank – dark – 15°C	23 w	(Stang et Seligman, 1986)
freshwater sediment (< 2 mm) + respective water	449 ng g ⁻¹ 1290 ng g ⁻¹	aerated tank – alternate 12 h light and dark cycles – 14°C	51 w 111 w (surface)	(Dowson <i>et al.</i> , 1993)
"	449 ng g ⁻¹	"	tens of years (anaerobic)	"
freshwater, estuarine or marine sediment	500 to 5000 ng g ⁻¹	tank – alternate 12 h light and dark cycles – 6 °C	10 – 15.5 w	(Leguille <i>et al.</i> , 1993)
"	"	" – " – 25°C	4.3 – 8.2 w	"
marina sediment, New Zealand	-	in situ core profile	1.85 y	(De Mora <i>et al.</i> , 1995)
"	-	"	1.3 – 4.4 y	"
sediment from East Anglia	-	"	0.9 – 5.2 y	(Dowson <i>et al.</i> , 1993)
marina sediment, Oleron , France	-	"	1.9 – 2.3 y	(Sarradin <i>et al.</i> , 1995)
marina sediment, Sidney, Canada	-	"	8.7 ± 0.7 y	(Stewart et de Mora, 1990)

W : week

M : month

Y : year

ANNEXE II

Analyse granulométrique des matrices solides

L'analyse granulométrique des différentes matrices utilisées lors de ces travaux (la kaolinite et le sédiment X) a été réalisée à l'aide d'un granulomètre à laser (Beckman Coulter). Les résultats donnent la répartition en surface des particules. Il faut noter que le sédiment X a été tamisé à 600 μm avant son analyse au granulomètre à laser

- Principales données pour la kaolinite:

10 % des particules ont un diamètre inférieur à 1,847 μm

50 % des particules ont un diamètre inférieur à 5,983 μm

90 % des particules ont un diamètre inférieur à 16,25 μm

- Principales données pour le sédiment X:

10 % des particules ont un diamètre inférieur à 31,11 μm

50 % des particules ont un diamètre inférieur à 195,8 μm

90 % des particules ont un diamètre inférieur à 544,6 μm



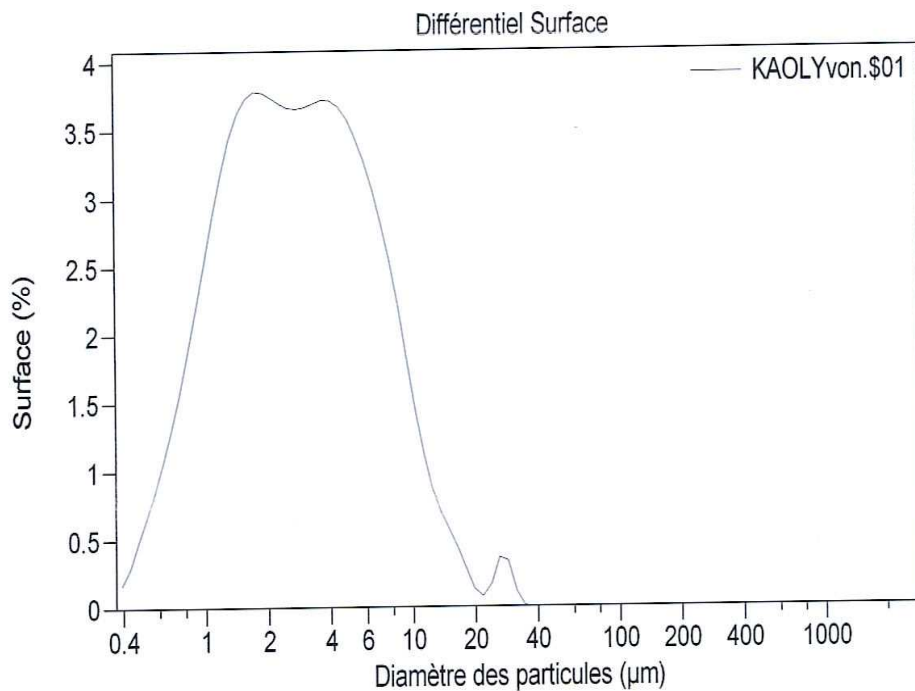
Granulomètre LS

2 Jul 2008

Ecole des mines d'ALES

Nom du fichier: KAOLYvon.\$01
 Réf. échantillon: Kaolinite LCABIE16.06.08
 Analyse N°: 1
 Modèle optique: Yvon.rfd
 LS 230 VSM+

Nom de sauvegarde: KAOLYvon
 Opérateur: jsb+Ole



Volume Statistiques (Arithmétique)

KAOLYvon.\$01

Calculs de 0.375 µm à 2000 µm

Volume:	100%	Ecart-type:	6.691 µm		
Moyenne:	7.884 µm	Variance:	44.77 µm ²		
Médiane:	5.983 µm	Skewness:	1.751 Dissymétrie à droite		
Rapport Moyenne/Médiane:	1.318	Kurtosis:	2.838 Leptokurtique		
Mode:	7.083 µm				
% >	10	25	50	75	90
µm	16.25	9.756	5.983	3.365	1.847



KAOLYvon.\$01

Volume %	Diamètre des particules µm >
10	16.25
20	11.12
25	9.756
30	8.765
40	7.229
50	5.983
60	4.888
70	3.869
75	3.365
80	2.856
90	1.847
95	1.341
99	0.791

KAOLYvon.\$01

Diamètre de classe (Gauche) µm	Diff. Surface %	Cum. < Surface %	Diamètre de classe (Gauche) µm	Diff. Surface %	Cum. < Surface %
0.375	0.17	0	7.421	2.54	86.9
0.412	0.30	0.17	8.147	2.20	89.4
0.452	0.48	0.46	8.943	1.82	91.6
0.496	0.66	0.94	9.817	1.44	93.4
0.545	0.85	1.60	10.78	1.11	94.9
0.598	1.07	2.45	11.83	0.87	96.0
0.656	1.31	3.52	12.99	0.70	96.8
0.721	1.58	4.83	14.26	0.57	97.5
0.791	1.88	6.41	15.65	0.43	98.1
0.868	2.21	8.29	17.18	0.28	98.5
0.953	2.54	10.5	18.86	0.13	98.8
1.047	2.88	13.0	20.70	0.072	99.0
1.149	3.18	15.9	22.73	0.16	99.0
1.261	3.44	19.1	24.95	0.36	99.2
1.385	3.62	22.5	27.39	0.34	99.5
1.520	3.74	26.2	30.07	0.11	99.9
1.668	3.78	29.9	33.01	0.0072	99.99
1.832	3.78	33.7	36.24	0	100
2.011	3.74	37.5	39.78	0	100
2.207	3.70	41.2	43.67	0	100
2.423	3.67	44.9	47.94	0	100
2.660	3.66	48.6	52.62	0	100
2.920	3.67	52.2	57.77	0	100
3.205	3.70	55.9	63.41	0	100
3.519	3.72	59.6	69.61	0	100
3.863	3.72	63.3	76.42	0	100
4.240	3.67	67.0	83.89	0	100
4.655	3.58	70.7	92.09	0	100
5.110	3.45	74.3	101.1	0	100
5.610	3.27	77.7	111.0	0	100
6.158	3.06	81.0	121.8	0	100
6.760	2.82	84.1	133.7	0	100

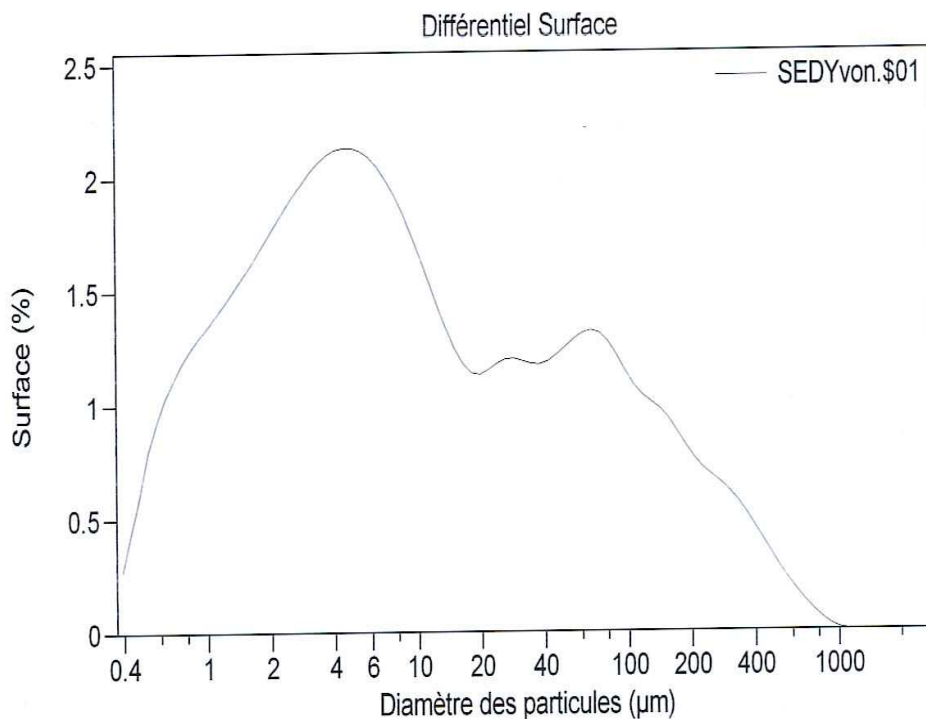


Granulomètre LS

2 Jul 2008

Ecole des mines d'ALES

Nom du fichier: SEDYvon.\$01 Nom de sauvegarde: SEDYvon
 Réf. échantillon: SedimentX LCABIE16.06.08 Opérateur: jsb+Ole
 Analyse N°: 1
 Modèle optique: Yvon.rfd
 LS 230 VSM+ Tamisé 600 µm



Volume Statistiques (Arithmétique)

SEDYvon.\$01

Calculs de 0.375 µm à 2000 µm

Volume:	100%	Ecart-type:	203.2 µm		
Moyenne:	248.0 µm	Variance:	41280 µm ²		
Médiane:	195.8 µm	Skewness:	1.005 Dissymétrie à droite		
Rapport Moyenne/Médiane:	1.266	Kurtosis:	0.517 Leptokurtique		
Mode:	356.1 µm				
% >	10	25	50	75	90
µm	544.6	367.8	195.8	83.56	31.11



SEDIvon.\$01

Volume %	Diamètre des particules µm >
10	544.6
20	414.6
25	367.8
30	327.4
40	256.9
50	195.8
60	145.5
70	102.4
75	83.56
80	66.57
90	31.11
95	12.66
99	3.156

SEDIvon.\$01

Diamètre de classe (Gauche) µm	Diff. Surface %	Cum. < Surface %	Diamètre de classe (Gauche) µm	Diff. Surface %	Cum. < Surface %
0.375	0.27	0	7.421	1.92	49.5
0.412	0.44	0.27	8.147	1.84	51.4
0.452	0.60	0.71	8.943	1.75	53.3
0.496	0.79	1.31	9.818	1.64	55.0
0.545	0.92	2.10	10.78	1.54	56.7
0.598	1.03	3.02	11.83	1.43	58.2
0.656	1.11	4.05	12.99	1.33	59.6
0.721	1.18	5.16	14.26	1.25	61.0
0.791	1.24	6.34	15.65	1.18	62.2
0.868	1.30	7.59	17.18	1.14	63.4
0.953	1.34	8.88	18.86	1.13	64.5
1.047	1.39	10.2	20.71	1.15	65.6
1.149	1.44	11.6	22.73	1.18	66.8
1.261	1.50	13.1	24.95	1.20	68.0
1.384	1.55	14.6	27.39	1.20	69.2
1.520	1.61	16.1	30.07	1.19	70.4
1.668	1.67	17.7	33.01	1.18	71.6
1.832	1.73	19.4	36.24	1.18	72.7
2.011	1.80	21.1	39.78	1.19	73.9
2.207	1.86	22.9	43.67	1.22	75.1
2.423	1.92	24.8	47.94	1.25	76.3
2.660	1.97	26.7	52.62	1.28	77.6
2.920	2.02	28.7	57.77	1.31	78.9
3.205	2.07	30.7	63.41	1.32	80.2
3.519	2.10	32.8	69.61	1.31	81.5
3.863	2.12	34.9	76.42	1.27	82.8
4.240	2.13	37.0	83.89	1.21	84.1
4.655	2.13	39.1	92.09	1.14	85.3
5.110	2.12	41.3	101.1	1.08	86.4
5.610	2.09	43.4	111.0	1.04	87.5
6.158	2.05	45.5	121.8	1.01	88.6
6.760	1.99	47.5	133.7	0.98	89.6

ANNEXE III

Autres résultats physico-chimiques sur le sédiment X

Des informations complémentaires concernant le sédiment X sont apportées par cette annexe III. Le Tableau LXX rapporte les résultats des analyses chimiques réalisées par un laboratoire indépendant.

Tableau LXX. Analyses chimiques réalisées sur le sédiment X.

Paramètres	Résultats		Unités
	004502		
CHIMIE GENERALE			
pH dans l'eau ✓	8.7		unité pH
Chlorure	29113		mg/kg MS
Cyanures totaux ✓	<0.1		mg/kg MS
☒ Matières sèches ✓	42.7		%
☒ Azote Kjeldhal ✓	2.4		g/kg MS en N
Carbone organique	102.5		g/kg MS en C
☒ Aluminium (sol.NF EN 13346) ✓	31245		mg/kg MS
☒ Arsenic (mise sol. NF EN 13346) ✓	196		mg/kg MS
☒ Cadmium (mise sol.NF EN 13346) ✓	5.9		mg/kg MS
☒ Chrome (mise sol. NF EN 13346) ✓	94		mg/kg MS
☒ Cuivre (mise sol. NF EN 13346) ✓	1459		mg/kg MS
☒ Mercure (mise sol. NF EN 13346) ✓	111.5		mg/kg MS
☒ Nickel (mise sol. NF EN 13346) ✓	42		mg/kg MS
☒ Plomb (mise sol. NF EN 13346) ✓	1340		mg/kg MS
Selenium (mise.sol.NF EN13346)	<2		mg/kg MS
☒ Zinc (mise sol. NF EN 13346) ✓	3493		mg/kg MS
Antimoine total	13		mg/kg MS
Baryum total	129		mg/kg MS
Molybdène total	16		mg/kg MS
☒ Phosphore T(m.sol. NF X 31-147) ✓	807		mg/kg MS en P
COMPOSES ORGANOMETALLIQUES			
☒ Monobutylétain ✓	288		µg/kg MS en Sn
☒ Dibutylétain ✓	1028		µg/kg MS en Sn
☒ Tributylétain ✓	9576		µg/kg MS en Sn
☒ Mono-octylétain	N.M		µg/kg MS en Sn
☒ Di-octylétain	N.M		µg/kg MS en Sn
☒ Triphenylétain	N.M		µg/kg MS en Sn
☒ Tricyclohexylétain	N.M		µg/kg MS en Sn

Un profil acido-basique a également été effectué (Figure 100 et Figure 101) au titrateur automatique (TitraLab[®], modèle TIM960, Radiometer Analytical). Pour cela, 1g de sédiment a été dissous dans 20 ml d'eau MilliQ.

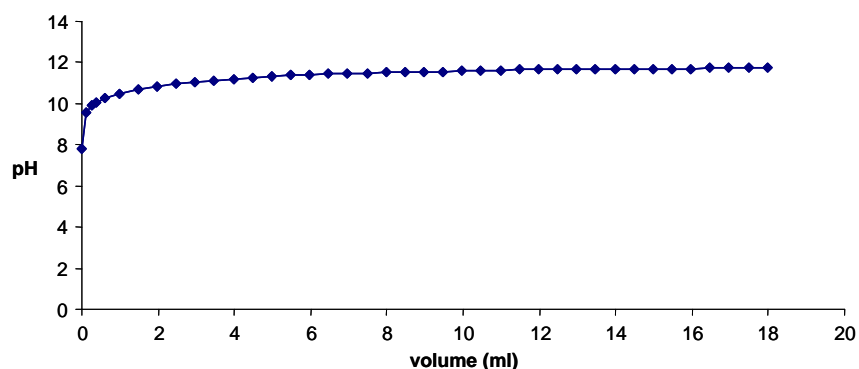


Figure 100 Profil basique du sédiment X réalisés avec de la Soude (NaOH 0.1 M)

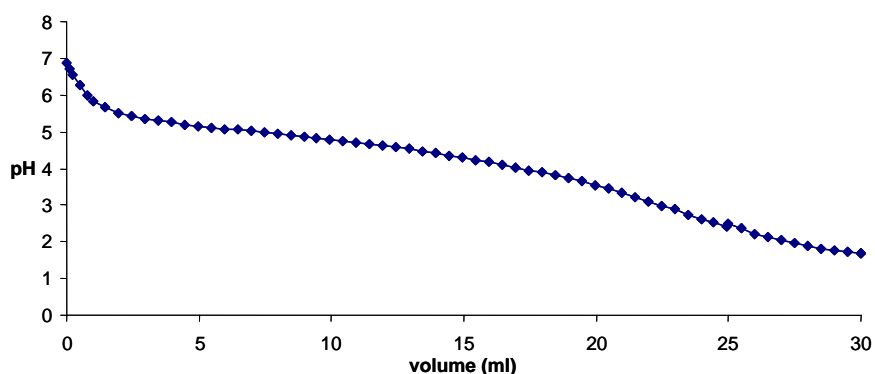


Figure 101 Profil acide du sédiment X réalisés avec de l'acide Chlorhydrique (HCl 0.1 M)

Le profil basique n'indique pas de point d'inflexion. Par contre, le profil acide permet de voir un point d'inflexion vers 23 mL de HCl versé. Ce point d'inflexion correspond à la neutralisation des deux basicités des couples $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ($\text{pK}_{\text{a}1} = 6,4$) et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{pK}_{\text{a}2} = 10,3$). En effet, la présence de CO_3^{2-} dissous indiquerait un pH initial de 12,2. Or, la valeur trouvée du pH est de 7,4. Le pH obtenu est bien plus bas car les CO_3^{2-} se complexent avec les Ca^{2+} présent pour former CaCO_3 . Cette précipitation des carbonates en carbonate de calcium abaisse le $\text{pK}_{\text{a}2}$ et celui-ci devient voisin du $\text{pK}_{\text{a}1}$.

La valeur du volume équivalent (23 mL) permet de déterminer la concentration en

$$\text{Carbonates : } n(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{n(\text{H}^+ \text{ versés})}{2} = \frac{0,023 \times 0,1}{2} = 0,00115 \text{ moles}$$

Soit : $0,00115 \times 60 = 0,069 \text{ g CO}_3^{2-}$ Il y a donc environ 69 mg.g^{-1} de carbonates de calcium dans le sédiment X. Cette valeur se rapproche de celle obtenue au photomètre de flamme pour le dosage des ions Ca^{2+} ($74,1 \text{ mg.g}^{-1}$).

ANNEXE IV

**Compléments sur les propriétés physico-chimiques de la kaolinite
et de divers réactifs**

La Figure 102 présente la solubilité de la kaolinite en fonction du pH. Pour des pH très basiques, la kaolinite tend à se déstructurer ce qui rend difficile l'analyse des composés MBT, DBT et TBT dans cette matrice.

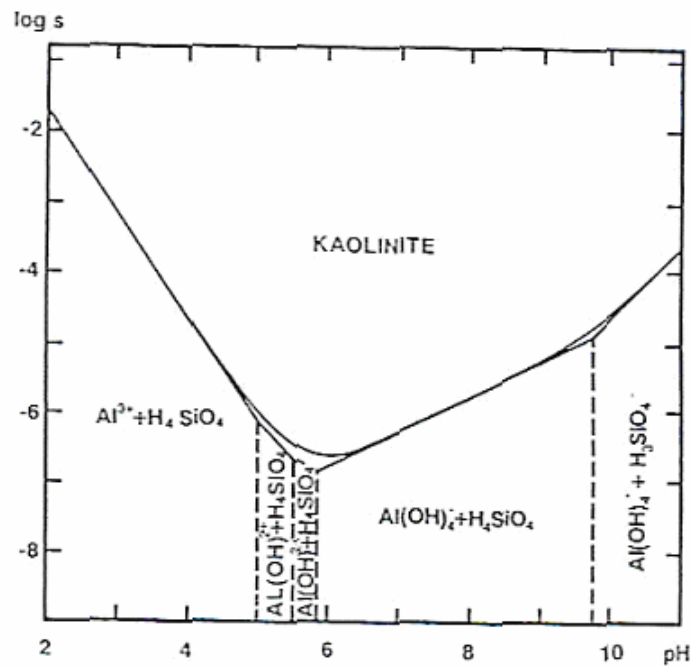


Figure 102. Solubilité de la kaolinite en fonction du pH (Michard, 1989)

L'acide ascorbique peut exister sous trois degrés d'oxydoréduction différents : la forme réduite ou acide ascorbique, la forme semi-réduite ou mono-oxydée, appelée acide monodéhydro-ascorbique et la forme oxydée ou acide déhydro-ascorbique (Figure 103).

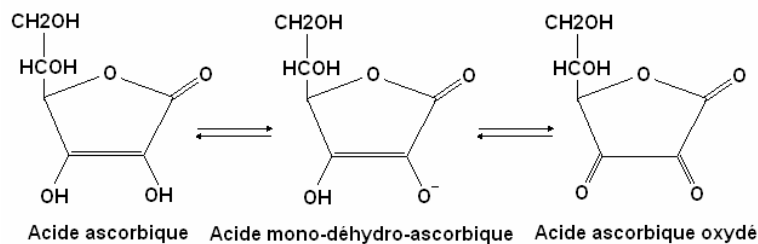


Figure 103. Différentes espèces chimiques de l'acide ascorbique suivant le degré d'oxydoréduction.

L'acide mono-déhydro-ascorbique est un radical anion relativement inerte, ne réagissant pas avec l'oxygène car il est stabilisé par résonnance (effet mésomère) et formation d'une liaison hydrogène intra-moléculaire. Les pKa de l'acide ascorbique sont de 4,10 et 11,76.

L'équilibre acido-basique de l'alanine est donné par la Figure 104.

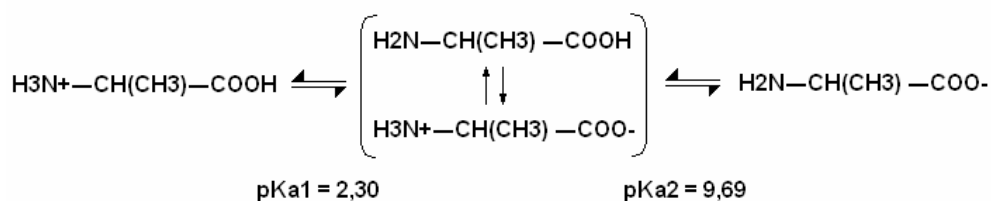


Figure 104. Espèces chimiques de l'alanine en fonction du pH.

ANNEXE V

Résultats des essais n°10 et n°11 en électrodécontamination

Les essais en électrodécontamination sur le sédiment X avec l'ascorbate de sodium et l'alanine sont détaillés ci après.

I. Essai N°10 : Ascorbate de Sodium ($C_6H_7O_6Na$)

1. Conditions opératoires

Tableau LXXI. Conditions opératoires de l'essai n°10.

Alimentation cathodique	$C_6H_7O_6Na$ (1.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Alimentation anodique	$C_6H_7O_6Na$ (1.10^{-2} mol/L) + NaOH (2.10^{-2} mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	9,5 ± 0,5 (anode) et 9,2 ± 0,4 (cathode)
Masse de sédiment (g)	98
Durée de la manipulation (heures)	332
Moyenne de la température ambiante (°C)	20 ± 1
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	22 ± 1

Dans cet essai où les conditions basiques sont recherchées, l'alimentation anodique est constituée d'un mélange d'ascorbate de sodium et de soude. Une différence par rapport aux autres essais se situe également dans le fait que le sédiment a été conditionné avec la solution d'ascorbate de sodium à 1.10^{-2} mol.L⁻¹.

2. Suivi du potentiel imposé et de l'intensité

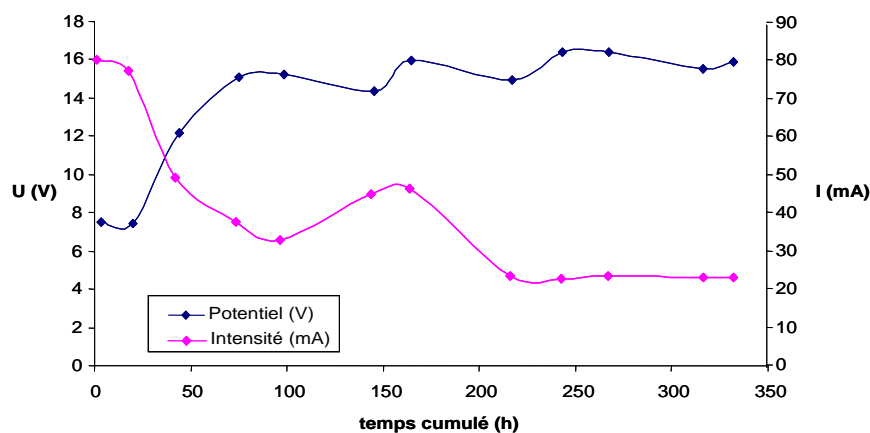


Figure 105. Evolution du potentiel imposé et de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°10).

La moyenne de la tension appliquée jusqu'à 20 h de fonctionnement est de 7.49 ± 0.07 V. Puis, le potentiel a été augmenté pour obtenir une valeur théorique de 15 V. la moyenne de la tension appliquée aux électrodes est alors de 15 ± 1 V. L'intensité de départ est très forte (80,2 mA). Elle diminue progressivement au cours de l'expérience pour se stabiliser autour de 22 mA. La moyenne de l'intensité dans la cellule tout le long de la manipulation est de 40 ± 20 mA.

3. Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.

Les Figure 106 et Figure 107 présentent l'évolution de la ddp par rapport à l'anode et du pH dans la cellule au cours de l'essai.

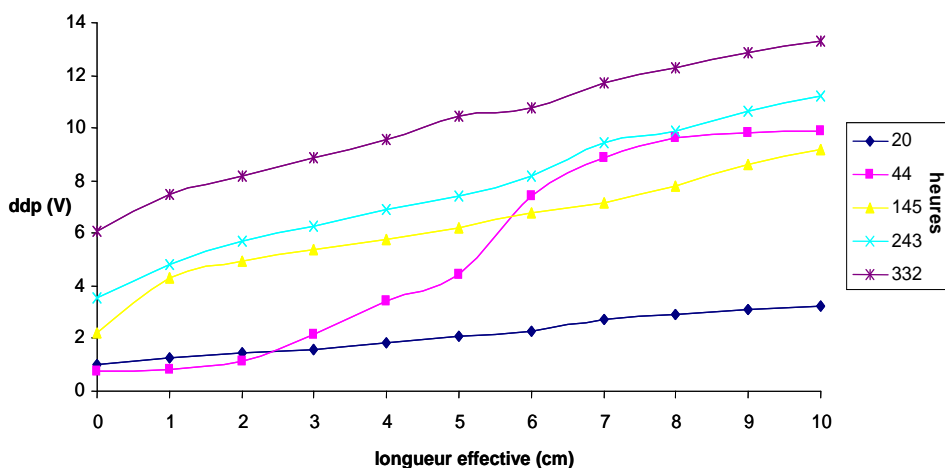


Figure 106. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°10).

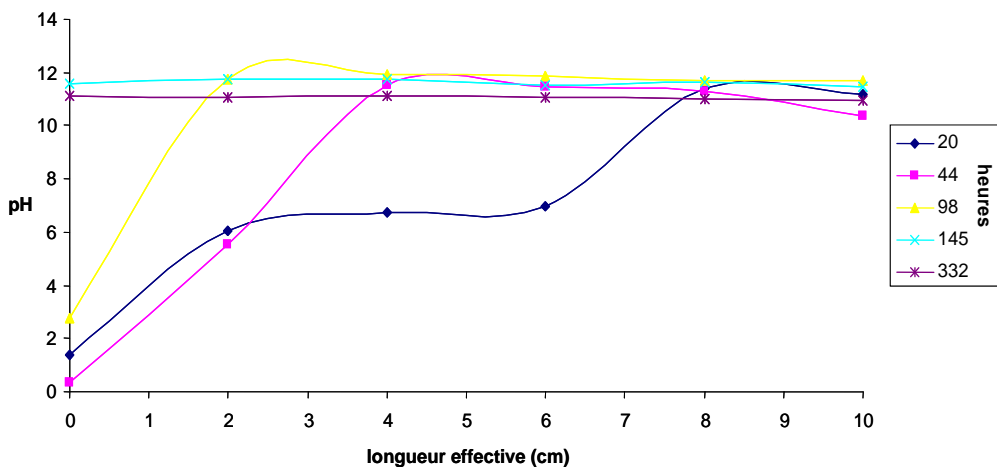


Figure 107. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°10).

La Figure 106 montre l'évolution du potentiel dans la cellule. Dans les premières heures de fonctionnement, dû à l'application d'une tension de 7,5 V, le gradient de potentiel est faible ($0,22 \text{ V.cm}^{-1}$). Suite à l'application d'une tension de 15 V, il va augmenter pour atteindre une valeur moyenne de $0,7 \pm 0,2 \text{ V.cm}^{-1}$. La Figure 107 montre la migration du front basique vers le compartiment anodique. Dans cet essai, au niveau du compartiment anodique, le pH dans la matrice solide est très faible en raison de la production de H^+ . La solution d'alimentation n'a pas pu neutraliser tous les ions H^+ produits d'où les valeurs de pH proche de 2. Toutefois, le front basique a pu migrer tout le long de la cellule pour instaurer dans la cellule un pH proche de 12, stable à partir de 145 h de fonctionnement. Le pH moyen de l'essai est de 11 ± 1 .

4. Débit d'électroosmose

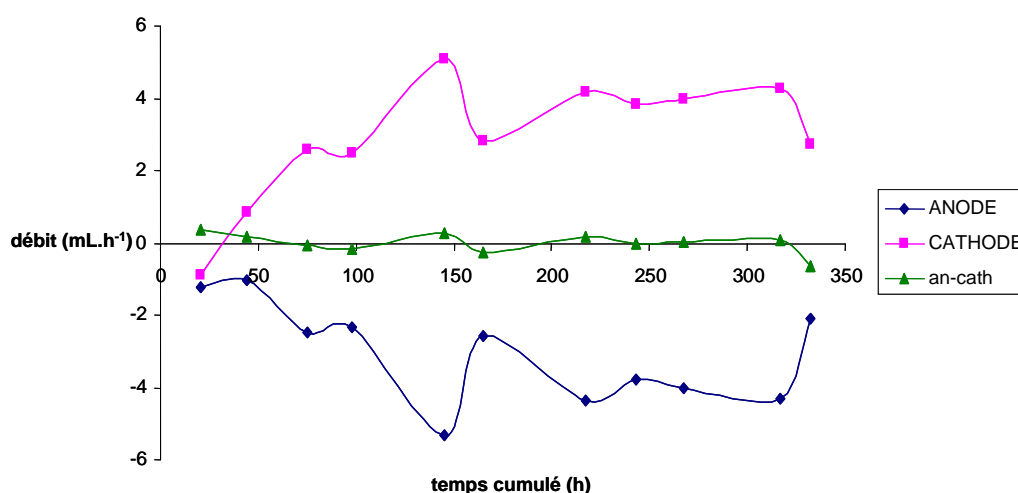


Figure 108. Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°10).

Les moyennes des débits électroosmotiques aux électrodes sont de $3 \pm 1 \text{ mL.h}^{-1}$ à l'anode et à la cathode. La moyenne de ces débits est de $3,06 \pm 0,01 \text{ mL.h}^{-1}$. Ce débit est plus faible que les autres essais mais reste relativement constant dans la durée de l'expérience.

5. Bilan de la décontamination et discussion

La Figure 109 montre le pourcentage cumulé dans les récupérations anodiques et cathodiques des composés butylés de l'étain en fonction de la durée de l'expérience. La Figure 110 montre

les masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode en fonction du temps.

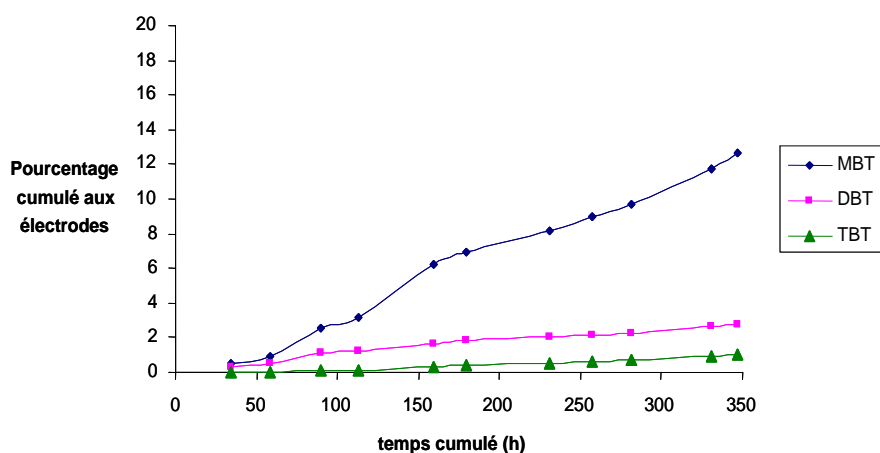


Figure 109. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°10)

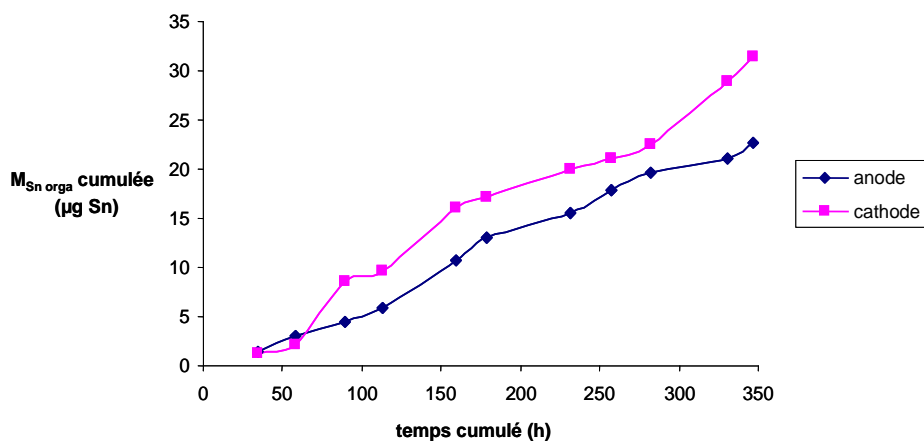


Figure 110. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°10)

D'après les Figure 109 et Figure 110, les quantités recueillies aux électrodes restent faibles. La Figure 109 indique des pourcentages cumulés de 12 %, 3 % et 1 % par rapport à la quantité initiale de composés, respectivement pour le MBT, le DBT et le TBT. La Figure 110 montre que les composés butylés de l'étain sont récupérés à l'anode et à la cathode. Ceci confirme la formation de complexes anioniques dans le milieu étudié, en plus de la présence des composés cationiques et neutres supposés être majoritaires sortant à la cathode.

La Figure 111 présente les concentrations en MBT, DBT et TBT des différentes fractions solides après traitement.

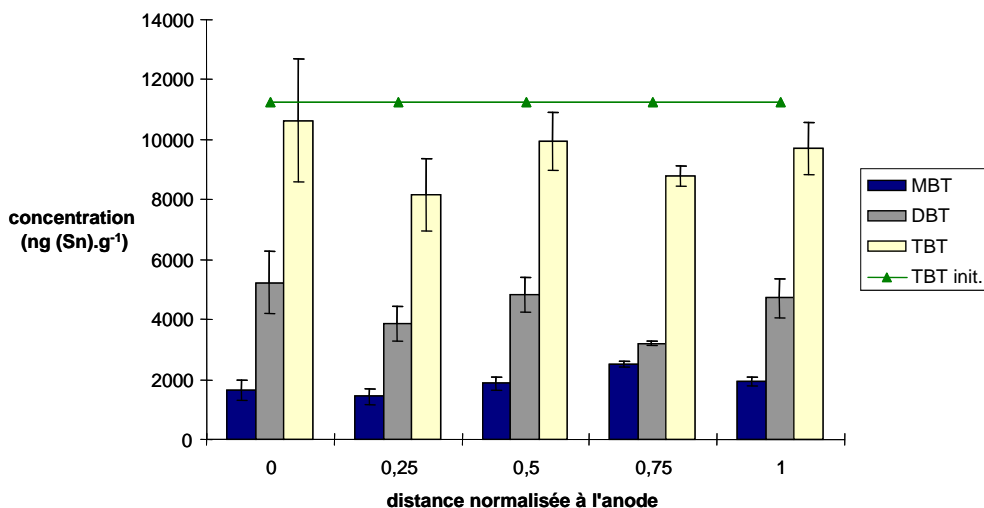


Figure 111. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°10).

D'après la Figure 111, les analyses en TBT et en MBT des fractions solides après traitement montre des concentrations finales proches des valeurs initiales. Cependant, les concentrations en DBT ont sensiblement diminué (36 % d'abattement). Le profil donné par la Figure 111 montre qu'il n'y a pas de tendance concernant la migration des composés butylés de l'étain.

Tableau LXXII. a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°10), b) Bilans matières en étain organique (essai n°10).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
12 %	36 %	19 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn)	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
1623	54	1186	1240
Bilan matière	76 % d'étain organique retrouvé dont 96 % dans les fractions solides		
	24 % transformé en étain minéral		

Les pourcentages d'abattement donnés par le Tableau LXXII sont faibles. L'application du procédé dans ces conditions opératoires ne semble pas judicieuse pour le traitement des sédiments contaminés en organoétains.

II. Essai N°11 : Alanine (C₃H₇O₂N)

1. Conditions opératoires

Tableau LXXIII. Conditions opératoires de l'essai n°11.

Alimentation cathodique	C ₃ H ₇ O ₂ N (1.10 ⁻² mol.L ⁻¹)
Alimentation anodique	C ₃ H ₇ O ₂ N (1.10 ⁻² mol.L ⁻¹) + NaOH (2.10 ⁻² mol.L ⁻¹)
Débits (mL.h ⁻¹)	10,5 ± 0,6 (anode) et 9,9 ± 0,5 (cathode)
Masse de sédiment (g)	95
Durée de la manipulation (heures)	332
Moyenne de la température ambiante (°C)	20 ± 1
Moyenne de la température dans la cellule (°C)	22 ± 1

Cet essai a été réalisé afin d'évaluer l'efficacité du procédé avec l'alanine sur le sédiment marin. Les conditions basiques sont toujours recherchées dans le but d'optimiser le procédé pour le sédiment. Le sédiment a été conditionné avec la solution d'alanine à 1.10⁻² mol.L⁻¹.

2. Suivi du potentiel imposé et de l'intensité

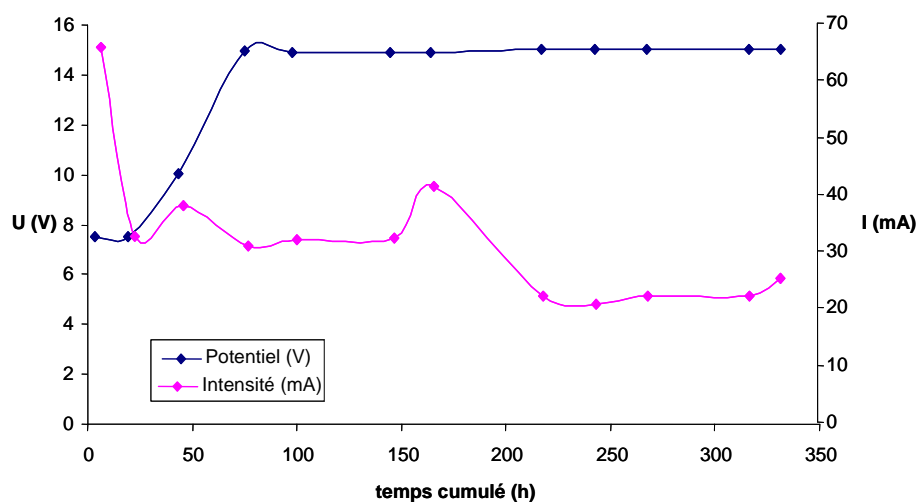


Figure 112. Evolution du potentiel imposé et de l'intensité dans la cellule en fonction du temps (Essai n°11).

Comme le montre la Figure 112, différentes valeurs de tension ont été appliquées à la cellule. Jusqu'à 20 h de fonctionnement, la moyenne de la tension imposée est de $7,53 \pm 0,01$ V puis elle atteint $14,98 \pm 0,06$ V. La moyenne de la tension imposée sur l'ensemble de la manipulation est de 13 ± 3 V. L'intensité de départ est de 65,7 mA et elle diminue pour se

stabiliser autour de 25 mA. La moyenne de l'intensité sur toute l'expérience est de 32 ± 12 mA.

3. Profils de la différence de potentiel (ddp) par rapport à l'anode et du pH dans la matrice.

Les Figure 113 et Figure 114 présentent l'évolution de la ddp par rapport à l'anode et du pH dans la cellule au cours de l'essai.

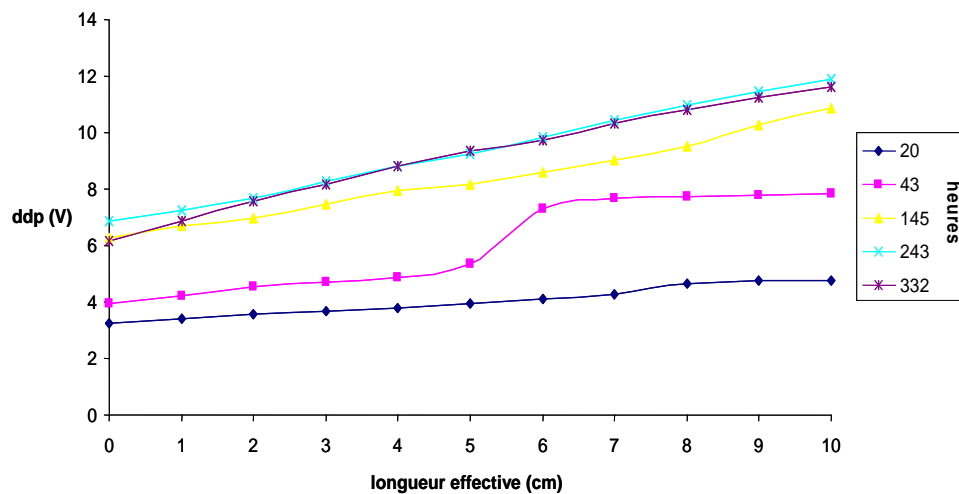


Figure 113. Evolution de la ddp par rapport à l'anode en fonction du temps (Essai n°11).

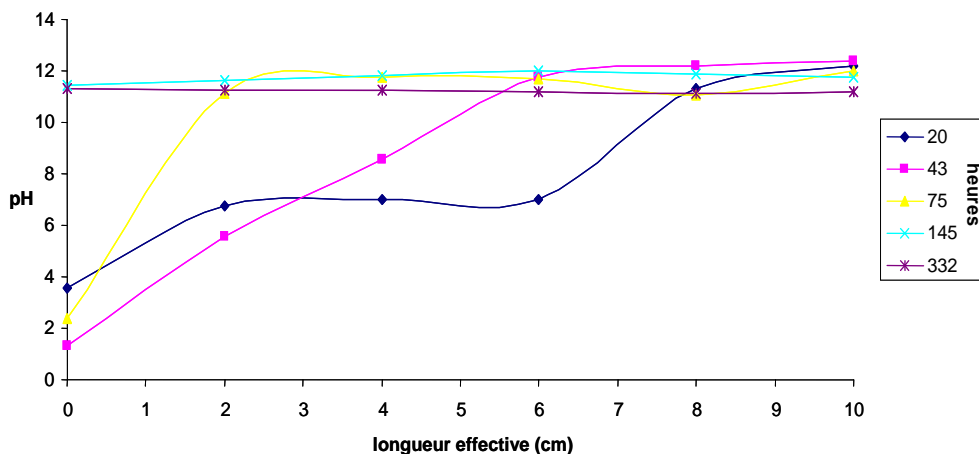


Figure 114. Evolution du pH en fonction du temps (Essai n°11).

Le gradient de potentiel dans la cellule dépend en partie de la tension imposée. Pour 7,5 V imposé, la moyenne du gradient de potentiel est de $0,3 \pm 0,2 \text{ V.cm}^{-1}$. Ensuite, la moyenne du gradient de potentiel, calculée sur la période où la tension imposée est de 15 V, est de

$0,6 \pm 0,1 \text{ V.cm}^{-1}$. Au final, la moyenne sur toute la durée de la manipulation est de $0,5 \pm 0,2 \text{ V.cm}^{-1}$. Ces valeurs sont en dessous de la valeur théorique de 1 V.cm^{-1} , ce qui tend à dire que le milieu est très résistant. En effet, la Figure 115 montre qu'une bonne partie de la tension se situe dans les compartiments anodique et cathodiques.

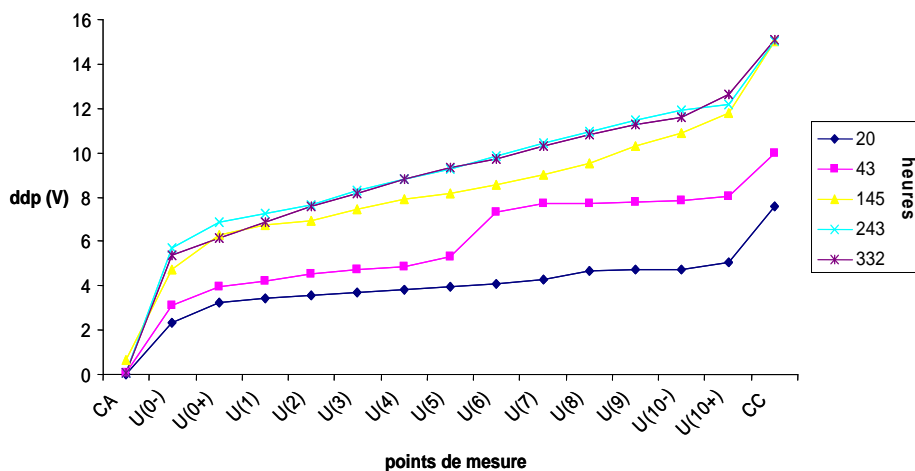


Figure 115. Evolution du potentiel dans la cellule (Essai n°11).

Concernant le pH, la Figure 114 nous indique que celui-ci atteint des valeurs proches de 12 grâce à la migration du front basique dans la cellule. La stabilisation du pH vers 12 est atteinte vers 14 heures de fonctionnement, pour donner une valeur moyenne sur toute la manipulation de 11 ± 1 .

4. Débit d'électroosmose

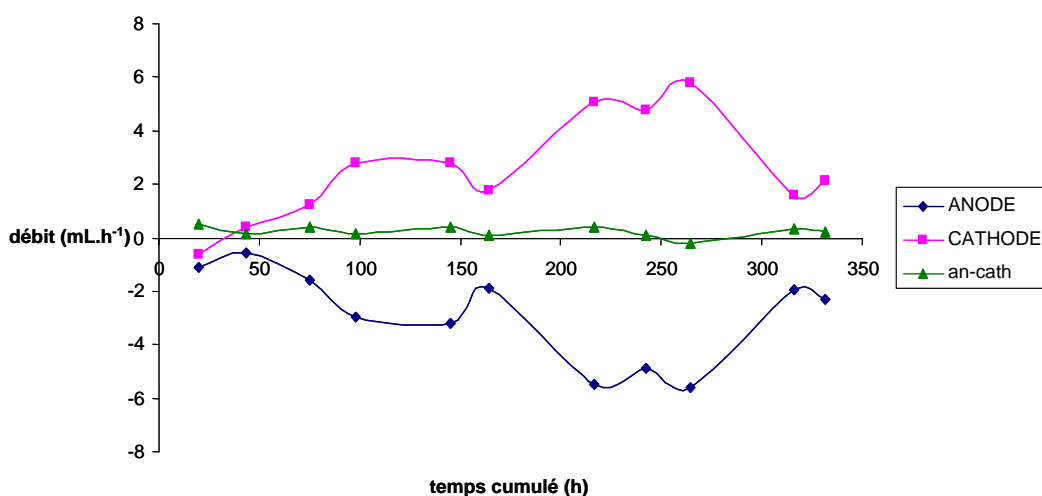


Figure 116. Débits d'électroosmose à l'anode et à la cathode (Essai n°11).

Les premières valeurs des débits électroosmotiques aux électrodes se situent autour de 2,5 mL.h⁻¹ jusqu'à 150 heures de fonctionnement. Ensuite, ils augmentent pour atteindre des valeurs situées autour de 5,5 mL.h⁻¹. Vers 310 heures de fonctionnement, ceux-ci diminuent à nouveau se stabilisant autour de 2 mL.h⁻¹. Les moyennes des débits électroosmotiques aux électrodes sont de 3 ± 1 mL.h⁻¹ pour l'anode et la cathode sur l'ensemble de la manipulation, ce qui donne une moyenne de $2,8 \pm 0,2$ mL.h⁻¹. Ce débit est assez faible comparé aux autres essais d'électrodécontamination sur le sédiment.

5. Bilan de la décontamination et discussion

La Figure 117 montre le pourcentage cumulé dans les récupérations anodiques et cathodiques des composés butylés de l'étain en fonction de la durée de l'expérience. La Figure 118 montre les masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode en fonction du temps.

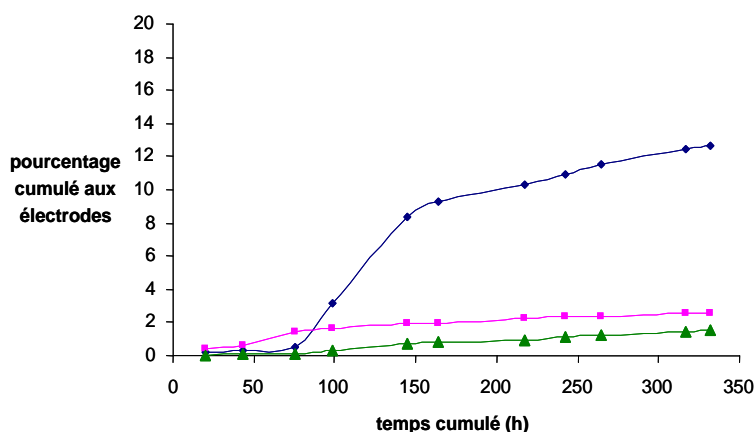


Figure 117. Pourcentage cumulé des composés butylés de l'étain récupérés aux électrodes (Essai n°11).

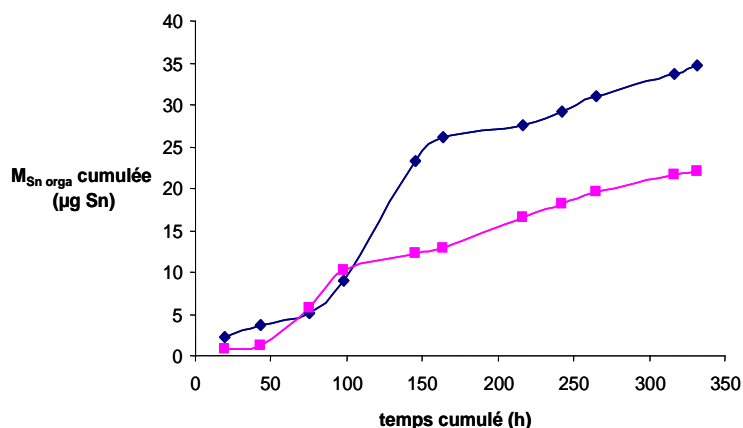


Figure 118. Masses cumulées des composés butylés de l'étain à l'anode et à la cathode (Essai n°11).

D'après la Figure 117, les pourcentages cumulés des composés recueillis aux électrodes sont très faibles (13 %, 3 %, 2 % respectivement pour le MBT, le DBT et le TBT). Ces résultats indiquent la difficulté du procédé avec les conditions mises en place dans cet essai à extraire les composés butylés de l'étain du sédiment et à les récupérer aux électrodes dans les effluents. La Figure 118 indique que les composés sortent majoritairement à l'anode, ce qui est surprenant par rapport aux autres essais qui voient les composés sortir principalement à la cathode. Cela indique que des complexes anioniques se seraient formés avec l'alanine ou que ce produit interviendrait dans la formation de complexe anionique des organoétains avec la matière organique.

La Figure 119 présente les concentrations en MBT, DBT et TBT des différentes fractions solides après traitement.

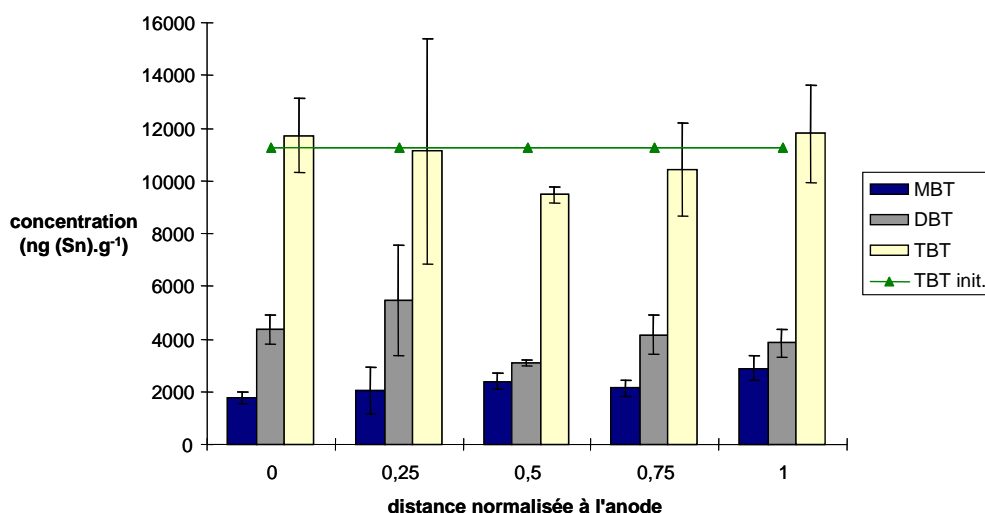


Figure 119. Analyse des fractions solides après traitement (Essai n°11).

Les analyses des fractions solides montrent que les concentrations finales en MBT, DBT et TBT sont proches de celles initiales. De plus, elles ne mettent pas en évidence une migration des composés dans la cellule. Dans ce cas également, les conditions mises en place ne permettent pas de décontaminer le sédiment, ni même de le détoxifier puisque l'on ne dégrade pas assez le TBT.

Tableau LXXIV a) Taux d'abattement des composés butylés de l'étain (essai n°11), b) Bilans matières en étain organique (essai n°11).

a)

Taux d'abattement MBT	Taux d'abattement DBT	Taux d'abattement TBT
-5 %	35 %	4 %

b)

Bilan Initial Sn orga (en µg Sn)	Bilan final Sn orga (en µg Sn)		
	Récupéré aux électrodes	Restant dans le solide	total
1653	57	1341	1398
Bilan matière	85 % d'étain organique retrouvé dont 96 % dans les fractions solides		
	15 % transformé en étain minéral		

Le Tableau LXXIV confirme les analyses des fractions solides. Le pourcentage d'abattement du TBT est très faible (4 %) et le bilan matière réalisé sur l'étain organique montre que l'on retrouve une grande quantité dans la matrice solide. Les conditions opératoires mises en place dans cet essai ne sont pas efficaces pour traiter les sédiments.

ANNEXE VI

Calcul de la vitesse électrocinétique et du temps de décontamination

Une estimation du temps de décontamination a été réalisée pour les conditions opératoires mises en place durant cette étude. Pour cela, la vitesse électrocinétique a été calculée suivant les données expérimentales obtenues lors de ces travaux (Tableau LXXVI). Ensuite, cette valeur a été utilisée pour calculer le temps de décontamination. Différentes valeurs de taux de décontamination ont été choisies : 50 %, 75 % et 90 %. Les résultats sont affichés dans le Tableau LXXVII.

Remarque :

Il n'y a pas de valeurs de conductivité électrique pour le tributylétain dans la littérature. La conductivité électrique de l'ion Sn^{2+} a été utilisée lors de la réalisation de ces calculs.

Tableau LXXV. Données expérimentales

	$D_{eos} (mL.h^{-1})$	$dE/dx (V.cm^{-1})$	$D_{eos} (cm^3.s^{-1})$	$V_{eos} (cm.s^{-1})$	$V_{eos} (cm.j^{-1})$
Acide Nitrique	1,76	0,51	0,00049	4,54696E-05	3,93
Acide Acétique	3,61	0,73	0,00100	9,32643E-05	8,06
Acide Ascorbique	1,15	0,73	0,00032	2,97102E-05	2,57
Acide Formique	0,82	0,71	0,00023	2,11847E-05	1,83
Tampon Ascorbate	3,84	1,05	0,00107	9,92063E-05	8,57
Alanine	3,22	0,91	0,00089	8,31887E-05	7,19

Ion	$\lambda (ohm.cm^2.équivalent^{-1})$	$\mu_i (T) (*1e5) (cm^2.s^{-1}.V^{-1})$	$\mu_i^* (T) (*1e5) (cm^2.s^{-1}.V^{-1})$
Sn^{2+}	59,50	61,66	49,72

Matrice	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
kaolinite	2260
sable	1600
argile	1700

Matrice	tortuosité	porosité	perméabilité ($cm.s^{-1}$)
kaolinite	1.24	0.7	0.0000002
kaolinite	1.54	0.672	

Surface (cm^2)	16
--------------------	----

Tableau LXXVI. Calcul de la vitesse électrocinétique

	dE/dx (V.cm ⁻¹)	D_{eos} (mL.h ⁻¹)	D_{eos} (cm ³ .s ⁻¹)	k_e (*1e5) (cm ² .s ⁻¹ .V ⁻¹)	V_i (cm.s ⁻¹)	V_i (cm.j ⁻¹)	V'_i (cm.j ⁻¹)	V_{eos} (cm.j ⁻¹)	% V_{eos}
Acide Nitrique	0,51	1,76	0,00049	5,99	0,00030	25,84	50,66	3,93	15,20
Acide Acétique	0,73	3,61	0,00100	8,59	0,00046	39,42	54,00	8,06	20,44
Acide Ascorbique	0,73	1,15	0,00032	2,73	0,00039	33,93	46,48	2,57	5,52
Acide Formique	0,71	0,82	0,00023	2,01	0,00037	32,33	45,54	1,83	4,02
Tampon Ascorbate	1,05	3,84	0,00107	6,35	0,00062	53,68	51,12	8,57	16,77
Alanine	0,91	3,22	0,00089	6,14	0,00054	46,28	50,86	7,19	14,13

Tableau LXXVII. Estimation du temps de décontamination

	V'_i (cm.s ⁻¹)	V'_i (m.s ⁻¹)	V_{eos} (cm.s ⁻¹)	V_{eos} (m.s ⁻¹)	K_D	R
Acide Nitrique	0,00030	2,99063E-06	4,54696E-05	4,54696E-07	221	316,7
Acide Acétique	0,00046	4,56251E-06	9,32643E-05	9,32643E-07	33	48,8
Acide Ascorbique	0,00039	3,92697E-06	2,97102E-05	2,97102E-07	20	29,8
Acide Formique	0,00037	3,74227E-06	2,11847E-05	2,11847E-07	129	185,2
Tampon Ascorbate	0,00062	6,21311E-06	9,92063E-05	9,92063E-07	43	62,9
Alanine	0,00054	5,35679E-06	8,31887E-05	8,31887E-07	236	338,6

temps de décontamination (s) avec V_i temps de décontamination (h) avec V_i

	50%	75%	90%	50%	75%	90%
Acide Nitrique	7340579	14681157	24384874	2039	4078	6774
Acide Acétique	740700	1481401	2460553	206	412	683
Acide Ascorbique	525531	1051063	1745778	146	292	485
Acide Formique	3430100	6860200	11394545	953	1906	3165
Tampon Ascorbate	702008	1404015	2332019	195	390	648
Alanine	4381472	8762945	14554936	1217	2434	4043

temps de décontamination (s) avec V_{eos} temps de décontamination (h) avec V_{eos}

	50%	75%	90%	50%	75%	90%
Acide Nitrique	48280549	96561099	160384513	13411	26823	44551
Acide Acétique	3623523	7247046	12037083	1007	2013	3344
Acide Ascorbique	6946248	13892495	23074935	1930	3859	6410
Acide Formique	60592570	121185141	201284162	16831	33663	55912
Tampon Ascorbate	4396541	8793083	14604994	1221	2443	4057
Alanine	28213738	56427476	93724009	7837	15674	26034

ANNEXE VII

Analyse XPS du sédiment X

Des analyses XPS du sédiment X ont été réalisées avant et après traitement. L'analyse XPS avant traitement montre que le sédiment est composé essentiellement d'aluminosilicates (Figure 120). Il contient également beaucoup de magnésium, de sodium et de chlore. L'analyse XPS du sédiment X après traitement montre que la matrice ne contient plus de chlore (Figure 121).

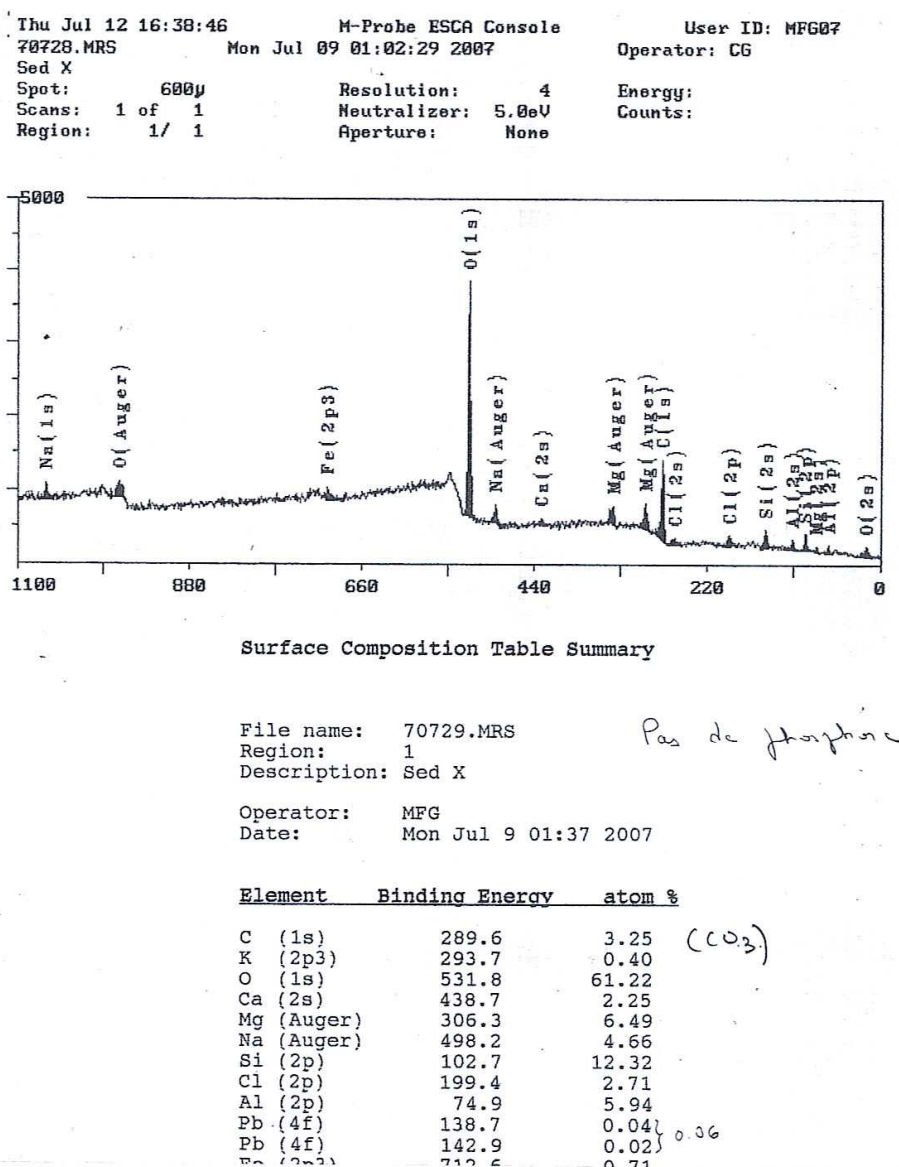
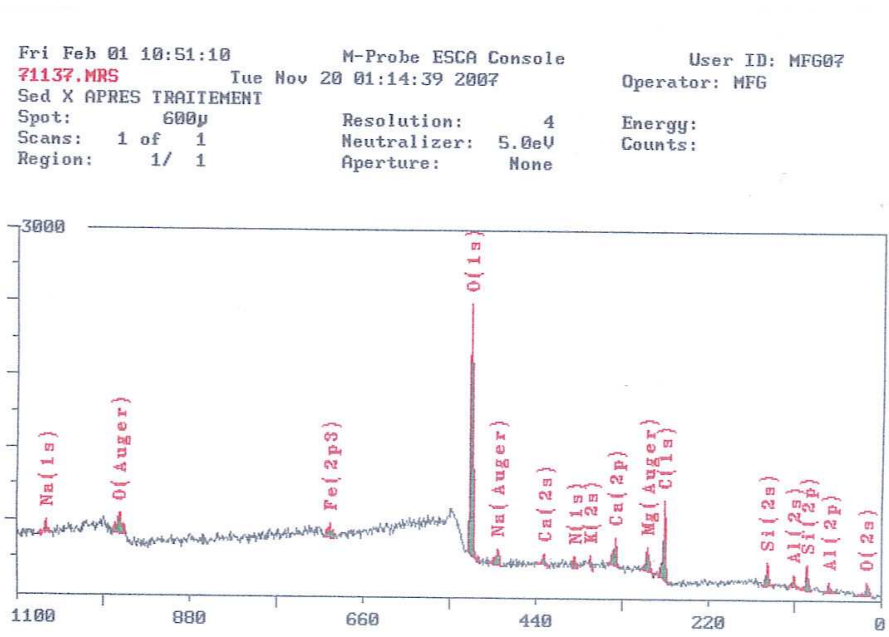


Figure 120. Analyse XPS du sédiment X avant traitement



Surface Composition Table Summary

File name: 71138.MRS
 Region: 1
 Description: Sed X APRES TRAITEMENT
 Operator: MFG
 Date: Tue Nov 20 07:34 2007

Pas de chlor

Element	Binding Energy	atom %	
C (1s)	284.6	22.94	C-C
C (1s)	286.4	6.00	C-O
C (1s)	289.0	3.03	CO ₂
K (2p)	293.6	0.32	
K (2p)	296.5	0.14	0.46
O (1s)	531.8	41.75	
Ca (2s)	438.1	2.01	
Mg (Auger)	306.8	2.86	
Na (Auger)	498.0	2.21	
Si (2p)	103.0	11.39	
Al (2p)	75.0	5.52	
Pb (4f)	142.2	0.04	
Fe (2p3)	711.2	0.50	
N (1s)	398.2	1.30	

Figure 121. Analyse XPS du sédiment X après traitement

ANNEXE VIII

Bilan en étain total (Extractions en réacteur fermé)

I. Extractions sur la kaolinite

Le suivi de l'étain total a été mené, afin de déterminer si les réactifs utilisés favoriseraient une extraction de l'étain minéral. Les culots de certaines extractions menées en conditions acides et basiques ont été minéralisés et analysés en ICP-MS afin de déterminer leurs concentrations en étain total.

Le Tableau LXXVIII donne les concentrations en étain total dans la kaolinite après extraction. La concentration en étain total dans la kaolinite initiale est de 33 $\mu\text{g Sn/g}$. Cependant, cette valeur ne nous permet pas de conclure quant à l'hypothèse de dégradation émise précédemment, car le dopage de la kaolinite (1 $\mu\text{g Sn/g}$ en TBT) représente 3 % de la masse en étain total, ce qui correspond à l'incertitude relative à l'expérimental et aux techniques d'analyses. Toutefois, une ébauche de réflexion peut être entreprise sur le pouvoir extractant des réactifs utilisés sur l'étain.

Tableau LXXVIII Bilan en étain total en fonction des réactifs utilisés

Réactifs	Concentration en étain total dans le culot ($\mu\text{g (Sn).g}^{-1}$)	Pourcentage d'étain total restant dans le culot (%)
Acide acétique	13 \pm 2	41
Méthanol / Tampon acétique-acétate	17 \pm 2	52
Méthanol / eau Milli-Q	20 \pm 3	60
Tampon acétique-acétate 0,1 M	22 \pm 3	66
Alanine	24 \pm 5	73
EDTA / NaOH	28 \pm 7	86
Alanine / NaOH	31 \pm 2	97

Les pourcentages d'étain total restant dans le culot sont élevés pour les conditions basiques. Ces dernières ne sont, par conséquent, pas adaptées à l'extraction de l'étain d'une matrice argileuse telle que la kaolinite. Les conditions acides montrent des pourcentages satisfaisants. Le pourcentage le plus bas est obtenu pour l'acide acétique (41 %). Celui-ci possède donc un pouvoir extractant élevé vis-à-vis de l'étain.

II. Extraction sur le sédiment X

Le Tableau LXXIX donne les concentrations en étain total dans les culots des différentes extractions. La concentration initiale en étain total dans le sédiment X est de 148 $\mu\text{g Sn/g}$.

Tableau LXXIX. Bilan en étain total en fonction des réactifs utilisés.

Réactifs	Concentration en étain total dans le culot ($\mu\text{g (Sn).g}^{-1}$)	Pourcentage d'étain total restant dans le culot (%)
Acide formique	61 ± 1	41
Acide ascorbique	67 ± 24	45
Acide nitrique	74 ± 1	50
Acide acétique	96 ± 5	65
Soude (pH 10)	68 ± 35	45
Soude (pH 12)	76 ± 19	51
Soude (pH 9)	102 ± 26	69
Eau Milli-Q	125 ± 42	85

La concentration en étain total retrouvée dans le culot concernant l'eau Milli-Q est sensiblement égale à la concentration initiale dans le sédiment X. Ce réactif possède peu d'effet extractant sur le sédiment X.

Les pourcentages d'étain total varient sensiblement suivant les conditions opératoires acides ou basiques. Ils s'échelonnent entre 41 % (obtenu avec l'acide formique) et 69 % (obtenu avec la soude à pH 9). L'ajout de soude à pH 10 possède un des meilleurs pouvoirs de solubilisation au niveau de l'étain total (45 % restant) ainsi que l'ajout de solutions contenant de l'acide formique (41 %) et de l'acide ascorbique (45 %). Cela laisse penser que l'étain minéral pourra migrer plus facilement lors des expériences d'électrodécontamination, sa vitesse de migration dépendant de la solubilisation du composé.

Annexe IX

Extractions en réacteur fermé : Mesure des pH après 24h d'agitation

- Kaolinite

Tableau LXXX. Mesure des pH après 24h d'agitation dans la suspension kaolinite/réactif

Méthanol / Eau Milli-Q	4,10
Méthanol / Tampon acétique-acétate	5,35
Alanine	4,48
Acide ascorbique	3,58
Acide formique	3,25
Tampon ascorbique-ascorbate	5,06
Acide nitrique	2,90
Acide Acétique	3,70
Tampon acétique-acétate	4,56
Alanine / Soude	9,14
Ammoniac (aq)	9,33
Soude	10,38

- Sédiment X :

Tableau LXXXI. Mesure des pH après 24h d'agitation dans la suspension sédiment X/réactif

Soude pH = 9	8,23
Soude pH = 10	8,61
Soude pH = 11	8,84
Soude pH = 12	9,16
Acide ascorbique	7,18
Acide formique	7,39
Acide acétique	7,60
Acide Nitrique	7,53

Annexe X

Liste des textes réglementaires

Lois

Loi n° 75-633 du 15 juillet 1975
Loi n° 76-599 du 7 juillet 1976
Loi sur l'eau n° 92.3 du 3 janvier 1992
Loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006

Décrets

Décret français n°82-842 du 29 septembre 1982
Décret 93.743 du 29 mars 1993
Décret français n°97-1133 du 8 décembre 1997
Décret 99.736 du 27 août 1999
Décret français n°2002-540 datant du 18 avril 2002

Arrêtés

Arrêté français du 8 janvier 1998
Arrêté français du 14/06/2000
Arrêté du 23 février 2001
Arrêté français du 30 décembre 2002

Directives

Directive 1999.31.CE
Directive Cadre Européenne (2000)
Directive européenne 2002/62/EC

Autres

Convention d'Oslo du 15 février 1972
Convention de Londres du 29 décembre 1972
Convention de Paris du 22 septembre 1992
Décision de la commission européenne du 3 mai 2000
Circulaire DCE 2005/12

Annexe XI

Liste des produits utilisés

Produits	Pureté	Fabricant
Acide acétique	99-100 % glacial	JT Baker
Acide fluorhydrique	48 – 51%	JT Baker
Acide nitrique	69,0 – 70,0 %	JT Baker
Acide nitrique	65 % (max 5 ppb Hg)	JT Baker
Peroxyde d'hydrogène	30 % Normapur	Prolabo
Isooctane	>99,5 %	Fluka
Acétate de sodium	99,0 – 101,0 %	JT Baker
Acide formique	98 – 100 % puriss.	Riedel-de-Haën
Acide borique	99,5 % Normapur	Prolabo
L-alanine	99,0 % (NT)	Fluka
Acide ascorbique (L+)	99,7 %	Calelo Erba Reagents
Soude	99,99 % Suprapur	Merck
Ammoniac (aq.)	28 – 30 %	JT Baker
Méthanol	99,9 %	Riedel-de-Haën
Chlorure de tributylétain	96 %	Aldrich
Dichlorure de dibutylétain	96 %	Aldrich
Trichlorure de monobutylétain	95 %	Aldrich
Chlorure de tripropylétain	98 %	Strem Chemicals
Tetraethylborate de sodium	min 98%	Strem Chemicals

PUBLICATIONS ET POSTERS

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 juin 2008 (05.06.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/065296 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B09C 1/08 (2006.01) *C02F 101/20* (2006.01)
C02F 11/00 (2006.01) *C02F 101/30* (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01) *C02F 1/469* (2006.01)
C02F 1/70 (2006.01)

[FR/FR]; Avenue de l'Université, BP576, F-64012
PAU (FR). ATOS ENVIRONNEMENT [FR/FR]; Rue
Nungesser et Coli, F-44860 Saint Aignan Grandlieu (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/052391

(22) Date de dépôt international :
23 novembre 2007 (23.11.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0655119 27 novembre 2006 (27.11.2006) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : CEN-
TRE NATIONAL DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE
[FR/FR]; CNRS, 3, Rue Michel-Ange, F-75794 Paris (FR).
UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CHEVA-
LIER, Michel [FR/FR]; Rue Nungesser et Coli, F-44860
Saint Aignan Grandlieu (FR). YVON, Yan [FR/FR]; Bat
A2, Les Jardins de Berlioz, Rue Berlioz, F-64000 Pau (FR).
DONARD, Olivier [FR/FR]; Rue de l'Université, BP575,
F-64012 PAU (FR). TELLIER, Sylvaine [FR/FR]; 24,
Chemin des Vignes, F-LONS 64140 (FR).

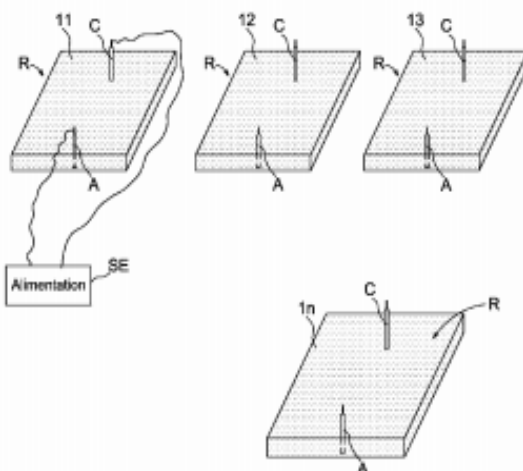
(74) Mandataire : BORIN, Lydie; API Conseil, Rue Marx
Dormoy, BP7525, F-64075 PAU (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ACTIVE DECONTAMINATION METHOD OF A WATER-IMPREGNATED POROUS MEDIUM SUCH AS SOILS,
SEDIMENTS AND SLUDGE

(54) Titre : PROCEDE DE DECONTAMINATION ACTIVE D'UN MILIEU POREUX IMPREGNE D'EAU TELS QUE SOLS,
SEDIMENTS ET VASES



(57) Abstract: An active decontamination method of a porous water-impregnated medium such as harbor sediments and sludge, which is polluted by organostannics. According to the invention, it is provided a depollution means by way of an electrodecontamination in the presence of a reducing- or complexing-type reactant, which is introduced in the medium.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de décontamination active d'un milieu poreux imprégné d'eau tel que sédiments portuaires et vases, pollué par des organostanniques. Selon l'invention, il est prévu de dépolluer en effectuant une opération l'électrodecontamination en présence d'un réactif de type réducteur ou complexant introduit dans le milieu.

WO 2008/065296 A1

WO 2008/065296 A1



IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues



Décontamination active des sédiments pollués par les composés organostanniques



Une collaboration réussie

entre la société ATOS Environnement, le Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE-CNRS-UPPA) et l'université de Pau et des Pays de l'Adour.



Une solution à une problématique importante :

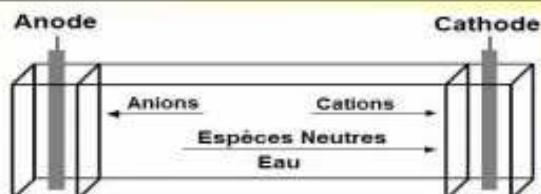
La contamination des sédiments portuaires et des vases de dragage par les composés organostanniques, notamment le TriButylétain (TBT).

Procédé utilisé



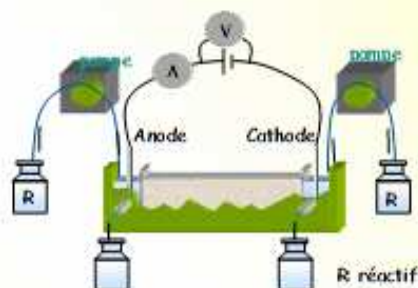
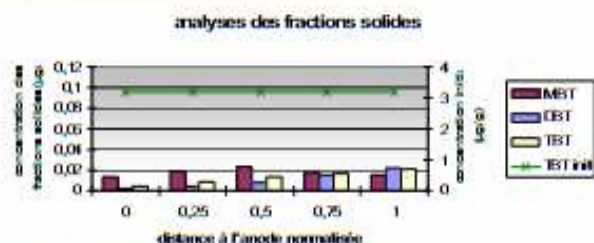
l'électro-décontamination

Le principe de base de ce procédé consiste à exploiter le déplacement d'espèces ioniques polluantes sous l'effet d'un champ électrique entre une ou plusieurs cathodes et une ou plusieurs anodes implantées dans un milieu poreux.



Exemples de résultats d'électrodécontamination

(Essai menés sur des sédiments naturels et des modèles de sol simplifié avec diverses conditions opératoires)



Pourcentage d'abattement du TBT supérieur à 99%

Conclusion



Rendements de décontamination supérieurs à 99%



Possibilité de rejet des vases de dragage en milieu naturel



Des conditions économiquement compétitives

Perspectives

Etablir dans un court terme un cahier des charges en dressant les caractéristiques techniques et économiques du procédé utilisé afin de développer un pilote industriel sur un site préalablement choisi.

Contacts : Y. Yvon^{1,2}, S. Tellier¹, M. Chevalier², O.F.X. Donard¹

(1) Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique & Environnement (LCABIE), CNRS UMR 9034, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'Université, BP 1155, 64000 PAU Cedex (France)

(2) Société ATOS Environnement, Aéroport Nantes Atlantique - Rue Nungesser et Collé, 41 860 SAINT AIGNAN DE GRANDLIEU (France)



Optimisation du traitement électrocinétique : influence des conditions électrochimiques et physico-chimiques dans la dépollution des sols et sédiments.

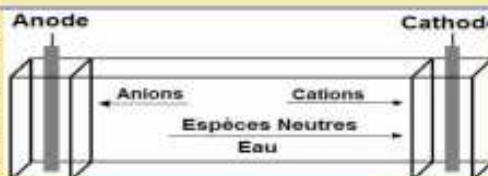
Y. Yvon^{1,2}, S. Tellier¹, M. Chevalier², O.F.X. Donard¹

- (1) Equipe de Chimie Analytique Bio-Inorganique & Environnement (ECABIE), CNRS UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'Université, BP 1155, 64000 PAU Cedex (France) yan.yvon@univ-pau.fr
 (2) Société ATOS Environnement, Aéroport Nantes Atlantique - Rue Nungesser et Coli 44 860 SAINT-AIGNAN DE GRANDLEU (France) mchevalier@atos-environnement.fr

Introduction

Le traitement électrocinétique consiste à exploiter le déplacement d'espèces polluantes sous l'effet d'un champ électrique entre une ou plusieurs cathodes et une ou plusieurs anodes implantées dans un milieu poreux.

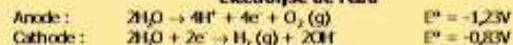
Son efficacité est contrôlée par le flux de polluants dans la solution du sol donc par leur vitesse de transport et de leur concentration dans la phase liquide. L'optimisation du procédé dépend donc simultanément de facteurs électrochimiques qui contrôlent le transport des polluants et de facteurs physico-chimiques qui influencent le transfert de matière.



Problématique technique

De l'application de ce champ électrique, il résulte dans le solide poreux plusieurs phénomènes dont les principaux sont l'électrolyse de l'eau, l'électromigration. D'autres processus de transport de matière (diffusion, osmose, convection hydraulique...) peuvent entrer en jeu dans le procédé ; cependant, ils sont le plus souvent peu compétitifs dans les conditions opératoires généralement utilisées et peuvent être négligés en première approximation.

Electrolyse de l'eau



La génération d'ions H^+ et OH^- se produit respectivement à l'anode et à la cathode ; ces ions vont migrer vers l'électrode opposée créant des gradients de pH, donc de conductivité et par suite créer une répartition inégale des gradients de potentiels locaux. Ils pourront avoir ainsi une incidence à la fois sur la vitesse de transport des ions et sur leurs propriétés chimiques (désorption, précipitation, spéciation...).

→ D'où la nécessité de contrôler le pH = facteur important lors de l'optimisation du procédé.

Problématique environnementale

Les sédiments constituent des réservoirs naturels qui relarguent des contaminants dans l'eau, soit par diffusion passive, soit par des effets dynamiques notamment lors d'opérations de dragages. Il s'agit ici d'un véritable problème pour la faune et la flore des environnements aquatiques côtiers et estuariers.

La législation concernant le traitement des boues et des sédiments devient également de plus en plus stricte avec la définition de seuil de contamination pour différents composés. La décontamination des composés organostanniques plus particulièrement, de part leur très forte toxicité, présents dans les vases de dragage représente un enjeu très important.

Pour l'instant, la plupart des méthodes de traitement des sédiments pollués repose sur les phénomènes d'atténuation naturelle par traitement en andains. Il est important maintenant d'envisager des méthodes de décontamination active.

Les organostannés ont pour formule générale :



avec : R = groupement alkyle ou aryle, X = anion ou groupement anionique de charge unitaire allant de 1 à 4.

Notre travail s'est centré sur un organostanné particulier : le tributylétain (TBT) de formule :



Expressions simplifiées des phénomènes de transport et de transfert

Electroosmose

- Avec : J_{eos} : flux d'électroosmose
 ke : coefficient de perméabilité électroosmotique
 C : concentration de l'espèce dans le fluide interstitiel
 $V(-E)$: gradient électrique

Electromigration

- Avec : J_{em} : flux d'électromigration
 u^* : mobilité électrique effective ; $u^* = u/c$
 θ : porosité (en zone saturée, sinon $n\theta$, avec n = coef. de saturation)
 C : concentration de l'espèce dans le fluide interstitiel
 $V(-E)$: gradient électrique
 α : tortuosité

Vitesse électrocinétique (V) = vitesse électromigration + vitesse électroosmose
 $V = (u^* \theta ke / \theta) V(-E)$

u^* = mobilité électrique effective, ke = coefficient de perméabilité électrique, θ = porosité, $V(-E)$ = gradient électrique

Taux de décontamination td en fonction du temps :

$$td = 1 - \exp(-Vt/RL)$$

Réfacteur de retard $R = 1 + \rho d / \theta$

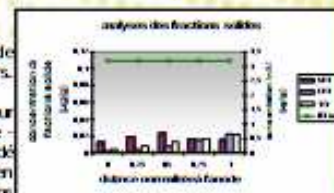
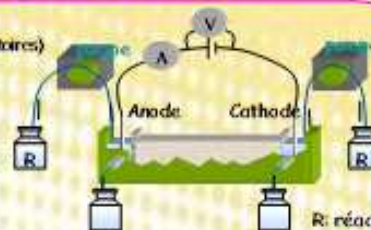
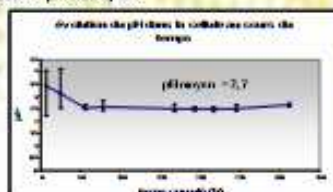
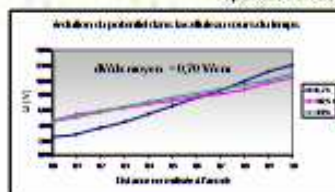
Kd = coefficient de distribution entre les phases solide et liquide (quantité fixée sur sol/quantité en solution)
 ρ = densité du sol sec, t = temps, L = distance interélectrode

Résultats et perspectives

Exemples de résultats d'électrodécontamination

(Essai mené sur des sédiments naturels et des modèles de sol simplifiés avec diverses conditions opératoires)

Optimisation du procédé : pH et dV/dx



Différentes expériences d'électromigration ont été menées pour déterminer le potentiel de décontamination de ce procédé vis-à-vis des sédiments et du Tributylétain. Les premiers résultats de cette étude sont très prometteurs. Ils mettent en évidence l'efficacité du principe à extraire le tributylétain de la masse sédimentaire initiale.

Suivant l'élément à décontaminer, des conditions opératoires ont été choisies et un montage effectué pour optimiser le procédé. Cela a permis de maintenir le pH et le gradient potentiel dans une gamme choisie (pH acide - $dV/dx = 1$ V/cm). Les résultats que nous avons obtenus sous différentes conditions d'optimisation du procédé démontrent clairement que l'on peut obtenir un pourcentage d'abattement du TBT supérieur à 95% en laboratoire. D'autres travaux sont en cours de réalisation pour optimiser le procédé, par un contrôle des conditions physico-chimiques. Une attention particulière sera portée sur le rôle de la température.

CURRICULUM VITAE

Yan YVON

✉: *Résidence Saint Cricq, 26, Avenue du Général de Gaulle, 64000 Pau, France*
☎: +0033.673.375073 (*cellphone*) +0033.547.412739 (*Home*)
✉: yan_yvon@yahoo.fr



P E R S O N A L D E T A I L S

Place of Birth:	Saint Brieuç, France	Date of Birth:	September 24th, 1980
Citizenship:	French	Gender:	Male
Languages:	French, English (TOEIC: 820/1000)	Family:	Single

E D U C A T I O N

- 2005-2008** **PhD** in analytical chemistry and environment
Université de Pau et des Pays de l'Adour (France)
« Active remediation of harbour sediments polluted by tributyltin: Development of the electroremediation process »
- 2003-2004** **MSc** in « Water chemistry and Microbiology »,
Universités de Poitiers et de Nancy (France)
- 2001-2004** **Engineer Diploma** in « Water and Environment »
Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges (France)
- 1998-2001** French **BSc** in chemistry
Université de Rennes (France)
- 1997-1998** High School degree
Lycée Rabelais, Saint Brieuç (France)

A N A L Y T I C A L E X P E R I E N C E

Separative methods: GC, HPLC,
Liquid analysis: AAS, ICP-OES, MIP-AED, ICP-MS.

P R O F E S S I O N A L E X P E R I E N C E

- 2005-2008** Project Manager R&D (as part of the PhD) – GUIGUES Environnement, Department
« polluted sites (soils and groundwater contamination) », Pau (France)
- 2004**
(6 months) Work placement at the Laboratoire Rennais de Chimie et Ingénierie des Procédés
(LARCIP), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (France)
« Study of the Metolachlor degradation in water with heterogeneous photocatalyse;
influence of different parameters on the kinetic »

- 2003**
(4 months) Work placement at the Research and Development Department of NORIT Membrane Technology; Enschede (Holland).
« Direct Capillary Nanofiltration in surface water; Optimization of the Chemical Cleaning »
- 2003**
(4 months) Work placement at the Research and Development Department of NORIT Membrane Technology; Enschede (Holland).
« Direct Capillary Nanofiltration in surface water; Optimization of the Chemical Cleaning »
- 2001**
(3 months) Work placement at the Laboratory of Studies and Research in Environnement and Health (ENSP-LERES); Rennes (France)
« Study, evaluation and putting into routine a dosage method for kjeldahl nitrogen in natural water »

C O N T R I B U T E D O R A L P R E S E N T A T I O N S

1. Y. Yvon, M. N. Balquet, S. Tellier, I. Le Hecho, M. Chevalier, O. F. X. Donard
Active remediation of harbour sediments polluted by organotins
International Symposium on Sediment Management (I2SM) - Lille (France) - July 2008
2. Y. Yvon
Décontamination active des sédiments portuaires pollués en organoétains
Journées de l'école doctorale des sciences exactes et leurs applications- Pau (France)- June 2008
3. Y. Yvon, S. Tellier, M. Chevalier, O.F.X. Donard
Application du traitement électrocinétique aux composés butylés de l'étain dans les sédiments portuaires
GRUTTEE 2007 - Pau (France) - October 2007
4. O.F.X. Donard, Y. Yvon, C. Benoit, S. Tellier, F. Seby, M. Chevalier
La chimie de spéciation des métaux pour la dépollution des sédiments marins
La Chimie et la Mer, ensemble au service de l'Homme - Paris (France) - October 2007
5. I. Le Hecho, Y. Yvon
Les sols pollués: de la mesure au traitement
Journées AVENIA, Rencontres Industriels-Chercheurs - Pau (France) - March 2007

P U B L I C A T I O N S

1. M. Chevalier, O.F.X. Donard, S. Tellier, Y. Yvon
Active decontamination method of water-impregnated porous medium such as soils, sediments and sludge
Patent WO2008065296A1 (WIPO)

P O S T E R P R E S E N T A T I O N S

1. *Y. Yvon, S. Tellier, M. Chevalier, O.F.X. Donard*
Optimisation du traitement électrocinétique : influence des conditions électrochimiques et physico-chimiques dans la dépollution des sols et sédiments
Journées d'électrochimie 2007 - Lyon (France) - July 2007
2. *Y. Yvon, S. Tellier, M. Chevalier, O.F.X. Donard*
Décontamination des sédiments par électrocinétique : Application aux composés organostanniques.
Salon POLLUTECH - Lyon (France) - 2006
Winner at the Innovative Techniques for Environment Award (ADEME)

N A M E S O F R E F E R E E S

1. **Prof. O.F.X. Donard**
Director of CNRS Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement, Helioparc, 2 Avenue du President Angot, F-64000 Pau, France, +0033.559.407751 olivier.donard@univ-pau.fr.
2. **Dr S. Tellier**
Research Engineer, Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement
sylvaine.tellier@univ-pau.fr
3. **Dr M. Chevalier**
Director (Atlantic branch), GUIGUES Environnement métiers sites et sols pollués, Aéroport Nantes Atlantique Rue Nungesser et Coli 44860 Saint Aignan de grand lieu (France) +0033.240.131200
michel.chevalier@guigues.com

RESUME

Avec une législation devenant de plus en plus stricte concernant les sédiments de dragages, la décontamination des polluants et plus particulièrement, à cause de leur forte toxicité, des composés organostanniques, notamment le tributylétain (TBT) représente un enjeu très important. Différents procédés de décontamination des sédiments pollués existent. Certains reposent sur les phénomènes d'atténuation naturelle souvent longs et limités à certains polluants, tandis que d'autres consistent à stabiliser et confiner la pollution par voie chimique ou thermique.

L'électrodécontamination est une technique innovante qui n'a encore reçu que peu d'applications au stade pilote ou sur le terrain au plan international. Le principe de base de ce procédé consiste à exploiter le déplacement d'espèces ioniques polluantes sous l'effet d'un champ électrique entre une ou plusieurs cathodes et une ou plusieurs anodes implantées dans un milieu poreux. D'une manière simplifiée, la dépollution qui s'effectue essentiellement par électromigration pour les espèces ioniques (métaux libres...) vers l'électrode correspondante (cathode pour les cations et anode pour les anions) et par électroosmose pour les espèces neutres (composés organiques ou organométalliques neutres...) le plus souvent vers la cathode. Son efficacité est contrôlée par le flux de polluants dans la solution du sol donc par leur vitesse de transport et de leur concentration dans la phase liquide. L'optimisation du procédé dépend donc simultanément de facteurs électrochimiques qui contrôlent le transport des polluants et de facteurs physico-chimiques qui influencent le transfert de matière.

Plusieurs expériences ont été menées sur un modèle de matrice solide (kaolinite dopée en tributylétain (TBT)) et sous diverses conditions de pH et de gradient de potentiel. Des essais ont été également réalisés sur un sédiment naturel avec diverses conditions opératoires concernant le pH, le gradient de potentiel et la température.

Les résultats montrent que nous obtenons des pourcentages d'abattements en TBT supérieurs à 90 % pour un modèle de matrice solide, la kaolinite dopée en TBT, et peuvent atteindre jusqu'à 70 % d'abattement pour un sédiment naturel. Ils montrent également que les composés migrent préférentiellement vers la cathode.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la compétition entre deux mécanismes : le transfert / transport des composés butylés de l'étain vers les électrodes et le transport du réactif facilitant la dégradation *in-situ* de ces espèces. Les travaux ont montré des résultats très satisfaisants et extrêmement prometteurs quant à l'application du procédé au stade pilote. Ils ont ouverts une voie particulièrement intéressante sur la décontamination des sédiments et leur gestion future.

Mots clés : décontamination, procédé électrocinétique, sédiment, tributylétain, spéciation

ABSTRACT

Legislation for dredge material is becoming more severe. Remediation strategies for pollutants and organotin compounds more specifically are becoming a very important issue. This is particularly the case for tributyltin (TBT) due to its high toxicity. Different methods for remediation of polluted sediments exist. Some are based on natural attenuation phenomena which are often long and limited to some pollutants, while others stabilize and confine the pollution by chemical or thermal treatment.

The use of electroremediation for dredge sediments is a novel approach which has been applied to contaminated soils. This innovative technology for sediments has only received few applications at the pilot or industrial stage on an international basis. The basic principle of the electro remediation is to exploit the migration of ionic species under the effect of an electric field between one or more cathodes and one or more anodes located in a porous medium. The main phenomena for remediation are: electromigration, for ionic species, to the corresponding electrode (to the cathode for cations, to the anode for anions) and electroosmosis, for uncharged species, mostly to the cathode. The effectiveness of electroremediation is controlled by the flow of pollutants in the soil solution, their transport velocity and their concentration in the liquid phase. Thus, optimization of the processes depends simultaneously on electrochemical factors that control the transport of pollutants and on physical and chemical factors that influence the matter transfer.

In this thesis, several experiments were conducted on a solid matrix model and on a real sediment to study the effect of decontamination of these matrices under electroremediation. The matrices were a model contaminated sediment (TBT spiked kaolin) and severely contaminated sediment. Decontamination experiments were performed under various conditions of pH and potential electrical gradient. These conditions were also applied to contaminated sediments.

Results for the decontamination of sediments show that a TBT reduction level better than 90 % can be obtained for the solid matrix model, TBT spiked kaolin, and can reach up to 70 % reduction for natural sediment. They also show that the compounds preferentially move to the cathode. We have identified the competition between two mechanisms: transfer / transport of butyltin to the electrodes and transport of reactive which help the *in-situ* degradation of these species. This work has demonstrated very promising results for the active degradation of TBT at pilot stage. They offer a promising alternative for the active remediation of contaminated sediments from dredging operations.

Keywords: Remediation, electrokinetic process, sediment, tributyltin, speciation

