



HAL
open science

Traitement électrocinétique des sédiments de dragage et valorisation par solidification/stabilisation

Yue Song

► **To cite this version:**

Yue Song. Traitement électrocinétique des sédiments de dragage et valorisation par solidification/stabilisation. Génie civil. Université du Havre, 2016. Français. NNT : 2016LEHA0003 . tel-01410065

HAL Id: tel-01410065

<https://theses.hal.science/tel-01410065>

Submitted on 30 Jan 2017

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : GÉNIE CIVIL

Préparée au sein de l'Université du Havre

**Traitement électrocinétique des sédiments de dragage
et valorisation par solidification/stabilisation**

**Présentée et soutenue par
Yue SONG**

**Thèse soutenue publiquement le 22 février 2016
devant le jury composé de**

M. Nor-Edine ABRIAK	Professeur à l'Ecole des Mines de Douai	Rapporteur
M. Eugene VOROBIEV	Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
M. Daniel LEVACHER	Professeur à l'Université de Caen	Président du jury
Mme. Florence PORTET-KOLTALO	Maitre de conférences HDR à l'Université de Rouen	Examinatrice
M. Ahmed BENAMAR	Maitre de conférences HDR à l'Université du Havre	Encadrant
M. Salim MEZAZIGH	Maitre de conférences HDR à l'Université de Caen	Co-directeur de thèse
M. Huaqing WANG	Professeur à l'Université du Havre	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Huaqing WANG et Ahmed BENAMAR, laboratoire LOMC et codirigée par Salim MEZAZIGH, laboratoire M2C





THÈSE

Présentée

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE NORMANDIE UNIVERSITÉ

Spécialité : GÉNIE CIVIL

Par

Yue SONG

Traitement électrocinétique des sédiments de dragage et valorisation par solidification/stabilisation

Soutenue le 22 février 2016 devant le jury composé de :

N-E. ABRIAK, Professeur à l'Ecole des Mines de Douai	Rapporteur
E. VOROBIEV, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
D. LEVACHER, Professeur à l'Université de Caen	Président du jury
F. PORTET-KOLTALO, Maitre de conférences HDR à l'Université de Rouen	Examinatrice
A. BENAMAR, Maitre de conférences HDR à l'Université du Havre	Encadrant
S. MEZAZIGH, Maitre de conférences HDR à l'Université de Caen	Co-directeur de thèse
H. WANG, Professeur à l'Université du Havre	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du laboratoire LOMC de l'Université du Havre, en collaboration avec le laboratoire M2C de l'Université de Caen

Remerciements

Ce travail de thèse, réalisé au sein du Laboratoire Ondes et Milieux Complexes (LOMC), UMR 6294 CNRS-Université du Havre, en collaboration avec le Laboratoire Morphodynamique Continentale et Côtière (M2C), UMR 6143 CNRS-Université de Caen, a bénéficié une allocation de recherche doctorale de la Région de Haute-Normandie, dans le cadre du projet structurant SEDEVAR (SEdiments, DEcontamination, VALorisation, Restauration écologique) de la SFR SCALE « Sciences Appliquées à l'Environnement ».

Mes remerciements les plus profonds s'adressent, d'abord, à tous les membres de mon équipe encadrante : M. Huaqing WANG, Professeur à l'Université du Havre, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire pendant ces années de recherche ; M. Ahmed BENAMAR, Maître de conférences (HDR) à l'Université du Havre, pour m'avoir encadré, guidé et conseillé tout au long de ce travail de thèse et lors de mon stage de M2 ; M. Salim MEZAZIGH, Maître de conférences (HDR) à l'Université de Caen, mon codirecteur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, encadré, guidé et conseillé pendant plus d'un an de mission de recherche.

J'adresse également toute ma gratitude à M. Eugène VOROBIEV, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, et à M. Nor-Edine ABRIAK, Professeur à l'École des Mines de Douai, d'avoir accepté de rapporter sur mon mémoire de thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement M. Daniel LEVACHER, Professeur à l'Université de Caen et Mme Florence PORTET-KOLTALO, Maître de conférences (HDR) à l'Université de Rouen, pour leur intérêt de bien vouloir examiner ce travail.

Ensuite, je remercie spécialement Dr Mohamed AMMAMI, pour m'avoir donné beaucoup de conseils scientifiques pendant ce travail, en particulier pendant ma troisième année de thèse. Je remercie tous mes collègues du LOMC et de M2C. Je n'ai pas oublié mes camarades de l'équipe de Géoenvironnement et Milieux Poreux et leur souhaite bon courage et bonne continuation.

Remerciements

Je tiens à remercier tous ceux et celles qui m'ont aidé, soutenu et préoccupé durant ces longues années d'études. Enfin, je n'oublie pas de remercier les membres de ma famille, Xiexie BaBa, Xiexie MaMa.

Table des Matières

Remerciements	i
Table des Matières.....	iii
Liste des principaux symboles et abréviations	ix
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique	7
I.1. Définition d'un sédiment	9
I.1.1. Granulométrie.....	9
I.1.2. Composition minéralogique des sédiments	10
I.1.2.1. Fraction minérale.....	10
I.1.2.2. Fraction organique.....	10
I.2. Dragage.....	11
I.2.1. Quantités de matière draguées en France	11
I.2.2. Les enjeux des activités de dragage.....	13
I.2.2.1. Techniques de dragage (le curage).....	13
I.2.2.2. Transport des sédiments de dragage.....	14
I.2.3. Dépôt des sédiments	15
I.2.3.1. Immersion des sédiments	15
Référentiel français (GÉODE).....	17
I.2.3.2. Dépôt des sédiments à terre.....	19
Chambre de dépôt de Tancarville	20
I.3. Contaminants	21
I.3.1. Eléments traces métalliques (ETM)	22
I.3.2. Contaminants organiques	25
I.4. Technologies de remédiation.....	26

Table des Matières

I.4.1.	Méthodes d'extraction des polluants	27
I.4.1.1.	Rinçage des sédiments	27
I.4.1.1.	Traitement thermique	27
I.4.1.2.	Bioremédiation	28
I.4.1.3.	Phytoremédiation	28
I.4.1.4.	Traitement électrocinétique.....	28
I.4.2.	Méthodes d'immobilisation des polluants.....	30
I.4.2.1.	Solidification/Stabilisation (S/S).....	30
I.4.2.2.	Vitrification	31
I.5.	Conclusions	32
Chapitre II.	Caractérisation des sédiments.....	33
II.1.	Prélèvements des sédiments	35
II.2.	Caractérisation géotechnique des sédiments	36
II.2.1.	Analyse granulométrique des sédiments (NF ISO 13320-1).....	36
II.2.2.	Argilosité	37
II.2.2.1.	Limites d'Atterberg (NF P 94-051).....	37
II.2.2.1.1.	Limite de liquidité (W_L).....	37
II.2.2.1.2.	Limite de plasticité (W_P)	38
II.2.2.1.3.	Indice de plasticité (I_P)	38
II.2.2.2.	Valeur au bleu de méthylène (NF P 94-068).....	39
II.2.2.3.	Classification selon la nature (GTR 1992).....	40
II.2.3.	Essais Proctor Normal et Modifié (NF P 94-093)	40
II.2.4.	Teneur en matière organique (NF EN 12879-2000).....	42
II.3.	Propriétés chimiques des sédiments	43
II.3.1.	pH (NF X 31-103) et Conductivité électrique (NF X 31-113).....	43
II.3.2.	Détermination des teneurs en éléments traces métalliques (ETM)	44
Chapitre III.	Traitement électrocinétique des sédiments de dragage	47

III.1. Introduction :	49
III.1.1. Transport électrocinétique	49
III.1.1.1. L'électromigration	50
III.1.1.2. L'électro-osmose	51
III.1.1.3. L'électrophorèse	52
III.1.1.4. Les réactions électrochimiques	52
III.1.2. Traitement électrocinétique amélioré	53
III.1.2.1. Techniques utilisées pour solubiliser les contaminants	54
III.1.2.1.1. Techniques d'acidification	54
III.1.2.1.2. Les agents d'amélioration	55
III.1.2.2. Techniques de contrôle du pH	59
III.1.2.3. Les autres techniques de remédiation combinées avec la méthode électrocinétique	59
III.2. Méthodes et appareils	60
III.2.1. Cellule d'électroremédiation	60
III.2.2. Dispositif d'électroremédiation en semi-pilote	61
III.2.3. Mesures des paramètres électrochimiques	62
III.2.4. Programme expérimental	62
III.3. Résultats et discussion	65
III.3.1. Traitement des sédiments avec de l'eau distillée, sans réactif (EK0)	65
III.3.1.1. Évolution de l'intensité du courant électrique	65
III.3.1.2. Flux électro-osmotiques cumulatifs (EOF)	66
III.3.1.3. Variation du pH et de la conductivité électrique (CE)	67
III.3.1.4. Effet de décontamination des ETM	68
III.3.1.5. Efficacité énergétique de EK0	70
III.3.2. EK-Traitements améliorés des sédiments avec des réactifs et contrôle du pH à la cathode, sans/avec tensio-actif (EK1 à EK3)	70
III.3.2.1. Évolution de l'intensité du courant électrique	71

Table des Matières

III.3.2.2.	Flux électro-osmotiques cumulatifs (EOF).....	72
III.3.2.3.	Variation du pH	73
III.3.2.4.	Variation de la conductivité électrique (CE)	73
III.3.2.5.	Effet de décontamination des ETM	74
III.3.3.	EK-traitements améliorés des sédiments avec contrôle du pH avec la condition des orifices ouverts (EK4 à EK6).....	75
III.3.3.1.	Évolution de l'intensité du courant électrique	76
III.3.3.2.	Flux électroosmotiques cumulatifs (EOF).....	77
III.3.3.3.	Variation du pH	78
III.3.3.4.	Variation de la conductivité électrique (CE)	79
III.3.3.5.	Effet de décontamination des ETM	79
III.3.3.6.	Efficacité énergétique	82
III.3.4.	EK-traitements améliorés des sédiments par les agents chélatants (EK7 à EK10).....	82
III.3.4.1.	Évolution de l'intensité du courant électrique	82
III.3.4.2.	Flux électroosmotiques cumulatifs (EOF).....	83
III.3.4.3.	Variation du pH	84
III.3.4.4.	Variation de la conductivité électrique (CE)	85
III.3.4.5.	Effet de décontamination des ETM	86
III.3.4.6.	Efficacité énergétique	91
III.3.5.	Semi-pilote avec l'EK-traitement des sédiments (EK11)	91
III.3.5.1.	Évolution d'intensité du courant électrique	92
III.3.5.2.	Variation de la température.....	93
III.3.5.3.	Flux électro-osmotiques cumulatifs (EOF).....	94
III.3.5.4.	Variation du pH	95
III.3.5.5.	Variation de la conductivité électrique (CE)	96
III.3.5.6.	Abattement des ETM	96
III.4.	Conclusions	101

Chapitre IV. Valorisation des sédiments par Solidification/Stabilisation	103
IV.1. Introduction	105
IV.1.1. Les constituants des mélanges	106
IV.1.1.1. Le ciment	106
Hydratation du ciment	107
IV.1.1.2. La chaux.....	108
Actions de la chaux.....	108
IV.1.1.3. Liant pouzzolanique.....	109
IV.1.1.3.1. Cendre volante de charbon	109
IV.1.1.3.2. Fumée de silice	110
IV.2. Méthodes et appareils	111
IV.2.1. Préparation et confection des éprouvettes	111
IV.2.1.1. Préparation des sédiments.....	111
IV.2.1.2. Mélanges et dosages des ajouts	111
IV.2.1.3. Confection des éprouvettes.....	112
IV.2.1.3.1. Moule d'éprouvette.....	112
IV.2.1.3.2. Protocole de compactage	113
IV.2.1.3.3. Conservation des éprouvettes	115
IV.2.2. Essais d'évaluation	115
IV.2.2.1. Essais de compression simple.....	115
IV.2.2.2. Essais de durabilité	117
IV.2.2.2.1. Essai de Gel-Dégel (G/D).....	117
IV.2.2.2.2. Essai de Mouillage-Séchage (M/S)	118
IV.2.2.2.3. Essai de lixiviation.....	118
IV.3. Résultats et discussions	119
IV.3.1. Effet de la chaux	120
IV.3.1.1. Résistance à la compression simple.....	121

Table des Matières

IV.3.1.2. Essais de gel-dégel (G/D)	122
IV.3.1.3. Essai de Mouillage-Séchage (M/S)	123
IV.3.2. Effet du ciment	124
IV.3.2.1. Résistance à la compression simple.....	124
IV.3.2.2. Essais de Gel-Dégel (G/D)	125
IV.3.2.3. Essai de Mouillage-Séchage (M/S)	126
IV.3.3. Détermination de la formulation à base de chaux et de ciment.....	127
IV.3.3.1. Résistance à la compression simple.....	128
IV.3.3.2. Essais de Gel-Dégel (G/D)	128
IV.3.3.3. Essai de Mouillage-Séchage (M/S)	129
IV.3.4. Effet de la fumée de silice	130
IV.3.4.1. Résistance à la compression simple.....	131
IV.3.4.2. Essais de Gel-Dégel (G/D)	131
IV.3.4.3. Essai de Mouillage-Séchage (M/S)	132
IV.3.4.4. Essais de lixiviation	133
IV.4. Conclusions	134
Conclusion générale et perspectives.....	137
Références bibliographiques.....	143
Liste des Figures.....	153
Liste des Tableaux.....	157
Annexe I.....	159
Annexe II.....	161
Annexe III.....	165

Liste des principaux symboles et abréviations

Symboles

I_p	Indice de plasticité
u_m	Vitesse ionique
M_h	Masse humide des constituants
M_s	Masse sèche des constituants
Q_e	Débit électro-osmotique
W_L	Limite de liquidité
W_p	Limite de plasticité
q_{eo}	Flux électro-osmotique
ε_0	Permittivité d'un milieu de référence (du vide)
ρ_d	Masse volumique sèche
A	Section de la matrice
C	Teneur en polluants après traitements
C_0	Teneur en polluants initiale
E	Intensité du champ électrique
F_{cmax}	Effort maximal de compression
K_e	Coefficient de perméabilité électro-osmotique
N	Porosité
N_e	Porosité efficace
R_c	Résistance à la compression

Liste des principaux symboles et abréviations

ζ	Potentiel Zêta
η	Viscosité des solutions
ν	Mobilité ionique
τ	Tortuosité
G	Rapport de gel-dégel ou mouillage-séchage
ε	Permittivité relative
ω	Teneur en eau des constituants

Abréviations

A	Anode
ACPA	Acide aminopolycarboxylique
BTP	Bâtiment et Travaux Publics
C ₂ S	Dicalcium silicate (bélite)
C ₃ A	Tricalcium aluminate (célite)
C ₃ S	Tricalcium silicate (alite)
C ₄ AF	Tetracalcium alumino ferrite (ferrite)
CA	Acide citrique
CE	Conductivité électrique
CEM	Ciments courants
CH	Chaux
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
CM	Ciment
CMC	Concentration micellaire critique

Liste des principaux symboles et abréviations

COT	Cyclooctatétraène
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
DW	Eau distillée
E	Intensité du champ électrique
EDDS	Acide éthylène diamine disuccinique
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
EK	Test électrocinétique
EOF	Flux électro-osmotique
EPA	Environmental Protection Agency (USA)
ETM	Eléments Traces Métalliques
FS	Fumée de silice
G/D	Essai de gel-dégel
GÉODE	Groupe d'Étude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement
GPMH	Grand Port Maritime du Havre
GPMR	Grand Port Maritime de Rouen
GTR	Guide des terrassements routiers
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HF	Acide fluorhydrique
ICPE	Installation Classée Pour l'Environnement
K	Cathode
LFC	Lit Fluidisé Circulant
LOMC	Laboratoire Ondes et Milieux Complexes - Université du Havre
LVDT	Linear Variable Differential Transformer
M	Métal

Liste des principaux symboles et abréviations

M.O.	Matière organique
M/S	Essais de mouillage-séchage
M2C	Laboratoire Morphodynamique Continentale et Côtière - Université de Caen
MEB	Microscope électronique à balayage
NTA	Acide nitrilotriacétique
OSPAR	Convention pour la protection du milieu marin de l'atlantique du nord-est
PCB	Polychlorobiphényle
PZC	Point de charge zéro (le potentiel zêta est nul)
S/S	Solidification/Stabilisation
S1 à S4	Section 1 à Section 4
SAH	Silicates d'aluminium hydratés
SEDEVAR	SEdiments, DEcontamination, VAlorisation, Restauration écologique
TBT	TriBuTylétain
TW20	Tween 20

Introduction générale

Introduction générale

Le dragage est une activité nécessaire pour les ports et les chenaux de navigation dans le cadre de leur entretien pour garantir un tirant d'eau suffisant pour la navigation et/ou pour création de nouveaux quais et bassins. En France, l'entretien annuel des voies de navigation génère environ 25 millions de tonnes de matières sèches draguées, dont 1,6 millions de tonnes et 4 millions de tonnes proviennent respectivement des ports maritimes du Havre et de Rouen (El Fadili et Marion 2015).

Les grandes quantités de sédiments dragués peuvent causer des impacts économiques, mais aussi environnementaux. En raison de l'activité industrielle et agricole, des contaminants organiques (HAP, TBT, etc.) et/ou inorganiques (éléments traces métalliques (ETM)) peuvent être identifiés dans les matrices des sédiments. Ces polluants peuvent nuire à l'environnement aquatique. La majorité des sédiments dragués est immergée mais cette activité d'immersion des sédiments contaminés est strictement réglementée par les législations nationales et des conventions internationales (Achour 2013).

En France, le Groupe d'Étude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement (GÉODE) a institué le référentiel français de dragage qui a été précisé par l'arrêté du 14 juin 2000. Il définit deux seuils (N1 et N2) pour les teneurs des contaminants (organiques et inorganiques) et vise les opérations de dragage et d'immersion. Dans le cas où le seuil N2 est dépassé, les opérations d'immersion sont fortement déconseillées car l'impact de ces opérations est jugé négatif sur l'écosystème marin. Ces sédiments contaminés, qui peuvent représenter des quantités annuelles importantes (environ 2 millions de m³ de sédiments d'eau douce et 5 millions de m³ de sédiments marins), doivent donc être gérés à terre (Benard 2009). Le statut de déchet conféré aux sédiments de dragage déposés à terre rend leur gestion problématique. La quantité importante des matériaux et leur pollution peuvent engendrer de multiples enjeux sur le plan du développement durable, du droit et de l'environnement. Face à cette problématique, il est nécessaire d'étudier et de développer des méthodes qui permettent d'extraire ou de stabiliser les polluants dans la matrice des sédiments avant les opérations de stockage et d'éventuelle valorisation. De nombreuses recherches sur les technologies de remédiation des sédiments de dragage contaminés ont été menées comme par exemple : le rinçage des sédiments, le traitement thermique, la bioremédiation, la phytoremédiation, l'électroremédiation ainsi que les techniques de solidification/stabilisation (S/S) et de vitrification, etc. Parmi les technologies citées, en raison d'une bonne rentabilité, l'électroremédiation et la solidification/stabilisation sont le

plus souvent choisies comme les techniques de remédiation et d'immobilisation des ETM dans les sédiments de dragage (Silitonga 2010; Ammami 2013).

La Région Haute-Normandie, située à l'embouchure de la Seine dans sur le nord-ouest de la France, comporte deux grands ports maritimes (Le Havre et Rouen). Chaque année, pour sécuriser la navigation en améliorant les accès nautiques, les deux ports draguent environ 6 millions m³ de sédiments (sans compter les volumes de dragage pour les nouveaux aménagements). La problématique des sédiments devient alors un enjeu environnemental qui prend de plus en plus de l'importance pour les gestionnaires de ports et les collectivités. En 2007, la préfecture de région a autorisé le Grand Port Maritime du Havre (GPMH) à créer une chambre de dépôt à Tancarville (près du Havre, dans l'estuaire de la Seine) afin de déposer des sédiments de dragage. Les travaux de recherche menés dans cette thèse rentrent dans le cadre du projet de recherche SEDEVAR (SEdiments, DEcontamination, VALorisation, Restauration écologique) du réseau régional SFR SCALE (SCiences Appliquées à L'Environnement) de Haute-Normandie. Cette étude effectuée au sein de l'équipe Géoenvironnement et Milieux Poreux du laboratoire LOMC de l'Université du Havre, en collaboration avec le laboratoire M2C de l'Université de Caen, contribue à l'étude des processus de traitement électrocinétique et de solidification/stabilisation pour extraire ou immobiliser des éléments traces métalliques dans les sédiments de dragage. De par leurs propriétés physiques (particules fines, teneur en eau) et biochimiques (salinité, matière organique), les sédiments demeurent des matériaux complexes auxquels il faut adapter des traitements particuliers. Les travaux menés dans le cadre de cette thèse concernent deux axes dont les objectifs se rejoignent :

(i) *Traitement électrocinétique des sédiments de dragage*

Dans cette partie, l'objectif principal consiste à développer une méthodologie scientifique de traitement électrocinétique des sédiments de dragage en utilisant des procédés d'optimisation comme le contrôle du pH, l'augmentation de la solubilité des ETM à l'aide des agents chélatants, etc. Des essais ont été effectués à l'échelle du laboratoire dans une cellule (de volume 0.26 litre) et à l'échelle d'un semi-pilote (de volume 24 litres) dans le but de transposer cette technologie sur le terrain.

(ii) *Traitement solidification/stabilisation des sédiments de dragage*

L'objectif poursuivi dans cette partie est l'immobilisation des ETM dans la matrice de sédiment par la technique de solidification/stabilisation en utilisant des formulations à base de liants (chaux et ciment) et de fumée de silice. D'autre part, cette technique permet

d'obtenir un matériau valorisable en construction routière (remblais de couche de forme) avec un comportement mécanique requis.

Cette thèse est composée d'une introduction générale, de quatre chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre « **Synthèse bibliographique** » définit l'état de l'art sur la gestion des sédiments, les réglementations, les polluants et les technologies de remédiation courantes.

Le deuxième chapitre « **Caractérisation des sédiments** » s'intéresse à présenter le lieu et la méthode de prélèvement des matériaux ainsi que leur caractérisation (géotechnique, minéralogique et environnementale).

Le troisième chapitre « **Traitement électrocinétique des sédiments** » présente d'abord en introduction le procédé de traitement électrocinétique des sédiments ainsi que son optimisation. Ensuite, une description des dispositifs expérimentaux (cellule et semi-pilote) et le programme des essais sont donnés. Dans cette étude, nous avons testé plusieurs méthodes d'optimisation de l'effet de décontamination électrocinétique: le contrôle du pH à l'aide de l'acide citrique, le tensio-actif (Tween 20), l'effet d'ouverture/fermeture des orifices de la cellule contenant le sédiment et puis les différents types d'agents chélatants (EDTA, EDDS, NTA et acide citrique). À la fin de ce chapitre, les résultats obtenus sont détaillés et discutés.

Le quatrième chapitre « **Traitement des sédiments par la méthode de Solidification/Stabilisation (S/S)** » a été consacré à la présentation des essais d'immobilisation des ETM dans la matrice de sédiment par la technique de S/S à travers des formulations à base de ciment, de chaux et de fumée de silice. L'introduction de cette technique ainsi que les effets des liants utilisés sont présentés au début de ce chapitre ; puis la démarche expérimentale et les différentes formulations du matériau à base de sédiments-liants sont détaillées. Les résultats obtenus sur les comportements mécanique et environnemental, et sur la durabilité sont synthétisés afin d'évaluer les effets des liants et les formulations sur notamment la stabilisation des ETM de la matrice.

Une conclusion générale sur les résultats des travaux effectués dans les deux axes ainsi que les perspectives envisagées sont présentés à la suite des quatre chapitres. Deux annexes comportant des résultats secondaires comme les caractéristiques de matériaux terminent ce manuscrit.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.1. Définition d'un sédiment

Le sédiment est un matériau issu de l'érosion, transporté et déposé par les cours d'eau, et n'ayant pas encore subi de transformation diagénétique (passage à une roche sédimentaire par compression des sédiments, accompagnée d'une évacuation de l'eau et de la pression) et a deux principales origines (Schneider 2001) :

- l'origine endogène de la sédimentation provient de la production autochtone du milieu. Cette production primaire engendre des débris de macrophytes (plantes aquatiques, cadavres de microphytes et d'animaux).
- l'origine exogène vient d'un apport de matières allochtones. Celles-ci sont issues du ruissellement des fleuves, des effluents ou de l'atmosphère. Cet apport peut être d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition de la matière végétale), ou anthropique (apports de matière en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micropolluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques).

I.1.1. Granulométrie

La distribution granulométrique présente la répartition de la taille des particules constituant la phase solide des sols ou des sédiments. En général, les sols peuvent être classés selon la taille de leurs grains et leurs dénominations sont listées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Classification des grains solides (Liang 2012)

Classification des grains solides						
Sols fins	Dénominations en 5 classes	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers
	Limites de taille en μm	< 2	2 à 20	20 à 50	50 à 200	200 à 2000
	Dénominations en 3 classes	Argiles	Limons		Sables	
	Limites de taille en μm	< 2	2 à 50		50 à 2000	
Sols grossiers	Dénominations en 3 classes	Graviers	Cailloux		Blocs rocheux	
	Limites de taille en mm	2 à 20	20 à 200		>200	

Pour les sédiments de dragage, la taille maximale des grains est inférieure à 2 mm. Pour une grande part (environ 70%), les sédiments de dragage sont constitués de limon dont la taille des particules est inférieure à 63 μm . Ainsi, les composants sont alors des argiles, des limons et quelquefois des sables fins. Cette fraction fine est responsable du comportement complexe des sédiments, provoqué par les interactions de surface entre les particules solides (plasticité, perméabilité du matériau...) ainsi que par les interactions entre les ions présents dans la matrice aqueuse interstitielle (capacité d'échange de cations), (Ammami 2013).

I.1.2. Composition minéralogique des sédiments

Le sédiment naturel est une matrice hétérogène constitué en général : d'une fraction minérale, d'une fraction organique et d'une quantité d'eau.

I.1.2.1. *Fraction minérale*

Des silicates et des carbonates sont les deux composants principaux dans la fraction minérale d'un sédiment.

Les silicates sont des groupements chimiques anioniques très stables dont la structure est basée sur des tétraèdres de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (Ammami 2013). Les argiles sont des silicates d'aluminium hydratés (SAH) d'une structure cristalline en feuillet, avec parfois un phénomène de gonflement très important (Grosdemange 2005; Cazalet 2012).

Les minéraux carbonatés présents dans les sédiments sont pour la plupart des calcites (CaCO_3), mais éventuellement de la magnésite (MgCO_3), de la dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), du carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et de la sidérite (FeCO_3) (Hlavackova 2005). Dans les sédiments de l'estuaire de la Seine, il existe un certain pourcentage de calcites. Elles présentent la propriété de tampon contre la variation du pH dans le sédiment.

D'autre part, des oxydes MxOy métalliques, hydroxydes M(OH)_x et oxyhydroxydes MxOy(OH)_z sont plus ou moins présents dans les sédiments. Les éléments métalliques peuvent être le fer, l'aluminium, mais éventuellement certains métaux lourds.

I.1.2.2. *Fraction organique*

La fraction organique du sol comprend tous les composés organiques simples ou complexes, isolés ou bien associés entre eux dans des ensembles vivants ou non vivants

(Hlavackova 2005). Il s'agit de débris végétaux, micro-organismes, acides fulviques et humiques.

D'après Schneider (2001), la proportion de matière organique dans la matière sèche des sédiments varie entre 90%, dans le cas de la tourbe, et 2% pour les sables de rivière. En général, la proportion de matière organique est de l'ordre de 2 à 10% pour les sédiments des cours d'eaux vives et elle est constituée à 60% de composés humiques.

La matière organique, notamment humique, a beaucoup d'affinité pour les polluants qu'ils soient organiques ou inorganiques, car elle possède une grande surface spécifique et un caractère lipophile (présence de nombreux noyaux aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques) (Ammami 2013). La présence des matières organiques provoque une modification des caractéristiques géotechniques du sol. En effet l'interaction entre les matières organiques et les fractions minérales modifie les caractéristiques géotechniques du sol (Silitonga 2010). Certains éléments dans la fraction minérale (éléments traces métalliques) et la fraction organique (HAP, TBT...) sont des contaminants.

I.2. Dragage

Les activités de dragage concernent en premier lieu les ports et les voies navigables, pour lesquels ces opérations constituent une nécessité vitale au maintien de leur activité. Ils sont justifiés par l'accumulation dans les ports et dans les chenaux de navigation, de matériaux provenant des bassins versants et/ou de la mer et visent ainsi à rétablir des tirants d'eau suffisants pour permettre la libre circulation et la sécurité des navires. Ils sont également employés dans le cadre de travaux neufs pour créer de nouveaux espaces navigables ou de nouvelles infrastructures portuaires.

I.2.1. Quantités de matière draguées en France

Chaque année, en moyenne 25 millions de tonnes des matières sèches sont dragués par an dans les ports français (El Fadili et Marion 2015). En 2011, les sept Grands Ports Maritimes (Dunkerque, Le Havre, Rouen, Nantes, La Rochelle, Bordeaux, Marseille) comptabilisaient à eux seuls 88 % du total (GÉODE 2012). D'après la Figure I-1, la plupart des activités de dragage est concentrée sur les façades de la Manche, de la Mer du Nord et de l'Atlantique. Mais, la Méditerranée est en constante augmentation depuis 2005.

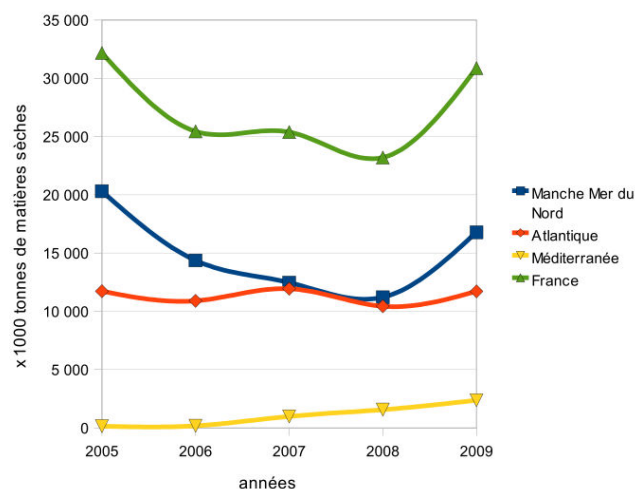


Figure I-1 : Evolution des sédiments dragués sur les trois façades de la France métropolitaine entre 2005 et 2009 en quantités de matières sèches (x1000 tonnes) (Le Guyader 2012)

La Figure I-2 montre les quantités de matières sèches draguées dans les sept grands ports maritimes de France en 2009. On peut constater que la quantité de sédiments dragués est plus importante dans les grands ports de l'estuaire de la Seine (Le Havre et Rouen). La forte quantité de matériaux dragués dans le Grand port maritime du Havre (GPMH) en 2009 est due en partie aux travaux réalisés sur « Port 2000 », le nouveau terminal conteneur du Havre (Le Guyader 2012).

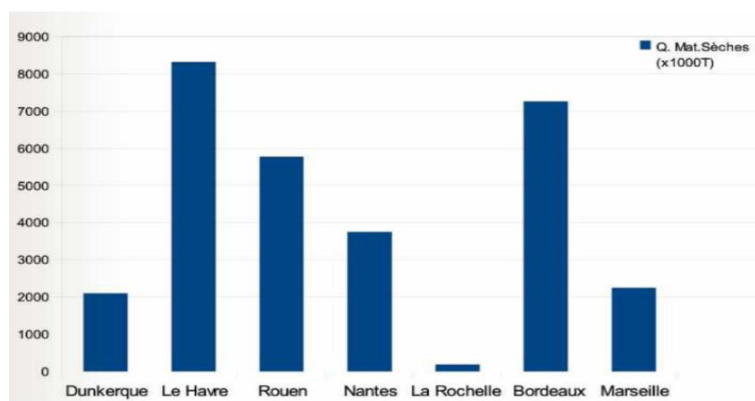


Figure I-2 : Quantité de matières sèches (en milliers de tonnes) draguées dans les sept grands ports maritimes de France métropolitaine en 2009 (Le Guyader 2012)

Le dragage est une activité d'entretien pour les ports dans la Région de Haute-Normandie. Le port du Havre drague annuellement environ 1,5 million m³ de sédiment pour l'entretien de son chenal d'accès et de ses bassins (Figure I-3 (b)). Pour le port de Rouen, en raison de l'entretien de son chenal de navigation en aval de Tancarville (76), le volume de dragage est plus élevé et il est d'environ 4,5 millions m³ (Figure I-3 (a)).

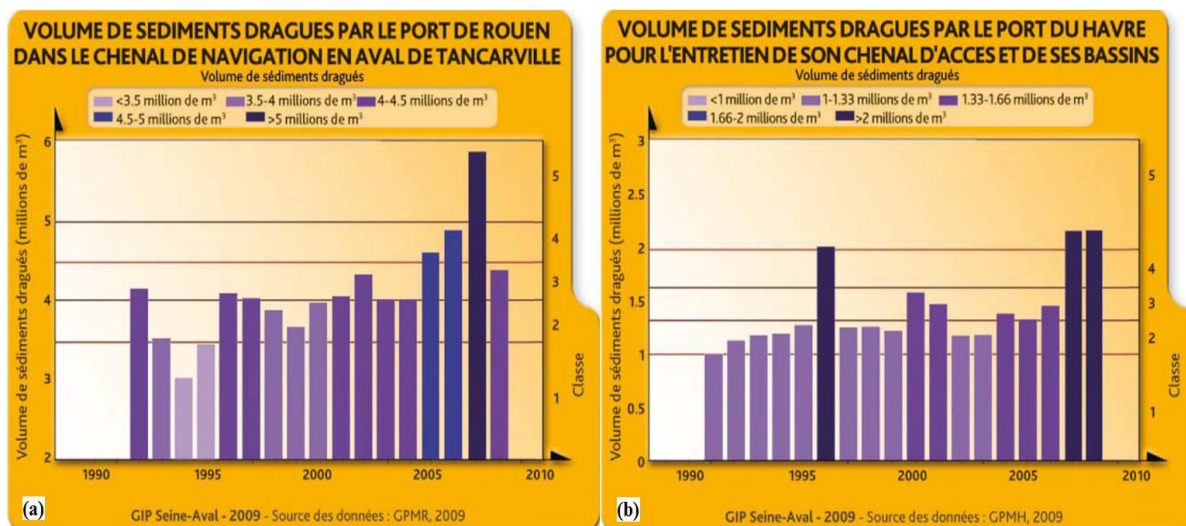


Figure I-3 : Volume de sédiments dragués par le Port de Rouen (a) ; Port du Havre (b) (Moussard 2009)

I.2.2. Les enjeux des activités de dragage

L'activité de dragage est généralement faite selon les trois étapes suivantes : le curage (l'opération de dragage), le transport et la disposition des sédiments dragués (Manap et Voulvoulis 2015).

I.2.2.1. Techniques de dragage (le curage)

En fonction des moyens et du volume de matériaux à draguer, il peut s'agir de dragage mécanique (à benne preneuse), de dragage hydraulique (aspiration à travers un tube), de déroctage (fragmentation de la roche avant extraction), de dragage hydrodynamique (utilisation des courants comme moyen de transport des sédiments) ou pneumatique (par pompe à air comprimé) (Alzieu 1999; Hamdoun 2013). Parmi ces techniques, le dragage hydraulique et le dragage mécanique sont les deux moyens les plus souvent utilisés. Certaines opérations ont nécessité l'utilisation d'une technique de dragage dite mixte, associant dragues mécaniques et hydrauliques (Le Guyader 2013). En 2010, pour les grands ports maritimes en France, 71,3% des sédiments ont été dragués avec la technique hydraulique et 24,6% pour la technique mixte. Mais, le dragage mécanique reste très anecdotique avec une valeur de 0,3%.

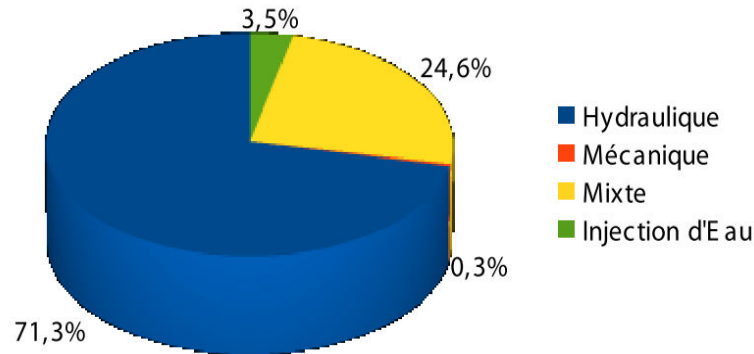


Figure I-4 : Techniques de dragage utilisées dans les grands ports maritimes en 2010 (Le Guyader 2013)

I.2.2.2. *Transport des sédiments de dragage*

Le choix des moyens de transport des sédiments de dragage dépend du lieu de leur dépôt. Par exemple, les sédiments peuvent être transportés par bateaux pour arriver aux zones d'immersion ou par camions pour être déposés à terre. À cause de l'état des sédiments représentant un grand volume avec une teneur en eau importante (>100%), le transport de ce type de matériau pose de nombreux défis économiques et écologiques à relever. Par conséquent, un processus de déshydratation des sédiments afin de réduire leur teneur en eau et leur volume est nécessaire.

Les techniques de déshydratation des sédiments, aussi dites prétraitement, peuvent être traditionnellement classées en plusieurs catégories : bassins de décantation, techniques mécaniques (compression, filtres à presse ou à bande, consolidation sous vide, centrifugation...) ou thermiques (évaporation). Ces processus de déshydratation sont en général peu coûteux et faciles à mettre en œuvre, mais ils peuvent s'avérer longs et leur efficacité est plus ou moins bonne. Cependant, la technique d'électrodéshydratation peut palier à ces faiblesses à cause de la forte teneur en eau et la faible perméabilité des boues d'épuration ou des sédiments de dragage (Citeau et al. 2012; Ammami 2013). Après l'application une tension électrique directe par deux électrodes sur les sédiments, l'eau dans la matrice peut être transportée vers la cathode en raison de l'effet d'électro-osmose. Cette technique présente l'avantage d'accélération du processus de déshydratation avec une plus faible consommation d'énergie par rapport à la méthode thermique (Mahmoud et al. 2011). Dans une étude précédente, nous avons montré que l'effet de déshydratation peut être amélioré avec l'application d'une contrainte mécanique sur les deux électrodes (Ammami 2013).

I.2.3. Dépôt des sédiments

L'immersion et le dépôt à terre sont les deux principales destinations des sédiments de dragage. Selon les statistiques de GÉODE (2012), pour les ports maritimes sur la façade de la Manche et de l'Atlantique, 7,3% et 3,9% des matériaux sont déposés à terre. D'autre part, 2% et 4% des matériaux dragués de la Manche et de l'Atlantique sont utilisés pour recharger des plages. Comme il est montré dans la Figure I-5 pour la région de Haute-Normandie, 25 sites de dépôt et d'immersion ont été créés pour déposer les sédiments dragués (Moussard 2009).

I.2.3.1. Immersion des sédiments

L'immersion des sédiments en mer, ou « clapage en mer », est un moyen économique pour déposer les sédiments en grand volume. Les volumes immergés en France varient en fonction de la façade considérée, du type de port à l'origine des dragages, et de la disponibilité des autres modes d'évacuation des déblais. Les grands ports maritimes assurent seuls 85 % du volume total immergé, soit 32,6 millions m³ (GÉODE 2012). Pour la région de Haute-Normandie, depuis la mise en service de Port 2000 en 2006, le volume de sédiments clapés par le Grand Port Maritime du Havre a dépassé les 2 millions m³ (3 millions de m³ sont autorisés) déposés sur le site d'Octeville (N°23 sur la Figure I-5) (Moussard 2009) et cette quantité reste variable selon l'hydraulicité de la Seine. Le site du Kannik (N°22 sur la Figure I-5) est le site principal d'immersion des sédiments pour le Grand Port Maritime de Rouen. Chaque année il accueille environ 4 millions m³ de sédiments.

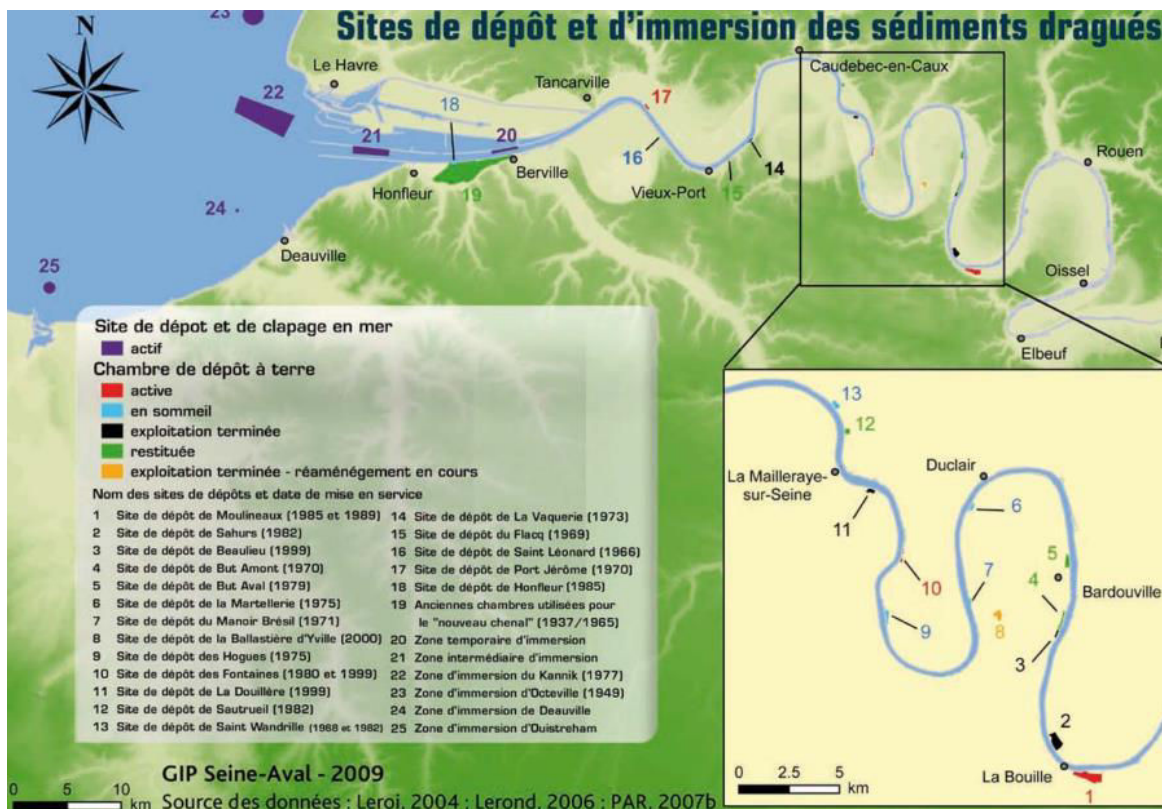


Figure I-5 : Sites de dépôt et d'immersion des sédiments de dragage de la région de Haute Normandie (Moussard 2009)

L'opération d'immersion des sédiments est limitée non seulement par les plafonds de capacité d'accueil des sites d'immersion, mais également par le niveau de contamination des sédiments.

L'immersion des sédiments contaminés en mer peut avoir un impact sur l'environnement local ou régional. Depuis plus de trente ans, l'immersion de sédiments vis-à-vis de la protection du milieu marin a suscité l'intérêt de la communauté internationale qui a abouti à un certain nombre d'accords, notamment :

- La convention de Londres (prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion des déchets, 1972) ;
- La convention d'Helsinki (convention de protection de l'environnement marin de la mer Baltique, 1974) ;
- La convention de Barcelone (convention de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et pour le développement durable, 1976) ;

- La convention OSPAR (convention d'Oslo-Paris relative à la protection du milieu marin, concernant notamment les sédiments de dragage de la zone Atlantique nord-est, 1992), etc.

Néanmoins, les conventions internationales de gestion des sédiments et la directive relative aux déchets dangereux, ne fixent pas des seuils qui permettent la définition du degré de pollution des sédiments et le choix de la solution la plus adaptée à leur gestion (Bel-Hadj-Ali 2013). Certains pays et régions ont mis en place des seuils de référence (GÉODE, 1996 - France ; CEFAS, 2002 – Royaume-Uni ; HKWB, 2000 – Hong Kong ; CCME, 1999 – Canada ; US EPA et ACOE, 1998 – Etats-Unis, etc.) pour réglementer les activités de déposition des sédiments.

Référentiel français (GÉODE)

En France, le Groupe d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement (GÉODE), créé en 1990, regroupe les Ports Autonomes, le ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durable, le ministère de la Défense, les cellules « qualité des eaux littorales » et des experts scientifiques, dont l'Ifremer. Cette instance a proposé le référentiel français de dragage qui a été précisé par l'arrêté du 14 juin 2000. Cet arrêté définit deux seuils (N1 et N2) pour les teneurs en composés chimiques (actuellement métaux et PCB), seuils proposés par le groupe GÉODE, qui ont été établis par la France dans le cadre de la convention OSPAR.

- **Le niveau 1 (N1)**, au-dessous duquel les opérations de dragage et d'immersion seraient autorisées sans autre étude : l'impact potentiel est jugé neutre ou négligeable, les valeurs observées se révélant comparables aux « bruits de fond » environnementaux.
- **Le niveau 2 (N2)**, au-dessus duquel les opérations d'immersion sont susceptibles d'être interdites sous réserve que cette interdiction soit la solution de gestion la moins dommageable pour l'environnement : une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices peuvent laisser présager un impact potentiel de l'opération sur le milieu aquatique. Une étude d'impact approfondie est alors jugée indispensable.
- **Entre les niveaux N1 et N2**, une investigation complémentaire peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré (volumes à immerger) et du degré de

dépassement du niveau N1. Des tests peuvent alors être pratiqués pour évaluer la toxicité globale des sédiments (Alzieu 1999).

Les arrêtés du 9 août 2006, du 23 décembre 2009 et 23 février 2013 ont complété le précédent (en fonction de l'évolution des connaissances scientifiques et techniques), et établi de nouveaux tableaux de référence, qui définissent des seuils de qualité pour les contaminants des éléments traces, des composés traces et des hydrocarbures aromatiques polycycliques présentés dans les Tableau I-2 à Tableau I-4, respectivement.

Tableau I-2 : Niveaux relatifs aux éléments traces (en mg.kg⁻¹ de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

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

Tableau I-3 : Niveaux relatifs aux composés traces (en mg.kg⁻¹ de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

PCB	Niveau N1	Niveau N2
	(mg.kg ⁻¹)	
PCB congénère 28	0,025	0,05
PCB congénère 52	0,025	0,05
PCB congénère 101	0,05	0,1
PCB congénère 118	0,025	0,05
PCB congénère 138	0,05	0,1
PCB congénère 153	0,05	0,1
PCB congénère 180	0,025	0,05
PCB TOTAUX	0,5	1
TBT	0,1	0,4

Tableau I-4 : Niveaux relatifs aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

HAP	Niveau N1	Niveau N2
	(μg.kg ⁻¹)	
Naphtalène	160	1130
Acénaphène	15	260
Acénaphthylène	40	340
Fluorène	20	280
Anthracène	85	590
Phénanthrène	240	870
Fluoranthène	600	2850
Pyrène	500	1500
Benzo [a] anthracène	260	930
Chrysène	380	1590
Benzo [b] fluoranthène	400	900
Benzo [k] fluoranthène	200	400
Benzo [a] pyrène	430	1015
Di benzo [a,h] anthracène	60	160
Benzo [g,h,i] pérylène	1700	5650
Indéno [1,2,3-cd] pyrène	1700	5650

I.2.3.2. *Dépôt des sédiments à terre*

Les sédiments contaminés (dont les teneurs en polluants sont supérieures aux seuils N2 de GÉODE) et les sédiments excédentaires (dont le volume de dragage est supérieur à la capacité des sites d'immersion) doivent être déposés à terre. En France, le dépôt en site non confiné et le dépôt en site confiné constituent les principaux modes de stockage à terre des sédiments de dragage (Le Guern et al. 2004). En effet, jusqu'en 2002, les sédiments n'étaient pas considérés comme des déchets selon la loi française. Par conséquent, les sédiments peu ou pas pollués pouvaient être stockés dans les sites non confinés. En revanche, depuis le décret du 18 avril 2002, le statut des sédiments de dragage à déposer à terre a changé et est devenu un type de déchet. Selon la directive 1999/31/CE du 26 avril

1999, en Europe, la mise en décharge des déchets en Centre de Stockage des Déchets Ultimes (CSDU) doit considérer leurs niveaux de contaminations, et les classer selon 3 catégories: les déchets inertes, non dangereux et dangereux. Des centres de stockage de déchets sont généralement constitués selon ces exigences (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Extrait des valeurs limites (test de lixiviation sur la base d'un ratio liquide solide de 10 litres/kg)

Elément Traces (en mg kg ⁻¹)	Déchets inertes	Déchets non dangereux	Déchets dangereux
As	0,5	2	25
Ba	20	100	300
Cd	0,04	1	5
Cr	0,5	10	70
Cu	2	50	100
Hg	0,01	0,2	2
Mo	0,5	10	30
Ni	0,4	10	40
Pb	0,5	10	50
Sb	0,06	0,7	5
Se	0,1	0,5	7
Zn	4	50	200
Chlorures	800	15000	25000
Fluorures	10	150	500
Sulfates		20000	50000
Indices Phénols	1	-	-
COT	500	800	1000
Fraction Soluble	4000	60000	100000

D'après Le Guern *et al.* (2004), en raison de la présence de sel, les sédiments maritimes ne peuvent pas être considérés comme déchets inertes à cause du dépassement des seuils de mise en décharge pour les chlorures.

Chambre de dépôt de Tancarville

En 2006, la préfecture de la région de Haute-Normandie a autorisé un projet d'une chambre de dépôt du Grand Port Maritime du Havre (GPMH), et l'unique refoulement des sédiments de dragage a eu lieu en 2007 à partir de la darse aval du canal de Tancarville (Figure I-6). La chambre est répartie en deux zones : la première, dont la superficie et de

57325 m², est une zone de dépôt ; la deuxième zone, d'une superficie de 36115 m², est la zone de décantation. Le terrain est constitué d'un sol naturel sableux, les talus sont recouverts de géomembranes ; l'aménagement englobe toute la zone de dépôt afin de créer un système de drainage (Ammami 2013).



Figure I-6 : Vue d'ensemble de la chambre de dépôt de Tancarville, des écluses et de la zone de décantation.

I.3. Contaminants

Les contaminants des sédiments ont des origines principalement dues aux activités humaines : industrielles, agricoles, rejets urbains, etc.; leurs origines peuvent être de différentes natures (Rollin et Quiot 2006) :

- Pollutions locales (sites industriels et stockage de déchets minéraux) : il s'agit principalement d'anciens sites industriels qui sont susceptibles d'être réutilisés (friches industrielles).
- Pollutions de proximité : il s'agit par exemple des contaminations en provenance de stations d'épuration, des eaux d'inondation ou encore du dragage des sédiments des canaux et ports.
- Sites miniers : les zones minières constituent un cas particulier, les concentrations en éléments traces métalliques étant localement très élevées. Bien qu'à l'origine ces éléments soient en général inclus dans des structures cristallines, donc peu mobiles, les risques de migration résultent de l'oxydation des sulfures (au sein des galeries

ou des terrils présents en surface). L'acidification des eaux qui en résulte permet le transport à l'état dissous des éléments (phénomène appelé drainage minier acide dans le cas d'une eau d'exhaure).

Ces contaminants peuvent être généralement classés dans deux catégories : inorganiques (éléments traces métalliques) et organiques.

1.3.1. Eléments traces métalliques (ETM)

Les polluants inorganiques comportent les métaux toxiques (ex. Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn), les métalloïdes toxiques (ex. As) et les éléments non-métalliques (ex. Se). Ces éléments sont appelés éléments traces ou les métaux lourds. Mais, la notion d'ETM est plus précise pour décrire ces éléments. Donc ETM tend à remplacer celle de métaux lourds. Dans ce mémoire, les 8 ETM seront considérés : As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Hg.

- L'Arsenic (As)

L'arsenic est un métalloïde qui se retrouve dans les sous-produits miniers, les pesticides, les déchets chimiques, les préservateurs de bois, qui sont les sources principales de ce polluant dans les sédiments (Sparks 2003). Il existe principalement sous deux formes différentes dans les sédiments naturels: arsénite (As(III), AsO_2^-), trivalent et arséniate (As(V), AsO_4^{3-}), pentavalent correspondant aux états de valence +3 et +5, respectivement. Il est classifié dans le groupe 1 de la liste d'éléments cancérigènes du centre international de recherche sur le cancer (CIRC) (cancérigène pour l'homme). L'arsenic est accumulé par les macro-algues, les mollusques, les crustacés et les poissons. Mais malgré de fortes concentrations dans la chaîne alimentaire, la toxicité pour le consommateur humain n'est pas établie (Grosdemange 2005). L'arsénite est plus soluble et plus toxique que l'arséniate (Rollin et Quiot 2006).

- Le Cadmium (Cd)

Le cadmium est utilisé dans le domaine industriel pour fabriquer les batteries Ni-Cd et aussi utilisé comme pigment, ou en traitement de surface des aciers, à la stabilisation de matières plastiques et à la composition d'alliages non ferreux (Grosdemange 2005). Le cadmium et ses dérivés sont toxiques et classés dans le groupe 1 de la liste d'éléments cancérigènes du CIRC. Il peut aussi causer l'hypertension et des dommages sur le foie pour l'homme. En plus, même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal et à provoquer des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées

(Grosdemange 2005). La maladie Itai-Itai est un cas d'intoxication massive au Cd survenu au Japon, en 1935 (Simpson 1981; Meybeck et al. 2007).

D'après Rollin et Quiot (2006), le comportement du cadmium dans le sédiment est fortement contrôlé par le pH. Dans des conditions acides, la solubilité du cadmium augmente et une légère adsorption de ce métal par des colloïdes de la matrice, des hydroxydes ou de la matière organique peut se produire. A des pH supérieurs à 6, le cadmium est adsorbé par la phase solide ou précipite et les concentrations en solution du cadmium sont fortement diminuées.

- *Le Chrome (Cr)*

Le Chrome produit industriellement provient de l'extraction de la chromite et de chrome, qui est principalement utilisé en métallurgie, en technologie des métaux réfractaires et dans l'industrie chimique (Grosdemange 2005). Il existe deux états de valence du chrome dans les sédiments, le Chrome trivalent, Cr(III) et le Chrome hexavalent, Cr(VI). Le Cr(VI) est classé dans le groupe 1 de la liste d'éléments cancérigènes du CIRC. La forme élémentaire du chrome est rarement trouvée dans la nature. Le Cr(III) se substitue facilement au fer et provient de la chromite (FeCr_2O_4). En plus, le Cr(VI) peut être rencontré en tant que (Rollin et Quiot 2006) :

- ion chromate (HCrO_4^-) prédominant à des pH inférieurs à 6,5 ou sous forme (CrO_4^{2-}), prédominant à des pH supérieurs à 6,5 ;
- ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) prédominant à des concentrations supérieures à 10 mM et pour un pH compris entre 2 et 6.

- *Le Cuivre (Cu)*

La production mondiale de cuivre est supérieure à 10 millions tonnes. Il est le matériau conducteur principal dans l'industrie électrique qui en consomme 50% de la production. Par ailleurs, il peut être ajouté dans le fourrage pour les animaux, en raison de sa propriété bactéricide. L'oxyde de cuivre est aussi très utilisé dans la composition des peintures antifouling en remplacement des composés stanniques (TBT) (Grosdemange 2005). Le cuivre a une toxicité physiologique élevée envers les plantes et les algues à des niveaux modérés, mais peu toxique envers les animaux (Sparks 2003; Zhou et al. 2006; Kabata-Pendias et Pendias 2010).

Il existe deux degrés d'oxydation des ions cuivre, +1 et +2 solubles dans les sédiments naturels selon les conditions oxydantes et la composition de la phase aqueuse de la matrice. Dans des conditions légèrement réductrices, des sulfures peuvent être présents et Cu^0 ou Cu_2S (très peu solubles) se formeront facilement (Rollin et Quiot 2006).

- *Le Mercure (Hg)*

Les principales utilisations de mercure (Hg) sont en : (1) production de chlore-alcali, (2) monomère de chlorure de vinyle, (3) exploitation minière artisanale de l'or et (4) la fabrication des batteries, des instruments de contrôle de température, et des éclairages électriques (Kabata-Pendias et Pendias 2010). Parmi les sources anthropiques de mercure, on retrouve la fabrication et l'usage de catalyseurs, de fongicides, de pigments, de piles, la fabrication de chlore par électrolyse, le traitement des minerais, l'incinération de déchets et la combustion de charbon (Grosdemange 2005). La toxicité chronique ou aiguë du mercure dépend d'un certain nombre de variables, y compris les espèces de mercure, le chemin de l'exposition et la concentration (Reddy et al. 2003a; Sparks 2003). Le Mercure est la cause de la maladie de Minamata, d'écrite au Japon, en 1959 (Meybeck et al. 2007; Kabata-Pendias et Pendias 2010).

D'après Reddy et al. (2003a), dans des conditions oxydantes, le mercure existe dans le sédiment sous forme d' Hg(II) . Une fois qu'il est sous cette forme Hg(II) , il est beaucoup plus réactif, et il peut subir une méthylation (méthyl-mercure) et/ou des réactions avec des espèces inorganiques. En revanche, dans des conditions réductrices, Hg(II) peut être converti à son état élémentaire.

- *Le Nickel (Ni)*

Le nickel est obtenu principalement à partir de minerais de nickel sulfurés (pyrrhotite nickeliferreuse, pentlandite, chalcopyrite) dans lesquels sont également présents le fer et le cuivre (Pichard et al. 2006). Sur les listes d'éléments de cancérigène de CIRC, les composés du nickel sont classés dans le groupe 1 (cancérigène pour l'homme) ; mais, le nickel métallique est classé dans le groupe 2B (probablement cancérigène pour l'homme).

Dans le milieu aqueux, le nickel existe seulement au degré d'oxydation divalent Ni(II) . L'hydroxyde Ni(OH)_2 peut précipiter à des pH supérieurs à 8 et peut être présent en teneur importante dans un milieu alcalin (basique) (Rollin et Quiot 2006).

- *Le Plomb (Pb)*

Les batteries électriques (de démarrage pour automobile, de traction pour chariots automoteurs, batteries stationnaires) représentent une fraction importante des utilisations du plomb (Pichard et al. 2003). Sur les listes d'éléments cancérigènes de CIRC, les chromates et arséniates de plomb sont classés dans le groupe 1 (cancérigène pour l'homme); le plomb et ses dérivés inorganiques sont classés dans le groupe 2B (probablement cancérigène pour l'homme).

Le plomb existe sous deux états de valence (+2 et +4) dans les sédiments. Il est soluble, et ajouté au sol, réagit avec des argiles, phosphates, sulfates, carbonates, hydroxydes et la matière organique, si bien que la concentration du plomb en phase aqueuse est fortement diminuée. Pour des pH supérieurs à 6, le plomb est soit adsorbé à la surface des argiles soit sous forme de carbonate de plomb (Rollin et Quiot 2006).

- *Le Zinc (Zn)*

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion) (Pichard et al. 2005b). Le zinc est facilement adsorbé par les minéraux argileux, les carbonates ou hydroxydes (Rollin et Quiot 2006). Il est souvent présent dans de grandes proportions dans les sédiments de dragage (Ammami 2013). Le zinc n'est pas classé dans les listes d'éléments cancérigènes du CIRC. Mais, il est toxique pour les végétaux à de fortes teneurs (Sparks 2003).

D'après Rollin et Quiot (2006), la précipitation n'est pas un mécanisme majeur de rétention du Zn dans les sols/sédiments à cause de la solubilité élevée des dérivés de Zn. En tant que métal cationique, l'adsorption du Zn augmente avec le pH. Le zinc s'hydrolyse à $\text{pH} > 7,7$ et les espèces hydrolysées sont fortement adsorbées sur les surfaces du sol/sédiment.

I.3.2. Contaminants organiques

Les contaminants organiques regroupent plusieurs composés qui peuvent être classés selon leur origine (naturelle/anthropique), leur structure chimique ou leurs propriétés physico-chimiques (Ammami 2013). Sept types de PCB, seize types de HAP et le TBT sont listés dans la référence de GÉODE.

- *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)*

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés chimiques constitués de plus de deux cycles benzéniques juxtaposés, ne contenant habituellement que du carbone (C) et de l'hydrogène (H). Ce sont des sous-produits issus de la combustion incomplète de la matière organique (Gabet 2004). Les 16 molécules ont été reconnues toxiques pour l'environnement, dont notamment le fluoranthène, l'anthracène, le pyrène...(Grosdemange 2005).

La solubilité dans l'eau des HAP est très faible en raison de leur caractère apolaire (lipophile), et en général, l'augmentation du nombre de cycles benzéniques diminue leur solubilité (Ammami 2013).

- *PolyChloroBiphényles (PCB)*

Les PCB sont utilisés depuis 1930 dans les peintures, les encres, les revêtements muraux, le matériel électrique...(Grosdemange 2005). Bien que la production de PCB ait été interdite dans la plupart des pays depuis la fin des années 1970, leur utilisation industrielle massive a entraîné leur large dispersion dans les sédiments de plusieurs lacs, des rivières et des ports (Wang et He 2013). Les PCB sont classés dans le groupe 2A de la liste d'éléments cancérigènes du CIRC (probablement cancérigènes pour l'homme). Les PCB sont fortement adsorbés sur les sédiments et sur les particules en suspension dans l'eau, mais insolubles dans l'eau et leur solubilité décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes de chlore (Pichard et al. 2005a).

- *TriBuTylétain (TBT)*

Les TriBuTylétains (TBT) font partie de la famille des composés organostanniques ou étains organiques (MBT, DBT, TBT) (Grosdemange 2005). Du fait de leurs propriétés biocides, ils ont été largement utilisés dans la composition des peintures antisalissures marines. Leur rôle est d'assurer une barrière toxique pour empêcher la colonisation par les organismes vivants des coques des navires (Scordia 2008).

I.4. Technologies de remédiation

Compte tenu de la présence de quantités importantes de sédiments contaminés entreposés à terre, leur gestion constitue un défi important pour les gestionnaires, d'un point de vue technologique, juridique, économique et environnemental. Comme processus de gestion, la

caractérisation, l'analyse et l'évaluation des sédiments de dragage sont nécessaires avant le transport, le traitement et l'élimination (Mulligan et al. 2001b).

Concernant les techniques de remédiation des sols, les traitements appliqués aux sédiments de dragage ne sont pas très efficaces à cause des proportions élevées en calcaire, en argile et en matière organique (Mulligan et al. 2001b). Les principaux objectifs du traitement des sédiments contaminés est l'extraction ou l'immobilisation des contaminants organiques ou inorganiques dans la matrice des sédiments pour empêcher leur infiltration dans l'environnement.

I.4.1. Méthodes d'extraction des polluants

I.4.1.1. *Rinçage des sédiments*

Le rinçage (ou lessivage) des sédiments implique l'addition d'une solution avec les sédiments contaminés pour transférer les contaminants provenant des sédiments à la solution de rinçage (Mulligan et al. 2001b). Les fluides de rinçage peuvent être l'eau, ou l'eau en combinaison avec des solvants organiques, les agents chélatants, les tensio-actifs, les acides, ou les solutions alcalines (USEPA 1993). Ce rinçage peut traiter les milieux poreux contaminés par les polluants organiques ou inorganiques. Cependant, l'efficacité du traitement par rinçage pour remédier certains sédiments de dragage est limitée à cause des particules fines, de la faible perméabilité, de la haute teneur en matières organiques, etc... (Mulligan et al. 2001b).

I.4.1.1. *Traitement thermique*

Le traitement thermique est une méthode qui permet de transférer les composants (polluants) organiques volatils (VOCs) aux composants organiques semi-volatils (SVOCs) des sédiments contaminés avec une température de vaporisation, en général, de 100°C à 500°C (USEPA 1993). La toxicité de ces contaminants organiques est donc diminuée avec les évaporations.

D'ailleurs, si la température de vaporisation est plus élevée (jusqu'à 800°C), Hg, As, Cd et leurs composés peuvent être évaporés (Mulligan et al. 2001b), mais également un coût énergétique important.

I.4.1.2. **Bioremédiation**

La bioremédiation est basée sur l'utilisation de souches microbiennes (bactéries et/ou champignons) afin de dégrader des contaminants (Boopathy 2000). Cette technique a de multiples applications, incluant le nettoyage des eaux du sol, du sol et de boues industrielles (Perchet 2008). Les microorganismes utilisent les contaminants organiques comme source de carbone et peuvent aller jusqu'à leur minéralisation complète, tandis que les contaminants inorganiques tels les métaux lourds, non dégradables, subissent des transformations (changement de spéciation) et peuvent être rendus moins toxiques. Ils peuvent également être éliminés plus facilement par lixiviation une fois que les microorganismes les ont rendus plus solubles (Tabak et al. 2005).

I.4.1.3. **Phytoremédiation**

La phytoremédiation est une technique de traitement des sols/sédiments pollués qui attire beaucoup d'attention depuis une dizaine d'années en raison de la facilité et du faible coût d'installation et de maintenance (Joner et Leyval 2003). Cette méthode consiste à cultiver sur les sites pollués certaines espèces végétales (strates herbacées, plantes, arbustes, arbres, algues) qui ont la capacité de retenir, transformer ou contribuer à dégrader les polluants organiques ou inorganiques (ADEME 2006; Ammami 2013). Pour détailler, le traitement par phytoremédiation fait intervenir trois types de phénomènes naturels (LIFE 2000) :

- La *phytoextraction* est l'utilisation de plantes pour traiter les sols pollués, notamment par les métaux ;
- La *phytodégradation* consiste à accélérer la dégradation des composés organiques polluants (hydrocarbures, pesticides, explosifs...) en présence de plantes ;
- La *phytostabilisation* consiste à immobiliser la pollution. Il s'agit d'installer un couvert végétal avec des espèces tolérant les polluants.

I.4.1.4. **Traitement électrocinétique**

Le traitement électrocinétique (l'électroremédiation) est une méthode prometteuse qui suscite un intérêt croissant, applicable *in situ*, sur des sols ou des sédiments peu perméables et qui vise une large variété de polluants inorganiques mais aussi organiques (Pazos et al. 2010). Cette méthode vise à éliminer les contaminants provenant des sols/sédiments contaminés et à faible perméabilité sous l'influence d'un courant continu appliqué

(Virkytyte et al. 2002; Iannelli et al. 2015). En outre, des auteurs considèrent que les réactions électrochimiques prédominantes au sein des sédiments traités par un procédé électrocinétique sont des réactions d'électrolyse de l'eau (Acar et Alshawabkeh 1993; Baraud et al. 1997), ce qui affecte donc en premier lieu le pH, mais également la conductivité électrique du milieu (Ammami 2013). L'électrolyse de l'eau produit des ions (H⁺) dont le front acide peut favoriser la désorption et la dissolution d'espèces métalliques et ainsi la plupart des métaux peuvent être solubilisés dans un environnement à pH faible (Yeung et Gu 2011). Par contre, la progression du front basique dans les sédiments peut causer la précipitation d'espèces métalliques et ainsi diminuer l'efficacité du traitement électrocinétique des métaux (Gidaracos et Giannis 2006). Après un processus d'acidification, la distribution des fractions de métaux lourds peut être transférée à des formes moins mobiles vers les formes plus mobiles. Donc, le contrôle du pH des sédiments est très important pour la réussite du traitement électrocinétique. Par ailleurs, la teneur en matières organiques et l'interaction entre les différents contaminants ont aussi des effets sur le résultat du traitement. Donc, des techniques d'amélioration sont nécessaires pour assister l'électroremédiation, par exemple, le contrôle du pH, la pré-acidification des matrices, l'utilisation des tensio-actifs et des chélatants, etc. Par conséquent, la méthode électrocinétique est souvent associée aux autres technologies afin d'augmenter la mobilité des contaminants dans la matrice. Le couplage de la méthode électrocinétique avec les autres méthodes associées (lessivage, solubilisation, contrôle de pH) est appelé *traitement électrocinétique amélioré*. Les agents complexants sont les produits chimiques qui forment des complexes de coordination avec des ions métalliques (Yeung et Gu 2011). Les agents chélatants comme l'EDTA, sont souvent utilisés pour augmenter la mobilité des métaux dans les sols à cause de leurs effets de chélation sur les métaux pour former des complexes qui présentent une faible biodégradation, une haute persistance environnementale et pourraient considérablement augmenter les risques de lixiviation (Egli 2001; Meers et al. 2005). Pour cette raison, les chélatants biodégradables, comme l'EDDS et le NTA, sont de plus en plus testés dans le domaine de la restauration des sols à cause des effets similaires de chélation que l'EDTA et de leur plus haute biodégradabilité (Bucheli-Witschel et Egli 2001). Les agents tensioactifs ou "surfactants" sont des molécules qui peuvent réduire la tension superficielle entre deux phases de polarité différentes (ex. l'huile et l'eau, l'air et l'eau, etc.) (Banat et al. 2000; Gabet 2004). Parmi les différents types de tensioactif, les agents non ioniques sont le plus souvent utilisés pour améliorer le traitement électrocinétique (Pazos et al. 2010). Le traitement électrocinétique amélioré avec les agents

tensioactifs est une méthode efficace non seulement pour dépolluer les contaminants organiques (comme les HAP) dans les sols et les sédiments contaminés, mais aussi pour réduire les concentrations des ETM dans les matrices polluées (Alcántara et al. 2008; Ammami et al. 2014; Ammami et al. 2015). Le procédé électrocinétique permet efficacement d'extraire cinq HAP (Phénanthrène, Fluoranthène, Pyrène, Chrysène et Benzo [b] fluoranthène) et cinq ETM (Cd, Cr, Cu Pb et Zn) à partir d'un sédiment modèle dopé, ainsi que 11 HAP supplémentaires, selon la liste de GÉODE (voir le Tableau I-4), à partir d'un sédiment naturel de dragage provenant de Tancarville (Ammami 2013). L'acide citrique a été utilisé comme électrolyte dans les solutions à l'anode et à la cathode et a conduit à une amélioration du traitement électrocinétique des ETM à cause de l'effet de neutralisation du front basique à la cathode et l'effet de chélation (comme acide organique de faible poids moléculaire). Par ailleurs un biosurfactant et deux tensio-actifs synthétiques ont été utilisés et ont montré leur effet positif à mobiliser les HAP dans la matrice de sédiment (modèle ou naturel) lors des traitements électrocinétiques.

Pour nos travaux de recherche, nous nous sommes intéressés à développer et optimiser le procédé électrocinétique à partir des études précédentes en tenant compte de la nécessité d'utiliser dans le procédé des additifs biodégradables.

I.4.2. Méthodes d'immobilisation des polluants

I.4.2.1. *Solidification/Stabilisation (S/S)*

L'objectif des procédés de solidification/stabilisation (S/S) est de réduire la mobilité des contaminants par addition d'un liant qui solidifie et ensuite immobilise les métaux (Mulligan et al. 2001b). Le ciment, la chaux, les liants pouzzolaniques sont largement utilisés dans les traitements S/S. Le premier des avantages de ces méthodes est l'économie, avec un coût de revient de l'ordre de 30\$ à 250\$ par tonne (Mulligan et al. 2001b). La technique produit un confinement quasi total des métaux insolubles, mais son efficacité sur les matières organiques ou d'autres matières lessivables n'est pas concluante (USEPA 1993).

Après des dizaines d'années de développement, des procédés de stabilisation/solidification ont été profondément améliorés et sont maintenant assez répandus en France et en Europe

de l'ouest (Liang 2012). Un exemple réussi de la méthode de traitement S/S est le processus NOVOSOL[®], développé et breveté par Solvay. Il permet de stabiliser les métaux lourds par la phosphatation et de détruire des matières organiques par calcination (Lafhaj et al. 2008).

D'autre part, les sédiments de dragage peuvent être traités par les liants hydrauliques, les liants pouzzolaniques (cendres volantes, fumée de silice) et additionnés des fibres synthétiques ou naturelles pour améliorer leur comportement mécanique afin d'être valorisés comme un matériau de remblai dans la couche de forme des routes ou aires de stationnement (Behmanesh 2008; Silitonga 2010; Liang 2012). Les sédiments de dragage de Tancarville (Le Havre, 76) ont été traités dans cette étude par la technique S/S avec du ciment, de la chaux et des fumées de silice dans le but d'immobiliser les ETM dans la matrice et discuter de la possibilité d'utiliser le matériau obtenu dans le domaine de la construction routière.

I.4.2.2. *Vitrification*

La vitrification est une technologie de traitement à haute température destinée à immobiliser les contaminants en les incorporant dans le produit final vitrifié, qui est chimiquement durable et résistant à la lixiviation (Otto et al. 2007). La température peut être élevée et atteindre 1200°C à 3000°C (Mulligan et al. 2001b; Yeung 2009). Le coût de ce processus est alors relativement élevé. Au cours du processus, les métaux non volatiles sont immobilisés à l'intérieur de la « vitre » ; les métaux volatils tels que le Pb, le Cd et Zn, s'échappent et doivent être récupérés dans le système de traitement des effluents gazeux ; et les composés organiques sont décomposés ou brûlés (Yeung 2009). Cette technique est favorable lorsqu'elle est utilisée pour traiter les sols/sédiments contaminés par les matières radioactives et Hg.

En bref, les avantages de cette méthode sont : (1) les déchets traités sont durables, résistants et avec une bonne stabilité à long terme; (2) le volume des déchets peut être réduit ; (3) le produit de déchet traité peut être réutilisé. Les principaux inconvénients sont le coût élevé et la nécessaire collecte et le traitement des gaz volatils (Dermont et al. 2008).

I.5. Conclusions

En raison du développement et de la maintenance de la navigation maritime notamment, les sédiments qui s'accumulent dans les fonds des ports et des chenaux de navigation doivent être régulièrement dragués. À cause des diverses activités (industrielles, agricoles, urbanisées, etc..), des contaminants organiques ou inorganiques ont été identifiés dans les sédiments de dragage. En France, l'opération d'immersion des sédiments dans la mer a été strictement limitée. Si les teneurs en contaminants sont supérieures aux seuils GÉODE, souvent on recourt au dépôt à terre pour ce type des sédiments afin d'envisager leur traitement. Cependant, les sites de dépôt sont limités et strictement réglementés. La synthèse bibliographique a montré que la méthode électrocinétique est un procédé prometteur pour la remédiation des sédiments, notamment lorsque des additifs adéquats sont utilisés. Cependant, le choix des solutions d'électrolytes doit répondre à des exigences environnementales, notamment lorsque le traitement est envisagé sur le site pour des volumes conséquents. Les études sur des modèles intermédiaires entre le laboratoire et le site sont peu rapportées dans la littérature. Notre étude a pour objectif de passer de la cellule de laboratoire à une échelle intermédiaire afin d'envisager l'application du procédé sur le site de Tancarville. Les éléments traces métalliques sont les principaux contaminants étudiés en contrôlant le pH et en utilisant des agents chélatants (EDTA, EDDS et NTA, acide citrique) et un surfactant (Tween 20). Les travaux de recherche sur la technique de solidification/stabilisation des sédiments de dragages ont montré que l'adjonction de liants hydrauliques et de fumée de silice au sédiment permet d'améliorer le comportement mécanique et la durabilité du matériau.

Chapitre II. Caractérisation des sédiments

Ce chapitre est scindé en trois parties : la première partie présente le lieu de prélèvement des sédiments utilisés dans cette étude ; la deuxième partie décrit les caractéristiques géotechniques des sédiments ; et la dernière partie fournit les données de caractérisation chimique des sédiments, notamment les résultats de la minéralogie.

II.1. Prélèvements des sédiments

Les sédiments de dragage utilisés dans cette étude ont été prélevés dans la chambre de dépôt à Tancarville, dans l'estuaire de la Seine, près du Havre (Seine-Maritime) (Figure II-1).



Figure II-1 : Positionnement des points de prélèvement de la chambre de dépôt de Tancarville

Les points de prélèvement ont été choisis de façon à recueillir un sédiment contenant des concentrations importantes d'éléments de pollution (notamment les ETM). Le point 2, de par la nature de l'écoulement de la suspension de sédiments qui a suivi le dépôt (drague aspiratrice) contient le plus de particules fines susceptibles d'adsorber des contaminants (Ammami 2013). Des prélèvements ont été réalisés en juillet 2010 sur le point 2 à l'aide d'une pelle et les échantillons (environ 40 kg) ont été stockés dans des bidons plastiques puis conservés à 4°C. Par ailleurs environ 100 kg de sédiments frais ont été prélevés au point 1 de la chambre de dépôt en octobre 2013. Ce sédiment est utilisé pour faire les essais de solidification/stabilisation et l'essai de traitement électrocinétique à l'échelle d'un semi-pilote.

II.2. Caractérisation géotechnique des sédiments

II.2.1. Analyse granulométrique des sédiments (NF ISO 13320-1)

Les sédiments ont été prélevés au point 1 avec une teneur en eau d'environ 150%. Quatre échantillonnages ont été effectués pour l'analyse de la distribution granulométrique des sédiments selon la norme NF ISO 13320-1. La Figure II-2 montre la distribution granulométrique des échantillons qui sont homogènes et similaires. Par ailleurs, la distribution granulométrique des sédiments au point 2 a été présentée dans une étude antérieure (thèse Ammami, 2013).

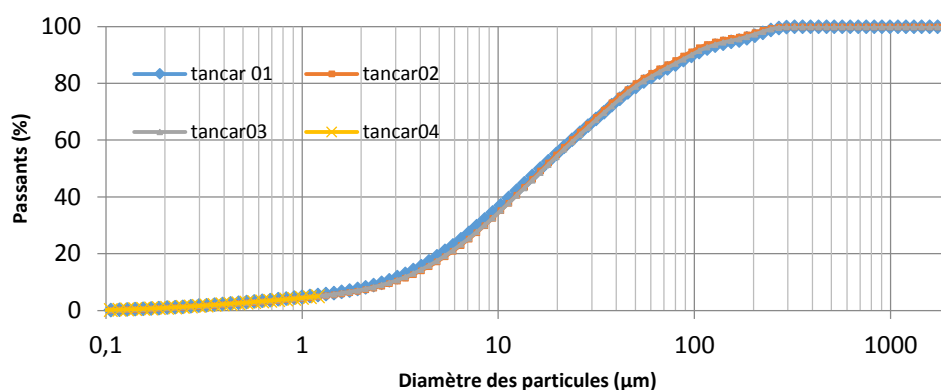


Figure II-2 : Courbes granulométriques des sédiments Tancarville (Point 1)

Tableau II-1 résume les données granulométriques ; montrant qu'il y a 7,12% des particules qui appartiennent à la fraction argileuse, 76,28% à la fraction silteuse et puis 16,6% à la fraction sableuse. À l'aide de la classification triangulaire de Taylor des sols fins (voir Figure II-3), le sédiment de Tancarville (Point 1) est classé en limon-silteux.

Tableau II-1 : Données granulométriques des sédiments de Tancarville

	Point 1	Point 2
Fraction argileuse (<2 μm) (%)	7,12	4,75
Fraction silteuse (2 à 63 μm) (%)	76,28	74,00
Fraction sableuse (> 63 μm) (%)	16,60	21,25
D10 (μm)	5,15	3,17
D30 (μm)	17,62	7,50
D60 (μm)	23,81	20

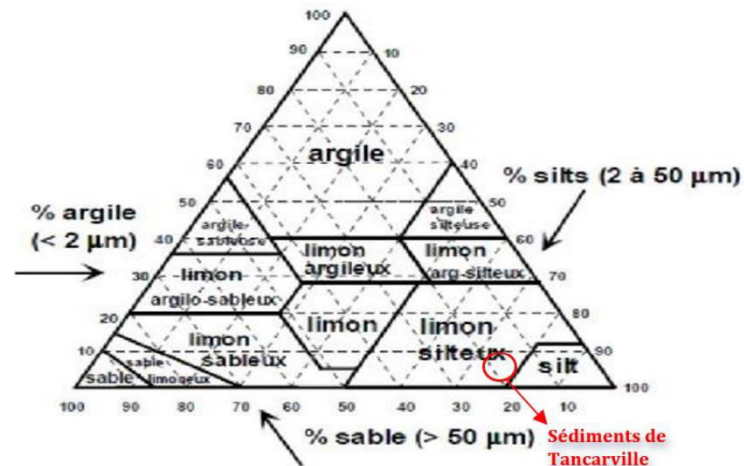


Figure II-3 : Classification triangulaire de Taylor des sols fins

II.2.2. Argilosité

L'argilosité est un paramètre d'identification de la nature d'un sol. Il présente l'activité argileuse ou capacité d'adsorption des argiles du sol. Il est déterminé par:

- les limites d'Atterberg
- la valeur au bleu de méthylène

II.2.2.1. Limites d'Atterberg (NF P 94-051)

La cohésion d'un sol varie en fonction de sa teneur en eau, se présentée par l'état du matériau: liquide, plastique, semi-solide et solide. Entre deux états voisins, la teneur en eau pondérable exprime des limites évidentes. Les limites d'Atterberg comprennent la limite de liquidité et la limite plasticité d'un sol, exprimées en pourcentage, et déterminées selon la Norme NF P 94-051.

II.2.2.1.1. Limite de liquidité (W_L)

La limite de liquidité est déterminée à l'aide de l'appareil de Casagrande. Il est constitué d'une coupelle en bronze, d'un support métallique avec une manivelle fixé sur un socle en bois bakélite. La hauteur de chute de la coupelle est contrôlée pour 10 mm. Les sédiments sont déposés de façon à remplir et recouvrir le fond de la coupelle. À l'aide d'un outil à rainurer, une rainure est réalisée sur la couche des sédiments. On note le nombre de chocs (N) à la fermeture de la rainure. Pour chaque essai, 5 g de sédiments sont prélevés autour de la rainure pour mesurer la teneur en eau à N compris entre 15 et 35. La limite de

liquidité (W_L) est déterminée sur la courbe des teneurs en eau en fonction du nombre de chocs (Figure II-4). La limite de liquidité des sédiments au point 1 de Tancarville est obtenue à 25 coups et correspond à une teneur en eau de 101,5%.

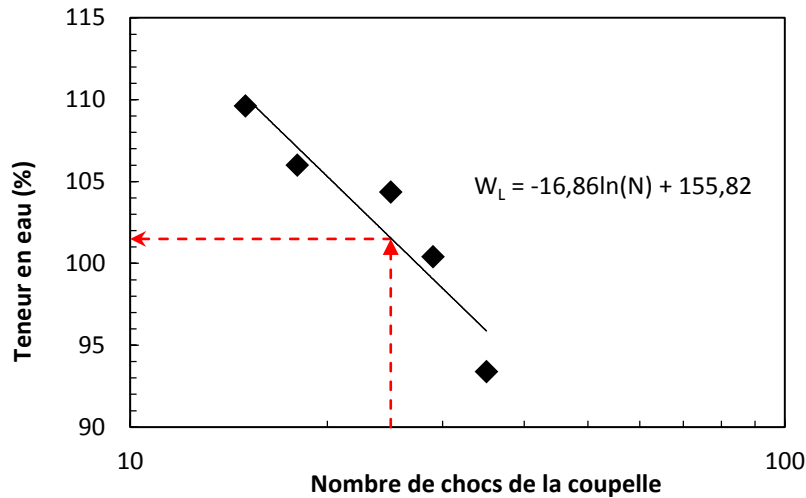


Figure II-4 : Limite de liquidité (W_L) des sédiments de Tancarville (Point 1)

II.2.2.1.2. Limite de plasticité (W_P)

Selon la norme NF P 94-050, la limite de plasticité est la teneur en eau du rouleau, roulé par une boulette de sédiment, à la main ou éventuellement à l'aide d'une plaquette, jusqu'à ce qu'il atteigne 3 mm de diamètre. Le résultat de la limite de plasticité obtenue par les échantillons au point 1 de Tancarville est de l'ordre de 44,4%.

II.2.2.1.3. Indice de plasticité (I_P)

L'indice de plasticité est obtenu par la différence entre la limite de liquidité et plasticité (Équation II-1). Il est égal à 57,1%.

$$I_P = W_L - W_P \quad \text{Équation II-1}$$

Les limites d'Atterberg de sédiment en point 2 ont été mesurées et présentées dans la thèse d'Ammami 2013, avec des valeurs : 147,7% pour W_L , 106,7% pour W_P et 41% pour I_P . Selon le diagramme de plasticité et de classification des sols fins (Figure II-5), les sédiments de Tancarville du point de prélèvement 1 sont situés au voisinage de la ligne qui sépare les argiles très plastiques et les limons très plastiques. Les sédiments du point de prélèvement 2 sont situés dans les limons très plastiques.

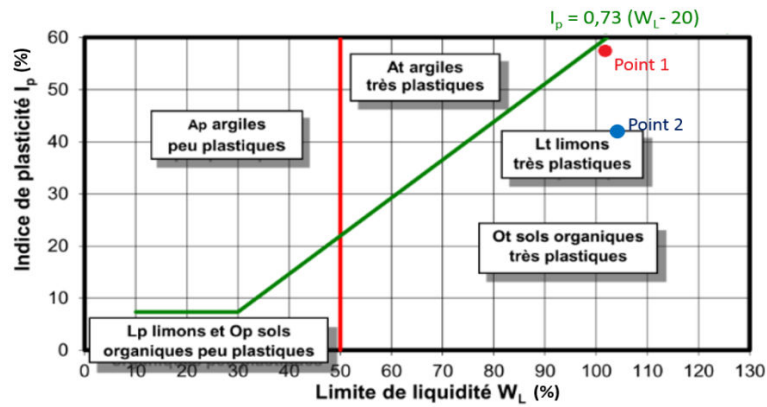


Figure II-5 : Diagramme de plasticité et de classification des sols fins (Liang 2012)

II.2.2.2. Valeur au bleu de méthylène (NF P 94-068)

La valeur au bleu de méthylène est déterminée selon la Norme NF P 94-068. Cette valeur permet d'identifier la réactivité de la fraction argileuse (inférieure à 2 mm) présente dans un sédiment par mesure de la capacité des éléments fins à absorber le bleu de méthylène (Silitonga 2010). L'essai consiste à doser une solution de bleu méthylène (10 g/L) dans une suspension de sédiments agitée par un malaxeur (voir Figure II-6). Après chaque ajout, une goutte de suspension est déposée sur un papier-filtre pour contrôler l'activité d'adsorption pour les sédiments. Lorsqu'une auréole bleu clair persistante apparaît à la périphérie de la tache, on note le volume du bleu dosé, afin de calculer la VBS. La VBS est exprimée en valeur du bleu en grammes de bleu pour 100 g de matériau sec. La VBS des sédiments du point de prélèvement 1 de Tancarville mesurée est de 5,33 (sol limoneux de plasticité moyenne).

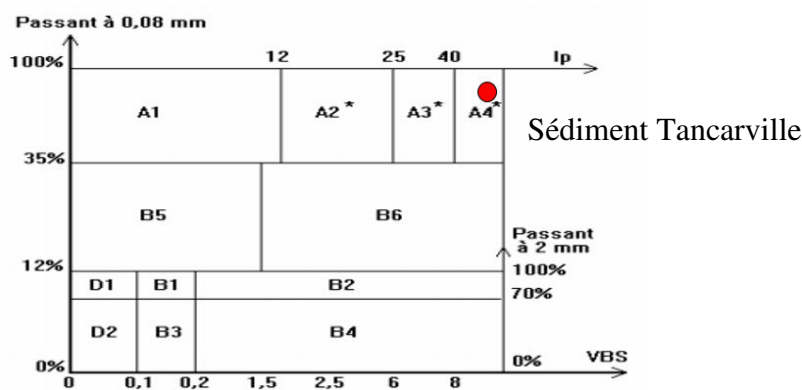


Figure II-6 : Système d'essai au bleu méthylène

II.2.2.3. Classification selon la nature (GTR 1992)

D'après les résultats d'analyse granulométrique et de l'argilosité, les sédiments du point de prélèvement 1 de Tancarville sont classés dans la catégorie A4 : Argiles et argiles marneuses, très plastiques, voir le Tableau II-2. Ces sols sont très cohérents et presque imperméables : s'ils changent de teneur en eau, c'est extrêmement lentement et avec d'importants retraits ou gonflements.

Tableau II-2 : Tableau synoptique de classification des matériaux selon leur nature
(GTR 1992)



II.2.3. Essais Proctor Normal et Modifié (NF P 94-093)

La teneur en eau d'un sol/sédiment joue un rôle important pour sa compacité. L'essai Proctor, décrit par la norme NF P 94-093, permet de déterminer la teneur en eau optimale à mettre en œuvre pour réaliser un bon compactage. La masse volumique sèche d'un matériau augmente avec la teneur en eau jusqu'à une valeur maximum, puis décroît progressivement.

L'essai Proctor doit être réalisé dans un moule, voir la Figure II-7. Il existe deux types de modèles de moule : le moule Proctor ou le moule CBR. La dimension du moule CBR est plus grande par rapport celle de moule Proctor. En plus, le moule de CBR est choisi pour réaliser l'essai de l'indice portant immédiat (IPI). Le choix entre les deux types de moules a besoin de se référer à la dimension des plus gros éléments (D_{max}) du matériau puis à la demande de l'indice IPI. Par ailleurs, le D_{max} est considérée pour choisir la dame utilisée de l'essai Proctor normal ou modifié. Dans notre cas, le D_{max} des sédiments est inférieur à 5mm. Donc, le moule Proctor et l'essai Proctor normal sont autorisés.

D'après la norme NF P 94-093, le principe de ces essais consiste à humidifier un matériau à plusieurs teneurs en eau et à le compacter, pour chacune des teneurs en eau, selon un procédé et une énergie conventionnels. Pour chacune des valeurs de teneur en eau considérées, on détermine la masse volumique sèche du matériau et on trace la courbe des variations de cette masse volumique en fonction de la teneur en eau. Par conséquent, sur la courbe, deux grandeurs fondamentales sont obtenues :

- W_{OPN} (ou W_{OPM}) teneur en eau à l'Optimum Proctor Normal (ou Modifié) ;
- γ_{dOPN} (ou γ_{dOPM}) poids volumique sec à l'Optimum Proctor Normal (ou Modifié).



Figure II-7 : Matériels et méthode de réalisation des essais Proctor

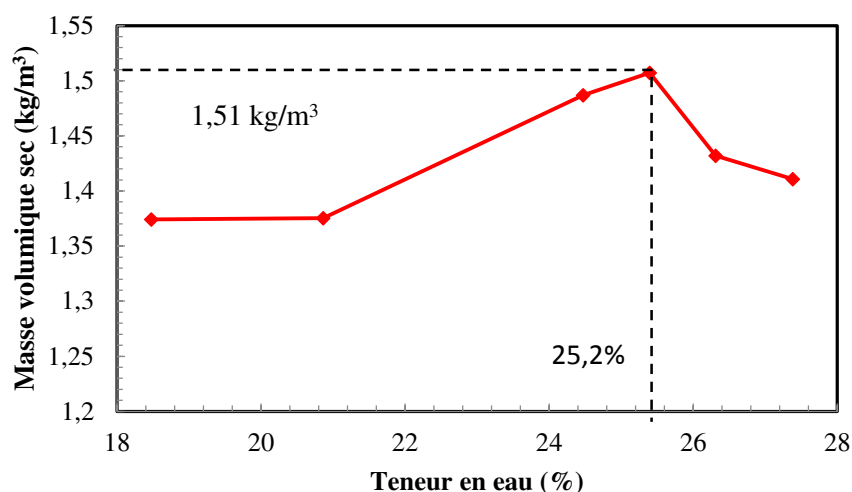


Figure II-8 : Courbe Proctor normale des sédiments de Tancarville bruts

Dans la littérature, on situe la teneur en eau optimale des sédiments de dragage dans un intervalle compris entre 20% à 40% (Silitonga 2010; Liang 2012). La courbe Proctor normale des sédiments du point de prélèvement 1 de Tancarville est montrée sur la Figure II-8. La teneur en eau optimale est de l'ordre de 25,2%, puis la masse volumique sèche correspondante est 1,51 kg/m³.

II.2.4. Teneur en matière organique (NF EN 12879-2000)

La teneur en matière organique du sédiment est mesurée selon la norme de la détermination de la perte au feu de la matière sèche (NF EN 12879-2000). Ce facteur a une forte influence sur l'efficacité des traitements au ciment et à la chaux visant à augmenter la résistance des sols traités (Liang et Levacher 2012). Les mécanismes fondamentaux de ce phénomène n'ont pas encore été complètement expliqués.

Selon la norme NF EN 12879-2000, pour chaque prise d'essai, un creuset doit être placé dans un four et chauffé à une température de 550 ± 25 °C pendant au moins de 30 min. Après refroidissement dans un dessiccateur à une température ambiante, pesé, il est à 1 mg près, soit (m_a). Puis, on pèse (m_b), dans un creuset, environ 5 g maximum de sédiments séchés à 1 mg près et on chauffe dans un four à 550 ± 25 °C pendant 6 heures. Après refroidissement à température ambiante dans le dessiccateur, on pèse alors le creuset contenant la matière sèche (m_c), à 1mg près. À la fin, on calcule la teneur en matière organique (M.O. (%)) à partir de l'Équation II-2.

$$M.O. (\%) = \frac{(m_b - m_c)}{(m_b - m_a)} \times 100 \quad \text{Équation II-2}$$

Le Tableau II-3 présente les teneurs en matières organiques des sédiments pour 2 points de prélèvement d'échantillons. D'après le Tableau II-4, les sédiments de Tancarville du point de prélèvement 1 sont classés dans les sols moyennement organiques tandis que les sédiments du point 2 sont de type argile ou limon.

Tableau II-3 : Teneurs en matière organique des sédiments de Tancarville

N° Echantillon	Point 1	Point 2
M.O. (%)	11,32	2,4

Tableau II-4 : Types de sols en fonction du pourcentage en matières organiques

Teneur en M.O.	Type de sol
M.O. <3	Argile ou limon
3 ≤ M.O. < 10	Sols faiblement organiques
10 ≤ M.O. < 30	Sols moyennement organiques
M.O. ≥ 30	Sols très organiques

II.3. Propriétés chimiques des sédiments

II.3.1. pH (NF X 31-103) et Conductivité électrique (NF X 31-113)

Le pH et la conductivité électrique (CE) des sédiments de Tancarville du point de prélèvement 2 ont été respectivement déterminés selon les normes françaises NF X 31-103 et NF X 31-113, avec des valeurs de $8,4 \pm 0,2$ pour le pH et $1,57 \pm 0,2$ mS.cm⁻¹ pour la CE. Pour les échantillons de sédiment du point de prélèvement 1, les valeurs sont $7,6 \pm 0,1$ pour le pH et $2,23 \pm 0,3$ mS.cm⁻¹ pour la CE.

II.3.2. Détermination des teneurs en éléments traces métalliques (ETM)

Le processus de la détermination des concentrations en éléments traces métalliques (ETM) se compose généralement de deux parties : la minéralisation et l'analyse quantitative. La minéralisation consiste en la dissolution des minéraux et de la matière organique par oxydation afin de solubiliser les ETM du sédiment à l'aide d'acides forts et par chauffage par micro-ondes (Bel-Hadj-Ali 2013). La minéralisation des sédiments est faite selon le protocole suivant : pour chaque essai, environ 0,5 g de sédiments secs et broyés sont mélangés à 8 mL d'eau régale inversée (2 mL de HCl à 30% et 6 mL de HNO₃ à 69%) dans une éprouvette de réaction (capacité de 35 mL) et placées dans un minéralisateur à micro-ondes sous pression (Discover SP-D, CEM, USA) (voir la Figure II-9).

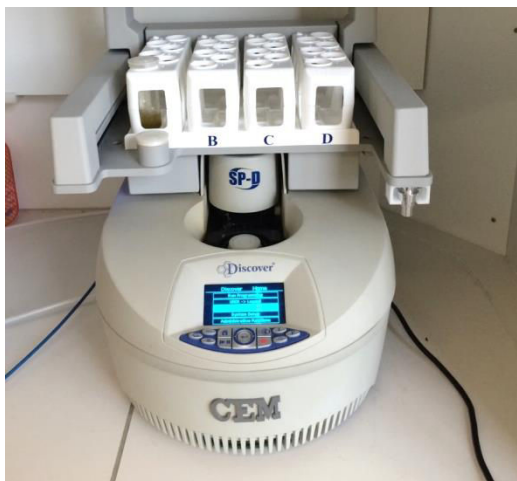


Figure II-9 : Minéralisateur des micro-ondes (Discover SP-D, CEM)

Ensuite, le mélange doit être chauffé jusqu'à 200°C avec une augmentation de la pression jusqu'à 300 PSI ($\approx 2,07$ MPa) pendant 4 min et puis ces paramètres sont maintenus durant 4 min avant le refroidissement. Après la minéralisation, le mélange est filtré à 0,45 μ m pour obtenir le lessivât qui est dilué dans un volume de 25 mL d'eau ultra pure puis conservé dans un flacon en verre à 4°C avant analyse.

Les solutions de lessivât filtré obtenues après le processus de minéralisation sont utilisées pour réaliser l'analyse quantitative (dosage) des ETM (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) et du mercure (Hg) par ICP-AES (ionisation induite par plasma - Inductively Coupled Plasma) couplée à un détecteur spectrophotométrique (Atomic Emission Spectrometry, Varian Vista-MPX), ou par le système de SAA+VP100 (Le spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Thermo est équipé d'un générateur de vapeur VP100) (voir la

Figure II-10). Ces analyses quantitatives des ETM ont été réalisées au laboratoire de chimie organique et analytique (Cobra)-INSA-Rouen.

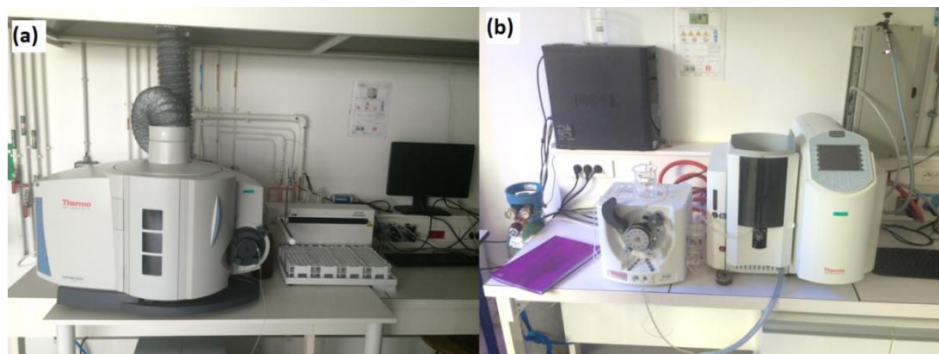


Figure II-10 : Appareils d'analyse quantitative des ETM (a : ICP-AES; b : SAA + VP100)

Les résultats obtenus par minéralisation à base d'eau régale inversée, dite « pseudo-totale » permettent l'analyse d'un plus grand nombre de contaminants comme As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn mais n'est pas valide pour Al et Si. Donc, cette méthode n'est pas adaptée à la détermination de la concentration totale des ETM car les matrices aluminosilicates ne sont pas totalement solubilisées en l'absence de l'acide fluorhydrique (HF), (Hamdoun 2013). Le Tableau II-5 montre les résultats obtenus par les analyses de concentration totale des ETM, réalisées par le Grand Port Maritime du Havre (GPMH) et l'unité de recherche Aliments Bioprocédés Toxicologie Environnements (ABTE) - EA3914 - Université de Caen, puis nos résultats de la concentration pseudo-totale des ETM.

Tableau II-5 : Analyses géochimiques du sédiment de Tancarville

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	mg.kg ⁻¹								
GPMH ^a Point 2	3,9	14	1,7	100	58	0,913	33	82	470
ABTE ^a Point 2	5,2 ±2	11,2 ±4	2,04 ±0,6	21,22 ±3	47,13 ±19	-	34,46 ±7	60,30 ±17	261,5 ±28
LOMC ^b Point 2	-	14,95 ±1,95	4,6 ±0,7	136,34 ±24	63,97 ±12	2,01 ±0,62	38,97 ±1,6	63,93 ±18	222,8 ±77,2

Chapitre II. Caractérisation des sédiments

LOMC ^b Point 1	-	10,06 ±0,06	2,05 ±0,01	62,31 ±1,92	23,24 ±0,39	0,48 ±0,00	49,49 ±3,38	38,80 ±0,11	145,57 ±0,01
------------------------------	---	----------------	---------------	----------------	----------------	---------------	----------------	----------------	-----------------

^a : concentration totale des ETM

^b : concentration pseudo-totale des ETM

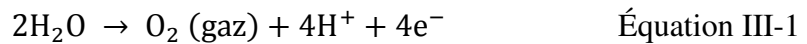
Les échantillons du point de prélèvement 1 ont été utilisés pour effectuer les essais en semi-pilote et de solidification/stabilisation. Par ailleurs, pour les sédiments collectionnés au point de prélèvement 2 ont été choisis pour les essais de traitement électrocinétique à cause de e forte teneur en ETM.

Chapitre III. Traitement électrocinétique des sédiments de dragage

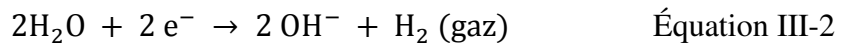
III.1. Introduction :

Le traitement électrocinétique, appelé également électroremédiation, est une méthode conçue pour traiter des sédiments ou des sols fins contaminés avec un bon rapport coût/efficacité et capable d'être appliquée *in situ* (Acar et Alshawabkeh 1993). Cette méthode repose sur l'introduction d'un courant électrique de faible densité (de l'ordre de quelque mA.cm⁻²) dans une matrice de sol ou de sédiment contaminé afin d'y mobiliser les polluants inorganiques ou organiques présents sous forme chargée ou non (Acar et Alshawabkeh 1993; Ammami 2013). Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué, des processus électrocinétiques (électromigration, électro-osmose et électrophorèse) sont provoqués par le champ électrique (Voir III.1.1). En même temps, au niveau des électrodes, l'eau subit une électrolyse selon les réactions suivantes (Citeau et al. 2012):

À l'anode (Oxydation) :



À la cathode (Réduction) :



L'électrolyse de l'eau produit un gaz (dioxygène) et des protons H⁺ à l'anode, tandis que du dihydrogène gazeux et des anions hydroxydes OH⁻ sont produits à la cathode (Ammami 2013).

III.1.1. Transport électrocinétique

Les polluants peuvent être transportés dans la matrice des sédiments ou des sols par l'effet électrocinétique. Les deux plus importants mécanismes de transport dans le traitement électrocinétique sont l'électromigration et l'électro-osmose (Cameselle et al. 2013), comme indiqué dans la Figure III-1.

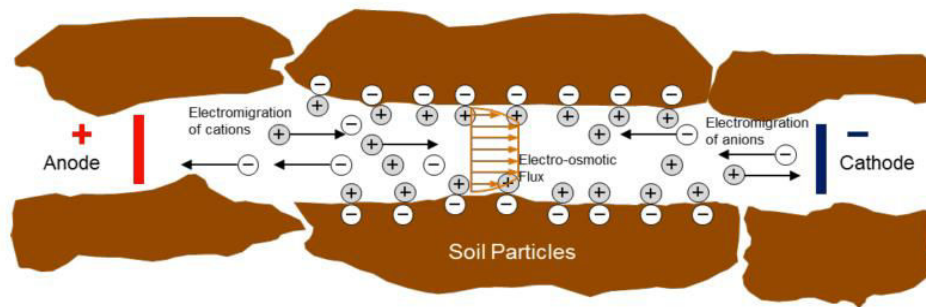


Figure III-1 : Les mécanismes de transport dans le traitement électrocinétique (Cameselle et al. 2013)

III.1.1.1. L'électromigration

L'électromigration se réfère au mouvement des espèces ioniques chargées en solution sous l'effet d'un champ électrique appliqué aux sédiments (Reddy et al. 2006). Dans ce processus, les espèces ioniques peuvent être des métaux ioniques, des molécules organiques polaires, des micelles ioniques ou des électrolytes colloïdaux (Cameselle et al. 2013). L'électromigration comprend également le mouvement des ions H^+ et OH^- produits par électrolyse vers l'électrode de charge opposée (Reddy et al. 2006). L'électromigration des ions peut être décrite selon l'équation suivante :

$$u_m = vE \quad \text{Équation III-3}$$

où u_m est la vitesse ionique; v la mobilité ionique et E l'intensité du champ électrique (Bard et Faulkner 2001; Page et Page 2002). La mobilité ionique est liée à la conductivité électrique et est donc fonction de la concentration, de la taille des ions, de la charge ionique, du coefficient de diffusion et de la température, mais n'est pas affectée par l'état de la surface des particules solides à cause de sa vitesse rapide de transport (Baraud et al. 1997; Page et Page 2002; Mahmoud et al. 2010; Ammami 2013). D'ailleurs, les mobilités ioniques des ions H^+ et OH^- ont des valeurs spécifiquement élevées en raison de leur dissociation rapide et leur association avec des molécules d'eau, et de plus, celle des ions H^+ est d'environ 1,8 fois plus grande que celle des ions OH^- (Acar et Alshwabkeh, 1993). Pendant le traitement électrocinétique, les influences majeures sur l'électromigration sont dues à l'intensité du champ électrique, la concentration ionique et la charge ionique en présence (Page et Page 2002).

III.1.1.2. *L'électro-osmose*

L'électro-osmose implique le mouvement de la phase liquide dans les milieux poreux lorsqu'un champ électrique est appliqué, comme le montre la Figure III-1. En 1809, Reuss fut le premier à étudier l'électro-osmose, et a observé quand un champ électrique a été appliqué sur la matrice de poudres de quartz humide, que l'eau a migré le long de la matrice vers la cathode (Bosch 2005; Mahmoud et al. 2010). En raison de la charge de la surface solide, une accumulation d'ions de signe opposé (contre ions) se produit dans la solution au voisinage de la surface solide (couche diffuse), afin de contrer les charges de surface et pour maintenir l'électro neutralité de l'interface solide/liquide. L'interface entre la surface chargée et la couche de liquide électriquement neutre est appelée double couche électrique (Ammami 2013). Quand un champ électrique est appliqué sur la matrice, les cations peuvent être transportés vers la cathode en raison de l'électromigration. En même temps, l'écoulement des molécules d'eau dans la double couche électrique peut être réalisé dans la même direction que l'électromigration des cations, soit vers la cathode. La théorie de Helmholtz-Smoluchowski est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire les processus électroosmotiques (Acar et Alshawabkeh 1993; Genc et al. 2009; Asadi et al. 2013). D'après Page et Page (2002), le flux électroosmotique (EOF) (q_{eo}) est influencé par le potentiel zêta (ζ), la viscosité des solutions (η) des pores et le potentiel électrique (E), selon l'équation suivante :

$$q_{eo} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} n_e \tau EA \quad \text{Équation III-4}$$

où ε est la permittivité relative ; ε_0 est la permittivité d'un milieu de référence (du vide) ; n_e est la porosité efficace ; τ est la tortuosité ; A est la section de matrice. En général, au cours d'un traitement électrocinétique, si le potentiel électrique n'a pas varié, tous les paramètres de l'Équation III-4 restent constants, sauf le potentiel zêta (ζ) (Kaya et Yukselen 2005a). Donc, le paramètre ζ joue un rôle important au sein de la grandeur et de la direction de l'écoulement électroosmotique, et va donc influencer l'efficacité du traitement électrocinétique des sédiments. Le potentiel ζ des sédiments maritimes de dragage a une valeur négative. En conséquence dans les réactions d'électrolyse des équations (Équation III-1 et Équation III-2), le pH des sédiments diminue à l'anode et augmente à la cathode, ce qui provoque un potentiel ζ qui augmente (moins négatif) à proximité de l'anode et diminue (plus négatif) à côté de la cathode (Kaya et Yukselen

2005a). D'autre part, le potentiel ζ est un bon indicateur de l'épaisseur de la double couche électrique : quand la valeur absolue du potentiel ζ augmente, l'épaisseur augmente (Asadi et al. 2013). Au contraire, si le potentiel ζ est nul (point de charge nulle ou point zéro charge (pzc)), il n'y a donc plus de double couche électrique et le EOF devient alors nul (Kaya et Yukselen 2005b; Ammami 2013). En effet en raison de la forte acidification, le potentiel ζ peut dépasser le pzc, et alors les particules des sédiments deviennent donc positivement chargées. Les anions seront donc dominants dans la couche diffuse. La direction d'électromigration de ces anions est alors dirigée vers l'anode et entraîne un EOF inversé (de la cathode vers l'anode). Donc, le signe de la charge de surface contrôle la direction de l'écoulement électroosmotique (Kaya et Yukselen 2005a).

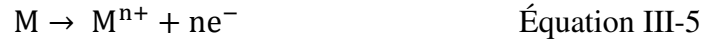
Outre le pH, les autres paramètres physico-chimiques d'électrolyte (le type, la concentration et la valence d'ions, etc.) et le type de sol sont des facteurs importants et peuvent également influencer sur la valeur de ζ (Kaya et Yukselen 2005b; Asadi et al. 2013).

III.1.1.3. *L'électrophorèse*

L'électrophorèse est le transport de particules ou de colloïdes chargés sous l'influence d'un champ électrique; et les contaminants liés à des matières particulaires mobiles peuvent être transportés de cette manière (Virkytyte et al. 2002). Cette observation a été également rapportée par Reuss (1809) selon (Bosch, 2005). L'électrophorèse devient importante dans le traitement électrocinétique uniquement lorsque les tensioactifs (surfactants) sont introduits dans le fluide de traitement pour former des micelles (particules chargées) avec d'autres espèces (Acar et Alshawabkeh 1993).

III.1.1.4. *Les réactions électrochimiques*

Au cours du traitement électrocinétique des sédiments, les électrodes non seulement produisent les réactions d'électrolyse de l'eau à leur voisinage (Équation III-1 et Équation III-2), mais également les réactions d'oxydoréduction entre une espèce chimique et une électrode. Par exemple, si les électrodes sont en métal (M), il se produit une réaction de corrosion à l'anode (Anode sacrificielle) et se forment les cations métalliques comme le montre l'équation suivante :



Cette réaction peut influencer la durée d'utilisation de l'anode, contribuant à l'augmentation du coût d'exploitation du procédé d'électromigration. Par conséquent, Inox, Titane et graphite sont les matériaux habituellement choisis pour fabriquer des électrodes en tenant compte des avantages d'une longue durabilité et d'une bonne conductivité (Alcántara et al. 2008; Méndez et al. 2012).

D'autre part, la génération de gaz (dioxygène et dihydrogène) au niveau des deux électrodes entraîne l'apparition d'espaces vides à l'intérieur de la matrice, qui conduisent à l'augmentation de la résistance électrique du système (Mahmoud et al. 2010).

En outre, des auteurs considèrent que les réactions électrochimiques prédominantes au sein des sédiments traités par un procédé électrocinétique sont des réactions d'électrolyse de l'eau (Acar et Alshawabkeh 1993; Baraud et al. 1997), ce qui affecte donc en premier lieu le pH, mais également la conductivité électrique du milieu (Ammami 2013). La modification de pH des sédiments au cours du traitement électrocinétique est due aux fronts des ions H^+ et OH^- , lesquels sont provoqués par l'électrolyse et déplacés par l'électromigration et l'électroosmose. Le front acide (H^+) peut favoriser la désorption et la dissolution d'espèces métalliques et contribue ainsi au transport de charge ; alors que la progression du front basique dans les sédiments peut causer la précipitation d'espèces métalliques et ainsi diminuer l'efficacité du traitement électrocinétique des métaux (Gidarakos et Giannis 2006). Donc, le contrôle du pH des sédiments est très important pour la réussite du traitement électrocinétique.

III.1.2. **Traitement électrocinétique amélioré**

À cause de la faible perméabilité des sédiments, de leur grande surface spécifique et de leur capacité tampon, etc., certains types de contaminants sont très difficiles à extraire des sédiments par la méthode électrocinétique sans apporter des améliorations (notamment la combinaison avec d'autres processus). La méthode électrocinétique est plus efficace pour extraire les contaminants en phase mobile à l'intérieur de la matrice, comme par exemple une phase dissoute dans le fluide interstitiel, une phase colloïdale en suspension dans les pores et/ou une phase liquide non miscible mobile coexistant avec le fluide des pores ; mais elle est moins efficace pour extraire les contaminants adsorbés sur les surfaces des particules ou précipités dans les pores de la matrice (Yeung 2006). Par conséquent, la

méthode électrocinétique est souvent associée aux autres technologies afin d'augmenter la mobilité des contaminants dans la matrice. Le couplage de la méthode électrocinétique avec les autres méthodes associées est appelé *traitement électrocinétique amélioré*. Les techniques d'amélioration peuvent être classées globalement en trois groupes (Yeung et Gu 2011):

- Les techniques qui solubilisent des contaminants et les gardent à l'état mobile.
- Les techniques qui peuvent contrôler le pH de la matrice.
- Les autres techniques de remédiation (lessivage, thermique, ...) qui peuvent être couplées avec la méthode électrocinétique.

Néanmoins, des interactions existent entre les techniques d'amélioration classées dans les trois groupes.

III.1.2.1. *Techniques utilisées pour solubiliser les contaminants*

Les contaminants dans les sédiments naturels peuvent être adsorbés par les surfaces des particules ou précipités dans les pores. Pour augmenter la mobilité des contaminants dans les sédiments, des techniques d'acidification et des agents d'amélioration sont souvent utilisés pour addition dans l'électrolyte ou/et dans la solution de prétraitement.

III.1.2.1.1. Techniques d'acidification

La plupart des métaux peuvent être solubilisés dans un environnement à pH faible (Yeung et Gu 2011). Après un processus d'acidification, la distribution des fractions de métaux lourds peut être transférée de formes moins mobiles vers des formes plus mobiles afin de faciliter leur transport dans la matrice (Wang et al. 2005). Les acides forts et les acides faibles sont utilisés pour réaliser l'acidification. Certes, les acides forts (comme l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, etc.) ont présenté une meilleure efficacité à améliorer la méthode électrocinétique que les acides faibles. Cependant, les acides faibles généralement sont des acides organiques existant dans l'environnement naturel (comme l'acide citrique, l'acide oxalique, etc.), qui ont la propriété de biodégradabilité en plus de l'effet chélatant.

Néanmoins, l'acidification peut influencer le potentiel ζ des sédiments. Si le pH est inférieur au point de zéro charge (pzc), la direction d'écoulement électroosmotique va s'inverser et sera orientée de la cathode vers l'anode.

III.1.2.1.2. Les agents d'amélioration

Les autres agents d'amélioration sont de plusieurs types: les agents complexants, les agents tensioactifs, les agents chélatants, les agents réducteurs et oxydants, etc.

Les agents complexants

Les agents complexants sont les produits chimiques qui forment des complexes de coordination avec des ions métalliques (Yeung et Gu 2011). Par exemple, les agents chélatants sont bien des agents complexants. Il existe d'autres types d'agents complexants comme Cl^- , NH_3^- et OH^- . Quand ceux-ci sont introduits dans les sédiments, ils peuvent former des complexes solubles avec les métaux comme CuCl_2^- , CuCl_4^{2-} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ etc., (Yeung et Gu 2011). Selon Reddy *et al.* (2003b), l'iodure de potassium (KI) comme agent complexant présente une très forte efficacité d'amélioration du traitement électrocinétique du mercure dans les sols en raison de sa complexation en HgI_4^{2-} qui migrent vers l'anode.

Les agents chélatants

Les agents chélatants sont utilisés pour augmenter la mobilité des métaux dans les sols à cause de leurs effets de chélation sur les métaux pour former des complexes de métal chélaté (Figure III-2). Le plus connu des agents chélatants est l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA). L'EDTA est largement utilisé dans les domaines environnementaux et médicaux. Par exemple, l'EDTA a été testé pour à l'élimination du plomb (Pb) du corps humain (Wong et al. 1997). Par contre, avec le statut d'un acide aminopolycarboxylique (ACPA) synthétique, EDTA et métal-EDTA forment des complexes qui présentent une faible biodégradation, une haute persistance environnementale et pourraient considérablement augmenter les risques de lixiviation (Egli 2001; Meers et al. 2005). Pour cette raison, les chélatants biodégradables ACPAs, comme l'acide éthylène diamine disuccinique (EDDS) et l'acide nitrilotriacétique (NTA), sont de plus en plus testés dans le domaine de la restauration des sols à cause des effets similaires de chélation que l'EDTA et de leur plus haute biodégradabilité (Bucheli-Witschel et Egli 2001). Par ailleurs, les

acides organiques à faible poids moléculaire comme l'acide citrique ou l'acide oxalique, etc., peuvent aussi présenter l'effet de chélation avec les métaux en plus de leur propriété biodégradable (Liu et al. 2008).

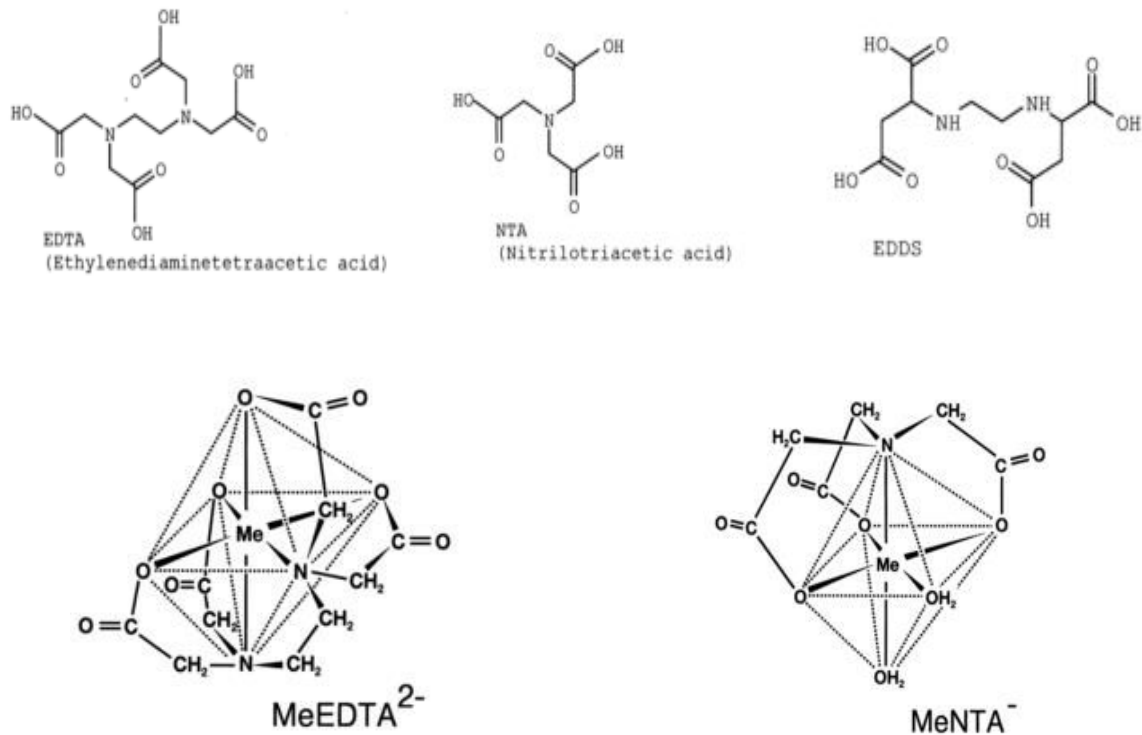


Figure III-2 : Formules moléculaires des agents chélatants (Bucheli-Witschel et Egli 2001)

Les agents tensioactifs (surfactants)

Les agents tensioactifs ou "surfactants" ("surface active agent") sont des molécules qui peuvent réduire la tension superficielle entre deux phases de polarité différentes (ex. l'huile et l'eau, l'air et l'eau, etc.) (Banat et al. 2000; Gabet 2004). Ces agents sont des molécules amphiphiles, constituées d'une partie à caractère hydrophobe et l'autre partie à caractère hydrophile. La partie hydrophobe est fréquemment une chaîne d'hydrocarbure, non polaire (Banat et al. 2000). La partie hydrophile permet de classer les agents tensioactifs : cationiques, anioniques, non ioniques et les amphotères (chargés négativement et positivement) (Ammami 2013). Parmi les différents types de tensioactifs, les agents non ioniques sont le plus souvent utilisés pour améliorer le traitement électrocinétique (Pazos et al. 2010). Les tensioactifs cationiques ne sont pas utilisés car ils sont retenus dans le milieu à cause de la charge négative de surface des particules. Par ailleurs, les tensioactifs anioniques ne sont pas conseillés en raison du fait que la direction de migration de leurs

composants est généralement opposée au sens du flux électroosmotique (EOF) qui se fait généralement de l'anode vers la cathode (Saichek et Reddy 2005).

Les tensioactifs solubles dans l'eau avec une faible concentration sont généralement en forme de monomères. Avec l'augmentation de la concentration, ces agents peuvent commencer à former des micelles à cause de leur propriété d'amphiphile (Figure III-3). Le cœur hydrophobe des micelles est donc capable de solubiliser les composés lipophiles (tels les HAP) dans le milieu aqueux (Jin et al. 2007; Ammami 2013). La concentration minimale pour former des micelles s'appelle la concentration micellaire critique (CMC). Cette valeur peut être influencée par la valeur de pH, la température et la force ionique du milieu (Mulligan 2005).

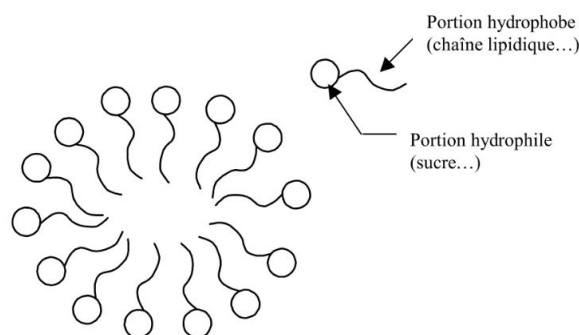


Figure III-3 : Représentation schématique d'une micelle de surfactants (Gabet 2004)

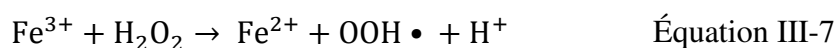
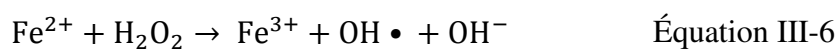
Les agents tensioactifs peuvent être classés en deux types par rapport à leur origine : les tensioactifs synthétiques et les biosurfactants. L'origine des tensioactifs synthétiques est généralement dérivée du pétrole. À cause de leur toxicité et leur faible biodégradabilité, ce type d'agents constitue un risque pour l'environnement (Gabet 2004). En revanche, les biosurfactants sont d'origine biologique et sont reconnus avoir un faible impact environnemental : non toxiques et biodégradables, ils deviennent ainsi utilisés dans le domaine de la remédiation des sols et des sédiments dans les années récentes (Ammami 2013). La concentration de biosurfactants dans le traitement peut varier entre 1 et quelques centaines de mg.L^{-1} (Mulligan 2005).

Le traitement électrocinétique amélioré avec les agents tensioactifs est une méthode efficace non seulement pour dépolluer les contaminants organiques (comme les HAP) dans les sols et les sédiments contaminés, mais aussi pour réduire les concentrations des ETM

dans les matrices polluées (Alcántara et al. 2008; Ammami et al. 2014; Ammami et al. 2015).

Les agents réducteurs et oxydants

Les agents réducteurs ou oxydants injectés dans des sols ou des sédiments contaminés peuvent modifier la composition chimique des contaminants afin d'améliorer leur extraction ou de réduire leur toxicité par les réactions d'oxydation ou de réduction (Yeung et Gu 2011). Les agents oxydants traditionnels peuvent inclure H_2O_2 , le permanganate de potassium $KMnO_4$ ou le permanganate de sodium $NaMnO_4$, et également les agents réducteurs comme Fe^{2+} , Fe^0 , le polysulfure de calcium, etc. (Yeung et Gu 2011). La méthode électrocinétique améliorée par les agents réducteurs et oxydants est plus connue sous le nom de remédiation Fenton-électrocinétique (EK-Fenton) et a été développée par Yang et Long (1999). Le principe de la réaction de Fenton est la réaction du Fer (Fe) avec H_2O_2 aboutissant à la formation du radical hydroxyle ($OH \bullet$), comme le montrent les équations suivantes (Pazos et al. 2010) :



Les $OH \bullet$ radicaux sont les forts oxydants non spécifiques et attaquent de préférence les composés aromatiques (Laurent et al. 2012). Le processus du traitement électrocinétique peut assister le transport des radicaux. D'après Yang et Long (1999), 99% des phénols peuvent être extraits de la matrice des sols après 10 jours de traitement d'EK-Fenton. Cependant, cette technique est limitée par la stricte valeur de pH de l'environnement des essais ($pH = 2 - 3$) (Laurent et al. 2012). Il n'y a pas beaucoup de recherche sur l'EK-Fenton pour traiter les sédiments de dragage à cause de leur capacité tampon. Dans d'autres recherches, il est possible de tester la méthode EK-Fenton modifiée par le catéchol et l'acide gallique, et un traitement efficace sous des conditions de pH entre 6 et 6,5 (Nam et al. 2001).

III.1.2.2. *Techniques de contrôle du pH*

Dans les essais de traitement électrocinétique des sédiments sans agent d'amélioration, la conséquence de l'électrolyse de l'eau aux deux électrodes conduit à une modification significative du pH dans les deux compartiments d'électrodes. Un front acide (à l'anode) et un front basique (à la cathode) sont alors créés séparément dans des deux compartiments selon les équations (II - 1) et (II - 2). Les migrations des deux fronts peuvent aussi faire varier le pH de la matrice, spécialement pour les sols avec un faible effet tampon. Pour traiter les métaux, le front acide permet la solubilisation des contaminants (Puppala et al. 1997).

III.1.2.3. *Les autres techniques de remédiation combinées avec la méthode électrocinétique*

Plusieurs techniques de remédiation peuvent aussi améliorer l'effet d'EK-remédiation des sols ou des sédiments. Au contraire, les effets d'EK-remédiation (électro-osmose, électromigration et électrophorèse) provoquent également des influences sur les autres techniques de remédiation. Donc, la combinaison entre l'EK-remédiation avec une autre technologie de remédiation des sols et des sédiments a été largement étudiée.

Par exemple, l'EK-Fenton est une combinaison de l'oxydation/réduction avec l'EK-remédiation technologie (Kim et al. 2005b). Par ailleurs, l'électro-osmose et/ou l'électrophorèse ont été utilisées successivement pour injecter une souche de *Pseudomonas* (une cellule bactérienne capable de dégrader les HAP) dans les sols contaminés par le carburant (diesel) comme exemple de l'EK-Bio remédiation (Lee et Lee 2001). Ammami *et al.* (2015) ont utilisé des biosurfactants dans les électrolytes des essais d'EK-remédiation des sédiments marins contaminés pour traiter les polluants organiques. Le principe de ces techniques consiste à améliorer la diffusion des surfactants dans des sols ou sédiments faiblement perméables à l'aide de l'électro-osmose et l'électrophorèse.

D'autre part, l'électromigration provoque le transport des contaminants organiques et inorganiques dans la matrice des sédiments. Cet effet peut contribuer aussi à augmenter l'efficacité de la phytoremédiation des sols en raison du fait que les contaminants sont accumulés et reconcentrés localement. O'Connor *et al.* (2003) ont montré l'augmentation de l'efficacité de décontamination des éléments As, Cd et Cu dans les sols à l'aide de la technologie d'EK-phytoremédiation. Zhou *et al.* (2007) ont rapporté que l'effet d'EK-

phytoremédiation peut être encore amélioré avec l'utilisation des agents chélatants (EDDS, EDTA).

D'après Chung et Kamon (2005), les abattements obtenus lors des essais EK-traitement des sols contaminés par Pb et Phénanthrène ont été améliorés de 5,9% et 3,4% respectivement par la vibration (utilisation d'ultrasons) dont l'effet est d'augmenter le flux électroosmotique. Cependant, l'application des ultrasons sur les sédiments est limitée en raison d'une forte absorption d'énergie de ce type de matériau. Dans ce mémoire, on va présenter nos travaux de recherche concernant l'application de l'EK-remédiation aux sédiments maritimes contaminés par les éléments traces métalliques sans/avec agents chimiques, en contrôlant le pH (à l'aide de l'acide citrique à la cathode) et en utilisant un tensio-actif (Tween 20) et des agents chélatants (EDTA, EDDS, NTA et l'acide citrique). Par ailleurs, seront également présentés les résultats d'optimisation de la tension électrique appliquée et l'effet du conditionnement de l'échantillon dans la cellule (étanchéité du dispositif d'essai, orifices fermés/ouverts).

III.2. Méthodes et appareils

III.2.1. Cellule d'électroremédiation

Le dispositif d'électroremédiation à l'échelle réduite est illustré par la Figure III-4. Il est composé d'une cellule en Téflon-PTFE. Elle est constituée de 3 parties : un compartiment central de forme cylindrique (longueur \times diamètre intérieur = 14 cm \times 4,9 cm) et deux compartiments latéraux aménagés pour recevoir les électrodes et le réactif. Une masse d'environ 380 g de sédiment, avec une teneur en eau voisine de 95%, est introduite dans le compartiment central. Trois orifices d'évacuation des gaz sont percés sur la paroi cylindrique du compartiment central et sont fermés par 3 bouchons. À chaque extrémité du compartiment central est placé un papier filtre (ouverture 0,45 μ m) et une grille rigide. L'ensemble des trois compartiments est assemblé à l'aide de 4 tiges métalliques. L'étanchéité est assurée grâce à 2 joints placés entre chacune des grilles et le compartiment d'électrode. L'anolyte et le catholyte sont acheminés à la base des compartiments d'électrodes à l'aide de deux pompes péristaltiques (03S STEPDOS-KNFlab) avec un débit constant. Les effluents sont récupérés par les trop-pleins des compartiments d'électrodes et conservés dans des flacons. Les électrodes en graphite sont introduites dans les compartiments d'électrodes et immergées dans les solutions du réactif. Les gaz produits

par les réactions d'électrolyse peuvent s'échapper par le haut des compartiments. Une tension électrique constante est appliquée entre les électrodes à l'aide d'un générateur de tension continue, et l'intensité électrique qui traverse l'échantillon est mesurée régulièrement à l'aide un multimètre.

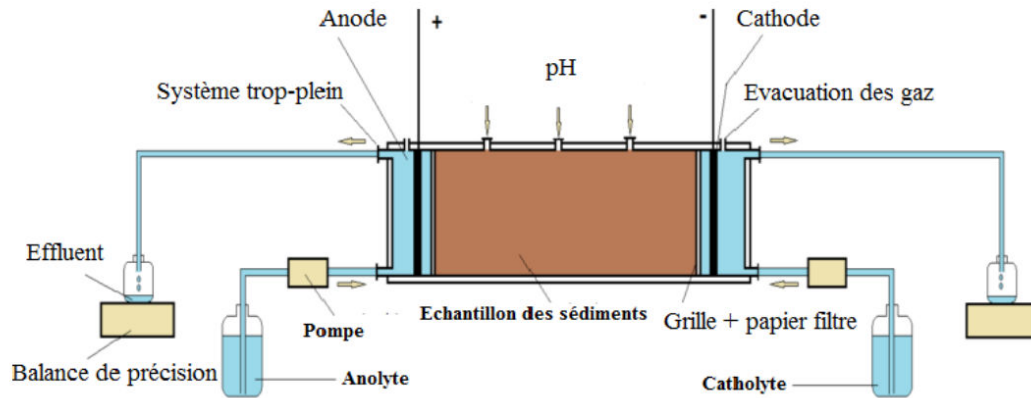


Figure III-4 : Schéma du dispositif expérimental d'électroremédiation en cellule (Ammami 2013))

III.2.2. Dispositif d'électroremédiation en semi-pilote

Pour appliquer la méthode de traitement par électroremédiation à plus grande échelle au laboratoire, un dispositif semi-pilote a été mis au point (Figure III-5). Ce dispositif est un conteneur de section rectangulaire en PVC de dimensions $80 \times 20 \times 25$ cm ($L \times l \times h$). Il est composé de trois compartiments séparés par des grilles rondes et des filtres ($0,45 \mu\text{m}$) : deux compartiments d'électrodes (10 cm de largeur) et une chambre contenant le sédiment au milieu (60 cm de longueur). La capacité volumique de la chambre de sédiment est de 24 litres, qui représentent un volume environ 90 fois plus grand que celui de la cellule cylindrique (0.264 litre).

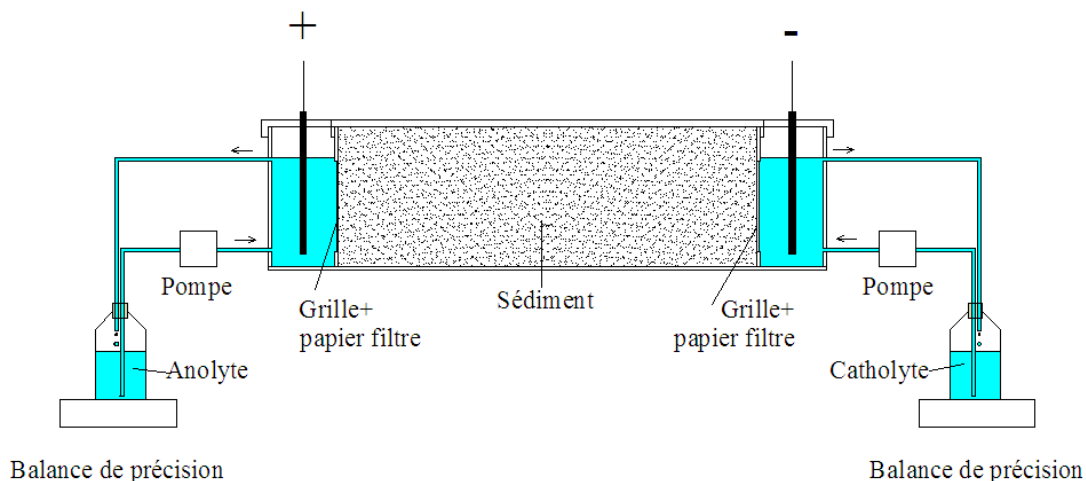


Figure III-5 : Schéma du dispositif expérimental d'électroremédiation en semi-pilote

Deux plaques d'électrodes en graphite sont introduites dans les compartiments des électrodes. Deux réservoirs (capacité de 5 L) contiennent des solutions d'électrolyte qui sont pompées vers les compartiments d'électrodes à l'aide de deux pompes péristaltiques. Un trop-plein aménagé dans chaque compartiment d'électrode permet de récupérer l'électrolyte et la renvoyer dans le réservoir respectif dédié à chaque électrode, créant ainsi une circulation des fluides. Trois plaques PVC recouvrent le dispositif pour limiter l'évaporation.

Les photos de ces deux dispositifs sont montrées dans l'Annexe I.

III.2.3. Mesures des paramètres électrochimiques

Au cours des essais, la variation de l'intensité électrique (I) ainsi que les volumes et le pH des effluents de l'anode et de la cathode sont mesurés régulièrement. D'ailleurs, la variation de volume des effluents et des électrolytes sont déterminés en fonction du temps pour calculer le flux électroosmotique (EOF). À la fin des essais, la matrice des sédiments est découpée en 4 tranches (S1 à S4) de même épaisseur pour l'essai en cellule cylindrique et en 40 tranches (voir la Figure III-30) pour l'essai en semi pilote, afin d'être analysée pour déduire la concentration spatiale en métaux lourds.

III.2.4. Programme expérimental

Onze essais ont été réalisés avec la cellule cylindrique et les paramètres de contrôle sont listés dans le Tableau III-1 : EK0 est un essai de référence pour lequel le réactif d'électrode utilisé est de l'eau distillée (DW) ; EK1 à EK6 sont des essais de traitement électrocinétique avec un contrôle de pH à la cathode avec l'acide citrique (CA) de

concentration $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. En plus, lors des essais EK2 et EK3, un tensio-actif, Tween 20 (TW20), a été ajouté dans le réactif cathodique dans le but d'améliorer la migration des ETM par la méthode électrocinétique. Le champ électrique est appliqué de façon continue sauf pour l'essai EK3 pour lequel le champ électrique est intermittent (5 jours d'alimentation et 2 jours de repos pendant 3 cycles). Les orifices d'évacuation des gaz pour les essais d'EK4 à EK6 sont ouverts et à une tension est imposée (7 V, 14 V et 21 V) pour réaliser un gradient de potentiel étalonné ($0,5 \text{ V cm}^{-1}$, $1,0 \text{ V cm}^{-1}$ et $1,5 \text{ V cm}^{-1}$). EK7 à EK10 ont été réalisés pour étudier l'effet des différents agents chélatant (EDTA, EDDS, NTA et CA) par rapport à la même concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. EK11 est l'essai réalisé dans le dispositif semi-pilote avec une tension électrique de 60 V. L'essai EK12 réalisé avec les mêmes conditions que l'essai EK11 permet d'examiner l'effet d'échelle. Les sédiments utilisés dans les essais EK11 et EK12 proviennent du point de prélèvement 1 de la chambre de dépôt à Tancarville mais ceux du point de prélèvement 2 ont été utilisés pour les essais d'EK-remédiation.

Tableau III-1 : Paramètres des différents essais réalisés sur le sédiment de Tancarville

Expérience	Réactifs anodiques	Réactifs cathodiques	Potentielle électrique (V cm ⁻¹)	Mode d'application de la tension	Orifices	Durée (jours)	Débit d'alimentation (mL h ⁻¹)	Dispositif
EK0	DW ¹	DW	1	Continue	Fermés	21	10	Cellule
EK1	DW	CA ² (1 M)	1	Continue	Fermés	21	5	Cellule
EK2	DW+ TW20 ³ (0,004 M)	CA (1 M) + TW20 (0,004 M)	1	Continue	Fermés	21	5	Cellule
EK3	DW+ TW20 ³ (0,004 M)	CA (1 M) + TW20 (0,004 M)	1	Périodique	Fermés	21	5	Cellule
EK4	DW	CA (1 M)	0,5	Continue	Ouverts	21	5	Cellule
EK5	DW	CA (1 M)	1	Continue	Ouverts	21	5	Cellule
EK6	DW	CA (1 M)	1,5	Continue	Ouverts	21	5	Cellule
EK7	EDTA (0,1 M)	EDTA (0,1 M)	1	Continue	Fermés	21	10	Cellule
EK8	EDDS (0,1 M)	EDDS (0,1 M)	1	Continue	Fermés	21	10	Cellule
EK9	NTA (0,1 M)	NTA (0,1 M)	1	Continue	Fermés	21	10	Cellule
EK10	CA (0,1 M)	CA (0,1 M)	1	Continue	Fermés	21	10	Cellule
EK11 ⁴	CA (0,1 M)	CA (0,1 M)	1	Continue	Ouverts	21	50	Semi-pilote
EK12 ⁴	CA (0,1 M)	CA (0,1 M)	1	Continue	Fermés	21	10	Cellule

¹DW : Eau distillée ; ²CA : Acide citrique ; ³TW20 : Tween 20 ; ⁴ le mode d'alimentation des solutions de traitement est en circulation

III.3. Résultats et discussion

Cette partie est composée de 5 parties : 1. Traitement des sédiments sans réactif (EK0) ; 2. Traitement des sédiments amélioré avec des réactifs et contrôle de pH à la cathode, sans/avec tensio-actif (EK1 à EK3) ; 3. Traitement des sédiments avec réactif et avec la condition des orifices ouverts/fermés (EK4 à EK6) ; 4. Traitement des sédiments avec des agents chélatants (EK7 à EK10) ; 5. Traitement des sédiments avec réactif à l'échelle de semi-pilote et à l'échelle cellule (EK11 et EK12).

Dans chaque partie, les résultats présentés concernent la variation de l'intensité du courant électrique, les flux électroosmotiques cumulés, le pH et la conductivité électrique des sédiments après le traitement électrocinétique, ainsi que l'abattement des ETM. Enfin l'effet de décontamination est rapporté à la consommation énergétique puis le résultat est discuté.

III.3.1. Traitement des sédiments avec de l'eau distillée, sans réactif (EK0)

III.3.1.1. Évolution de l'intensité du courant électrique

La Figure III-6 montre l'évolution de l'intensité du courant électrique pour le test EK0.

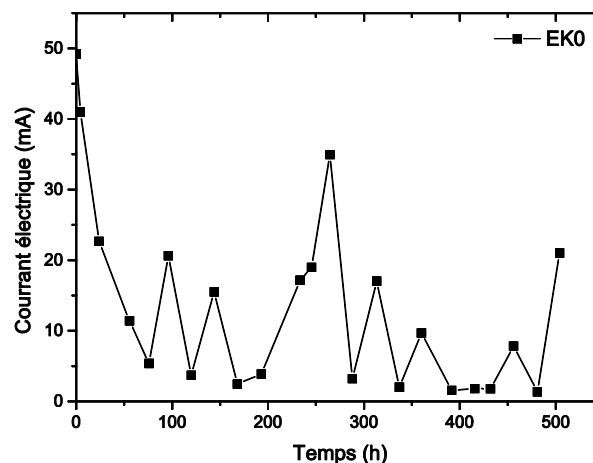


Figure III-6 : Évolution de l'intensité du courant électrique au cours de l'essai EK0

L'intensité mesurée montre une diminution de sa valeur maximale qui est de 49,2 mA au début de l'essai à une valeur basse résiduelle présentant une fluctuation, comme rapporté par d'autres études (Colacicco et al. 2010). Les grandes valeurs initiales sont dues à la solubilisation des sels contenus dans les sédiments maritimes, qui conduit également à une augmentation de la conductivité électrique (Mitchell et Soga 1993). Cependant, au fil du temps la quantité d'ions produits par le processus électrocinétique s'épuise en raison de leur déplacement par électromigration. Ceci entraîne alors la diminution de l'intensité électrique ayant pour conséquence d'atteindre des valeurs stables comme également rapporté par Maturi et Reddy, (2006).

III.3.1.2. Flux électro-osmotiques cumulatifs (EOF)

Le cumul des EOF a été mesuré à l'anode et à la cathode par la différence des volumes des électrolytes alimentés et récupérés pendant le traitement électrocinétique EK0 et les résultats sont présentés sur la Figure III-7.

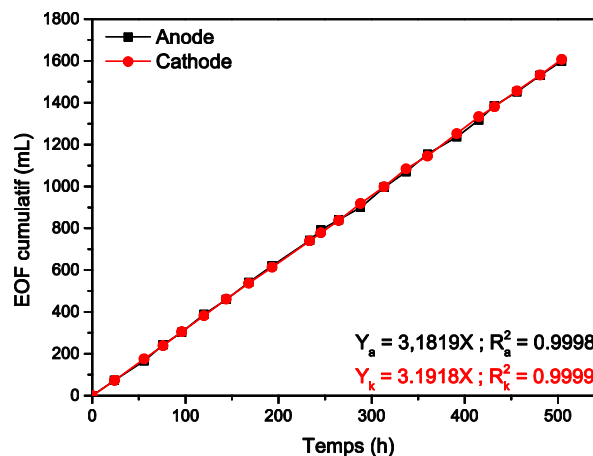


Figure III-7 : Évolution du flux EOF cumulé durant l'essai EK0

Généralement, le flux électroosmotique se fait de la direction de l'anode vers la cathode qui est considéré comme positive dans cette étude. Nous pouvons constater que les valeurs cumulées des flux EOF mesurées dans les deux compartiments des électrodes sont quasiment identiques, avec une augmentation linéaire du débit électroosmotique (Q_e) de $3.186 \pm 0.005 \text{ mL h}^{-1}$. D'après Yuan et Chiang (2008), la perméabilité électroosmotique peut être calculée selon l'équation suivante :

$$Q_e = K_e E A \quad \text{Équation III-8}$$

où A (cm^2) est la section de la cellule, E (V cm^{-1}) est le champ électrique appliqué et K_e ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$) est le coefficient de perméabilité électroosmotique. En utilisant la valeur du débit électroosmotique ci-dessus, on obtient la valeur de la perméabilité électroosmotique des sédiments de Tancarville qui est de $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$.

III.3.1.3. Variation du pH et de la conductivité électrique (CE)

Les mesures du pH et de la conductivité électrique des sédiments, effectuées sur les différentes couches après les 21 jours de traitement sont montrés sur la Figure III-8.

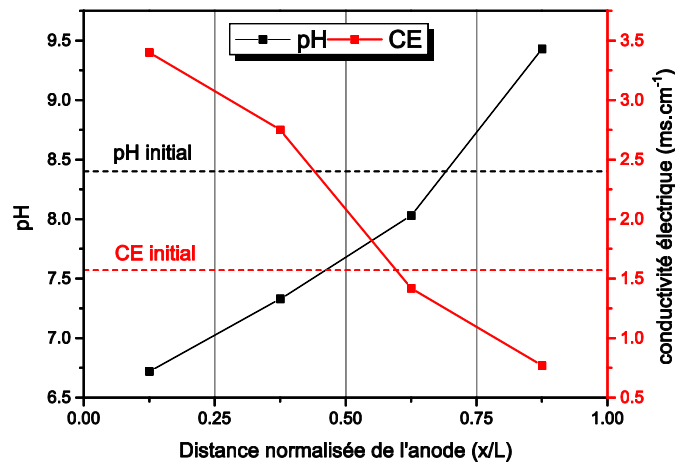


Figure III-8 : Variation du pH et de la conductivité électrique des sédiments après le traitement EKO

En raison de l'effet d'acidification au voisinage de l'anode, le pH des sédiments atteint à la fin du traitement électrocinétique une valeur minimale de 6,7 (dans la tranche $0 < x/L < 0,25$), mais augmente en fonction de la distance vers la cathode en raison de la propriété tampon des sédiments. La migration des ions OH^- se fait vers l'anode et cause une alcalinisation du milieu avec une valeur de pH maximale de 9,4 au voisinage de la cathode ($0,75 < x/L < 1,0$).

La courbe de CE montre une tendance de diminution de la conductivité électrique l'anode vers la cathode. Les valeurs élevées dans les sections près de l'anode ($0 < x/L < 0,5$) sont un résultat de la solubilisation des minéraux en raison du pH bas dans ces sections. En outre, les valeurs de pH élevées dans des sections près de la cathode ($0,5 < x/L < 1,0$) cause la précipitation des ions et provoque la diminution de CE avec une faible mobilité des minéraux.

III.3.1.4. Effet de décontamination des ETM

Les abattements sont calculés par la quantité des ETM dans la matrice des sédiments avant et après le traitement électrocinétique. Les taux d'abattement des ETM des sédiments après le traitement EK0 se manifestent dans l'ordre suivant : Hg \approx Cr \approx Ni \approx Cd \approx Cu > Zn > Pb > As, comme illustré sur la Figure III-9.

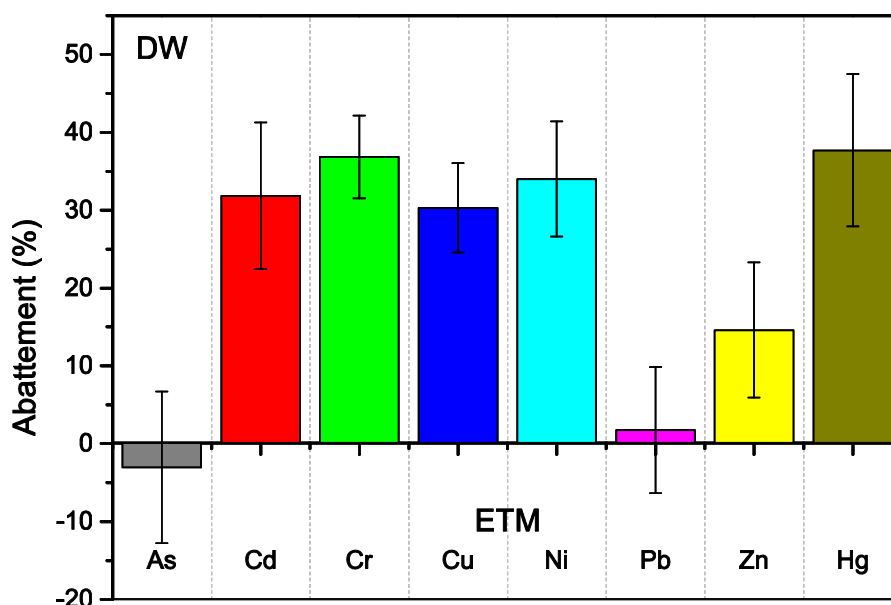


Figure III-9 : Taux d'abattement des ETM pour l'essai EK0

L'examen de ces résultats montre que l'arsenic (As), comme métalloïde, est plus difficile à extraire par le processus d'EK-traitement simple (DW) sans réactif. Généralement, la spéciation de l'As montre des éléments négativement chargés comme l'arsénite (As(III), AsO_2^-), trivalent et l'arséniate (As(V), AsO_4^{3-}) (Smedley et Kinniburgh 2002) qui, pendant l'EK-traitement, subissent une électromigration préférentielle vers l'anode. La solubilité de l'As dans les sédiments ou sols augmente avec la valeur de pH. Dans notre cas, à cause d'un environnement acide ($\text{pH} < 7$) au voisinage de l'anode et l'effet d'écoulement EOF vers la cathode, les ions d'As s'accumulent dans la section proche de l'anode (voir la Figure III-10). L'abattement de l'As dans l'essai EK0 est nul.

La désorption du Cd de la matrice en l'absence d'agent chélatants est dépendante du pH. Quand le pH de la matrice est inférieur à 7, en utilisant l'eau distillée comme électrolyte, on peut aussi efficacement extraire le Cd (Gu et al. 2009). Mais, quand le pH est supérieur à 7, les cations Cd^{2+} peuvent être réabsorbés sur les surfaces des particules du sédiment. Dans le traitement lors de l'essai EK0, le Cd est accumulé dans la section comprise entre

0,25 x/L et 0,5 x/L et la plus faible atténuation de concentration se produit au voisinage de l'anode (pH acide).

D'après Reddy et Chinthamreddy (2003) et Li *et al.* (2012), il existe deux types de Cr dans un état d'oxydation stable dans les matrices de sols ou de sédiments : trivalent [Cr(III)] et hexavalent [Cr(VI)]. Le Cr(III) est principalement sous forme de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ dans la matrice acide ($\text{pH} < 4$) ; tandis que si $4 < \text{pH} < 5,5$, le Cr(III) est généralement sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ou $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{+}$; et lorsque $\text{pH} > 5,5$, les ions Cr(III) commencent à précipiter comme $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Les ions Cr(VI) sont des espèces solubles sur une large gamme de pH sous forme de chromate (CrO_4^{2-}), hydro chromate (HCrO_4^-) et dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), qui sont plus solubles que le Cr(III) dans les subsurfaces de l'environnement. La direction de migration des Cr(III) se fait vers la cathode ; Cr(VI) migre vers l'anode (Reddy et Chinthamreddy 2003). D'ailleurs, pendant le processus d'électroremédiation le Cr(III) peut être oxydé en Cr(VI) et devient plus mobile dans le milieu (Chinthamreddy et Reddy 1999). Dans notre cas, la migration de Cr se fait vers l'anode où il y a une accumulation (voir la Figure III-10).

La diagramme de Pourbaix montre que la précipitation des oxydes ou hydroxydes de plomb (Pb) commence quand le pH est supérieur à 4 (Ammami et al. 2014). A cause d'une faible solubilité, il se révèle très difficile d'extraire le Pb des sédiments quand on utilise de l'eau distillé (DW) ou l'acide citrique CA à faible concentration (0,1 M) comme solutions d'électrolyte dans lesquelles le pH n'est pas inférieur à 4 (Suzuki et al. 2013a; Zhang et al. 2014; Ammami et al. 2015).

Zinc (Zn) est un métal qui se transforme facilement de la fraction "échangeable" vers la fraction "résiduelle" et devient alors plus difficile à extraire durant les procédés de traitement électrocinétiques (Zhou et al. 2005).

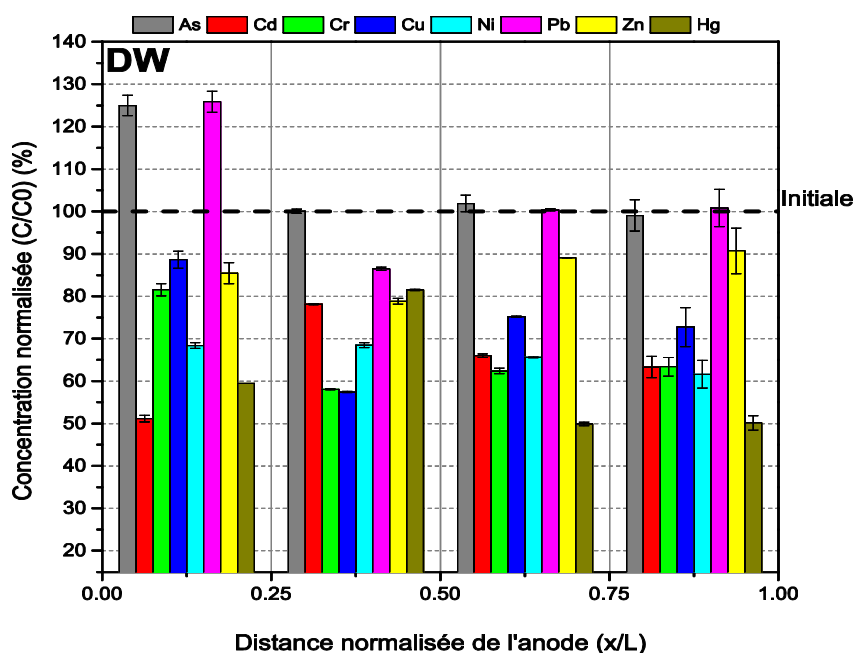


Figure III-10 : Distribution des ETM dans les sédiments après les traitements EK0

III.3.1.5. Efficacité énergétique de EK0

La consommation totale d'énergie électrique pour l'essai EK0 est de 79 Wh en considérant toutes les valeurs instantanées du courant électrique durant l'essai. En extrapolant cette valeur à une masse de 1 tonne de sédiments secs, la consommation atteint 345 kWh. Les efficacités énergétiques pour traiter différents types d'ETM sont dans le même ordre que celui des taux d'abattement soit : $Hg \approx Cr \approx Ni \approx Cd \approx Cu > Zn > Pb > As$.

III.3.2. EK-Traitements améliorés des sédiments avec des réactifs et contrôle du pH à la cathode, sans/avec tensio-actif (EK1 à EK3)

Trois essais (EK1 à EK3) ont été réalisés pour rechercher les effets de contrôle du pH à la cathode et l'ajout de tensio-actif sur l'efficacité du traitement électrocinétique. Le contrôle du pH a été obtenu à l'aide de l'acide citrique (CA, 1 M). Dans les essais EK2 et EK3, il a été ajouté le tensio-actif, Tween 20 (0,004 M). Le mode d'alimentation électrique pour l'essai EK3 est modifié en adoptant un mode alterné (5 jours d'alimentation et 2 jours d'arrêt \times 3 cycles).

III.3.2.1. Évolution de l'intensité du courant électrique

La Figure III-11 présente les évolutions de l'intensité du courant électrique au cours des essais EK1, EK2 et EK3 avec en référence les résultats de l'essai EK0.

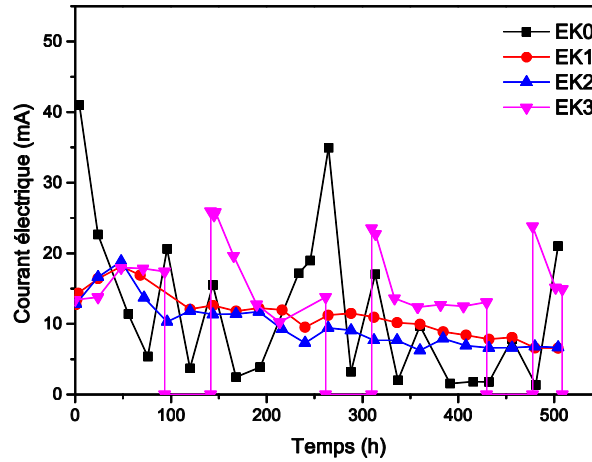


Figure III-11 : Évolution de l'intensité du courant électrique dans les essais EK1, EK2 et EK3

D'abord, nous pouvons observer que les variations d'intensité pour les essais d'EK-remédiation améliorée (EK1 à EK3) sont différentes par rapport à l'essai de contrôle (EK0) au début des essais. Les valeurs maximales de l'intensité (EK1 à EK3) surviennent après deux jours d'essai, bien plus tard que l'essai EK0. En plus, la fluctuation des valeurs des essais EK1 à EK3 est plus faible que celle d'EK0. Les évolutions d'intensité d'EK1 et d'EK2 sont similaires en raison de la propriété non-ionique de Tween 20 qui n'influe pas sur le courant (Ammami et al. 2014) qui est rajouté comme additif dans l'essai EK2. Par ailleurs, l'évolution de l'intensité d'essai EK3 est périodique à cause du mode intermittent d'application de la tension électrique. Nous pouvons également observer que la valeur d'intensité maximale après la première phase d'arrêt (tension nulle) augmente substantiellement. D'autre part, la valeur moyenne de l'intensité électrique augmente à chaque incrément d'application du champ électrique. Ce résultat peut être dû au fait que des ions supplémentaires sont solubilisés dans la solution aqueuse de la matrice après chaque incrément de mise sous tension (Maturi et al. 2009; Ammami 2013). Dans chaque phase de remise sous tension, l'intensité de cet essai EK3 atteint un « pic » avant de diminuer et se stabiliser à une valeur rémanente à cause de la migration des ions supplémentaires générés au début de cette phase.

III.3.2.2. Flux électro-osmotiques cumulatifs (EOF)

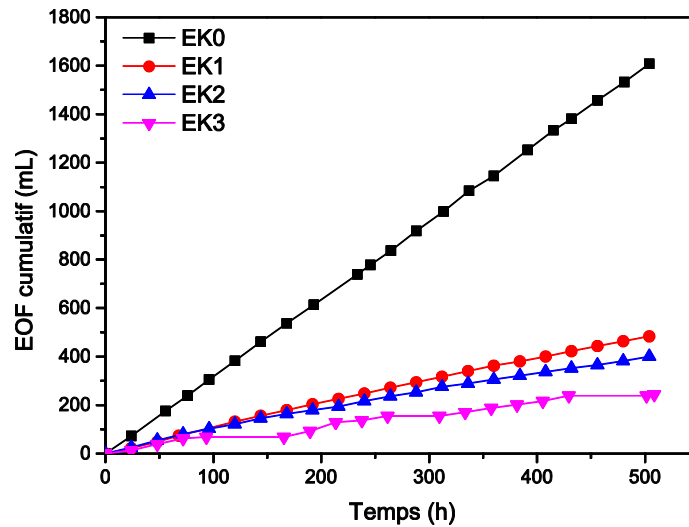


Figure III-12 : Évolutions des flux EOFs cumulatifs en fonction du temps pour EK1 à EK3

Les EOF cumulés à la cathode lors des essais EK0 à EK3 sont présentés dans la Figure III-12. Le flux EOF dépend, non seulement de la viscosité, du pH et de la concentration des ions dans la solution aqueuse de la matrice, mais aussi de la variation du potentiel ζ au cours des essais (Kaya et Yukselen 2005b). À cause du contrôle du pH à la cathode par l'acide citrique, les productions et les migrations des ions OH^- pour les essais EK1 à EK3 sont limitées, conduisant à une modification du potentiel ζ . En revanche, les ions [citrate]⁻ migrent de la cathode vers l'anode et provoquent les précipitations des sels citrates dans la matrice des sédiments près de la cathode (voir la Figure III-13). Ces modifications peuvent provoquer des EOFs plus faibles dans les essais EK1 à EK3 que dans l'essai EK0 (voir la Figure III-12).

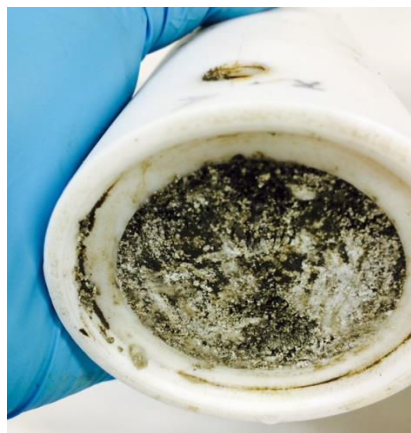


Figure III-13 : Précipitation des sels citrates de couleurs blanche dans les sédiments près de la sortie de la cathode

III.3.2.3. Variation du pH

La Figure III-14 montre la variation du pH des sédiments après les essais EK1 à EK3. À l'aide du contrôle du pH à la cathode et de l'acidification par les ions H^+ qui migrent de l'anode vers la cathode, les valeurs de pH des sédiments sont abaissées (en moyenne à 7,5) par rapport la valeur initiale (8,4). Par ailleurs, les variations de pH par section pour ces essais sont plus faibles que celles enregistrées pour l'essai EK0. Ceci est également avantagé par les faibles valeurs d'EOF et la propriété tampon des sédiments dans les essais EK1 à EK3.

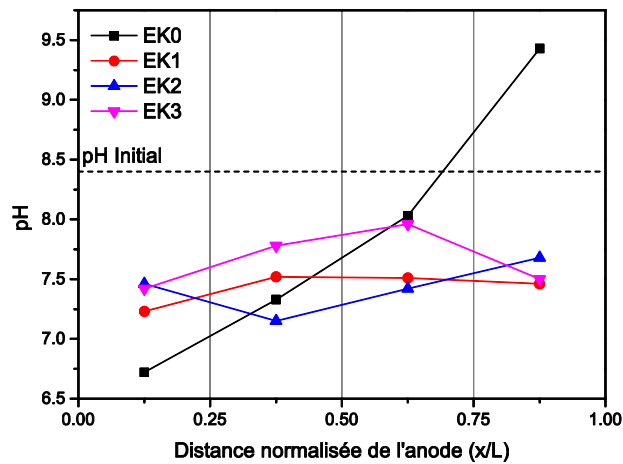


Figure III-14 : Variation de pH des sédiments après les essais EK1 à EK3

III.3.2.4. Variation de la conductivité électrique (CE)

La variation de la conductivité électrique pour les essais EK1 à EK3 est présentée sur la Figure III-15.

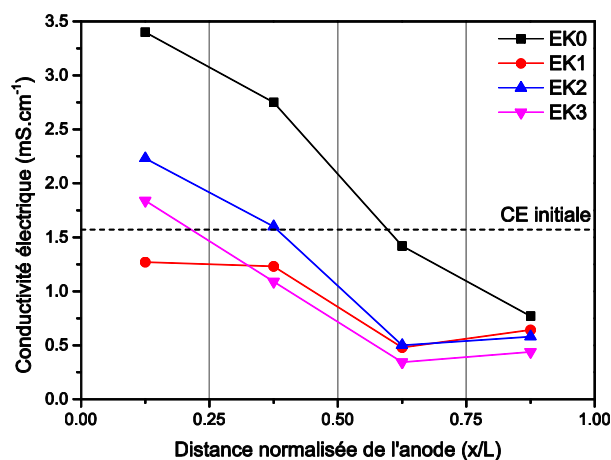


Figure III-15 : Variation de conductivité électrique des sédiments après les essais EK1 à EK3

Les CE des essais EK1 à EK3 sont globalement plus faibles que celle de l'essai EK0. Les valeurs obtenues dans la dernière tranche au voisinage de la cathode ($0,5 < x/L < 1,0$) lors des essais EK1 à EK3 sont très proches et plus faibles ($\approx 0,5 \text{ mS.cm}^{-1}$), en raison notamment de la migration des ETM solubles dans ces sections et la diminution de la mobilité des ions minéraux causée par la précipitation des sels de citrate (Ammami 2013; Ammami et al. 2014).

III.3.2.5. *Effet de décontamination des ETM*

La Figure III-16 présente les taux d'abattement des ETM pour les essais EK1 à EK3. Ces résultats montrent que les taux d'abattement des ETM mesurés pour les essais EK1 et EK2 sont globalement (sauf pour le Cd) plus importants en raison du contrôle de pH à la cathode à l'aide de l'acide citrique. D'après Ammami (2013), le Zn est l'ETM le plus facile à extraire des sédiments. Cependant son abattement le plus faible obtenu lors de cette étude peut être dû au changement facile de fraction de cet élément qui devient alors plus difficile.

Par ailleurs, avec l'utilisation de tensio-actif Tween 20, les abattements d'As, de Cr, de Cu et de Pb obtenus par l'essai EK2 sont légèrement améliorés par rapport à ceux de l'essai EK1. Cette amélioration de l'abattement en présence des tensio-actifs peut être due à l'effet de l'augmentation de la solubilité et de la mobilité des ETM associés avec la matière organique (Mulligan et al. 2001a). D'autre part, Ammami *et al.* (2014) ont rapporté des résultats similaires pour traiter les métaux Cd, Cr, Cu, Pb, Zn dans les sédiments modèles par la méthode EK-remédiation avec le Tween 20. Ils ont aussi observé que le tensio-actif anionique comme le dodécylsulfate de sodium (SDS) peut mieux améliorer la migration des ETM par rapport au Tween 20. Pour ce qui est de l'essai EK3, tous les taux d'abattement des ETM sont plus faibles par rapport ceux de EK1 et EK2. Donc, la mise en place d'une sollicitation électrique alternée ne permet pas d'améliorer l'extraction des ETM. Les ordres d'abattement par importance, après les traitements EK1 à EK3, sont listés dans le Tableau III-2.

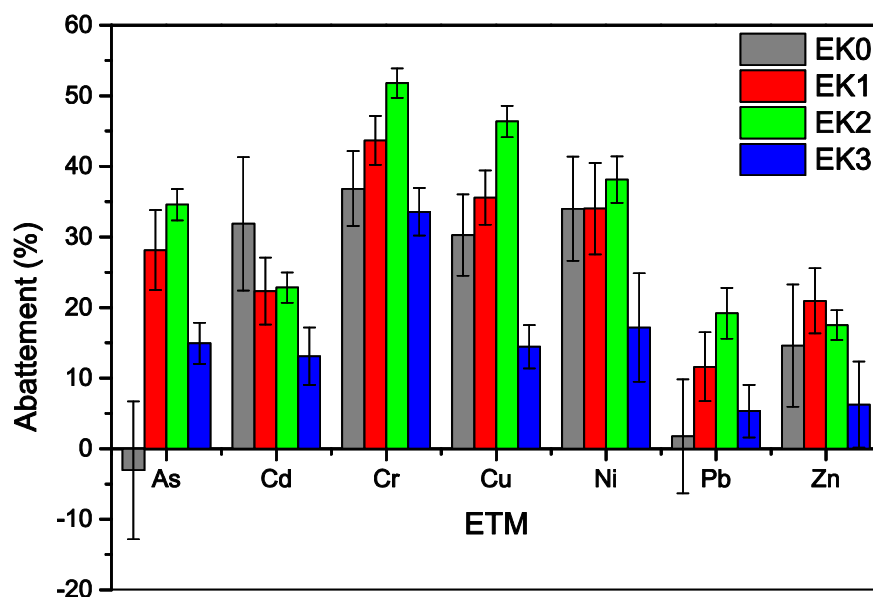


Figure III-16 : Taux d'abattement des ETM pour EK1 à EK3

Tableau III-2 : Ordres d'abattement des ETM après les traitements EK1 à EK3

EK1	Cr > Cu > Ni > As > Cd ≈ Pb > Zn
EK2	Cr > Cu > Ni > As > Cd > Pb ≈ Zn
EK3	Cr > Cu ≈ Ni ≈ As ≈ Cd > Pb ≈ Zn

III.3.3. EK-traitements améliorés des sédiments avec contrôle du pH avec la condition des orifices ouverts (EK4 à EK6)

L'un des buts du développement de l'EK-traitement est d'appliquer cette méthode *in situ* et à l'échelle d'un pilote. Les traitements des sédiments *in situ* sont généralement dans un environnement ouvert (Zhou et al. 2006; Weng et Tsai 2009). Mais, peu de publications ont rapporté la transposition des EK-traitements dans un dispositif à l'échelle de laboratoire au terrain. Pour simuler cette situation de dispositif ouvert dans la cellule de laboratoire, les essais EK4 à EK6 ont été réalisés avec la condition d'orifices ouverts afin d'équilibrer la pression d'air à l'intérieur et à l'extérieur de la chambre des sédiments.

Les tensions électriques appliquées pour ces trois essais sont de 0,5, 1,0 et 1,5 V.cm⁻¹, respectivement. Pour comparer l'effet de contrôle des orifices ouverts/fermés, les résultats des essais EK4 à EK6 sont comparés avec ceux de l'essai EK1 (orifices fermés, E = 1 V/cm) qui apparaissent donc dans la discussion des résultats.

Pendant les processus de l'EK-remédiation, à cause de l'effet d'acidification des sédiments (Équation III-9), le dioxyde de carbone (CO_2) s'accumule dans la matrice et donc peut augmenter le volume des vides (pores) (Rutigliano et al. 2008). Lorsque les orifices sont fermés (EK1), le gaz dans la matrice provoque une décroissance de la saturation. En revanche, si les orifices sont ouverts (EK4 à EK6), le gaz peut s'échapper de la matrice, et son volume est occupé par la phase aqueuse, conduisant à l'augmentation de la saturation du milieu en eau par rapport à l'essai EK1 (voir la Figure III-17).

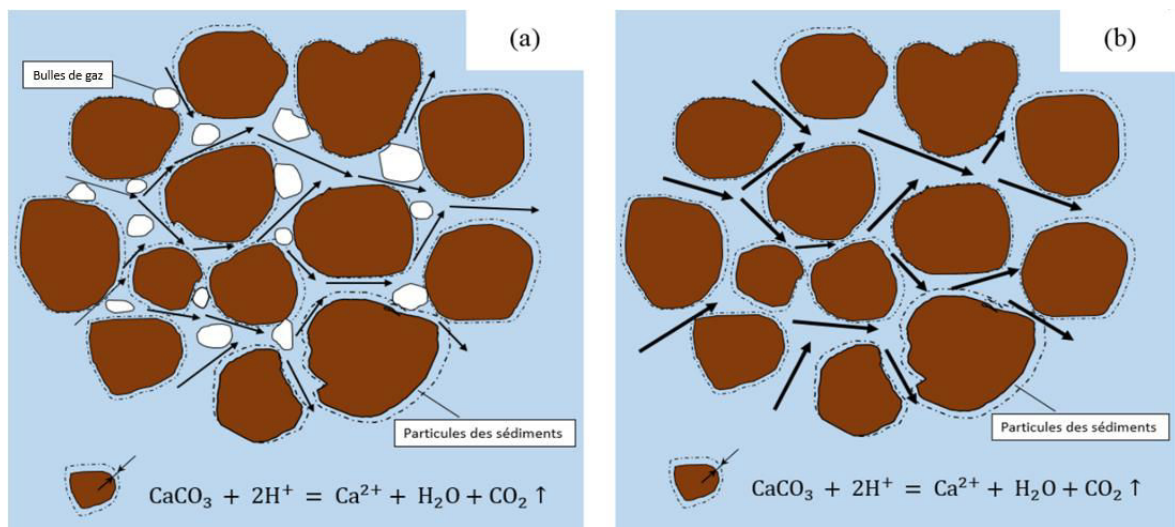
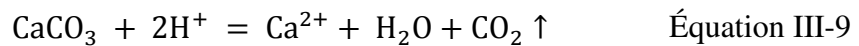


Figure III-17 : Schématisation des écoulements des fluides dans le sédiment sous les deux conditions : orifices fermés(a) ou ouverts (b).

III.3.3.1. Évolution de l'intensité du courant électrique

Les évolutions de l'intensité du courant électrique sont présentées dans la Figure III-18. Sur cette figure, on peut observer, comme pour l'essai EK1, les variations des courants électriques dans les essais EK4 à EK6 montrent une augmentation rapide de l'intensité au début ($t = 2$ jours) de l'essai avant de se stabiliser autour d'une valeur moyenne. La valeur maximale atteinte pour les essais à orifices ouverts (EK4 à EK6) est trois fois plus grande que celle atteinte au cours de l'essai EK1. En raison de la fermeture des orifices, la saturation de la matrice des sédiments est relativement moins importante que celle survenant dans le cas des orifices ouverts (voir la Figure III-17). Donc, la résistance électrique sous la condition des orifices fermés (EK1) est relativement plus importante que celle obtenue sous la condition d'orifices ouverts (EK4 à EK6). D'ailleurs, la valeur

moyenne rémanente de l'intensité électrique augmente avec le champ électrique appliqué selon l'ordre suivant : $EK6 > EK5 > EK4 \approx EK1$. On en déduit que la valeur rémanente de l'intensité électrique en condition d'orifices fermés avec $E = 1 \text{ V.cm}^{-1}$ est similaire à celle obtenue en orifices ouverts avec un potentiel électrique de $0,5 \text{ V.cm}^{-1}$.

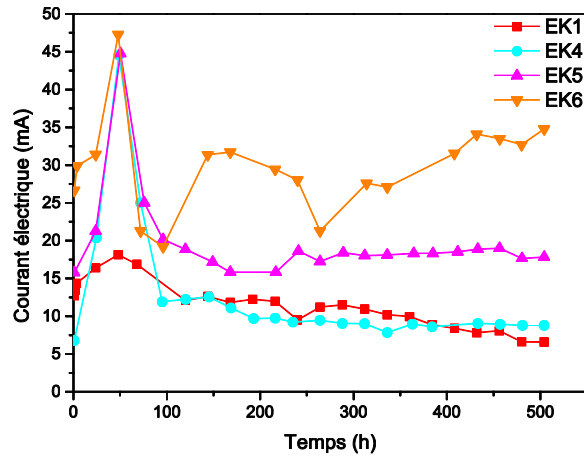


Figure III-18 : Évolution de l'intensité du courant électrique en fonction du temps pour EK4 à EK6

III.3.3.2. Flux électroosmotiques cumulatifs (EOF)

La Figure III-19 présente l'évolution des flux électroosmotiques (EOF) cumulatifs pour les essais EK4 à EK6, comparés à ceux de l'essai EK1. Si l'on compare les résultats obtenus pour les essais d'EK1 et d'EK5 (essais effectués avec les mêmes conditions électriques, $E=1 \text{ V.cm}^{-1}$), on voit que le flux EOF cumulatif d'EK5 est plus important que celui d'EK1. Ce résultat montre l'amélioration du flux EOF apportée par l'ouverture des orifices de la chambre des sédiments. L'accumulation de gaz dans un système fermé (EK1) peut provoquer une diminution de la porosité efficace. D'après l'Équation III-4, le flux EOF est proportionnel à la porosité efficace qui est donc plus importante dans le cas des orifices ouverts, permettant de faciliter le transport du flux EOF dans la matrice (voir la Figure III-17). Par ailleurs, si l'on compare les résultats obtenus pour les essais EK4 à EK6, on voit que la grandeur d'EOF cumulé à la fin des essais augmente avec la tension électrique appliquée (voir l'Équation III-4).

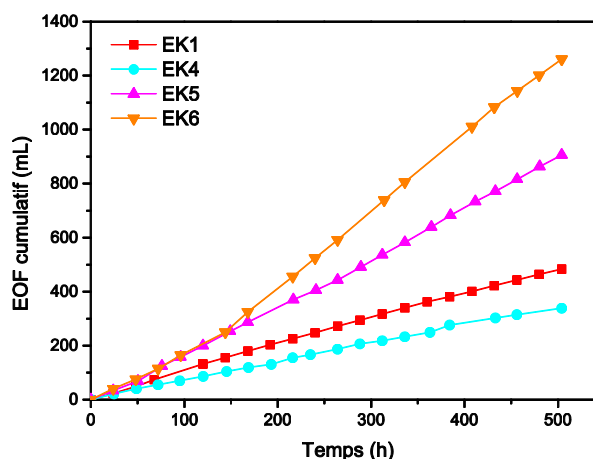


Figure III-19 : Évolutions des flux EOF cumulatifs en fonction du temps pour EK4 à EK6

III.3.3.3. Variation du pH

La Figure III-20 montre la variation du pH des sédiments après les essais EK4 à EK6 ainsi que leur comparaison avec celle mesurée à la fin de l'essai EK1. En raison du contrôle du pH à la cathode, toutes les valeurs mesurées sont inférieures à la valeur initiale. Les résultats indiquent qu'à tension potentielle imposée fixe (1 V.cm^{-1}) les valeurs de pH de l'essai (orifices ouverts) EK5 ($\text{pH} \approx 6.5$) sont inférieures à celles de l'essai (orifices fermés) EK1 ($\text{pH} \approx 7.5$) à cause de la plus grande valeur de flux EOF qui peut transporter plus d'ions H^+ produits par l'anode. La valeur minimale de pH obtenue dans cette figure est de 3,2, qui est mesurée au voisinage de l'anode pour l'essai EK6 ($E=1,5 \text{ V.cm}^{-1}$). D'après l'Équation III-3, la vitesse de migration des H^+ d'EK6 est plus importante en raison de la plus grande valeur de l'intensité de courant électrique (voir la Figure III-18). Le pH, qui représente l'effet d'acidification, est donc plus bas dans cette zone du compartiment d'essai.

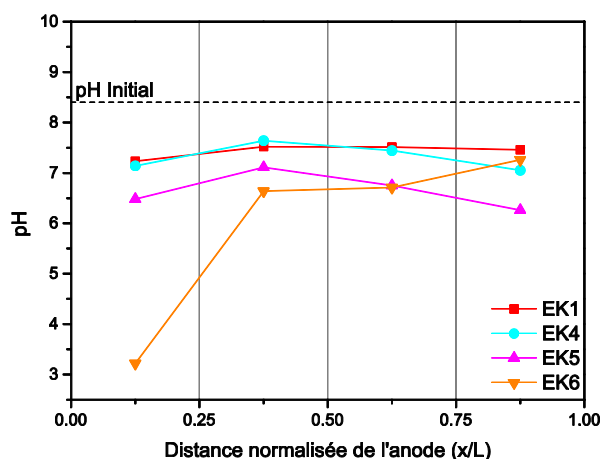


Figure III-20 : Variation du pH des sédiments pour les essais EK4 à EK6

III.3.3.4. Variation de la conductivité électrique (CE)

Les valeurs de CE mesurées après les essais EK4 à EK6 présentent la même tendance d'évolution que l'essai EK1, soit une diminution avec la distance normalisée à l'anode (Figure III-21). Les valeurs faibles (par rapport à la conductivité initiale) obtenues de $0,5 < x/L < 1,0$ sont dues à la migration des ETM et à la précipitation des sels citrates (Figure III-20).

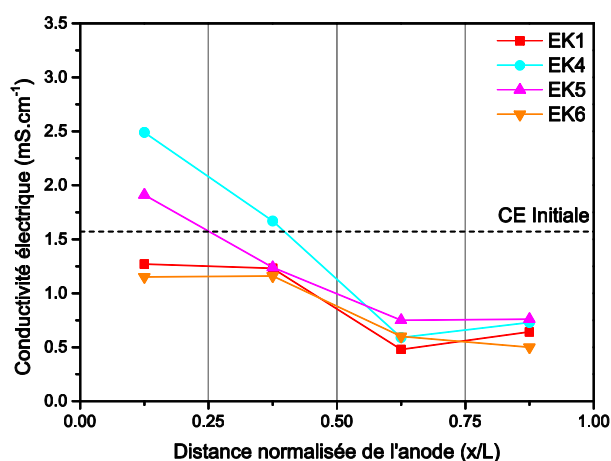


Figure III-21 : Variation de la conductivité électrique des sédiments pour les essais EK4 à EK6

III.3.3.5. Effet de décontamination des ETM

Les taux d'abattelements des ETM pour les essais EK4 à EK6 sont présentés sur la Figure III-22. On rappelle que les valeurs de l'intensité du courant électrique et du flux EOF de l'essai EK5 sont plus élevées que celles de l'essai EK1. Cependant, si l'on compare les

taux d'abattement obtenus pour EK1 et EK5, il est clair que les taux d'abatte-ments de l'essai EK1 sont généralement plus importants que ceux de l'essai EK5, en particulier pour les métaux As, Cd, Zn. Mais pour les éléments Cr, Cu, Ni et Pb, les abattements de ces deux essais sont proches si on considère l'incertitude de détermination de ces valeurs. Donc, le traitement électrocinétique sous condition des orifices ouverts peut créer un plus fort flux EOF, mais ne procure pas nécessairement une amélioration d'extraction des ETM par rapport aux conditions des orifices fermés. D'autre part, les ordres d'abattement des ETM après les essais EK4 à EK6 sont listés dans le Tableau III-3. On peut en déduire que les abattements des ETM pour EK4 et EK5 sont généralement plus grands par rapport à ceux obtenus pour EK6. On remarque notamment que l'abattement de Cd pour EK4 est nul.

Tableau III-3 : Ordres d'abattement des ETM après les traitements EK4 à EK6

As	Cd	Cr	Cu
EK4≈EK5>EK6	EK5≈EK6>EK4	EK4≈EK5>EK6	EK5>EK4>EK6
Ni	Pb	Zn	
EK4>EK5>EK6	EK4≈EK5>EK6	EK4≈EK5≈EK6	

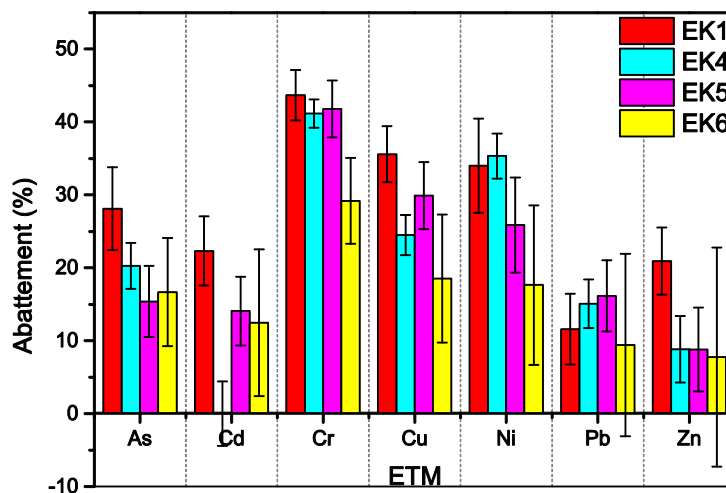


Figure III-22 : Taux d'abattement des ETM pour EK4 à EK6

On rappelle que lors de l'électromigration, les cations métalliques migrent vers la cathode. Par contre, à cause du contrôle de pH à la cathode à l'aide de l'acide citrique, les anions citriques vont migrer dans la matrice des sédiments de la cathode vers l'anode. En raison de ses propriétés d'acide organique de faible poids moléculaire, l'acide citrique présente un

effet de chélation (Evangelou et al. 2007). Les anions citriques peuvent se combiner avec les cations métalliques pour former les complexes métal-citrate de charge négative et migrer vers l'anode. Ainsi, les deux sens de migration des ETM peuvent causer l'accumulation des polluants dans la matrice des sédiments. L'intensité du courant électrique étant proportionnelle au potentiel électrique, son augmentation peut accélérer la migration des ions et causer une accumulation plus importante des ions au milieu de la matrice.

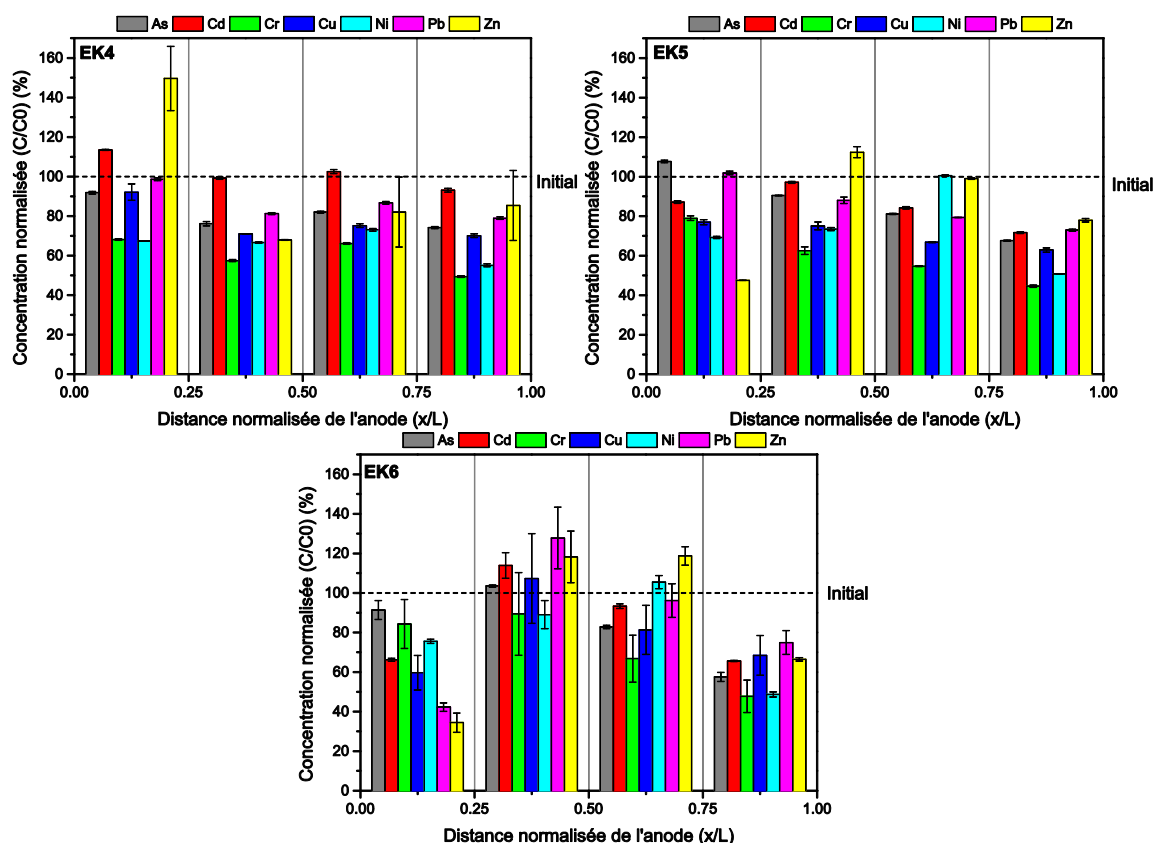


Figure III-23 : Distributions des ETM dans les sédiments après les traitements EK4 à EK6

Sur la Figure III-23, les distributions des ETM dans les sédiments après les traitements EK4 à EK6 sont présentées. On peut observer que le Zinc (Zn) est accumulé dans la section $0 < x/L < 0,25$ pour EK4, mais qu'il est accumulé au milieu de la chambre des sédiments ($0,25 < x/L < 0,75$) pour EK5 et EK6. Par ailleurs, pour l'essai EK5 et EK6, à cause d'une plus forte tension électrique appliquée, et en conséquence des sens contraires de transfert des complexes et le l'électroosmose, deux autres métaux (Cd, et Ni) pour EK5 et quatre autres métaux (Cd, Cu, Ni et Pb) pour EK6 sont accumulés au milieu de la

matrice. En raison du pH bas dans les sédiments dans les sections $0 < x/L < 0,25$ d'EK5 et d'EK6, les accumulations des ions dans ces sections sont alors moins importantes.

En conclusion, pour les EK-traitements des sédiments avec contrôle de pH à l'aide d'acide citrique, l'augmentation de la valeur du champ électrique peut améliorer le flux EOF et la migration des ions, mais aussi provoquer une plus forte accumulation de certains ETM comme Cd, Cu, Ni, Pb et Zn au milieu de la matrice.

III.3.3.6. *Efficacité énergétique*

Les consommations totales d'énergie électrique présentent une croissance en fonction de la tension électrique pour l'essai EK4 à EK6 soit 45 Wh, 141Wh et 321 Wh, respectivement.

III.3.4. **EK-traitements améliorés des sédiments par les agents chélatants (EK7 à EK10)**

Dans cette partie, les résultats obtenus par les essais des EK-traitements des sédiments en utilisant comme électrolytes différents types d'agents chélatants (EK7 : EDTA, EK8 : EDDS, EK9 : NTA, EK10 : acide citrique (CA)) sont présentés. On rappelle que la concentration de ces agents utilisée est identique, soit 0,1 M. Les résultats de l'essai EK0 (eau distillée) sont également présentés comme une référence.

III.3.4.1. *Évolution de l'intensité du courant électrique*

L'évolution de l'intensité du courant électrique en fonction du temps est présentée dans la Figure III-24.

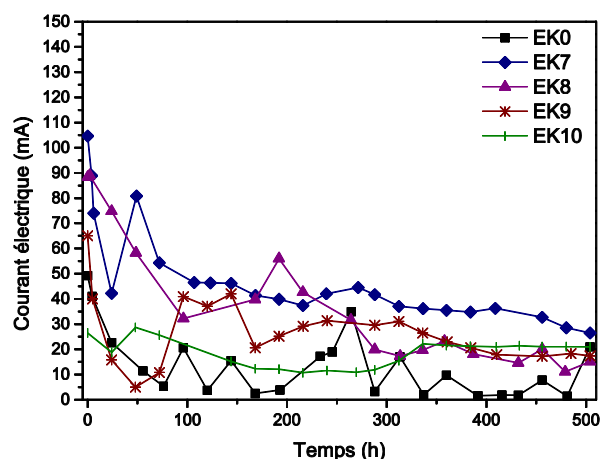


Figure III-24 : Évolution de l'intensité du courant électrique en fonction du temps pour EK7 à EK10

L'évolution de l'amplitude du courant électrique montre, en général, une baisse du courant au début des essais, puis se stabilise avec des fluctuations à une faible valeur résiduelle. L'intensité moyenne du courant électrique est calculée et dans l'ordre : EK7 (39,97 mA) \approx EK8 (37,32mA) > EK9 (26,88 mA) > EK10 (18,50mA) \approx EK0 (13,65mA). En utilisant les agents l'EDTA, l'EDDS et le NTA comme additifs d'électrolytes, on peut expliquer l'augmentation de l'intensité par rapport à l'essai EK0 par l'effet de solubilisation de l'espèce ionique des agents chélatants.

III.3.4.2. Flux électroosmotiques cumulatifs (EOF)

La Figure III-25 présente l'évolution du flux EOF cumulé pour chaque essai (EK7 à EK10). Les résultats indiquent que la valeur maximale du flux EOF cumulé (1607mL) a été obtenue pour l'essai de référence (EK0). Les flux EOF plus faibles sont mesurés dans les autres essais utilisant les agents chélatants. Ce comportement en présence de chélatants peut être relié à la plus grande viscosité des agents chélatants ou/et la variation de potentiel ζ de la matrice au cours des essais (Acar et Alshawabkeh 1993). Par ailleurs, il est connu que le potentiel ζ est affecté par le type de matrice, le pH et la concentration d'ions de la solution des pores (Kaya et Yukselen 2005a). Quand le potentiel ζ est supérieur au potentiel zéro (pzc), la direction du flux EOF est inversée et devient dirigée de la cathode vers l'anode (voir paragraphe III.1.1.2). Le résultat obtenu par l'essai EK8 (EDDS) montre une diminution drastique de flux EOF cumulatif après 168 heures de traitement et peut être expliqué par le flux électroosmotique (valeur négative conduisant à la diminution de la valeur cumulative). De légères inversions du flux ont également été obtenues pour les

essais réalisés avec les agents EDTA (EK7), NTA (EK9) et CA (EK10). Ce phénomène est souvent observé dans les EK-traitements assistés par les agents chélatants et rapporté dans la littérature (Zhou et al. 2004; Kaya et Yukselen 2005a; Baek et al. 2009; Ammami et al. 2015).

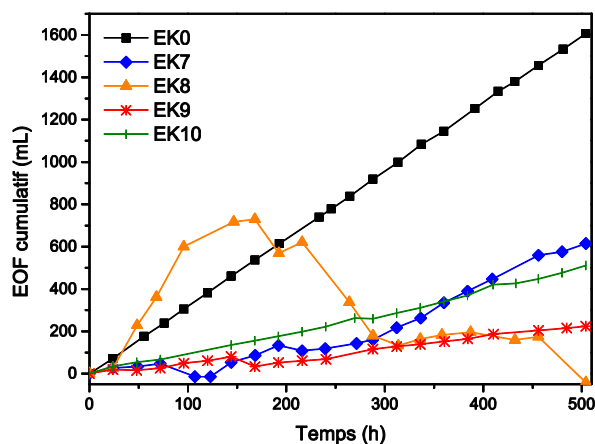


Figure III-25 : Évolutions des flux EOF cumulatifs en fonction du temps pour les essais EK7 à EK10

III.3.4.3. Variation du pH

Les variations de pH des sédiments à la fin des essais EK7 à EK10 sont présentées sur la Figure III-26.

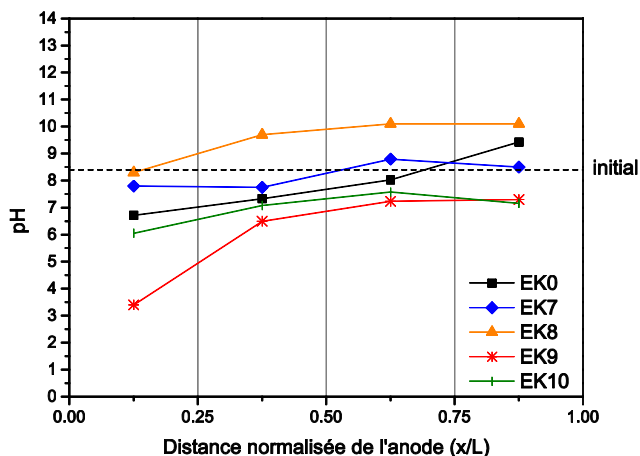


Figure III-26 : Variation du pH des sédiments pour les essais EK7 à EK10

On peut constater que l'essai EK9 mène à une plus forte acidification des sédiments par rapport aux autres essais, atteignant des valeurs de pH proches de 3,2 et 7,2 près de l'anode et de la cathode, respectivement. En plus, l'effet de contrôle de pH à l'aide de CA produit une valeur de pH faible près de la cathode pour l'essai EK10. Néanmoins, en utilisant

l'EDDS comme solution électrolyte, les valeurs de pH mesurées après l'essai EK8 ont augmenté par rapport à la valeur initiale, menant au pH alcalin de 8,3 et 10,1 près de l'anode et de la cathode respectivement. Ce comportement peut être corrélé au flux EOF inversée de la cathode vers l'anode, transportant la solution alcaline dans la matrice résultant du pH initial de la solution EDDS ajoutée et qui est de l'ordre de 9.

III.3.4.4. *Variation de la conductivité électrique (CE)*

Les valeurs de CE mesurées dans les sédiments après les essais EK9 (NTA) et EK10 (Acide citrique) montrent une augmentation de la CE (par rapport à la valeur initiale) près de l'anode où le pH est plus acide (voir Figure III-27). En général, l'effet d'acidification de front dans des sections près de l'anode conduit à la solubilisation de minéraux et l'augmentation de la quantité d'espèces ioniques, conduisant à l'augmentation des valeurs de CE. En raison de l'effet tampon des sédiments, l'efficacité d'acidification est limitée le long de la colonne selon la distance normalisée en allant vers la cathode. Les valeurs de CE diminuent près de la cathode à cause de la précipitation chimique globale conduisant à une forte diminution des espèces ioniques mobiles. Dans le cas des essais EK7 (EDTA) et EK8 (EDDS), les valeurs de CE des sédiments ont été maintenues stables et dans des niveaux inférieurs à la valeur initiale. Ce comportement est le résultat de précipitation d'ions en raison du pH fortement basique enregistrés pour ces deux essais, menant donc à des valeurs de CE faibles.

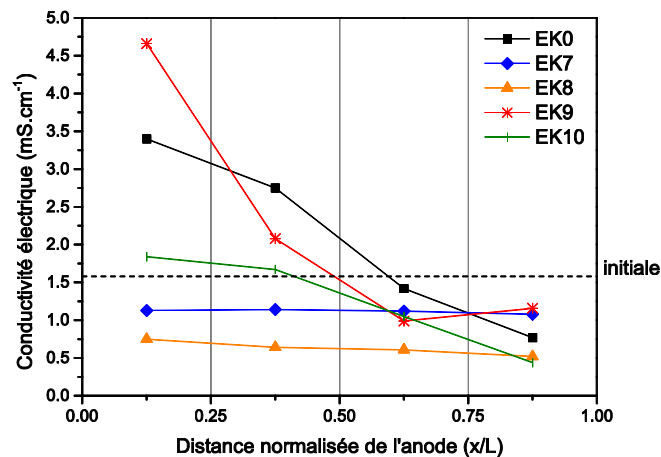


Figure III-27 : Variation de la conductivité électrique des sédiments pour les essais EK7 à EK10

III.3.4.5. *Effet de décontamination des ETM*

Les agents chélatants ont l'effet de chélation avec les ETM pour former des métal-chélates complexes (négativement chargés) et qui migrent donc vers l'anode. Cette direction de migration est opposée à la direction de migration de la plupart des cations ETM. Pour étudier les mouvements des ETM dans la matrice des sédiments vers les compartiments d'électrodes en utilisant les agents chélatants dans les essais EK7 à EK10, les concentrations mesurées dans des différentes sections de l'échantillon après l'essai sont utilisées pour quantifier les taux d'abattement des ETM.

La Figure III-28 présente les abattements totaux des ETM obtenus dans la matrice, en y faisant apparaître l'essai EK0 pour comparaison. Par ailleurs, pour mieux expliciter ces résultats de l'effet des agents chélatants sur l'extraction des différents ETM, la Figure III-29 montre les concentrations résiduelles pour chaque ETM en fonction de la distance normalisée entre l'anode et la cathode (distribution spatiale).

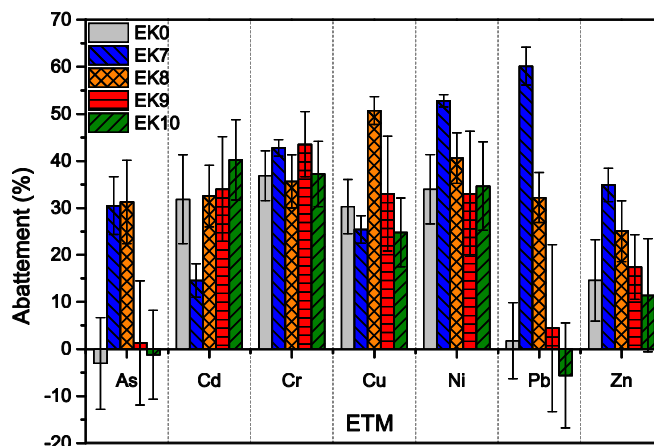


Figure III-28 : Taux d'abattement des ETM pour les essais EK7 à EK10

Dans le cas de l'essai EK7 (EDTA), la Figure III-28 montre que le Pb est le métal le mieux extrait dans les sédiments avec un taux d'abattement d'environ 60%. Il est connu que l'EDTA a une très forte capacité d'extraction du Pb dans l'EK-traitement des sols et sédiments (Wong et al. 1997; Amrate et al. 2005; Zhang et al. 2014; Yoo et al. 2015). Mais, le Cd est l'ETM le moins mobile avec un taux d'abattement de 15% en utilisant l'EDTA. Globalement, l'utilisation de l'EDTA comme électrolyte pour EK7, procure les meilleurs abattements des ETM dans l'ordre suivant: $Pb > Ni > Cr > Zn \approx Hg > As > Cu > Cd$.

Comme agent chélatant, l'EDTA pourrait être lié à un ion métallique et la liaison peut s'étendre jusqu'à six sites, formant un complexe plus soluble qui permet d'augmenter le taux de migration d'ions métalliques dans la matrice (voir la Figure III-2) (Zhang et al. 2014).

En utilisant l'EDDS (EK8) comme agent chélatant, les résultats indiquent que le meilleur taux d'abattement concerne le Cu (environ 51%), et le plus faible est obtenu pour le Zn (environ 26%). A la fin de l'essai EK8, les meilleurs abattements des ETM ont été obtenus dans l'ordre $Cu > Ni > Hg > Cr > Cd \approx Pb > As > Zn$. Dans ce cas, les profils de concentration montrent une distribution plus homogène de la concentration des ETM résiduels dans le spécimen après l'EK-remédiation (voir la Figure III-29). En fin de compte, l'EDDS comme additif fournit un effet homogène de décontamination dans toutes les sections de la matrice en ce qui concerne l'ensemble de tous les ETM étudiées.

Pour l'essai EK9 (NTA), les ETM (Cd, Cu, Ni et Pb) sont accumulés au milieu de l'échantillon et forment une concentration localisée (voir la Figure III-29) dans la chambre des sédiments ($0,25 < x/L < 0,5$) à cause des directions opposées de migration des cations métalliques et métal-NTA⁻ complexes. Cependant, Zn est accumulé près de la zone anodique (de l'anode à 0.25 de distance normalisée de l'anode) en raison du pH faible près de l'anode. A la fin du traitement EK9, les meilleurs abattements des ETM ont été obtenus dans l'ordre $Cr > Cd > Cu \approx Ni > Hg \approx Zn > Pb \approx As$.

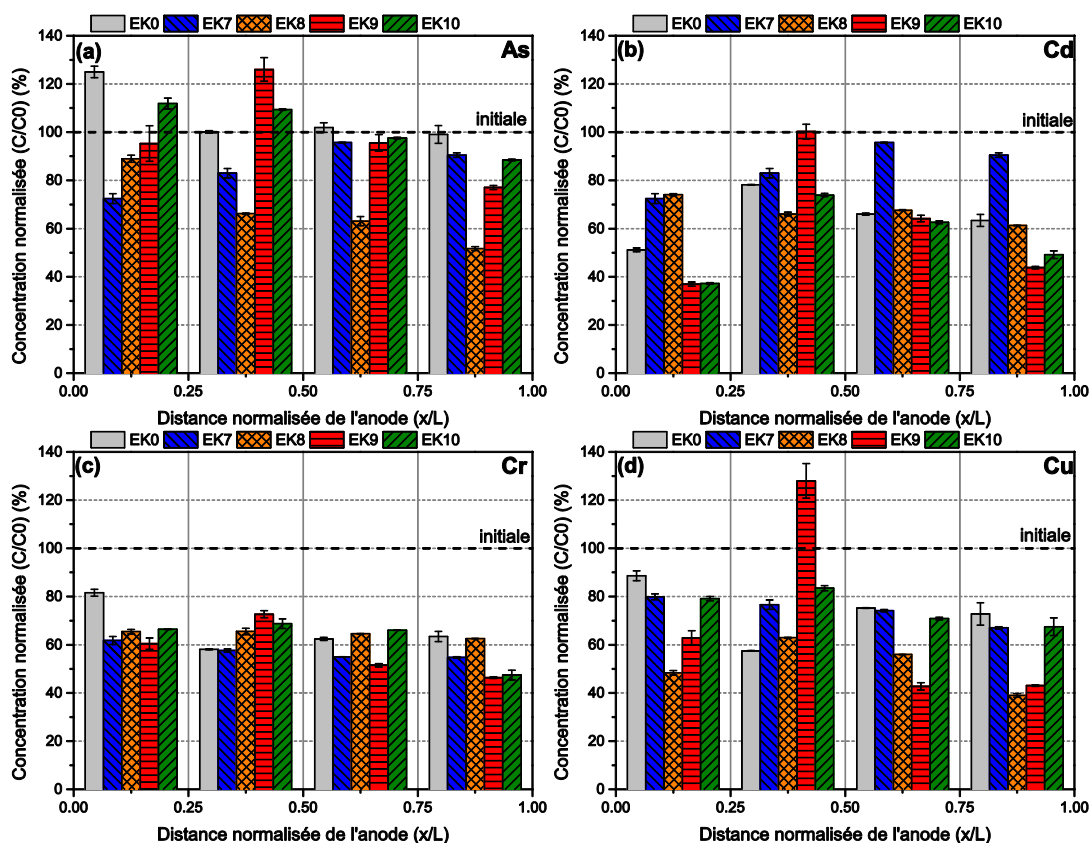
Dans notre essai EK10, lors de l'utilisation de l'acide citrique comme solution d'électrolyte, les meilleurs abattements des ETM ont été obtenus dans l'ordre $Hg > Cd > Cr > Ni > Cu > Zn > As > Pb$. D'après la Figure III-29 (a), l'Arsenic (As) a été efficacement extrait des sédiments à l'aide d'EK-traitement assisté d'EDTA et d'EDDS. Il est connu que lors du processus électrocinétique, les ions d'As migrent vers l'anode en forme de spéciation négativement chargée comme $HAsO_4^{2-}$ (Kim et al. 2005a). En conséquence des valeurs élevées de pH dans EK7 et EK8, l'As a été donc plus efficacement extrait de la matrice des sédiments. L'amélioration du traitement de l'As avec le contrôle du pH alcalin a été rapporté par d'autres chercheurs (Kim et al. 2005a; Yuan et Chiang 2008) mais au détriment des autres métaux.

Pour les traitements du cadmium (Cd), les résultats obtenus par l'essai d'EK7 (EDTA) n'ont pas montré une amélioration, en comparant avec les résultats obtenus lors du test de référence (EK0). Ce résultat peut être dû à la grande taille de la molécule et la faible

mobilité d'EDTA, puis la direction opposée de la migration des complexes $[Cd-EDTA]^-$ par rapport à la direction de l'écoulement du flux EOF (Reddy et al. 2004). L'utilisation de l'agent NTA (EK9) ou de l'agent CA (EK10) augmente légèrement l'efficacité de décontamination de Cd. En raison de l'acidification près de l'anode, les concentrations normalisées dans la section de $0 < x/L < 0,25$ pour ces essais étaient relativement faible (Figure III-29(b)). Donc, les cations Cd migrent vers la cathode et ont tendance à précipiter et à s'accumuler au milieu de la chambre des sédiments avec la valeur du pH croissante (voir la Figure III-26) en allant de l'anode à la cathode.

La Figure III-29 (c) montre une tendance similaire de la distribution de la concentration résiduelle du chrome (Cr) dans les sédiments après les essais EK7 à EK10.

Pour les sédiments maritimes, la Figure III-29 (d) montre que l'amélioration du EK-traitement pour le Cuivre (Cu) par l'EDTA et le CA est faible, même plus faible comparativement aux résultats obtenus avec l'essai de référence (EK0). Des résultats semblables ont été obtenus par Iannelli *et al.* (2015). En revanche, l'amélioration par l'EDDS a été nettement mise en évidence dans l'EK-traitement du Cu (52% extraits) (voir Figure III-28). Cette valeur d'abattement est deux fois plus grande que celle obtenue dans l'essai d'EK7 (EDTA).



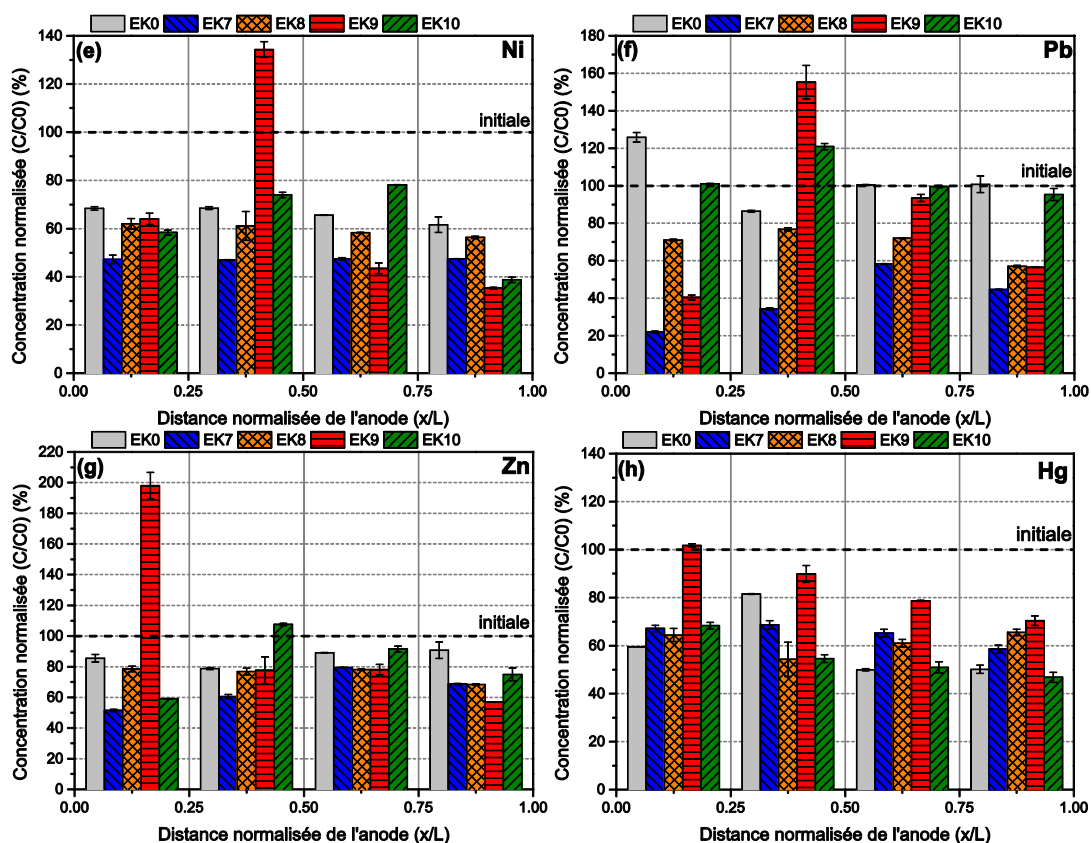


Figure III-29 : Distributions des ETM dans les sédiments après les traitements EK7 à EK10

À propos du traitement pour l'extraction du Cu par les autres techniques comme l'extraction simple par le rinçage (Tandy et al. 2004) ou la phytoremédiation (Luo et al. 2005), l'effet d'amélioration par l'EDDS et l'EDTA était plus élevé. Sur la Figure III-29 (d), on peut observer que, pour l'essai EK9, les concentrations normalisées du Cu à proximité de la cathode ($0,5 < x/L < 1$) et à proximité de l'anode ($0 < x/L < 0,25$) sont assez faibles par rapport aux autres essais. Mais les contaminants Cu sont accumulés au centre de la chambre des sédiments ($0,25 < x/L < 0,5$). Ce comportement est également observé dans les distributions de Ni et Pb.

Le Nickel (Ni) est sous forme cationique Ni^{2+} quand le pH environnemental est inférieur à 6, mais commencer à précipiter sous forme $Ni(OH)_2$ quand le pH est supérieur à 8 (Reddy et al. 2004). Donc, l'abattement du Ni présente des valeurs assez proches (33% ~ 35%) pour l'essai EK0, EK9 et EK10 (voir la Figure III-28). Cependant, en raison du plus fort effet de chélation de l'EDTA et de l'EDDS, les abattements de Ni sont augmentés, atteignant une valeur de 40,5% et 52,7% pour l'essai EK7 et EK8, respectivement. Cette

amélioration avec l'EDTA par rapport aux essais avec les agents DW et CA est aussi rapportée par Iannelli *et al.* (2015).

Le Plomb (Pb) est considéré pour être difficile d'être extrait des sédiments en utilisant les agents DW ou CA comme solution d'électrolyte (Suzuki *et al.* 2013b; Zhang *et al.* 2014; Ammami *et al.* 2015). D'autre part, le NTA est moins efficace pour extraire le Pb de la matrice que l'EDTA avec une concentration faible (0,1M) et dans un pH environnant inférieur à 8,5 (Elliott et Brown 1989). La Figure III-28 montre que les essais EK0, EK9 et EK10 ont des plus faibles résultats d'abattement du Pb que l'essai EK7 (EDTA) et EK8 (EDDS). Par ailleurs, on peut observer que l'abattement d'EK7 est 2 fois plus grand que celui d'EK8. D'après Kim *et al.* (2003), quand le pH environnant est supérieur à 6, l'EDTA peut présenter un très fort effet de chélation avec les cations de Pb en comparaison avec Zn et Cu. Mais, cet effet peut être réduit quand le pH diminue, devenant plus favorable à combiner les cations comme Zn et Cu. D'autre part, Luo *et al.* (2005) ont attribué la plus faible efficacité d'extraction du Pb avec l'EDDS à sa biodégradabilité rapide par rapport EDTA.

La Figure III-28 montre que le Zinc (Zn) subit de grands abattements pour les essais EK7 (34,88%) et EK8 (25,07%), à l'aide de l'effet d'amélioration des agents chélatants EDTA et EDDS, respectivement. Le résultat d'extraction du Zn avec le NTA (EK9) est relativement faible en raison d'une grande accumulation à l'anode de la chambre des sédiments, illustré sur la Figure III-29 (g). Par ailleurs, les abattements du Zn pour les essais EK0 et EK10 sont également faibles (EK0 = 14,6% ; EK10 = 11,5%). Ces résultats peuvent être dus à la propriété du Zn, qui est un ETM qui se transforme facilement de la fraction "échangeable" vers la fraction "résiduelle" et devient alors plus difficile à extraire durant les procédés de traitement électrocinétique. Donc, les solutions de traitement utilisées dans les essais EK0 et EK10 (DW et CA respectivement à faible concentration de 0,1 M) n'ont pas montré un meilleur effet dans l'EK-traitement de ce type de polluant.

Les abattements du mercure (Hg) dans les essais EK0, EK7 et EK8 (Figure III-28) ont des valeurs similaires (37,67%, 34,81% et 37,65% respectivement). L'abattement obtenu par l'essai EK10 a une valeur plus élevée (46,47%). En revanche, la valeur pour l'essai EK9 est la plus faible (18,62%).

III.3.4.6. *Efficacité énergétique*

Tableau III-4 : Consommation d'énergie électrique pour les essais EK7 à EK10

	DW	EDTA	EDDS	NTA	CA
Consommation totale (Wh)	345,48	2711,49	2120,22	1527,14	727,79
Extraire 1% As (kWh T ⁻¹)	-	88,97	67,84	1168,23	-
Extraire 1% Cd (kWh T ⁻¹)	10,85	186,19	65,20	44,93	18,11
Extraire 1% Cr (kWh T ⁻¹)	9,38	63,43	59,52	35,08	19,55
Extraire 1% Cu (kWh T ⁻¹)	11,41	106,72	41,82	46,24	29,38
Extraire 1% Ni (kWh T ⁻¹)	10,16	51,38	52,29	46,28	21,01
Extraire 1% Pb (kWh T ⁻¹)	197,42	45,10	65,87	344,26	-
Extraire 1% Zn (kWh T ⁻¹)	23,68	77,73	84,55	87,71	63,81
Extraire 1% Hg (kWh T ⁻¹)	9,17	77,89	56,31	81,99	15,66

Les consommations en énergie électrique et l'efficacité pour traiter une quantité unitaire (1 Tonne) de sédiments secs lors des essais EK1 et EK7 à EK10 sont listées dans le Tableau III-4. D'après les résultats obtenus, les consommations en énergie électrique pour les essais des EK-traitements améliorées avec différents types d'agents chélatant sont dans l'ordre d'EDTA > EDDS > NTA > CA > DW. L'EDTA est plus rentable pour décontaminer les contaminants de Plomb. Mais, les polluants d'Arsenic peuvent être plus rentablement extraits avec l'EDDS. Pour les autres ETM, DW montre une plus grande rentabilité.

III.3.5. **Semi-pilote avec l'EK-traitement des sédiments (EK11)**

Le semi-pilote dédié au traitement électrocinétique des sédiments décrit dans la Figure III-5 a été réalisé dans l'objectif d'étendre le processus de remédiation à un volume plus important de sédiments. La solution d'électrolyte utilisée pour l'anode et la cathode est l'acide citrique (CA) avec une concentration de 0,1 M. On rappelle que le mode d'alimentation des solutions de traitement est en circulation continue entre le réservoir et le compartiment d'électrolyte, en maintenant une valeur de pH constante. Pendant le traitement, les variations de l'intensité du courant électrique et de la température dans la matrice de sédiment et dans les solutions de traitements dans les bassins d'électrodes ont été mesurées puis analysées. À la fin de la durée d'essai (21 jours), la matrice a été récupérée en deux couches selon la profondeur : couche supérieure et couche inférieure. Chaque couche a été ensuite découpée en 20 tranches : chaque couche comporte 4 tranches de 20 cm d'épaisseur et 5 tranches de 60 cm de longueur. Donc, en totalité, 40 échantillons ont été prélevés, analysés et les résultats présentés dans cette partie. Pour mieux présenter

les paramètres mesurés sur les sédiments après les essais, chaque figure concerne 4 éléments (Figure III-30):

- Couche supérieure au centre (Sup_C) : moyenne des paramètres mesurés pour les 2 tranches au centre de la couche supérieure.
- Couche supérieure périphérique (Sup_S) : moyenne des paramètres mesurés pour les 2 tranches à côté des deux parois du compartiment-sédiment, au niveau de la couche supérieure
- Couche inférieure centre (Inf_C) : moyenne des paramètres mesurés pour les 2 tranches au centre de la couche inférieure.
- Couche inférieure périphérique (Inf_S) : moyenne des paramètres mesurés pour les 2 tranches à côté des deux parois du compartiment-sédiment, au niveau de la couche inférieure.

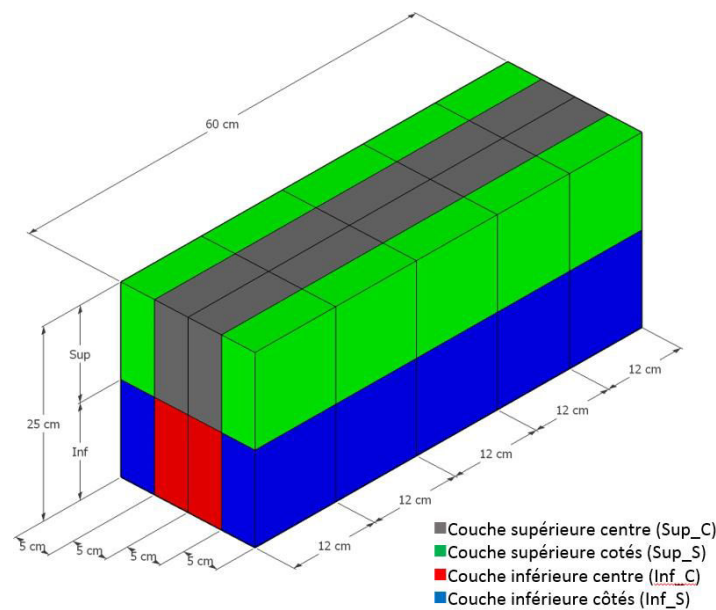


Figure III-30 : Localisation des échantillons prélevés après le traitement en semi pilote

III.3.5.1. Évolution d'intensité du courant électrique

L'évolution de l'intensité du courant électrique est présentée sur la Figure III-31. L'intensité augmente dès le début de l'essai jusqu'au pic observé après 1 jour avec une valeur de 4 200 mA, ensuite il diminue et se stabilise à la fin. Cette tendance d'évolution est similaire à celles des essais EK4 à EK6 (Figure III-18).

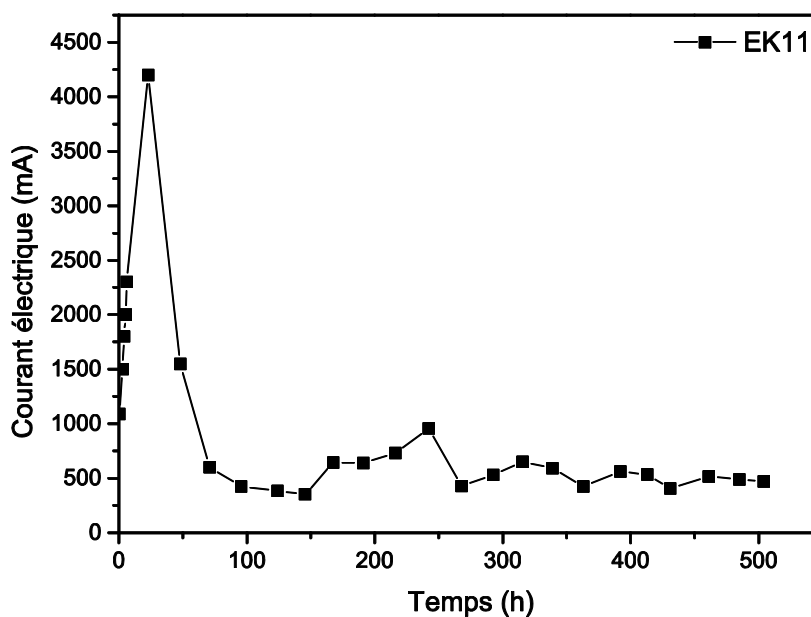


Figure III-31 : Évolution de l'intensité du courant électrique en fonction du temps pour EK11

III.3.5.2. Variation de la température

Les variations des températures ont été mesurées dans la solution de l'anode et celle de la cathode ainsi que dans les sédiments dans le compartiment, chaque jour. Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure III-32. On peut constater que les variations sont similaires à celles du courant électrique. La valeur maximum de température dans le sédiment est observée entre 24 heures et 48 heures après le début de l'essai avec une valeur d'environ 80°C, puis diminue et se stabilise. Les pics des températures mesurées dans les solutions des électrodes sont moins élevés que ceux du sédiment avec une valeur de 50 °C et 60 °C, respectivement à l'anode et à la cathode. Pour les valeurs rémanentes après 200 heures d'essai, les températures de la solution de la cathode sont proches de celles du sédiment, mais plus importantes que les valeurs de l'anode.

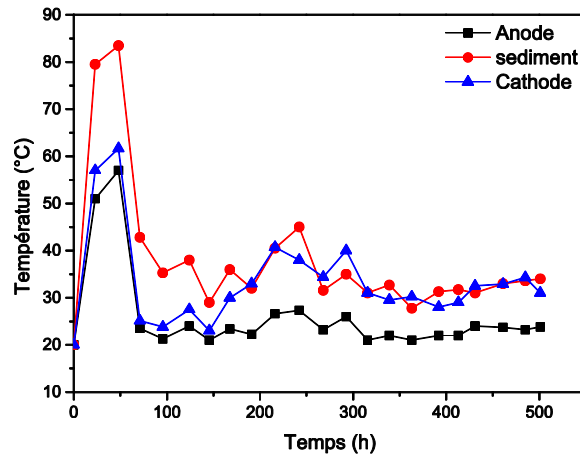


Figure III-32 : Variation des températures en fonction du temps pour l'essai EK11 (dans les compartiments des électrodes et dans le sédiment)

D'après Vinogradov et Jackson (2015), l'augmentation de la température de la matrice peut légèrement réduire le pH et causer la diminution du potentiel zêta afin de réduire le flux EOF. En revanche, pour les essais à l'échelle du laboratoire (EK0 à EK10), les températures mesurées sont proches de la température ambiante à cause de la faible intensité du courant électrique. Donc l'influence de la température dans ces essais est relativement insignifiante.

III.3.5.3. Flux électro-osmotiques cumulatifs (EOF)

Les évolutions du flux EOF cumulé ont été mesurées dans l'anode et la cathode (Figure III-33). Le flux EOF cumulé mesuré dans la cathode présente une augmentation importante durant les premières 150 heures, puis se stabilise jusqu'à la fin. D'ailleurs, à l'anode, l'augmentation du flux EOF cumulé est plus rapide au début de l'essai, ensuite maintient une croissance stable et moins rapide jusqu'à la fin. Nous notons que les évolutions des flux EOF mesurés à l'anode et à la cathode sont différentes, mais les valeurs obtenues à la fin de l'essai sont quasiment identiques. L'importance de flux EOF mesuré à la cathode peut être due à la teneur en eau initiale importante des sédiments. Il existe donc durant le procédé électrocinétique un processus de déshydratation pour réduire la teneur en eau à une valeur stable.

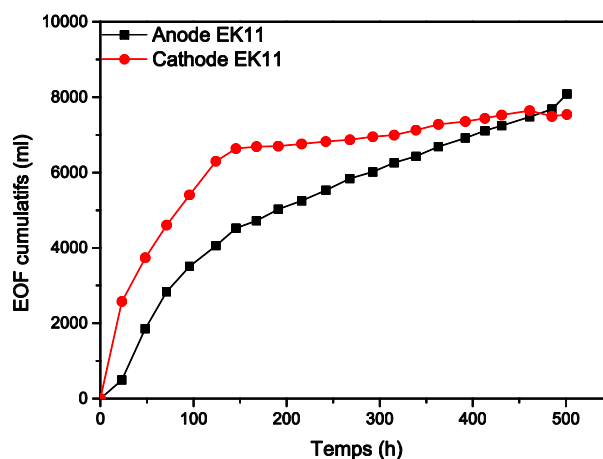


Figure III-33 : Évolutions des flux EOF cumulatifs en fonction du temps pour EK11

III.3.5.4. Variation du pH

Le pH initial d'échantillon est 7,6. La Figure III-34 présente les variations de pH moyen des sédiments, mesurées après l'essai d'EK11 selon les 2 couches montrées sur la Figure III-30.

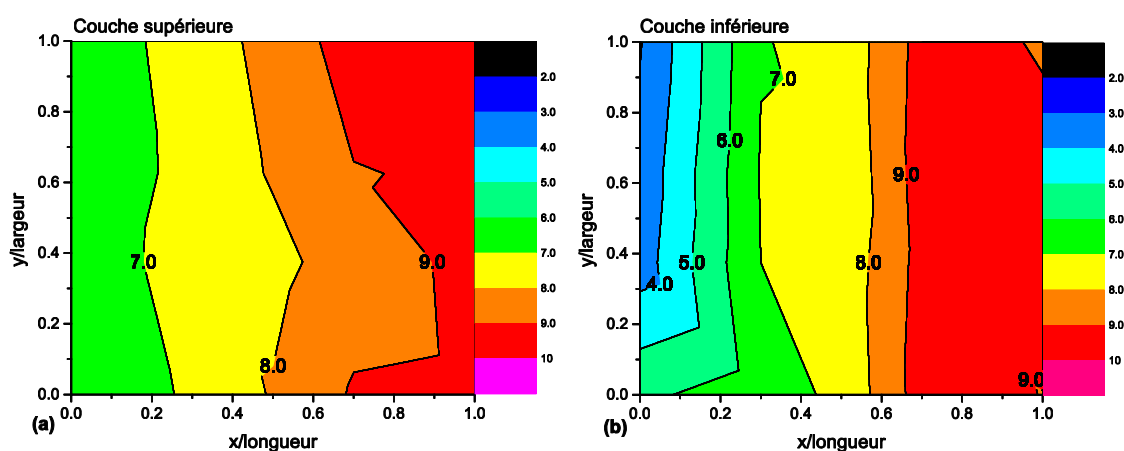


Figure III-34 : Variation du pH des sédiments après l'essai EK11 : (a) couche supérieure (b) couche inférieure

Les figures présentent une tendance de croissance de l'anode vers la cathode. Par ailleurs, les plus bas pH des sédiments ont été mesurés dans la couche inférieure de la matrice à l'extrémité de l'anode avec une valeur d'environ 4. Cette valeur est moins élevée que les pH mesurés dans les couches supérieures (pH voisin de 6) situées à la même distance normalisée de l'anode. Cette différence peut être due à la charge hydraulique de la solution anodique, qui introduit l'effluent acide dans la matrice, notamment au niveau de la couche

inférieure, et cause une acidification plus importante. En revanche, cette différence de pH diminue en fonction de la distance normalisée vers la cathode à cause de l'effet tampon des sédiments. À l'extrémité de la cathode, les pH sont quasiment identiques avec une valeur proche de 9. Par ailleurs, on note que la valeur de pH aux deux coins dans la couche inférieure près de l'anode présente un écart important (4 et 6). Cette différence montre que l'effet d'acidification dans ces couches n'est pas homogène.

III.3.5.5. *Variation de la conductivité électrique (CE)*

La conductivité électrique initiale d'échantillon est 2.24 mS.cm^{-1} . Les variations de CE des sédiments mesurées après l'essai EK11 sont présentées sur la Figure III-35.

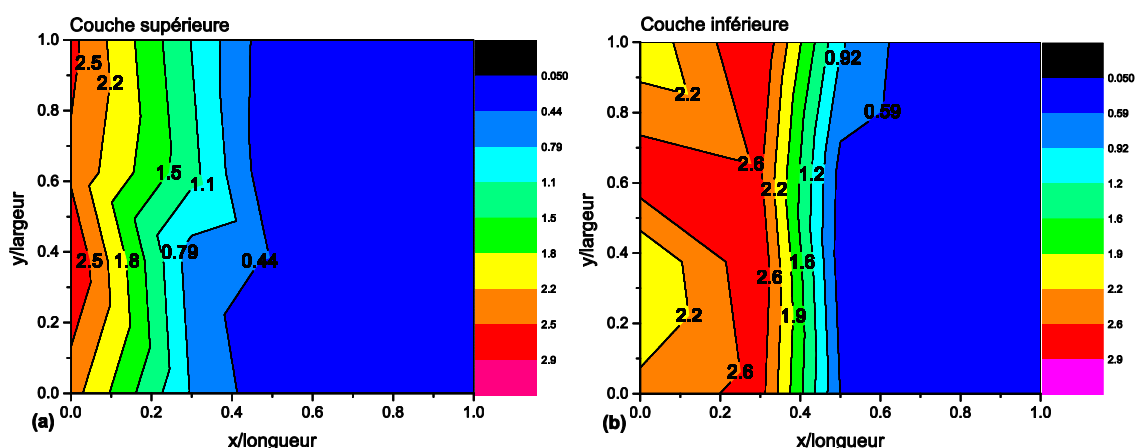


Figure III-35 : Variation de la conductivité électrique (mS cm^{-1}) des sédiments après l'essai EK11 : (a) couche supérieure (b) couche inférieure

D'après les résultats obtenus, la CE présente une diminution en allant de l'anode vers la cathode. À cause de l'effet d'acidification, la CE au voisinage de l'anode et dans la couche inférieure ($x/L= 0,3$) est légèrement plus élevée que la valeur initiale. Ensuite, les courbes présentent une forte décroissance avant de se stabiliser à une valeur très faible voisine de $0,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ à cause de la faible mobilité des ions dans un environnement basique.

III.3.5.6. *Abattement des ETM*

Les taux d'abattement des 8 ETM-cibles pour l'essai EK11 sont présentés dans la Figure III-36. Ces valeurs sont calculées en utilisant les rapports des masses des ETM extraits dans les effluents et les masses des ETM dans le sédiment avant l'essai. Afin d'examiner l'effet d'échelle sur l'efficacité du procédé électrocinétique, les résultats obtenus en semi

pilote sont comparés à ceux obtenus avec la cellule en opérant dans des conditions identiques. Ainsi donc un essai supplémentaire (EK12) a été mené dans la cellule en opérant l'alimentation des compartiments d'électrodes de la même manière que pour le semi-pilote. La comparaison des résultats entre les deux échelles d'investigation concerne l'abattement global des ETM (Figure III-36). On en déduit que le sédiment testé (provenant du point de prélèvement 1 de la chambre de dépôt, moins pollué (Tableau II-5) présente un faible taux d'abattement (moins de 3%) en général pour tous les métaux lors de l'essai en semi-pilote. Par ailleurs, les abattements obtenus en cellule sont meilleurs mais restent plus faibles que ceux obtenus pour le sédiment prélevé au point 2. Ce changement d'échelle étudié lors de cet essai préliminaire indique que les paramètres d'essai (temps de traitement, valeur du champ électrique, concentration des additifs, disposition des électrodes) doivent être ajustés et optimisés pour la remédiation d'un tel volume de sédiment. Afin de déterminer la distribution spatiale des ETM dans le sédiment après l'essai EK11, la Figure III-37 présente les concentrations normalisées en plan des ETM (C/C0). Ces données sont également listées dans l'Annexe II.

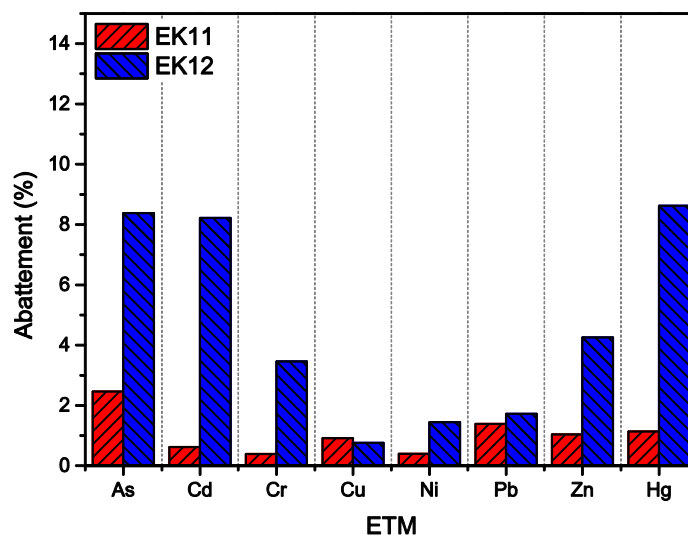
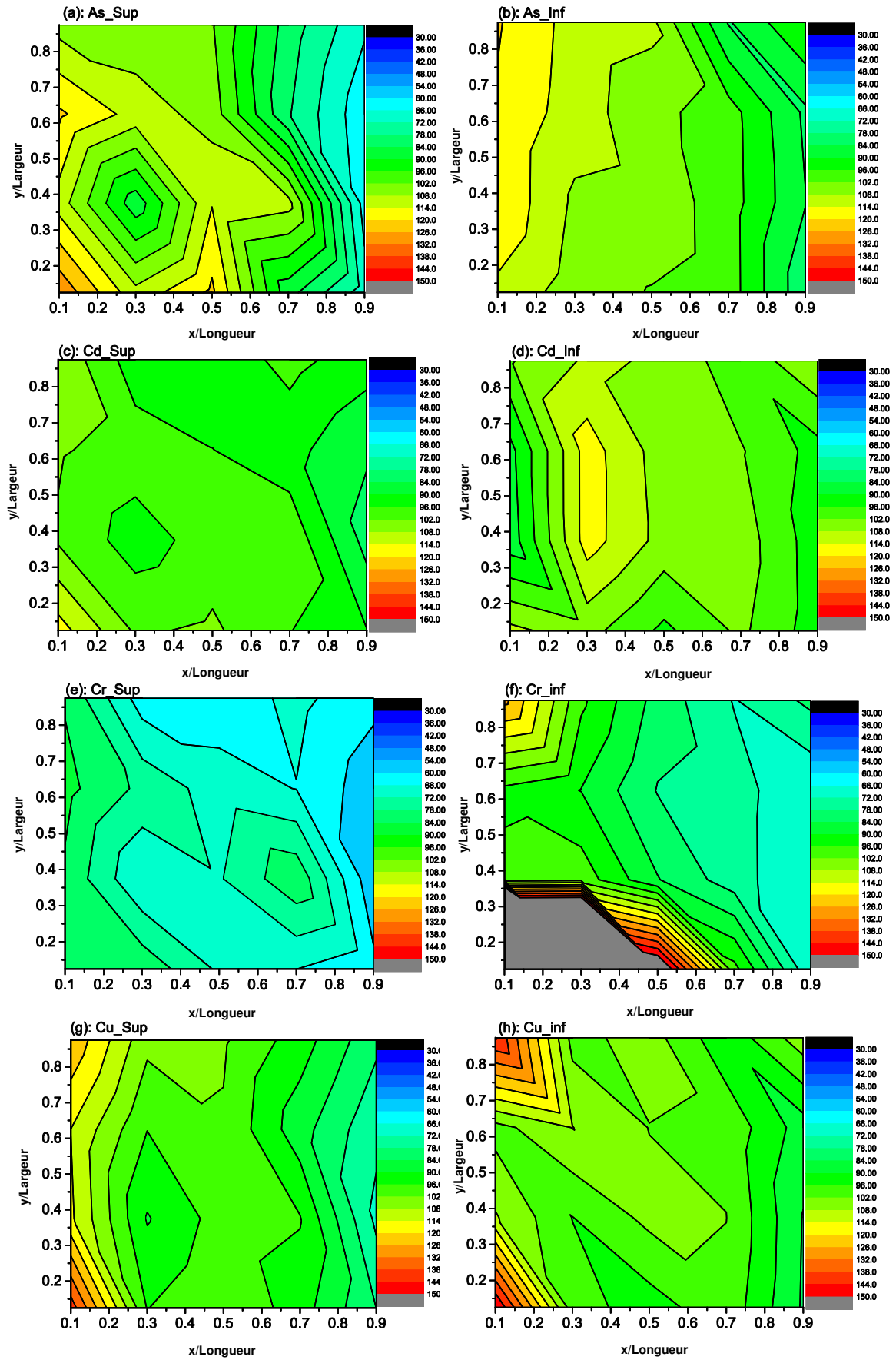


Figure III-36 : Comparaison des taux d'abattement des ETM pour EK11 et EK12



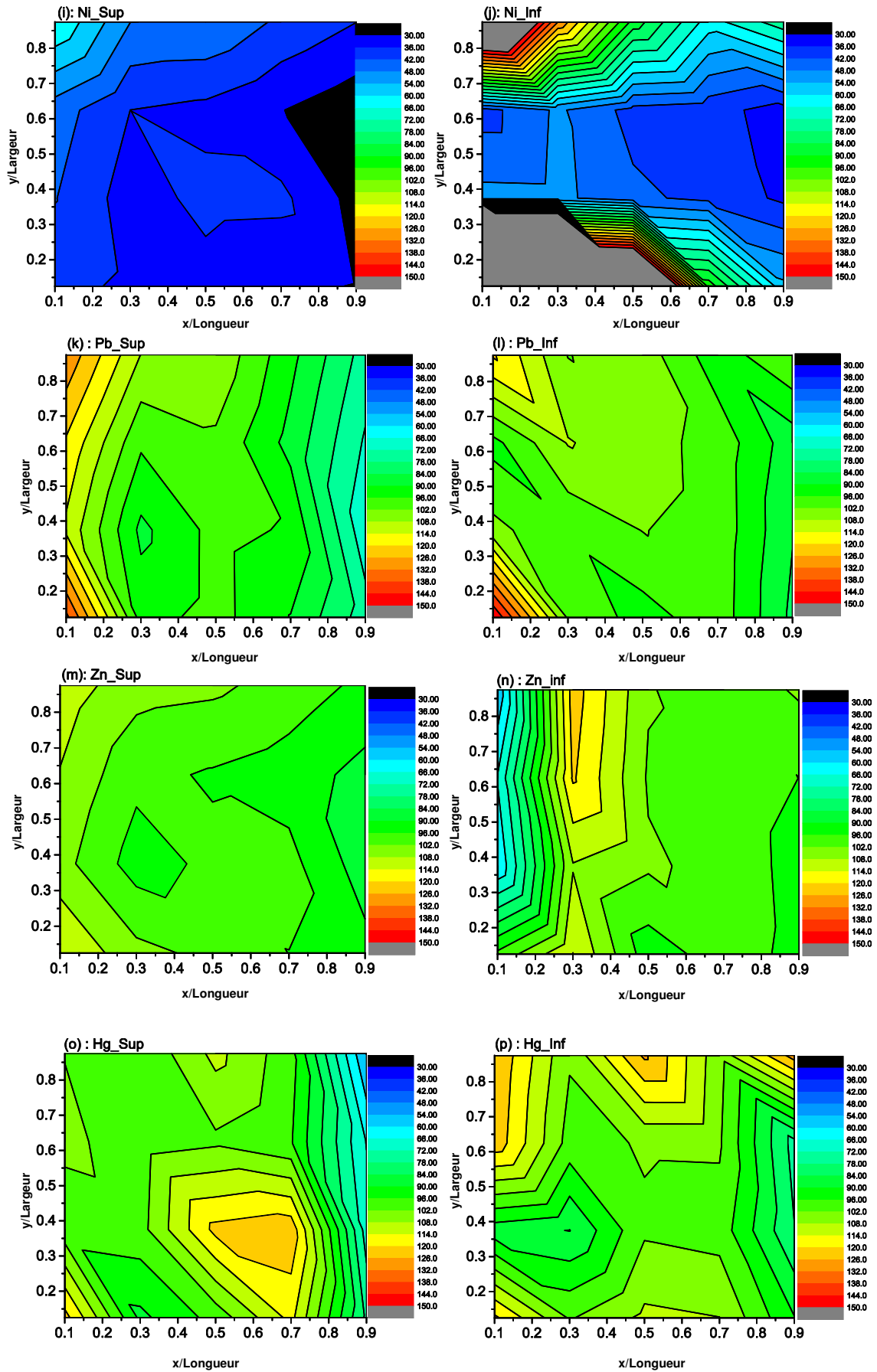


Figure III-37 : Distributions des ETM (C/C_0) dans les sédiments après le traitement EK11

Pour l'Arsenic (As), les concentrations normalisées des résidus dans la matrice présentent une décroissance en fonction de la distance normalisée de l'anode vers la cathode à cause de l'orientation de la migration de l'As vers l'anode. Sur la Figure III-37 (a) et (b), au voisinage de la cathode, les concentrations des résidus sont très faibles, notamment dans la couche supérieure avec des valeurs de concentration relative résiduelle de 62,5% et 67,9% pour les couches Sup_C et Sup_S, respectivement. En revanche, à cause de l'accumulation dans la zone qui s'étend de l'anode jusqu'au milieu du compartiment des sédiments, l'abattement moyen de l'As est faible (Figure III-36). Pour la couche supérieure de la matrice, la concentration normalisée des résidus de Cd diminue légèrement de l'anode vers la cathode. Par ailleurs, pour la couche inférieure, le Cd résiduel est accumulé au centre de la colonne (Figure III-37 (d)). Cette accumulation est probablement due au contre sens de migration des ions Cd^{2+} et des complexes $[Cd-citrate]^-$. Cependant, les concentrations de Cd obtenues dans la couche inférieure en périphérie à la fin de l'essai n'ont pas beaucoup évolué par rapport à la valeur initiale. Les Figure III-37 (e) et (i) montrent que les concentrations résiduelles de Cr et Ni dans la couche supérieure sont plus faibles que les valeurs initiales notamment au voisinage de la cathode. En revanche, les Figure III-37 (f) et (j) montrent que ces contaminants sont plutôt accumulés dans les couches inférieures aux voisinages des deux coins près de l'anode du compartiment des sédiments avec des valeurs très importantes, pouvant atteindre 5 à 10 fois les concentrations initiales.

Les abattements de Cuivre (Cu) et Plomb (Pb) sont quasiment nuls (Figure III-37 (g), (h), (k) et (l)). Les distributions des résidus des deux contaminants après le traitement sont similaires. Cu et Pb sont accumulés au voisinage de l'anode. Cependant, ils sont plus efficacement extraits près de la cathode, alors que les concentrations ne sont pas significativement modifiées au centre de la matrice. Sur les Figure III-37 (m) et (n), les concentrations de Zn dans les couches inférieures au voisinage de l'anode sont plus faibles à cause de la solubilisation des polluants due à l'acidification. La migration de ce contaminant se fait vers la cathode mais il y a une accumulation qui apparaît dans la deuxième section (distance normalisée de l'anode = 0,3) en raison du pH élevé. La Figure III-37 (o) et (p) montrent que les concentrations résiduelles d'Hg dans les différentes couches de la matrice sont abaissées à des degrés divers par rapport à l'état initial, sauf dans les couches inférieures en périphérie. Par ailleurs, comme les autres ETM, les concentrations normalisées d'Hg obtenues dans la section au voisinage de la cathode sont relativement plus faibles.

Pour conclure sur les résultats de l'essai EK11, l'efficacité d'extraction des ETM à cette échelle de semi-pilote n'est pas au même niveau que celle obtenue dans la cellule. Cette différence peut s'expliquer par une durée de traitement relativement faible par rapport à la cellule. En revanche, certains types de contaminants sont efficacement transférés horizontalement mais aussi verticalement et s'accumulent plutôt autour du filtre de l'anode. Il est donc nécessaire d'améliorer notre dispositif afin d'agrandir la surface de contact entre le compartiment des sédiments et les compartiments d'électrodes.

III.4. Conclusions

Dans ce chapitre, on a présenté les résultats d'études de l'application de la méthode d'électroremédiation pour les contaminants ETM dans les sédiments maritimes. La revue des travaux de la littérature a montré la nécessité d'optimiser ce procédé pour assister le transport des polluants dans la matrice. Parmi les techniques d'amélioration, nous avons souligné celles consistant à solubiliser les contaminants ou les acidifier, l'utilisation des agents chélatants, des agents complexants ainsi que les tensioactifs (surfactants), etc. Nous avons recherché sur un sédiment naturel et complexe, l'effet de ces différents processus d'optimisation sur l'électroremédiation. Deux dispositifs à des échelles différentes ont été utilisés pour mettre en œuvre le procédé électrocinétique sur des ETM (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Hg) contenus dans les sédiments de dragage. Les résultats obtenus et présentés dans ce chapitre ont permis de les discuter et de tirer les principales conclusions suivantes :

1. Le traitement EK-remédiation des sédiments de dragage de Tancarville sans méthode d'amélioration permet d'extraire les contaminants ETM comme Cd, Cr, Cu, Ni et Hg (abattement de l'ordre de 30% à 35%). Mais les résultats d'abattement concernant As, Pb et Zn sont relativement faibles.
2. La méthode de contrôle de pH à la cathode par l'acide citrique (1 M) permet de limiter la migration des ions OH^- dans la matrice vers l'anode qui provoquerait la précipitation des cations métalliques. Les résultats obtenus ont montré une amélioration de l'effet de décontamination électrocinétique des ETM analysés à des degrés divers par rapport à ceux obtenus sans contrôle de pH. Le Tween 20 (concentration de 0,004 M) comme type de tensio-actif non ionique, ajouté dans les solutions d'électrolytes, a permis une légère amélioration de l'effet de décontamination électrocinétique des ETM. l'application de la tension électrique périodique n'a pas présenté un avantage pour le procédé.

3. Le contrôle du pH dans un système ouvert (les orifices de la chambre des sédiments) permet d'augmenter le flux électroosmotique (EOF) avec plus d'énergie électrique consommée, mais produisant un abattement des ETM moins important par rapport au cas du système fermé (les orifices fermés). L'augmentation de la tension électrique appliquée dans le système ouvert provoque une accumulation des ETM plus importante au milieu de la matrice, mais ne produit pas forcément une amélioration des abattements des ETM.
4. EDTA, EDDS, NTA et CA comme agents chélatants utilisés dans les solutions électrolytes peuvent généralement améliorer l'extraction des ETM dans les sédiments de dragage. L'effet d'amélioration par l'agent NTA est relativement faible à cause d'une forte accumulation des ETM au milieu de la matrice. En revanche, l'EDDS comme agent chélatant biodégradable a présenté une importante efficacité de traitement, conduisant à une distribution relativement plus homogène des résidus des ETM dans la matrice.
5. Dans l'essai en semi-pilote, malgré l'abattement global faible des ETM, l'effet d'EK-remédiation provoque des migrations spatiales des polluants dans la matrice. A la fin du processus électrocinétique, certains ETM ont migré et se sont accumulés dans les couches inférieures au voisinage de l'anode. Dans ce cas-là, lors d'un essai *in situ*, les sédiments plus contaminés contenus dans ces sections peuvent être récupérés et retraités. Cependant, cet essai préliminaire à cette échelle indique que les paramètres d'essai (temps de traitement, valeur du champ électrique, concentration des additifs, disposition des électrodes) doivent être ajustés et optimisés pour la remédiation d'un tel volume de sédiment.

Chapitre IV. Valorisation des sédiments par Solidification/Stabilisation

Ce chapitre présente les travaux de recherche sur le traitement des sédiments de dragage par la méthode de solidification/stabilisation (S/S). Le chapitre est organisé en trois parties : d'abord, on donne une introduction qui présente la méthodologie, les différents liants hydrauliques et pouzzolaniques utilisés. La seconde partie est consacrée à l'effet des liants sur le comportement des sédiments traités. Enfin, la troisième partie présente la méthodologie et les moyens matériels utilisés dans les essais. Ce chapitre se termine par la présentation des résultats et leurs interprétations.

IV.1. Introduction

Les sédiments de dragage contaminés sont classés en statut de déchet au titre de la rubrique n°2760 de la nomenclature ICPE (Installation Classée Pour l'Environnement). La technique la plus répandue pour traiter et valoriser les sédiments de dragage repose sur l'utilisation du procédé de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques (Levacher et al. 2009). D'après la présentation d'EPA 1980 (EPA 1980), ce procédé de solidification et de stabilisation (S/S), est un processus de traitement qui assure la sécurité des dépôts des sédiments contaminés par produits toxiques. Grâce aux liants ajoutés dans les sédiments contaminés, la résistance de la structure du matériau et la stabilité des polluants sont bien améliorées.

La solidification implique les processus d'encapsulation des contaminants pour former un matériau solide. Ce processus ne permet pas forcément de modifier les caractéristiques chimiques des polluants dans les sédiments pollués. En revanche, Grâce à la réduction des surfaces de contact, les liants entraînent une diminution de la perméabilité de la matrice et limitent par conséquent la lixiviation des polluants.

La stabilisation implique l'addition de réactifs dans les matériaux contaminés pour produire des constituants plus stables chimiquement. Elle peut ne pas aboutir à l'amélioration des caractéristiques physiques du matériau. Cependant, la toxicité et la mobilité des constituants dangereux peuvent être réduites (Bone et Barnard 2004).

Pour conclure, la stabilisation affecte les polluants en réduisant leur solubilité ou leur adsorption par le milieu extérieur. Par ailleurs, la solidification les stabilise dans un solide monolithique (Khan et al. 2004). Le mélange des réactifs et des additifs utilisés pour la S/S est communément appelé liant. Les liants peuvent être généralement classés en deux catégories : liants organiques et liants inorganiques. Les liants organiques sont des

asphaltes ou des polymères tels que les polyesters, les résines d'époxy et polyoléfines (Montañés et al. 2014). Les liants inorganiques sont généralement les liants hydrauliques qui réagissent avec l'eau pour former des matrices solides et sont dominants dans leur utilisation (Bone et Barnard 2004).

IV.1.1. Les constituants des mélanges

IV.1.1.1. Le ciment

Le ciment est un liant hydraulique largement utilisé dans le processus de S/S des sédiments. Le constituant principal des ciments est le clinker, qui est obtenu à partir de la cuisson (jusqu'à 1450 °C) d'un mélange approprié de calcaire et d'argile, en proportion moyenne 80% / 20% (CIMBéton 2001). Il y a quatre constituants principaux d'un clinker, voir le Tableau IV-1:

Tableau IV-1 : Composition minéralogique moyenne d'un clinker (% massique)
(Cazalet 2012)

Noms	Formules	Proportions
Alite- Silicate tricalcique (C ₃ S)	Ca ₃ SiO ₅ / (CaO) ₃ ·SiO ₂	50 à 70%
Bélite -Silicate bicalcique (C ₂ S)	Ca ₂ SiO ₂ / (CaO) ₂ ·SiO ₂	15 à 30%
Célite- Aluminate tricalcique (C ₃ A)	Ca ₃ Al ₂ O ₆ / (CaO) ₃ ·Al ₂ O ₃	5 à 15%
Ferrite- Ferro-aluminate tétracalcique (C ₄ AF)	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀ / (CaO) ₄ ·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	5 à 15%

Les ciments courants (CEM) sont subdivisés en 5 types principaux selon leur composition qui sont :

- CEM I Ciment Portland ;
- CEM II Ciment Portland composé ;
- CEM III Ciment de haut fourneau ;
- CEM IV Ciment pouzzolanique ;

- CEM V Ciment composé.

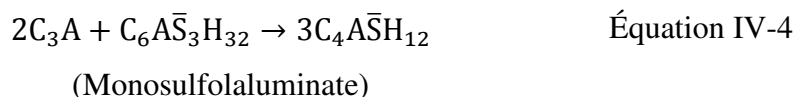
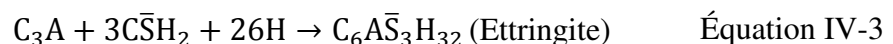
La composition des différents ciments est définie par la norme NF EN 197-1 et présenté en Annexe III. Selon les produits de la famille des ciments courants, le clinker portland (K) est un constituant qui rentre dans la composition de tous les types de ciment courant. Le ciment Portland (CEM I) composé par 95 à 100% de clinker Portland est largement utilisé comme liant essentiel dans les traitements S/S (Wiles 1987; Valls et Vazquez 2000; Qiao et al. 2007; Yoon et al. 2010; Zhen et al. 2012).

Hydratation du ciment

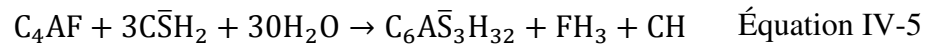
Les mécanismes mis en jeu lors de l'hydratation de l'alite (C_3S) et de la bélite (C_2S) sont identiques. L'hydratation des silicates calciques commence dès qu'ils se dissolvent dans l'eau. Puis, il y a une croissance rapide du gel silicate de calcium hydraté (C-S-H : $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) qui dure quelques minutes à quelques heures. Ensuite, la précipitation de la porlandite (CH) commence au bout de quelques heures (Moudilou 2000). L'hydratation des silicates calciques peut durer quelques mois allant même jusqu'à quelques années.



La célite (C_3A) réagit selon une réaction autocatitique très rapide, qui conduit à la formation de trois aluminates hydratés : C_4AH_{13} , C_2AH_8 dans un premier temps, puis C_3AH_6 qui est la forme la plus stable à température ambiante (Moudilou 2000). En revanche, les produits d'hydratation précipitent sur des silicates de calcium (C_3S , C_2S) et les empêchent de s'hydrater (Pisch et Albert 2009). Pour éviter ce phénomène gênant, environ 5% de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) est ajouté pour produire une réaction lente au lieu d'une l'hydratation rapide. Les réactions :

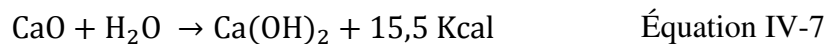
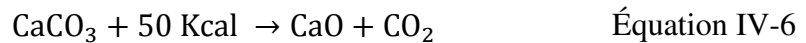


La phase ferrite (C_4AF) réagit également en présence de gypse pour former de l'ettringite selon la réaction suivante (Tran 2009):



IV.1.1.2. *La chaux*

Le traitement des sols à la chaux a été extensivement utilisé dans le domaine du BTP, qui permet d'assécher les sols et d'améliorer leurs caractéristiques géotechniques de façon durable. La chaux vive (CaO) est fabriquée par une cuisson de roches calcaire à une température d'environ $1000^\circ C$, puis est broyée. En présence d'eau, l'oxyde de calcium (la chaux) s'hydrate et forme de l'hydroxyde de calcium (la chaux éteinte) avec une diffusion de la chaleur.



Actions de la chaux

L'ajout de chaux dans les sédiments provoque rapidement, en quelques minutes, la floculation des argiles. Cette action entraîne une amélioration de la consistance qui se traduit par une augmentation de la limite de plasticité s'accompagnant ou non d'une augmentation de la limite de liquidité (Cabane 2004). Un aplatissement de la courbe Proctor et augmentation de la teneur en eau optimale sont à cause des modifications immédiates des propriétés géotechniques du sol, montré dans la Figure IV-1 (CIMBéton 2004).

La teneur en eau du sédiment s'abaisse en présence de la chaux ajoutée. Cette baisse résulte de l'hydratation de la chaux et une évaporation d'une partie d'eau contenue dans les sédiments due à la réaction exothermique (Behmanesh 2008). Elle peut encore agir contre l'inhibition des matières organiques à la cimentation du ciment (Tremblay et al. 2002; Minocha et al. 2003; Silitonga et al. 2010). Cette augmente de la teneur en eau optimale a été également observée dans le cas traitement des sédiments Tancarville au ciment et la fumée de silice. La figure présentée ci-dessous montre cette tendance. Dans la suite de

notre étude, on utilisera une teneur en eau optimale de 26% pour les sédiments bruts et une teneur en eau optimale de 31% pour échantillons avec différent mélange liants-sédiments.

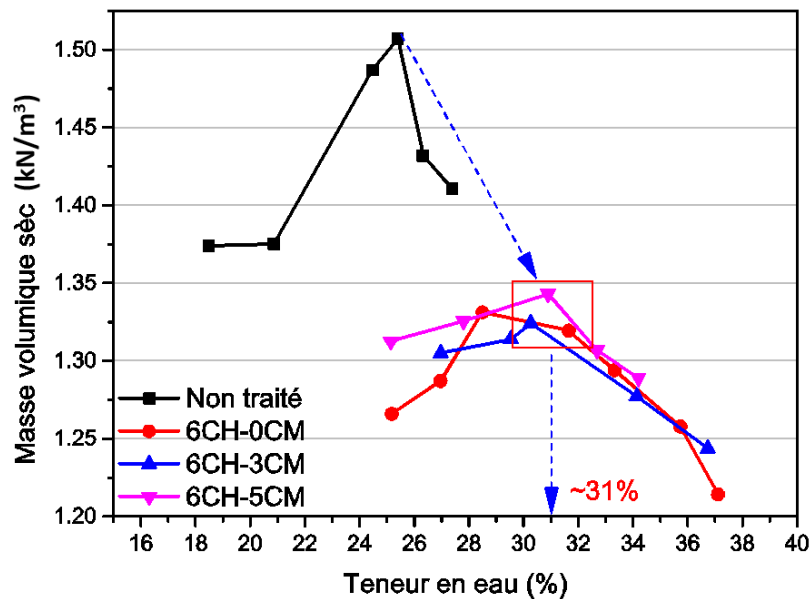


Figure IV-1 : Influence du traitement à la chaux et au ciment sur les caractéristiques de l'optimum Proctor pour les sédiments de Tancarville (CH : la chaux, CM : le ciment)

IV.1.1.3. Liant pouzzolanique

Les pouzzolanes sous forme de poudre et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium pour former des composées possédant des propriétés liantes. Cette réaction se décompose en deux étapes (Silitonga 2010):

- La dissolution : la dissolution de la chaux contenue dans le mélange va entraîner la saturation en chaux de l'eau et ainsi élever le pH à des valeurs souvent supérieures à 12. Grâce à l'élévation de pH, la silice et l'alumine vont à leur tour se dissoudre. Leur vitesse de dissolution est variable et dépend de l'altération des formes cristallines des matériaux.
- La cristallisation : elle se fait à partir d'une certaine concentration en ions silicates et d'aluminates de calcium hydratés. Une matière est dite pouzzolanique si elle a la propriété de se combiner à la chaux en présence d'eau pour former un produit possédant des propriétés de liants.

IV.1.1.3.1. Cendre volante de charbon

Les cendres volantes sont des résidus de la combustion du charbon dans les centrales thermiques (Rossi et al. 2012). Elles se présentent sous forme de particules sphériques de

diamètre compris entre moins de 1 μm et 100 μm , avec une surface spécifique Blaine de l'ordre de 600 $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ (Bach 2010).

Classification des cendres volantes

Les classifications des cendres volantes de charbon peuvent différer selon la nature des combustibles consommés, houille ou lignite, ainsi que des différents procédés de production des centrales (Rossi et al. 2012) :

- Type de chaudière (classique à flamme ou à lit fluidisé circulant (LFC)) ;
- Mise en œuvre ou non d'une désulfuration primaire en foyer classique ;
- Lieu où sont récupérées les cendres (CV pour cendres volantes CF ou CL pour cendres de foyer ou de lit).

En France, les cendres volantes les plus produites et utilisées sont des cendres « silico-alumineuses classiques », « silico-alumineuses LFC » et « silico-classiques LFC » (Rossi et al. 2012).

Utilisation des cendres volantes

En général, l'application principale des cendres volantes comme liant pouzzolanique est dans le domaine de fabrication des bétons. En outre, on en trouve aussi dans les constructions routières à cause de leurs propriétés et de leur avantage économique. L'ajout des cendres peut être employé pour réaliser une couche de forme, une couche de chaussée ou la création des remblais.

IV.1.1.3.2. Fumée de silice

Les fumées de silice sont des particules très fines présentant une très forte teneur en silice amorphe. Elles proviennent de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferrosilicium (CIMBéton 2001). Un des atouts de la fumée de silice est sa finesse et qui est une caractéristique essentielle de la réaction pouzzolanique (Silitonga et al. 2010). Par ailleurs, les particules de fumée de silice peuvent facilement remplir les vides entre les grains de sédiments et réduire ainsi la perméabilité de la matrice. D'après les recherches précédentes de Behmanesh (2008), dans des mélanges traités avec un dosage en ciment de 4% de ciment et seulement 1% de fumée de silice, la perméabilité peut être réduite d'environ de moitié par rapport au cas sans ajout de fumée de silice.

La fumée de silice est produite lors de la réduction du quartz par le carbone dans des fours à arc électrique à température de 2000°C. Les gaz alors dégagés sous forme de fumées sont du monoxyde gazeux (SiO) qui s'oxyde (SiO₂) pour ensuite se condenser en particules vitrifiées amorphes d'une finesse extrême. Les particules de silice amorphe (SiO₂) sont extrêmement fines (densité voisine de 2.20, diamètre compris entre 0.03 et 0.3 µm) avec une très faible masse volumique en vrac (de 2000 à 3000 kg/m³) (Bach 2010).

Les liants hydrauliques (la chaux et le ciment) et la fumée de silice utilisés dans cette étude sont les mêmes produits et ont été présentés dans la thèse de Silitonga (2010).

IV.2. Méthodes et appareils

IV.2.1. Préparation et confection des éprouvettes

Dans notre étude, la préparation et la confection des éprouvettes sont similaires au protocole utilisé par Behmanesh (2008) et Silitonga (2010). Ce protocole comporte en bref: la préparation des sédiments, le dosage des liants et la confection des éprouvettes.

IV.2.1.1. Préparation des sédiments

Les sédiments étudiés ont été stockés dans une salle avec une température ambiante de l'ordre de 4°C. Selon le protocole de la préparation, les sédiments subissent une étape de séchage dans une étuve avec une température fixée à 50°C, afin d'éviter de modifier les caractéristiques minéralogiques des sédiments. À la fin du séchage, les sédiments sont sous forme de motte, qu'il est nécessaire de fragmenter pour obtenir une classe granulaire de 0/2 mm. Les sédiments tamisés à 2 mm sont ensuite stockés dans l'étuve.

IV.2.1.2. Mélanges et dosages des ajouts

Avant de réaliser le malaxage des mélanges, il est nécessaire de déterminer la masse de chaque constituant selon l'Équation IV-8. La quantité d'eau est la différence entre la masse humide et la masse sèche des constituants. Par ailleurs, les masses des différents liants d'ajout sont calculées par rapport à la masse sèche des constituants (M_s).

$$M_s = \frac{M_h}{\frac{100 + \omega}{100}} \quad \text{Équation IV-8}$$

avec :

M_s : Masse sèche des constituants (g)

M_h : Masse humide des constituants (g)

ω : Teneur en eau des constituants (%)

Afin d'avoir un état homogène au niveau de matériau, nous avons utilisé un malaxeur pour mélanger les produits. Chaque élément est ajouté par ordre dans le malaxeur selon le protocole de malaxage, indiqué dans la Figure IV-2. Soixante minutes de délai de malaxage sont nécessaires entre l'ajout de la chaux et l'ajout des autres liants pour permettre à la chaux d'agir et assurer la floculation des argiles. Pendant cette période, les mélanges chaux-sédiments sont retirés du malaxeur et conservés dans un bac surmonté d'un chiffon humide afin de réduire l'effet d'évaporation. Ensuite, les mélanges chaux-sédiments sont reversés dans le malaxeur pour ajouter les autres liants. La totalité du temps du processus de malaxage est environ 72 min.

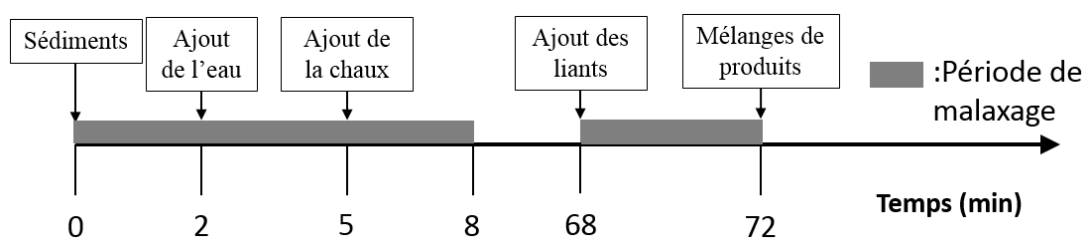


Figure IV-2 : Protocole de malaxage

IV.2.1.3. Confection des éprouvettes

IV.2.1.3.1. Moule d'éprouvette

Les éprouvettes sont réalisées en forme cylindrique à l'aide des moules de PVC de diamètre 38 mm et de hauteur 76 mm, (voir la Figure IV-3). Dans la pratique, la dimension des éprouvettes décoffrées est de l'ordre de 40mm * 80 mm, en raison de l'éclatement de 2 mm. Notons que le rapport du diamètre de l'éprouvette et du diamètre du plus gros grain est supérieur à 100 et conforme avec tout protocole ou norme d'essais mécaniques (Silitonga 2010).



Figure IV-3 : Moule de confection

IV.2.1.3.2. Protocole de compactage

Pour satisfaire aux conditions de réalisation des matériaux stabilisés, les éprouvettes ont subi un compactage pour une énergie de type Proctor Normal, énergie la plus représentative du compactage des sols naturels stabilisés. Ce protocole de compactage a été proposé par Lemée (Lemée 2006). Les avantages de ce procédé sont simplicité, sa rapidité et il permet ainsi d'obtenir des densités sèches similaires à celles d'un compactage Proctor Normal.

Les sédiments sont compactés dans le moule d'éprouvette (4cm × 8 cm) par 3 couches égales d'environ 60 g ou de 30 mm³ de matériau. Le moule d'éprouvettes est fixé sur une structure de semelle métallique. Les compactages ont été effectués à l'aide d'une dame de Proctor et d'un piston métallique, indiqués dans la Figure IV-4. Sachant que les sections de dame et du moule d'éprouvette sont respectivement de 1134 et 2043 mm², le piston avec une section de l'ordre de 908 mm² permet de transférer l'énergie de choc de la dame afin de compacter facilement les sédiments dans le moule couche par couche.

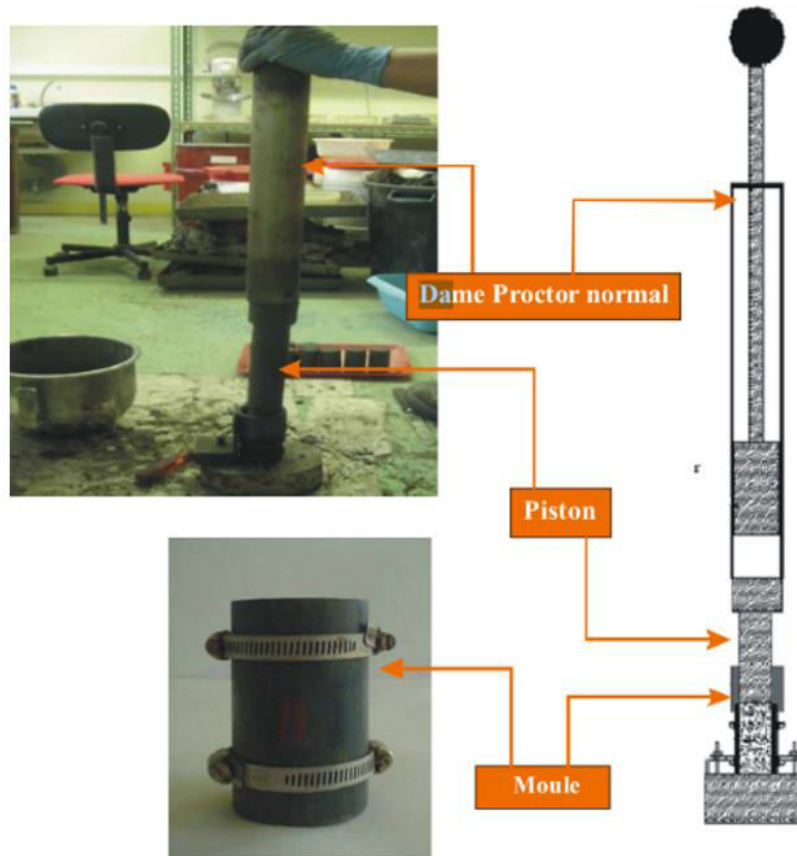


Figure IV-4 : Compactage et confection des éprouvettes (Silitonga 2010)

Selon la norme NF P 94-093, les matériaux sont compactés dans le moule Proctor normal en 3 couches et avec 25 coups pour un volume (V) de 316 mm^3 pour chaque couche. Le nombre de coups N à appliquer à l'éprouvette pour conserver une énergie de compactage par unité de volume identique au procédé Proctor Normal (PN) et peut être calculé selon l'Équation IV-9

$$N = 25 \times \frac{\text{Section}_{\text{dame.PN}}}{\text{Section}_{\text{Piston}}} \times \frac{V_{\text{couche.4*8}}}{V_{\text{couche.PN}}} \quad \text{Équation IV-9}$$

Le nombre de coups calculé est de 5,34 puis arrondi à l'entier supérieur, soit N égal à 6 coups/couche. Ceci peut aussi compenser les frottements du piston et l'altération de la scarification de surface des couches.

Afin d'améliorer l'accrochage entre les couches, il est nécessaire de scarifier la surface de chaque couche de matériau d'environ 1 mm. Les éprouvettes sont arasées puis pesées après le démoulage. Pour faciliter le démoulage, les parois d'éprouvettes sont huilées avec une légère couche à l'huile de démoulage avant le remplissage des matériaux.

IV.2.1.3.3. Conservation des éprouvettes

Après démoulage, les éprouvettes confectionnées sont d'abord conservées dans des tubes plastiques fermés pendant 24 h, ensuite sorties des tubes et stockées sur une pailleuse du laboratoire. La température ambiante du laboratoire est à peu près 20°C et sans contrôle de l'humidité.

IV.2.2. Essais d'évaluation

Dans cette partie, on présente les essais réalisés pour évaluer l'effet de solidification/stabilisation. Ils comprennent des:

- Essais de comportement à court terme : essais de résistance à la compression simple.
- Essais de comportement de durabilité : Essais de lixiviation, essais de mouillage/séchage et essais gel/dégel.

IV.2.2.1. Essais de compression simple

Les essais de résistance à la compression simple, selon la norme NF EN 12390-3 2012, ont été réalisés pour étudier l'effet des liants utilisés sur les paramètres de résistance mécanique des sédiments. La valeur maximale de l'effort de compression permet de calculer la résistance non confinée ou simple par l'Équation IV-10.

$$R_c = F_{c_{max}}/S = F_{c_{max}}/\pi r^2 \quad \text{Équation IV-10}$$

où R_c est la résistance à la compression exprimée à 0,1 MPa (N/mm²) près; $F_{c_{max}}$, l'effort maximal de compression mesuré en N ; S, la surface de la section de l'éprouvette, r est le rayon de l'éprouvette exprimé en mm.

Les essais de résistance à la compression simple ont été effectués sur une presse dotée d'un capteur de force de compression de capacité maximale de 10 kN (précision : ± 0,1%) et d'un capteur de déplacement type LVDT de course ±10 mm (précision : ± 0,02 mm) ainsi qu'un dispositif d'acquisition automatique des courbes efforts appliqué/déformation. L'asservissement de l'application du chargement s'effectue à vitesse constante de l'ordre de 1,93 mm/min.

Selon la norme NF EN 12390-3 2012, les résistances maximales à la compression simple sont déterminées à 7, 14, 28, 60 et 90 jours (Liang 2012). Par ailleurs, une mesure à 3 jours

a été ajoutée en raison la vitesse de la variation de la résistance à la compression en début de durcissement. Des exemples de rupture types d'éprouvettes cylindriques montrant des essais validés et non validés sont présentés respectivement sur la Figure IV-5 et sur la Figure IV-6. Les ruptures des éprouvettes non validés sont dues généralement au mode opératoire, en particulier au positionnement de l'éprouvette.

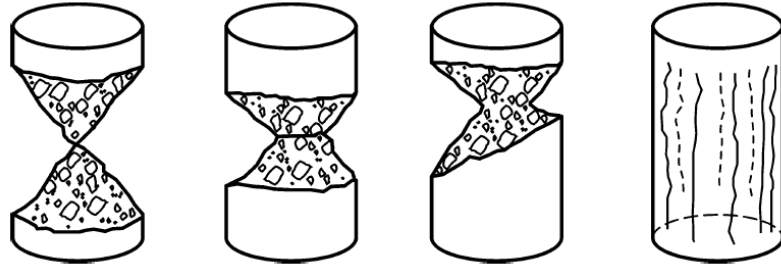


Figure IV-5 : Ruptures de types d'éprouvettes cylindriques validées (NF EN 12390-3 2012)

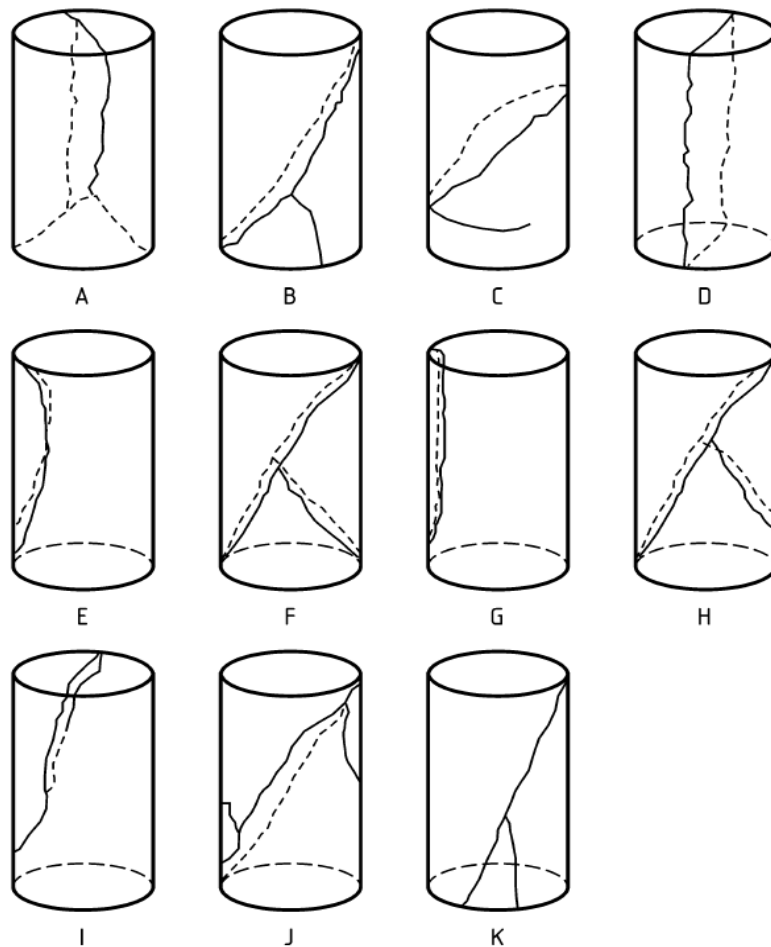


Figure IV-6 : Exemples de ruptures non validées d'éprouvettes cylindriques (NF EN 12390-3 2012)

IV.2.2.2. Essais de durabilité

Les essais de durabilité, sont constitués d'essais de gel-dégel (G/D), de mouillage-séchage (M/S) et de lixiviation. Ces essais permettent d'étudier le comportement des matériaux sur plusieurs années dans des délais courts. La Figure IV-7 présente le schéma synoptique des essais de durabilité. À la fin des cycles d'endommagement, les résistances à la compression simple de ces éprouvettes sont mesurées, puis comparées avec les résultats des éprouvettes normales à 28 jours ou 60 jours.

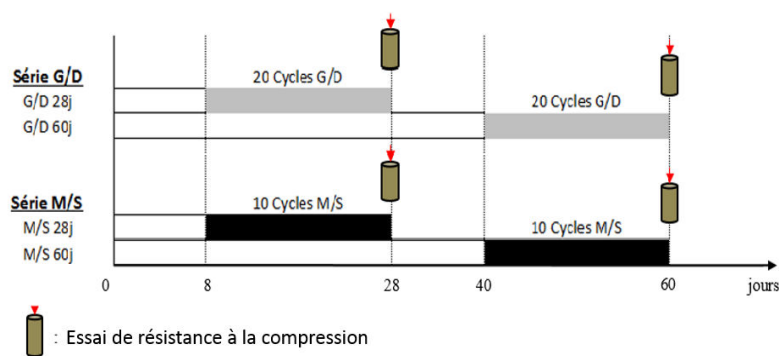


Figure IV-7 : Schéma synoptique des essais de G/D et M/S

IV.2.2.2.1. Essai de Gel-Dégel (G/D)

L'essai de Gel-Dégel (G/D) est décrit par la norme NF P 98-234-1 et consiste à déterminer le rapport des résistances en compression d'éprouvettes de matériau soumises et non soumises à des cycles de (G/D). Selon cette norme, un cycle de G/D dure 24 heures et comporte :

- une phase à une température d'enceinte dans la zone utile de $+10\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ durée au moins égale à 4 heures,
- une phase à une température d'enceinte dans la zone utile de $-10\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ durée au moins égale à 14 heures.

Après avoir subi 20 cycles de G/D, les éprouvettes sont retirées de l'enceinte et mises à $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ pendant 24 heures. L'essai de compression simple (R'_c) est réalisé un jour plus tard. On calcule, alors, le rapport de G/D, G, à l'aide la relation suivante :

$$G = R'_c / R_c \quad \text{Équation IV-11}$$

R_c : la résistance de compression simple des éprouvettes témoins, qui sont conservées à $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ dans leurs étuis, de même âge que celles ayant subi l'essai gel/dégel.

IV.2.2.2.2. Essai de Mouillage-Séchage (M/S)

Le but de l'essai est d'apprécier la durabilité des échantillons solidifiés lorsqu'ils sont soumis à des cycles répétés de mouillage/séchage (M/S) (Behmanesh 2008; Silitonga 2010). Un cycle de M/S dure 48 heures et est constitué d'une phase de:

- 24 heures de mouillage sous l'eau,
- 24 heures de séchage dans une étuve à 60 °C .

Les essais sont démarrés à 8 jours ou 40 jours après la confection des éprouvettes avec 10 cycles de M/S. Pour prendre en compte de la décalcification des éprouvettes au cours du processus de mouillage, le pH de la solution doit être contrôlé et maintenu entre un pH neutre ou peu basique ($\text{pH} < 11,5$) (Behmanesh 2008). Par ailleurs, le transport des échantillons entre l'étuve et le bassin de mouillage peut entraîner la dégradation rapide de la matrice des éprouvettes. Afin d'éviter cela, les échantillons ont été installés dans un petit bac muni d'un système de vidange placé au fond.

IV.2.2.2.3. Essai de lixiviation

L'essai de lixiviation est défini par la norme NF X-31-210 (1998) et est relatif à la solubilité des éléments au cours de l'essai. Le terme lixiviat désigne la solution contenant les éléments solubilisés au cours de l'essai, sur laquelle sont effectuées les caractérisations analytiques.

Dans notre cas, l'eau déminéralisée a été portée à un pH de 5 par ajout d'une solution d'1 mol/L d'acide nitrique en tant que solution lixiviante. La Figure IV-8 présente l'équipement utilisé pour l'essai de lixiviation. Dans une première phase, le dispositif a été rincé avec de l'acide nitrique dilué pour éviter toute contamination. L'échantillon cylindrique (4 cm \times 8 cm) à 60 jours est placé sur un trépied en PVC à 3,5 cm du fond. Les échantillons sont ensuite mis en contact de l'eau déminéralisée pendant 24 heures sous agitation permanente. Le pH du lixiviat est maintenu durant tout l'essai à une valeur constante d'environ 5.

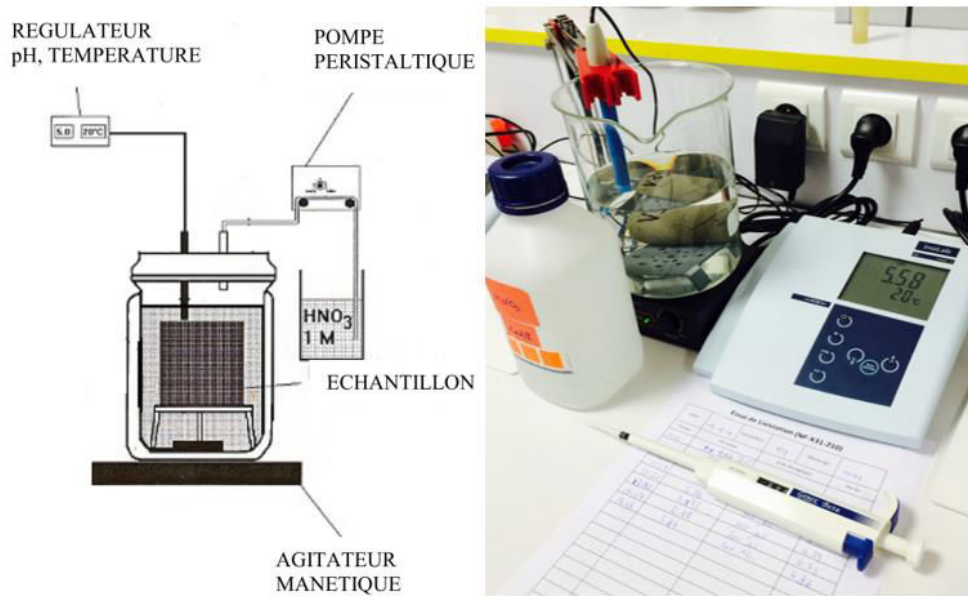


Figure IV-8 : Montage de l'équipement expérimental de l'essai de lixiviation

Ces essais de lixiviation constituent une simulation du comportement à long terme des sédiments traités, soumis à des attaques par des agents extérieurs environnementaux (pluie...). Ces essais permettent d'évaluer l'efficacité de la stabilisation des polluants à l'intérieur de la matrice des sédiments traités selon les différentes formulations de mélanges ciment-chaux-fumée de silice utilisés.

IV.3. Résultats et discussions

Dans cette partie, on présente les résultats expérimentaux du comportement mécanique des sédiments de dragage traités avec différentes formulations de mélange, d'abord à court terme. Ensuite, une étude de durabilité et environnementale (G/D, M/S et lixiviation) des mélanges obtenus sous conditions extrêmes sont présentés et commentés. Les différentes formulations des mélanges étudiés sont présentées dans le Tableau IV-2. Onze formulations ont été retenues avec une variation du taux de ciment de 0% à 5%, de la chaux de 0% à 6% et de la fumée de silice de 0% à 1%.

Tableau IV-2 : Mélanges des liants utilisés

Formulations	Chaux (%)	Ciment (%)	Fumée Silice (%)
Non traité	0	0	0
3CH-0CM-0FS	3	0	0
6CH-0CM-0FS	6	0	0
6CH-0CM-0FS (H)	6	0	0
0CH-2CM-0FS	0	2	0
3CH-2CM-0FS	3	2	0
6CH-2CM-0FS	6	2	0
3CH-5CM-0FS	3	5	0
6CH-5CM-0FS	6	5	0
6CH-3CM-0FS	6	3	0
6CH-3CM-0,5FS	6	3	0,5
6CH-3CM-1FS	6	3	1

IV.3.1. Effet de la chaux

Tout d'abord, 4 formulations de mélanges ont été réalisées pour étudier l'effet de la chaux sur la solidification/stabilisation (S/S) des sédiments de Tancarville. Le Tableau IV-3 présente ces différentes formulations.

Tableau IV-3 : Mélanges des liants utilisés pour l'étude de l'effet de la chaux

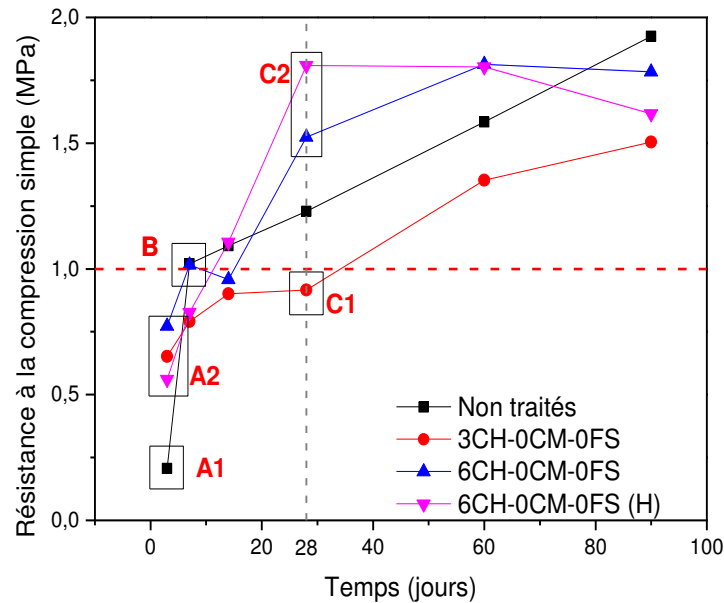
Formulations	Chaux (%)	Ciment (%)	Fumée Silice (%)	Teneur en eau (%)
Non traité	0	0	0	26
3CH-0CM-0FS	3	0	0	26
6CH-0CM-0FS	6	0	0	26
6CH-0CM-0FS (H)	6	0	0	31

Les pourcentages de chaux utilisés sont respectivement de 0%, 3% et 6%. Par ailleurs, pour les 3 premiers mélanges, la teneur en eau choisie correspond à la teneur en eau optimale des sédiments bruts de Tancarville, soit 26%. Compte tenu de l'influence de la

chaux sur la teneur en eau optimale, la valeur enregistrée à l'essai Proctor normal pour la formulation à 6% de chaux est de 31% (6CH-0CM-0FS (H)) (voir la Figure IV-1).

IV.3.1.1. Résistance à la compression simple

L'évolution des résistances à la compression simple (R_c) en fonction du temps pour



différents pourcentages de chaux est présentée sur la

Figure IV-9 : Évolution des résistances à la compression des sédiments traités avec différents pourcentages de chaux

Les résultats montrent que les résistances à la compression simple avec différentes formulations étudiées à 28 jours sont supérieures au 1 MPa exigé pour une application dans les techniques routières, sauf pour la formulation à 3% de chaux (3CH-0CM-0FS) qui reste en dessous (voir C1 sur la Figure IV-9). Mais cette valeur est à proximité du seuil de 1MPa, en plus la résistance à la compression R_c de cette formulation est beaucoup améliorée à 60 jours (R_c environ 1,3 MPa). On constate que la résistance à la compression, au cours des 90 jours d'essai, présente une tendance croissante en effet d'assèchement de matériau avec le temps. Pour les sédiments non traités (0CH-0CM-0FS), une rapide augmentation de la R_c est observée jusqu'à 7 jours (voir B sur la Figure IV-9). Ensuite, sa croissance continue avec une pente moins importante jusqu'à la fin de l'essai (durée 90 jours). Cette variation est à attribuer à l'assèchement des sédiments non traités au cours du

temps. D’après Silitonga 2010, la résistance à la compression des sédiments non traités présente très peu d’augmentation à partir de 90 jours (environ 3,8 %). Les sédiments traités à la chaux présentent une plus grande résistance à la compression (voir A2 sur la Figure IV-9) par rapport celle des sédiments bruts (voir A1 sur la Figure IV-9) à 3 jours d’âge. Cette amélioration peut-être due à l’accélération de l’assèchement des sédiments due à l’hydratation de la chaux. Néanmoins, l’évaporation de l’humidité due à la réaction exothermique va limiter l’hydratation de la chaux. On peut observer une amélioration marquée de la résistance à la compression à 28 jours pour la formulation traitée à la chaux avec une teneur en eau de 31% différente de celle appliquée aux autres échantillons de 26% (voir C2 sur la Figure IV-9). En revanche, cette amélioration n’est plus visible par la suite, au cours des essais à long terme pour lesquels une chute est observée.

IV.3.1.2. Essais de gel-dégel (G/D)

L’effet des cycles de gel-dégel sur la résistance à la compression simple des éprouvettes testées à 28 et à 60 jours est montrée sur la Figure IV-10 (a) pour 28 jours et (b) pour 60 jours.

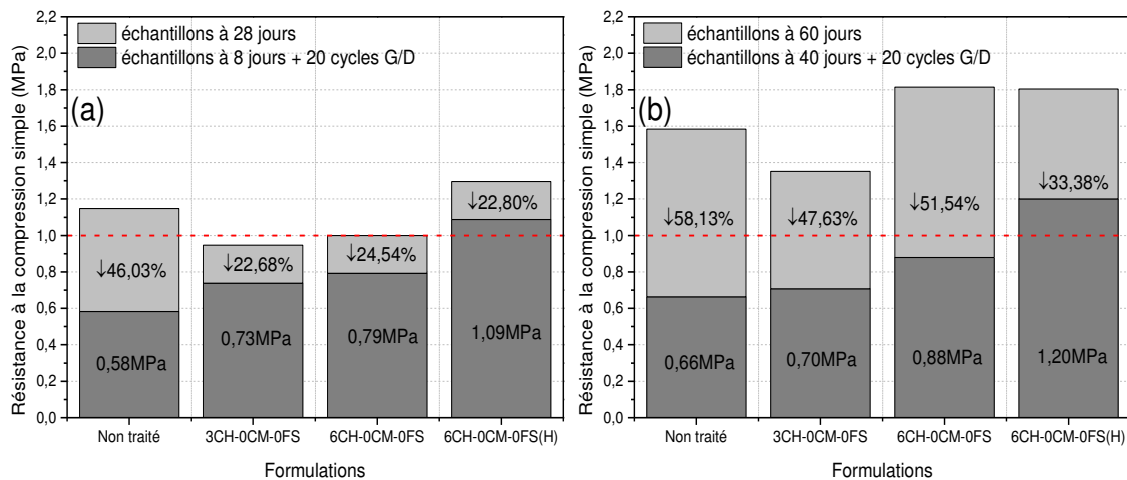


Figure IV-10 : Effet de la chaux sur la résistance en compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de gel-dégel à 28 jours (a) et à 60 jours (b)

La résistance à la compression des groupes témoins à 28 jours et à 60 jours est également présentée. On constate, qu’en général, les résistances à la compression de G/D sont plus faibles par rapport aux valeurs des groupes témoins correspondants. Entre les deux séries des essais, les résistances à la compression de G/D à 60 jours sont plus élevées par rapport celles de 28 jours, sauf pour la formulation traitée à 3% de chaux (3CH-0CM-0FS). Les

résultats montrent que les réductions de Rc des éprouvettes brutes sont plus importantes et atteignent respectivement 46,03% à 28 jours et 58,13% à 60 jours. En plus, la Rc des éprouvettes soumises à des cycles de G/D pour les sédiments non traités présente des valeurs faibles (< 0,7 MPa). Par ailleurs, on observe que les ajouts de chaux dans les sédiments à 26% de teneur en eau peuvent légèrement améliorer les Rc des échantillons soumis à des cycles de gel/dégel. Néanmoins, les résistances à la compression sous l'effet gel/dégel pour la formulation 6CH-0CM-0FS (H) avec une teneur en eau de 31%, à 28 et 60 jours, donnent des résultats supérieurs à 1 MPa.

IV.3.1.3. *Essai de Mouillage-Séchage (M/S)*

Les résultats des essais de mouillage-séchage n'ont pas pu être obtenus du fait que les éprouvettes n'ont pas résisté au cours du processus d'immersion sous l'eau. Parmi ces formulations, les éprouvettes de sédiment non traité ont été abimées dès qu'elles ont été mises au contact de l'eau. De même, les éprouvettes traitées à 3% de chaux (3CH-0CM-0FS) n'ont pas pu tenir plus de 24 heures d'immersion. En revanche, celles traitées à 6% de chaux (6CH-0CM-0FS) ont pu tenir leur forme principale jusqu'à la fin du 7^{ème} cycle de M/S (14 jours). La Figure IV-11 montre des éprouvettes traitées à 6% de chaux et en teneur en eau de 31% après 8 cycles de M/S.



Figure IV-11 : Éprouvettes traitées à 6% de chaux après 8 cycles de mouillage-séchage

Les fissures développées sont observées sur la paroi de l'éprouvette dues au gonflement et au retrait suite aux cycles de mouillage/séchage. Par conséquent, des morceaux de sédiment traités se sont détachés de la matrice (voir la Figure IV-11).

La Figure IV-12 montre des photos obtenues par un microscope électronique à balayage (MEB) sur des échantillons de sédiments non traités et de sédiments traités à la chaux. Des pores peuvent être observés sur la matrice des échantillons non traités. En revanche, à cause de la floculation des argiles de la chaux, les pores ont été réduits. Avec l'augmentation du dosage de la chaux de 3% à 6%, cette observation est plus évidente (voir les photos b et c sur la Figure IV-12).

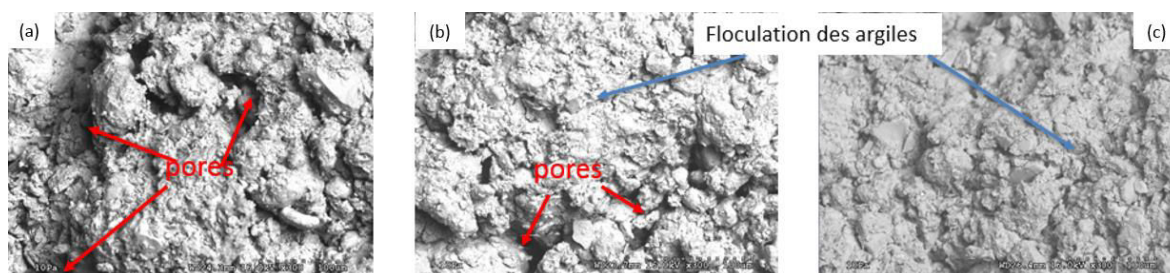


Figure IV-12 : Photos MEB des échantillons de sédiments traités à la chaux à 28 jours (a) non traités ; (b) traités avec 3% de chaux (c) traités avec 6% de chaux

IV.3.2. Effet du ciment

Dans cette partie, on a étudié l'effet du ciment dans des formulations à 2% et 5% de ciment avec 3% de chaux (voir le Tableau IV-4). Le sédiment non traité et la formulation 3CH-0CM-0FS sont utilisés comme références. Dans ces séries d'essai, la teneur en eau utilisée est de l'ordre de 26%.

Tableau IV-4 : Mélanges de liants utilisés pour l'étude de l'effet du ciment

Formulations	Chaux (%)	Ciment (%)	Fumée Silice (%)	Teneur en eau (%)
Non traité	0	0	0	26
3CH-0CM-0FS	3	0	0	26
3CH-2CM-0FS	3	2	0	26
3CH-5CM-0FS	3	5	0	26

IV.3.2.1. Résistance à la compression simple

La Figure IV-13 présente l'évolution des résistances à la compression simple en fonction du temps, pour les sédiments traités avec différents pourcentages de ciment.

On constate que les résistances à la compression (R_c) des sédiments traités au ciment ont des valeurs supérieures au seuil de 1 MPa à 28 jours. Les échantillons traités avec du ciment (voir A2 sur la Figure IV-13) présentent une plus grande valeur de la résistance à la compression aux jeunes âges par rapport aux échantillons traités à la chaux seule (voir A1 sur la Figure IV-13). Cette augmentation des résistances à la compression aux jeunes âges peut être attribuée à la rapide hydratation du ciment. Par conséquent, la performance mécanique des sédiments aux jeunes âges augmente avec l'augmentation du pourcentage de ciment. Ce résultat peut être confirmé par la comparaison des éprouvettes avec les formulations utilisant 5% du ciment (3CH-5CM-0FS) et celle à 3% du ciment (3CH-3CM-0FS). La valeur maximale de la résistance à la compression est de l'ordre de 2,73 MPa à 60 jours pour la formulation de 3CH-5CM-0FS (voir B sur la Figure IV-13). Cette valeur est réduite à une valeur d'environ 1,99 MPa à 90 jours (voir C sur la Figure IV-13). Cette réduction peut être due à la présence des matières organiques qui peuvent perturber les réactions cimentaires entre les liants et les particules des sédiments (Liang 2012; Saride et al. 2013).

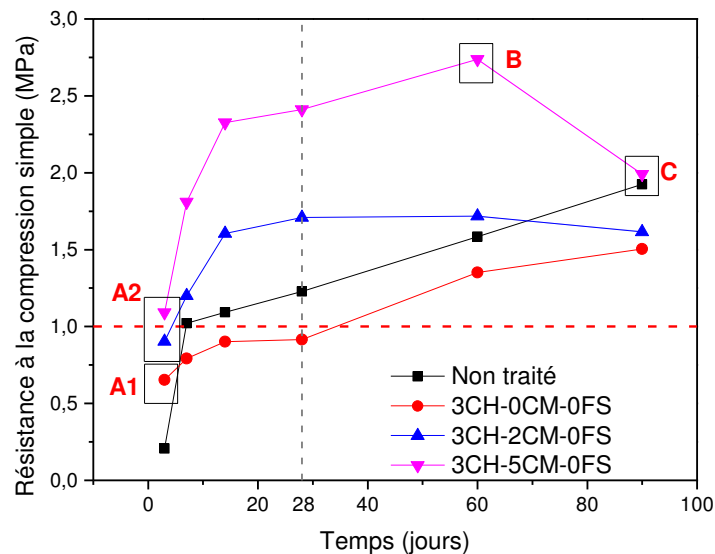


Figure IV-13 : Évolution des résistances à la compression des sédiments traités au ciment

IV.3.2.2. Essais de Gel-Dégel (G/D)

L'étude de l'effet d'endommagement dû au gel-dégel sur des échantillons traités avec différents pourcentages de ciment a été effectuée sur deux séries d'essais. Les résultats de G/D sur des échantillons traités à 3% et à 5% de ciment et sur des échantillons de référence (non traité et 3CH-0CM-0FS) sont donnés dans la Figure IV-14 (a) pour 28 jours et (b)

pour 60 jours. On a observé que les résultats des essais de G/D des formulations avec ajout de ciment (3% ou 5%) dépassent le seuil de 1 MPa dans les deux séries d'essai. Par ailleurs, on constate que la résistance à la compression des éprouvettes soumises aux cycles de G/D augmente avec l'augmentation du pourcentage de ciment. Une valeur de 1,86 MPa est enregistrée pour des échantillons à 28 jours pour la formulation traitée à 5% de ciment et à 3% de chaux. Néanmoins, une chute de 52,09% de la résistance à la compression dû à l'effet de G/D est observée à l'âge de 60 jours pour cette même formulation. Cependant, malgré cette chute, la valeur de la résistance à la compression après G/D reste au-dessus de 1 MPa. Le ciment ajouté a donc un effet positif sur le comportement des éprouvettes soumis aux cycles de gel-dégels.

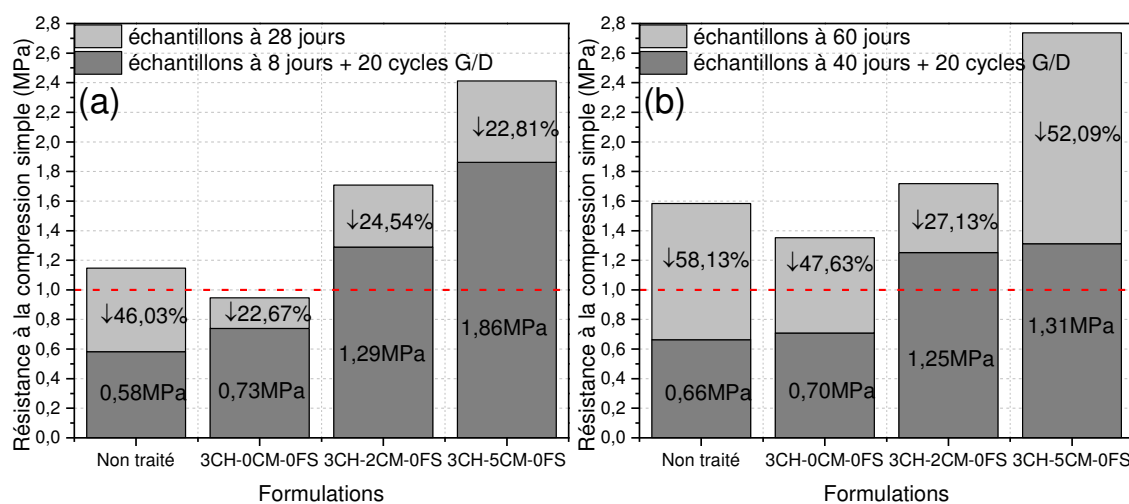


Figure IV-14 : Effet du ciment sur la résistance en compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de gel-dégel à 28 jours (a) et à 60 jours (b)

IV.3.2.3. Essai de Mouillage-Séchage (M/S)

Les éprouvettes traitées avec la formulation de 3CH-2CM-0FS ont été abimées après seulement 1 cycle de mouillage/séchage, puis après 2 cycles pour celles traitées avec la formulation de 3CH-5CM-0FS à cause du gonflement des argiles et la présence de matière organique. Ceci montre que l'effet du ciment contre l'endommagement dû aux cycles de M/S est limité. Pour étudier l'effet de la chaux sur le gonflement au cours du processus de M/S, nous avons comparé des échantillons traités à 2% de ciment et différents pourcentages de chaux (0% 3% et 6%).

La Figure IV-15 présente ces différents échantillons après 24 heures de mouillage/séchage.

D'après les constatations on peut déduire que le ciment a un effet positif sur l'amélioration du comportement mécanique des sédiments, mais n'a pas assez d'efficacité pour réduire la perméabilité de la matrice et par conséquent limiter le gonflement causé par les argiles et la matière organique.



Figure IV-15 : Echantillons traités avec 2% du ciment et de 0%, 3% et 6% de la chaux après 24 heures de mouillage

IV.3.3. Détermination de la formulation à base de chaux et de ciment

D'après l'étude de l'effet de la chaux et du ciment appliqué pour les différentes formulations traitées pour les sédiments de Tancarville, on a observé que l'ajout d'au moins de 6% de chaux peut limiter efficacement l'effet du gonflement pendant le processus de mouillage/séchage. Par conséquent, la formulation à base de 6% de chaux a été retenue pour la suite de nos échantillons avec les différents pourcentages de ciment. Le Tableau IV-5 donne les différentes formulations étudiées.

Tableau IV-5 : Formulations avec différents pourcentages de liants chaux-ciment

Formulations	Chaux (%)	Ciment (%)	Fumée Silice (%)
Non traité	0	0	0
6CH-2CM-0FS	6	2	0
6CH-3CM-0FS	6	3	0

6CH-5CM-0FS	6	5	0
-------------	---	---	---

IV.3.3.1. Résistance à la compression simple

L'évolution des résistances à la compression simple sur les sédiments traités avec différents pourcentages de chaux et de ciment en fonction du temps est montrée sur la Figure IV-16. En premier lieu, on peut noter que les résultats obtenus montrent que les résistances à la compression (R_c) à partir de 7 jours sont supérieures au seuil de 1 MPa. Pour les formulations 6CH-3CM-0FS et 6CH-5CM-0FS, les R_c atteignent une valeur maximum à 28 jours, puis se stabilisent jusqu'à la fin des mesures. Par ailleurs, la résistance à la compression pour la formulation de 6CH-2CM-0FS, le pic est atteint après 14 jours, puis diminue et se stabilise jusqu'à la fin des essais. Les résistances à la compression après 28 jours de cette formulation sont proches de celles de la formulation de 6CH-3CM-0FS. Par ailleurs, la Figure IV-16 montre clairement l'effet positif du ciment. En effet la résistance à la compression augmente avec l'augmentation de dosage du ciment.

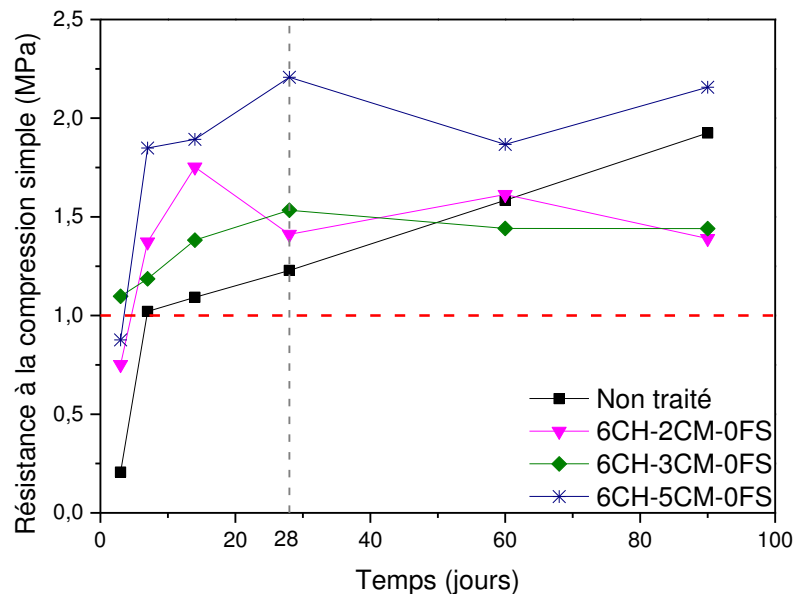


Figure IV-16 : Évolution des résistances à la compression des sédiments traités à différents dosages de ciment et 6% de chaux

IV.3.3.2. Essais de Gel-Dégel (G/D)

Les résultats de la résistance à la compression (R_c) des éprouvettes soumises à des cycles de gel-dégel sont présentés sur la Figure IV-17 (a) pour 28 jours et (b) pour 60 jours. On

observe pour l'ensemble des éprouvettes traitées aux liants, la résistance à la compression est supérieure au seuil de 1MPa après les cycles d'endommagement de gel-dégel, à 28 jours et à 60 jours. D'autre part, pour la formulation de 6CH-5CM-0FS avec un dosage de 5% de ciment, la résistance à la compression est supérieure à celle des éprouvettes traitées avec 2% ou 3% de ciment de l'ordre de 24%. Ceci est dû à l'effet positif du ciment déjà signalé. Par ailleurs, on peut remarquer que les résistances à la compression des éprouvettes soumises aux cycles de gel/dégel à 28 jours et 60 jours pour les différentes formulations n'ont pas visiblement variés entre les deux séries d'essais.

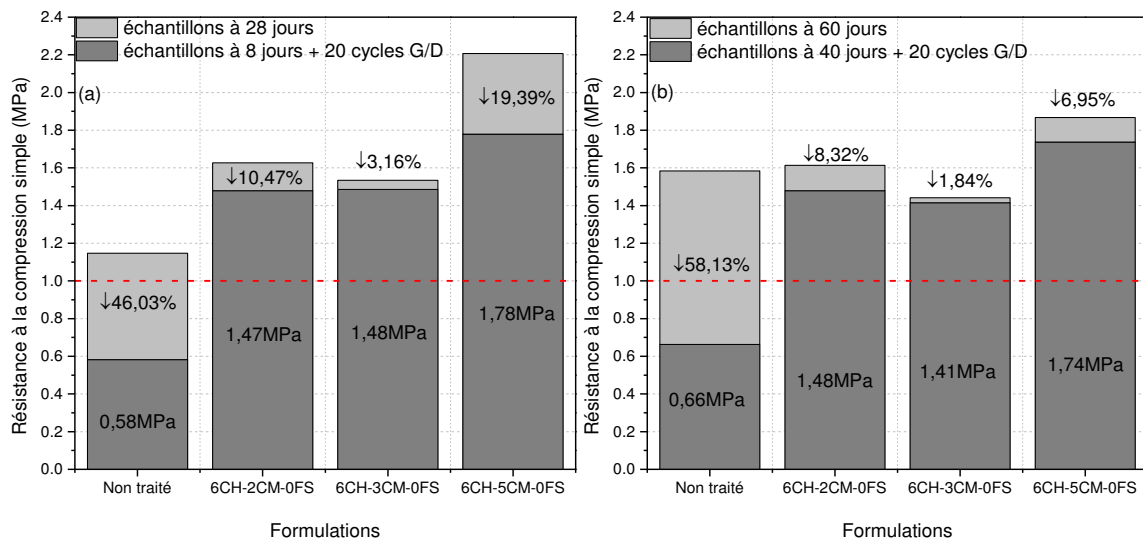


Figure IV-17 : Résistance en compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de gel-dégel à 28 jours (a) et à 60 jours (b) pour différents dosages de ciment et 6% de chaux

IV.3.3.3. Essai de Mouillage-Séchage (M/S)

Dans les formulations à base de 6% de chaux étudiés, à 28 jours, les éprouvettes traitées avec 3% ou 5% de ciment peuvent subir plus de 10 cycles de mouillage/séchage à 28 jours. Les résultats sont montrés sur la Figure IV-18. Les résultats ont révélé que le processus de mouillage/séchage a considérablement influencé le comportement mécanique des échantillons. Une diminution d'environ 41% de la résistance à la compression a été observée pour la formulation de 6CH-3CM-0FS et d'environ 45% pour la formulation de 6CH-5CM-0FS. En revanche, la résistance à la compression (R_c) après les cycles de M/S pour la formulation de 6CH-5CM-0FS dépasse légèrement le seuil de 1MPa avec une valeur de 1.02 MPa à 28 jours. Pour la série à 60 jours, aucune formulation n'a pu tenir sa forme jusqu'à la fin des 10 cycles de M/S.

Certes la formulation 6CH-5CM-0FS a présenté un meilleur comportement mécanique des éprouvettes, mais la quantité de liant utilisés de 11% reste du point de vue économique onéreux (9% maximum selon Silitonga et al. (2010)). Ceci nous amène à choisir plutôt la formulation 6CH-3CM-0FS et pour améliorer d'avantage le comportement mécanique, un ajout de faible dosage de liant pouzzolanique serait nécessaire. D'après Silitonga (2010), la fumée de silice est un liant pouzzolanique qui permet d'améliorer considérablement le comportement mécanique des sédiments traités avec seulement 1% maximum de fumée de silice.

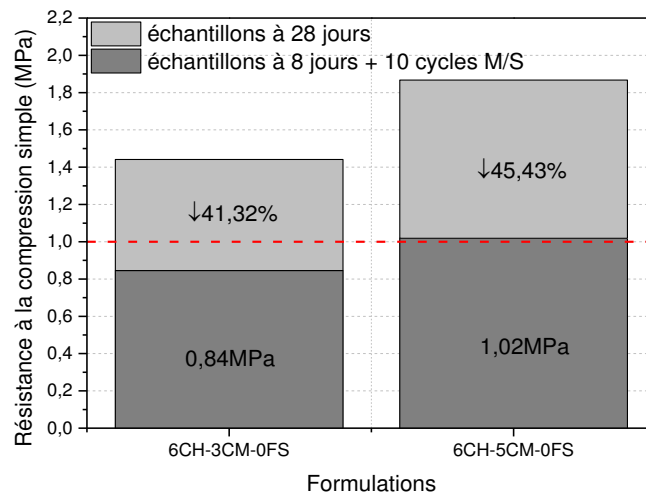


Figure IV-18 : Résistance à la compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de mouillage-séchage à 28 jours, pour différents dosages de ciment et 6% de chaux

IV.3.4. Effet de la fumée de silice

L'étude de l'effet de la fumée de silice a été effectuée avec 0,5% et 1% de fumée de silice. Le Tableau IV-6 présente les différentes formulations.

Tableau IV-6 : Mélanges des liants utilisés pour l'étude de l'effet de fumée de silice

Formulations	Chaux (%)	Ciment (%)	Fumée Silice (%)	Teneur en eau (%)
Non traité	0	0	0	26
6CH-3CM-0FS	6	3	0	31
6CH-3CM-0,5FS	6	3	0,5	31
6CH-3CM-1FS	6	3	1	31

IV.3.4.1. Résistance à la compression simple

La Figure IV-19 présente l'évolution de résistance à la compression (R_c) pour les sédiments traités avec de la fumée de silice. On observe que, quel que soit le mélange étudié, toutes les valeurs de la résistance à la compression à 28 jours sont supérieures à 1 MPa, dans l'ordre décroissant : 6CH-3CM-0,5FS > 6CH-3CM-1FS \approx 6CH-3CM-0FS > Non traité. Pour la formulation de 6CH-3CM-0,5FS, la résistance à la compression atteint une valeur maximale de 2,0 MPa, à 28 jours, puis décroît jusqu'à la fin des mesures. Cependant, les résistances à la compression restent au-dessus de 1 MPa pour toutes les formulations. D'autre part, pour la formulation avec un ajout de 1% de fumée de silice (6CH-3CM-1FS), la R_c atteint un pic à l'âge de 28 jours puis se stabilise et présente un peu d'augmentation à 90 jours.

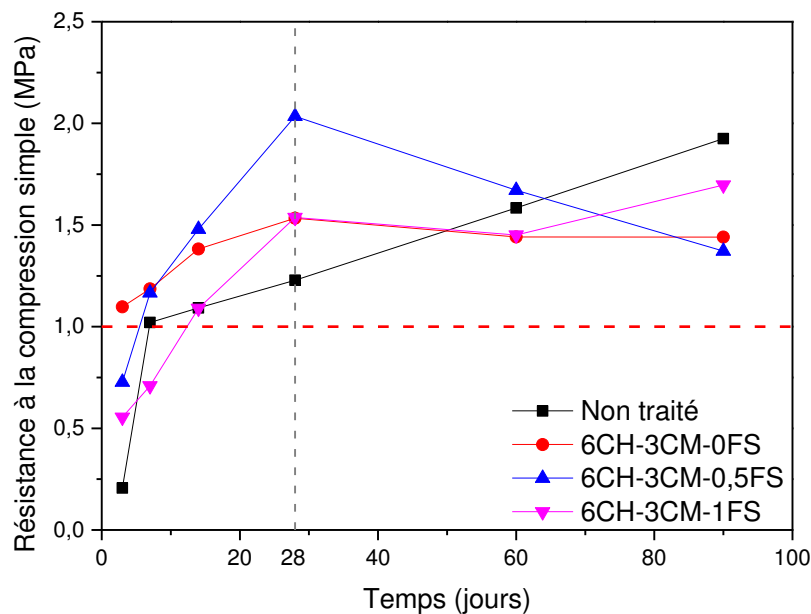


Figure IV-19 : Évolution des résistances à la compression simple des sédiments traités à 3% de ciment et 6% de chaux, et avec différents dosages de fumée de silice.

IV.3.4.2. Essais de Gel-Dégel (G/D)

La Figure IV-20 montre la perte de la résistance à la compression observée après 20 cycles de gel-dégel ((a) pour 28 jours et (b) pour 60 jours). Les résultats des essais montrent que les résistances à la compression des échantillons traités/non traités avec de la fumée de silice restent au-dessus du seuil de 1 MPa après les cycles de gel-dégel. Par ailleurs, les échantillons avec des mélanges chaux-ciment-fumée de silice sont presque similaires à

ceux traités par des mélanges chaux-ciment. Par conséquent, l'ajout de fumée de silice ne présente pas une amélioration notable pour la résistance à la compression contre le processus d'endommagement de gel-dégel. Ceci peut être dû au manque d'eau de gâchage permettant la réaction pouzzolanique complète.

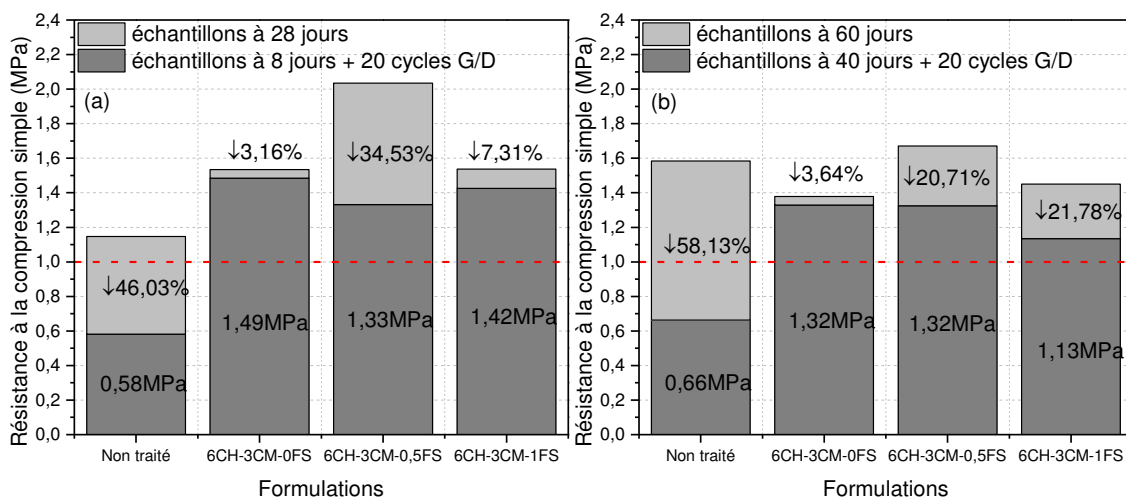


Figure IV-20 : Évolution de la résistance à la compression simple des éprouvettes traitées à 3% de ciment, 6% de chaux et différents pourcentages de fumée de silice après 20 cycles de gel-dégel à 28 jours (a) et à 60 jours (b)

IV.3.4.3. Essai de Mouillage-Séchage (M/S)

Des essais de mouillage-séchage sur des éprouvettes avec différents mélanges chaux-ciment- fumée de silice ont été effectués à 28 jours et à 60 jours. Les résultats ont montré que seuls les échantillons de la série à 28 jours a permis de maintenir le forme des éprouvettes jusqu'à la fin des 10 cycles. Ces sont présentés à la Figure IV-21.

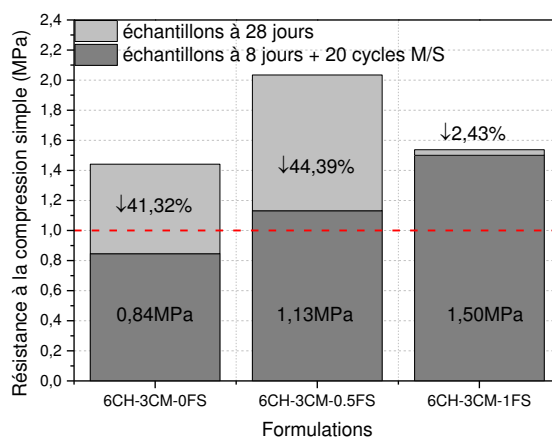


Figure IV-21 : Évolution de la résistance à la compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de mouillage-séchage à 28 jours

Cette figure montre que la résistance à la compression (R_c) des échantillons traités avec de la fumée de silice est nettement améliorée et dépasse le seuil de 1 MPa après des cycles mouillage-séchage. La résistance à la compression après M/S des échantillons traités à 1% de la fumée de silice (6CH-3CM-1FS) atteint 1,50 MPa et est supérieure de l'ordre de 33% par rapport à la valeur obtenue pour les échantillons traités à 0,5% de fumée de silice (1.13MPa pour 6CH-3CM-0,5FS).

IV.3.4.4. *Essais de lixiviation*

Le Tableau IV-7 montre les résultats des analyses chimiques des essais de lixiviation des sédiments non traités et traités dans le cas des formulations 6CH-3CM-0FS et 6CH-3CM-1FS. Les valeurs dans le Tableau IV-7 présentent les quantités des métaux lourds solubles dans les effluents de lixiviation par rapport à l'unité de masse des éprouvettes (mg/kg). Six métaux lourds sont analysés soit : Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Plomb (Pb) et Zinc (Zn). En plus, l'Arsenic, un élément dont les propriétés sont intermédiaires entre le métalloïde et les métaux (Alzieu 1999), a été ajouté dans les analyses comme un élément de métaux lourds.

Tableau IV-7 : Analyse chimique des métaux lourds par ICP-AES des effluents de lixiviation

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Non traité (mg. kg⁻¹)	0,1607	0,0051	0,0235	0,2620	0,1249	0,0184	0,9131
6CH-3CM-0FS (mg.kg⁻¹)	0,0657	0,0005	0,0150	0,1680	0,0331	0,0030	0,2673
6CH-3CM-1FS (mg.kg⁻¹)	0,0461	0,0000	0,0045	0,1218	0,0331	0,0015	0,1629

Les résultats des sédiments non traités montrent que tous les métaux solubles présents dans l'effluent sont inférieurs à la limite N1 de GÉODE. Pour comparer l'effet de stabilisation par un mélange chaux-ciment et un mélange chaux-ciment-fumée de silice, nous avons normalisé la concentration des métaux dans les sédiments non-traités comme référence C0. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-22. Ces résultats montrent que tous les métaux analysés peuvent être stabilisés dans la matrice à l'aide des liants ajoutés. Cependant, l'efficacité de la stabilisation est différente pour chaque métal qui sont dans cet ordre : Cd > Pb > Ni > Zn > As > Cr ≈ Cu pour la formulation 6CH-3CM-0FS et selon Cd > Pb > Zn ≈ Cr > Ni ≈ As > Cu pour la formulation 6CH-3CM-1FS. Pour la formulation de 6CH-3CM-

1FS, les métaux lourds sont mieux stabilisés dans la matrice des éprouvettes par rapport au cas traité à la formulation 6CH-3CM-0FS.

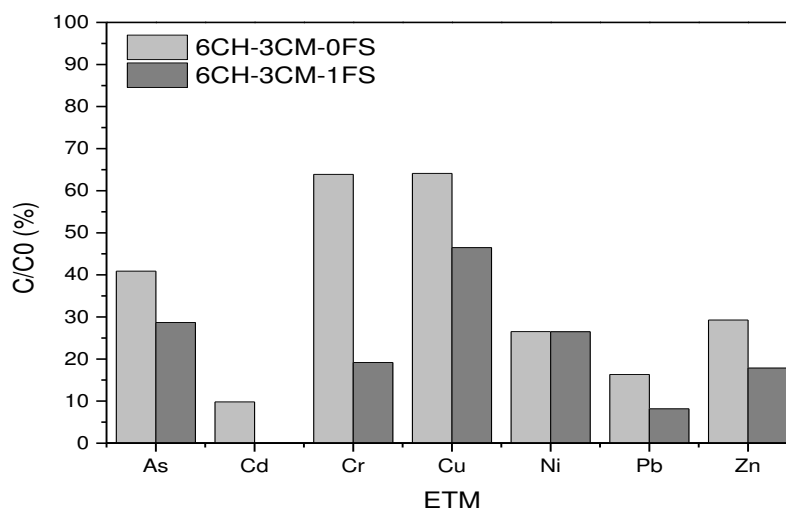


Figure IV-22 : Effets de stabilisation pour la formulation 6CH-3CM-0FS et 6CH-3CM-1FS par rapport aux sédiments non traités (C0)

IV.4. Conclusions

L'objectif de ce travail consistait à une valorisation des sédiments de dragage contaminés prélevés dans une chambre de dépôt à Tancarville par la méthode de la solidification/stabilisation à base de liant hydraulique et pouzzolanique. L'étude de la caractérisation physico-chimique des sédiments étudiés a permis de les classer en A4 selon le GTR (1992) : Argiles et argiles marneuses, très plastiques.

Dans cette étude, environ 500 éprouvettes 4cm × 8 cm ont été réalisées avec différents mélanges et dosages en liants, afin de déterminer leurs effets sur la résistance à la compression simple et sur les essais de durabilité (gel-dégel, mouillage-séchage et lixiviation).

Différents pourcentages de chaux ont été utilisés dans ces essais. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de la chaux provoque une forte réactivité de floculation et entraîne une amélioration de la résistance à la compression. Le ciment comme liant hydraulique a été également utilisé pour améliorer les performances mécaniques en

résistance à la compression simple surtout aux jeunes âges. La fumée de silice apporte une amélioration de la résistance à la compression simple aux jeunes âges avec un faible dosage de 0,5% grâce à la réaction pouzzolanique.

Les essais de durabilité comportent des essais de gel-dégel, de mouillage-séchage et de lixiviation. Ils simulent l'effet du comportement à long terme des sédiments traités sous les conditions d'endommagement. Ces conditions ont influencé considérablement les comportements mécaniques des sédiments non traités. Les liants permettent d'apporter des améliorations vis-à-vis de ces endommagements :

La chaux, grâce à une rapide floculation des sédiments, permet d'accélérer la prise des mélanges et de diminuer la taille des pores, et par conséquent, limiter la perméabilité de la matrice face à l'essai de mouillage-séchage. Par ailleurs, un faible dosage (< 1%) de fumée de silice dans les mélanges provoque une forte amélioration du comportement mécanique en phase de mouillage-séchage. Ceci est dû au remplissage des pores par les particules très fines (diamètre < 0,3 μm) et la réaction pouzzolanique. Le ciment montre une amélioration dans les essais de gel-dégel. L'augmentation du dosage peut nettement améliorer les résultats contre cet endommagement.

L'essai de lixiviation simule l'effet de stabilisation. Les résultats obtenus montrent que toutes les concentrations en métaux lourds mesurées sont inférieures au seuil de GÉODE (N1). Les liants hydrauliques ajoutés dans les échantillons peuvent réduire la mobilité des métaux. La fumée de silice permet d'améliorer davantage cet effet de stabilisation.

Enfin, pour valoriser les sédiments comme matériau utilisable en couche de forme dans les techniques routières, la résistance à la compression des éprouvettes doit être supérieure à 1 MPa. Dans cette étude, la formulation retenue pour le traitement des sédiments de Tancarville pour cet effet est de 6 % de chaux, 3 % de ciment et 0,5% de fumée de silice.

Conclusion générale et perspectives

La gestion des sédiments de dragage contaminés pose des problèmes économiques et environnementaux majeurs. Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont pour objectif d'optimiser des méthodes de remédiation et de valorisation utilisables pour les sédiments de dragage. Cette étude contribue à l'optimisation des processus d'électroremédiation et des traitements de solidification/stabilisation des sédiments de dragage. Ce mémoire traite donc deux aspects :

- Traitement des sédiments de dragage par électroremédiation pour décontaminer les ETM à deux échelles différentes au laboratoire (cellule, semi-pilote). Pour ces essais, différents types de solutions d'électrolytes ont été testées (Acide citrique, NTA, EDTA, EDDS, Tween 20). Par ailleurs, l'influence de différents paramètres contribuant à l'amélioration du comportement physique ont été analysés : orifices ouverts/fermés de la chambre de sédiment, effet de la tension électrique ($0,5 \text{ V cm}^{-1}$, 1 V cm^{-1} et 1.5 V cm^{-1}) et de l'alimentation périodique).
- Traitement des sédiments de dragage par solidification/stabilisation par des liants constitués de ciment, de chaux et de fumée de silice. Plus que 500 éprouvettes ($4 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$) ont été réalisées pour étudier leur comportement mécanique et leur effet sur la stabilisation des polluants (ETM) selon les différentes formulations.

Le traitement de sédiments maritimes fins est un enjeu majeur pour les gestionnaires des ports. L'analyse des teneurs en ETM des sédiments de dragage a été réalisée par extraction pseudo-totale et analyse ICP-AES. Les résultats obtenus révèlent un dépassement des seuils GÉODE pour certains éléments (Cd et Hg). Dans la partie de traitement électrocinétique des sédiments, 12 essais expérimentaux ont été réalisés : 11 à l'échelle du laboratoire dans une cellule et 1 essai en semi-pilote. A la base des méthodes d'investigation sous différentes conditions contrôlées, les résultats obtenus permettent de mettre en évidence les points suivants :

- Le traitement électrocinétique des sédiments est une méthode efficace pour extraire les ETM contenus dans la matrice. Dans le cas de la méthode sans agents réactifs (EK0), l'abattement des métaux présente des valeurs faibles, notamment pour As et Pb.
- La méthode de contrôle du pH (EK1) par l'acide citrique (1 M) à la cathode peut neutraliser le front basique dans le compartiment. Les résultats obtenus montrent que tous les abattements des ETM étudiés pour EK1 sont quasiment supérieurs à

EK0. Par ailleurs, le Tween 20 ajouté dans l'électrolyte peut légèrement améliorer l'abattement des ETM. Cependant, l'alimentation périodique ne permet pas d'améliorer substantiellement l'extraction des ETM.

- Le traitement dans un système ouvert entraîne une augmentation de la consommation énergétique et une augmentation du flux d'électro-osmose mais n'améliore pas efficacement l'effet d'abattement des ETM par rapport un système fermé. Par ailleurs, dans un système ouvert, plus la tension électrique appliquée est importante, plus fort sera le flux d'électro-osmose. Il s'ensuit, une accumulation plus importante des ETM au milieu de la matrice, réduisant leur abattement.
- Les agents chélatants utilisés dans les électrolytes peuvent augmenter la solubilité des ETM spécifiques selon les différents agents utilisés dans les sédiments de dragage et par conséquent, augmentent leur abattement.
- Dans l'essai en semi-pilote, malgré l'abattement global faible des ETM, l'effet d'EK-remédiation provoque des migrations spatiales des polluants dans la matrice. L'efficacité d'extraction des ETM à cette échelle n'est pas au même niveau que celle obtenue dans la cellule. Cette différence peut s'expliquer par une durée de traitement relativement faible. Cet essai préliminaire indique que les paramètres d'essai (temps de traitement, valeur du champ électrique, concentration des additifs, disposition des électrodes) doivent être ajustés et optimisés.

Dans la partie de traitement des sédiments par la méthode solidification/stabilisation, les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence les points suivant selon l'effet recherché:

- L'effet de solidification

La chaux utilisée dans les formulations entraîne une forte réactivité de floculation des sédiments et provoque une amélioration de la résistance à la compression simple. Cette floculation permet de diminuer la taille des pores, de limiter la perméabilité et donc d'améliorer la tenue de la matrice vis-à-vis du mouillage-séchage. Le ciment est un liant hydraulique qui améliore également les performances mécaniques des éprouvettes. De plus, l'augmentation du dosage en ciment améliore nettement le comportement des sédiments dans un milieu sévère contre le processus d'endommagement par le gel-dégel. La fumée de silice constituée en grande partie de particules très fines (99 % SiO₂) permet de remplir la faible porosité de la matrice sédimentaire. Par ailleurs, sa réaction

pouzzolanique entraîne une forte amélioration de la résistance à la compression et une diminution considérable de la perméabilité, améliorant ainsi le comportement du matériau contre les endommagements causés par le mouillage-séchage et le gel-dégel, même à faible dosage (0,5% ou 1%).

- L'effet de stabilisation

Les résultats des essais de lixiviation rendent compte de l'effet de stabilisation. Les liants hydrauliques ajoutés dans les formulations peuvent réduire la mobilité des métaux. La fumée de silice permet d'améliorer cet effet de stabilisation avec de faibles dosages (1% à 0,5 %) selon le type de formulation.

Enfin, les deux méthodes utilisées dans ces travaux bien que différentes dans leurs procédés ont le même objectif de présenter des solutions de traitement des sédiments de dragage. Le traitement électrocinétique présente l'efficacité d'extraire une partie des contaminants de la matrice des sédiments en utilisant des additifs. Cependant, des recherches doivent être poursuivies pour optimiser ces méthodes en les adaptant en fonction des éléments ciblés et en ayant recours à des additifs biodégradables. D'autre part, la technique de solidification/stabilisation, de plus en plus utilisée pour la valorisation des sédiments de dragage, présente l'avantage d'être plus économique. Les sédiments de dragage traités avec des liants hydrauliques et/ou des liants pouzzolaniques permettent d'améliorer leur propriété mécanique et d'immobiliser les contaminants dans la matrice. Cette technique, qui a déjà fait ses preuves dans plusieurs études, peut être utilisée pour valoriser les sédiments dans un statut déchet en matériau de construction.

En perspectives, le procédé électrocinétique doit être étendu à l'échelle intermédiaire (entre le laboratoire et le site), et des recherches entamées dans un travail de thèse depuis une année ont pour but d'optimiser le traitement en semi-pilote avant de développer le procédé au terrain (chambre de dépôt). Pour ce qui est de la stabilisation/solidification, des investigations au niveau de la microstructure seraient utiles pour comprendre la structuration du matériau en fonction de la formulation utilisée.

Références bibliographiques

- Acar YB, Alshawabkeh AN (1993) Principles of electrokinetic remediation. *Environ Sci Technol* 27:2638-2647. doi: 10.1021/es00049a002
- Achour R (2013) Valorisation et caractérisation de la durabilité d'un matériau routier et d'un béton à base de sédiments de dragage. Thèse Dr Univ Lille 199.
- ADEME (2006) Traitement biologique des sols pollués : recherche et innovation. Rapp d'étude 92.
- Alcántara MT, Gómez J, Pazos M, Sanromán MA (2008) Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant–electrochemical degradation. *Chemosphere* 70:1438-1444. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.08.070
- Alzieu C (1999) Dragages et environnement marin. Rapp IFREMER 223.
- Ammami MT (2013) Contribution à l'étude des processus électrocinétiques appliqués aux sédiments de dragage. Thèse Dr Univ du Havre 183.
- Ammami MT, Benamar A, Wang H, et al (2014) Simultaneous electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and metals from a sediment using mixed enhancing agents. *Int J Environ Sci Technol* 11:1801-1816. doi: 10.1007/s13762-013-0395-9
- Ammami MT, Portet-Koltalo F, Benamar A, et al (2015) Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments. *Chemosphere* 125:1 - 8. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.087
- Amrate S, Akretche DE, Innocent C, Seta P (2005) Removal of Pb from a calcareous soil during EDTA-enhanced electrokinetic extraction. *Sci Total Environ* 349:56-66. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.018
- Asadi A, Huat BBK, Nahazanan H, Keykhah H a. (2013) Theory of electroosmosis in soil. *Int J Electrochem Sci* 8:1016-1025.
- Bach TTH (2010) Evolution physico-chimique des liants bas pH hydratés Influence de la température. THESE de l'Université de Bourgogne 238.
- Baek K, Kim DH, Park SW, et al (2009) Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing. *J Hazard Mater* 161:457-462. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.127
- Banat IM, Makkar RS, Cameotra SS (2000) Potential commercial applications of microbial surfactants. *Appl Microbiol Biotechnol* 53:495-508. doi: 10.1007/s002530051648
- Baraud F, Tellier S, Astruc M (1997) Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation. *J Hazard Mater* 56:315-332. doi: 10.1016/S0304-3894(97)00073-3
- Bard AJ, Faulkner LR (2001) ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications 2nd Edition. WILEY 864.
- Behmanesh J (2008) Etude de la durabilité d'un sédiment, traité au ciment et additifs.

Références bibliographiques

- Thèse Dr Univ Caen 216.
- Bel-Hadj-Ali I (2013) Contribution à l'étude des sédiments marins tunisiens : cas des ports de Radès et de Gabès. Thèse Dr Ec Cent LILLE 195.
- Benard A (2009) Impacts sur les milieux aquatiques des sédiments de dragage gérés à terre : Problématique, contexte réglementaire, modélisation du transfert de contaminants organiques Actions n°24 (partie 2) et N°25. Rapp D'ÉTUDE INERIS DRC-08-95306-16457A 64.
- Bone B, Barnard L (2004) Guidance on the Use of Stabilization/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil. Sci Rep SC980003/SR1, Environ 103.
- Boopathy R (2000) Bioremediation of explosives contaminated soil. Int Biodeterior Biodegradation 46:29-36. doi: 10.1016/S0964-8305(00)00051-2
- Bosch J (2005) Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable –Application au gel d'agar-agar. Thèse Dr Univ MONTPELLIER II 149.
- Bucheli-Witschel M, Egli T (2001) Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. FEMS Microbiol Rev 25:69-106. doi: 10.1016/S0168-6445(00)00055-3
- Cabane N (2004) SOLS TRAITES À LA CHAUX ET AUX LIANTS HYDRAULIQUES : Contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation. Thèse Dr Ec Natl Supérieure des Mines St-Etienne 189.
- Cameselle C, Gouveia S, Eddine D, Belhadj B (2013) Advances in Electrokinetic Remediation for the Removal of Organic Contaminants in Soils. In: Rashed MN (éd) Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment. InTech, p 209-229
- Cazalet ML (2012) potentielle des polluants inorganiques To cite this version : Thèse Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques – Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques . Thèse Dr Insa 239.
- Chinthamreddy S, Reddy KR (1999) Oxidation and mobility of trivalent chromium in manganese-enriched clays during electrokinetic remediation. Soil Sediment Contam 8:197-216. doi: 10.1080/10588339991339306
- Chung HI, Kamon M (2005) Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils. Eng Geol 77:233-242. doi: 10.1016/j.enggeo.2004.07.014
- CIMBéton (2001) Fiches techniques Le ciment et ses applications.
- CIMBéton (2004) Le traitement des sols à la chaux et / ou aux liants hydrauliques pour l'exécution des remblais et des couches de forme. Routes N°89 - Sept 2004 7-14.
- Citeau M, Larue O, Vorobiev E (2012) Influence of Filter Cell Configuration and Process Parameters on the Electro-Osmotic Dewatering of Sewage Sludge. Sep Sci Technol 47:11-21. doi: 10.1080/01496395.2011.616567
- Colacicco A, De Gioannis G, Muntoni A, et al (2010) Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs. Chemosphere 81:46-56. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.004
- Dermont G, Bergeron M, Mercier G, Richer-Lafliche M (2008) Metal-Contaminated Soils:

Références bibliographiques

- Remediation Practices and Treatment Technologies. Pract Period Hazardous, Toxic, Radioact Waste Manag 12:188-209. doi: 10.1061/(ASCE)1090-025X(2008)12:3(188)
- Egli T (2001) Biodegradation of metal-complexing aminopolycarboxylic acids. J Biosci Bioeng 92:89-97. doi: 10.1263/jbb.92.89
- El Fadili M, Marion M (2015) Enquête dragage 2011 - Synthèse des données. Margny-Lès-Compiègne
- Elliott H a., Brown G a. (1989) Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils. Water Air Soil Pollut 45:361-369. doi: 10.1007/BF00283464
- EPA (1980) Guide to The Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste.
- Evangelou MWH, Ebel M, Schaeffer A (2007) Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. Chemosphere 68:989-1003. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.062
- Gabet S (2004) Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. Thèse Dr Univ LIMOGES 177.
- Genc A, Chase G, Foos A (2009) Electrokinetic Removal of Manganese from River Sediment. Water Air Soil Pollut 197:131-141. doi: 10.1007/s11270-008-9796-7
- GÉODE (2012) Suivis environnementaux des opérations de dragage et d'immersion Guide méthodologique. 133.
- Gidarakos E, Giannis A (2006) Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH. Water Air Soil Pollut 172:295-312. doi: 10.1007/s11270-006-9080-7
- Grosdemange D (2005) Guide pour la gestion des opération de dragage Fédération Français des Ports de Plaisance.
- GTR (1992) Guide technique pour la réalisation des remblais et des couches de forme. 100.
- Gu Y, Yeung AT, Li H (2009) EDTA-enhanced electrokinetic extraction of cadmium from a natural clay of high buffer capacity. Proc. of Int. Symp. on Geoenvironmental Eng., ISGE2009. p 790-795
- Hamdoun H (2013) Valorisation de sédiments de dragage en techniques routières et acceptabilité environnementale: caractérisation globale et études de mobilités d'éléments métalliques par extractions simples, séquentielles et cinétiques. Thèse Dr Univ Caen 307.
- Hlavackova P (2005) Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse Dr Insa 207.
- Iannelli R, Masi M, Ceccarini A, et al (2015) Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. Electrochim Acta. doi: 10.1016/j.electacta.2015.04.093
- Jin D, Jiang X, Jing X, Ou Z (2007) Effects of concentration, head group, and structure of surfactants on the degradation of phenanthrene. J Hazard Mater 144:215-221. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.012

Références bibliographiques

- Joner EJ, Leyval C (2003) Phytoremediation of organic pollutants using mycorrhizal plants: a new aspect of rhizosphere interactions. *Agronomie* 23:495-502. doi: 10.1051/agro:2003021
- Kabata-Pendias A, Pendias H (2010) Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. CRC Press
- Kaya A, Yukselen Y (2005a) Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals. *Can Geotech J* 42:1280-1289. doi: 10.1139/t05-048
- Kaya A, Yukselen Y (2005b) Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation. *J Hazard Mater* 120:119-126. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.023
- Khan FI, Husain T, Hejazi R (2004) An overview and analysis of site remediation technologies. *J Environ Manage* 71:95-122. doi: 10.1016/j.jenvman.2004.02.003
- Kim C, Lee Y, Ong SK (2003) Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere* 51:845-853. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00155-3
- Kim SO, Kim WS, Kim KW (2005a) Evaluation of electrokinetic remediation of arsenic-contaminated soils. *Environ Geochem Health* 27:443-453. doi: 10.1007/s10653-005-2673-z
- Kim SS, Kim JH, Han SJ (2005b) Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene. *J Hazard Mater* 118:121-131. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.10.005
- Lafhaj Z, Samara M, Agostini F, et al (2008) Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. *Constr Build Mater* 22:755-762. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.01.023
- Laurent F, Cébron a., Schwartz C, Leyval C (2012) Oxidation of a PAH polluted soil using modified Fenton reaction in unsaturated condition affects biological and physico-chemical properties. *Chemosphere* 86:659-664. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.018
- Le Guern C, Conil P, Clozel B, et al (2004) Aide à la gestion alternative au rejet en mer de sédiments contaminés provenant du dragage de sites portuaires Rapport final. 235.
- Le Guyader C (2012) Enquête « dragage 2009 ». Margny Lès compiègne
- Le Guyader C (2013) Enquête « dragage 2010 ». Margny Lès compiègne
- Lee HS, Lee K (2001) Bioremediation of diesel-contaminated soil by bacterial cells transported by electrokinetics. *J Microbiol Biotechnol* 11:1038-1045.
- Lemée F (2006) Traitement par alcali-activation de sédiments fins marins, non contaminés et à faible teneur en eau: mise au point d'un procédé de stabilisation. Thèse Dr Univ Caen 187.
- Levacher D, Liang Y, Zhang L (2009) Exemple de stabilisation d'un sédiment marin et d'une fine de carrière à l'aide de liants et additifs. Ed 1, Hammamet, Tunisie 123-126. doi: 10.5150/cmcm.2009.031-2
- Li G, Guo S, Li S, et al (2012) Comparison of approaching and fixed anodes for avoiding the 'focusing' effect during electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil.

Références bibliographiques

- Chem Eng J 203:231-238. doi: 10.1016/j.cej.2012.07.008
- Liang Y (2012) Co-valorisation de sédiments et de sols fins par apport de liants et de fibres. Thèse Dr Univ Caen 194.
- Liang Y, Levacher D (2012) Gestion durable de sédiments méditerranéens : influence des propriétés physiques et chimiques sur le comportement mécanique des procédés de S/S à base de ciment et de chaux. XIIèmes Journées, Cherbg 1049-1058. doi: 10.5150/jngcgc.2012.115-L
- LIFE (2000) Methode de gestion er de réutilisation des sédiments pollués.
- Liu D, Islam E, Li T, et al (2008) Comparison of synthetic chelators and low molecular weight organic acids in enhancing phytoextraction of heavy metals by two ecotypes of *Sedum alfredii* Hance. J Hazard Mater 153:114-22. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.026
- Luo C, Shen Z, Li X (2005) Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. Chemosphere 59:1-11. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.100
- Mahmoud A, Olivier J, Vaxelaire J, Hoadley AF a (2011) Electro-dewatering of wastewater sludge: influence of the operating conditions and their interactions effects. Water Res 45:2795-810. doi: 10.1016/j.watres.2011.02.029
- Mahmoud A, Olivier J, Vaxelaire J, Hoadley AF a (2010) Electrical field: a historical review of its application and contributions in wastewater sludge dewatering. Water Res 44:2381-407. doi: 10.1016/j.watres.2010.01.033
- Manap N, Voulvoulis N (2015) Environmental management for dredging sediments – The requirement of developing nations. J Environ Manage 147:338-348. doi: 10.1016/j.jenvman.2014.09.024
- Maturi K, Reddy KR (2006) Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. Chemosphere 63:1022-1031. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.037
- Maturi K, Reddy KR, Cameselle C (2009) Surfactant-enhanced Electrokinetic Remediation of Mixed Contamination in Low Permeability Soil. Sep Sci Technol 44:2385-2409. doi: 10.1080/01496390902983745
- Meers E, Ruttens a, Hopgood MJ, et al (2005) Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. Chemosphere 58:1011-22. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.047
- Méndez E, Pérez M, Romero O, et al (2012) Electrochimica Acta Effects of electrode material on the efficiency of hydrocarbon removal by an electrokinetic remediation process. Electrochim Acta 86:148-156. doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.042
- Meybeck M, Lestel L, Bonté P, et al (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). Sci Total Environ 375:204-231. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.017
- Minocha AK, Neeraj J, Verma CL (2003) Effect of organic materials on the solidification of heavy sludge. Constr Build Mater 17:77-81. doi: 10.1016/S0950-0618(02)00098-3

Références bibliographiques

- Mitchell J, Soga K (1993) *Fundamentals of Soil Behavior*, 3rd Edition. 592.
- Montañés MT, Sánchez-Tovar R, Roux MS (2014) The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium. *J Environ Manage* 143:71-9. doi: 10.1016/j.jenvman.2014.04.026
- Moudilou E (2000) *Cinetiques et mecanismes de relargage des metaux lourds presents en traces dans les matrices cimentaires*. thèse Dr Univ d'Orléans 218.
- Moussard S (2009) *Usages et aménités : Dragages dans l ' estuaire de la Seine Dragages*. Rouen
- Mulligan CN (2005) Environmental applications for biosurfactants. *Environ Pollut* 133:183-198. doi: 10.1016/j.envpol.2004.06.009
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF (2001a) Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *J Hazard Mater* 85:111-125. doi: 10.1016/S0304-3894(01)00224-2
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF (2001b) An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *J Hazard Mater* 85:145-163. doi: 10.1016/S0304-3894(01)00226-6
- Nam K, Rodriguez W, Kukor JJ (2001) Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* 45:11-20. doi: 10.1016/S0045-6535(01)00051-0
- O'Connor CS, Lepp NW, Edwards R, Sunderland G (2003) The combined use of electrokinetic remediation and phytoremediation to decontaminate metal-polluted soils: A laboratory-scale feasibility study. *Environ Monit Assess* 84:141-158. doi: 10.1023/A:1022851501118
- Otto M, Bajpai S, Martha Otto SB (2007) Treatment technologies for mercury in soil, waste, and water. *Remediat J* 18:21-28. doi: 10.1002/rem.20150
- Page MM, Page CL (2002) Electroremediation of Contaminated Soils. *J Environ Eng* 128:208-219. doi: [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:3\(208\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(208))
- Pazos M, Rosales E, Alcántara T, et al (2010) Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *J. Hazard. Mater.* 177:1-11.
- Perchet G-T (2008) *Etude de bioremédiation de sédiments contaminés par des composés organiques nitres persistants*. Thèse Dr Inst Natl Polytech TOULOUSE 201.
- Pichard A, Bisson M, Bureau J, et al (2005a) Polychlorobiphényles. INERIS Fiche données Toxicol environnementales des Subst Chim 1-70.
- Pichard A, Bisson M, Diderich R, et al (2005b) Zinc et ses dérivés. INERIS Fiche données Toxicol environnementales des Subst Chim INERIS-DRC:1-69.
- Pichard A, Bisson M, Houeix N, et al (2006) Nickel et ses dérivés. INERIS Fiche données Toxicol environnementales des Subst Chim 1-71.
- Pichard A, Bisson M, Hulot C, et al (2003) Plomb et ses dérivés. INERIS Fiche données Toxicol environnementales des Subst Chim 1-90.
- Pisch A, Albert B (2009) Formation « Ciment ».

Références bibliographiques

- Puppala SK, Alshawabkeh AN, Acar YB, et al (1997) Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. *Journal of Hazardous Materials*. p 203-220
- Qiao XC, Poon CS, Cheeseman CR (2007) Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases. *J Hazard Mater* 139:238-43. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.009
- Reddy KR, Chaparro C, Saichek RE (2003a) Removal of mercury from clayey soils using electrokinetics. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 38:307-338. doi: 10.1081/ESE-120016897
- Reddy KR, Chaparro C, Saichek RE (2003b) Iodide-Enhanced Electrokinetic Remediation of Mercury-Contaminated Soils. *J Environ Eng* 129:1137-1148. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:12(1137)
- Reddy KR, Chinthamreddy S (2003) Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays. *Adv Environ Res* 7:353-365. doi: 10.1016/S1093-0191(02)00005-9
- Reddy KR, Danda S, Saichek RE (2004) Complicating factors of using ethylenediamine tetraacetic acid to enhance electrokinetic remediation of multiple heavy metals in clayey soils. *J Environ Eng* 130:1357-1366. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:11(1357)
- Reddy KR, Urbanek A, Khodadoust AP (2006) Electroosmotic dewatering of dredged sediments: Bench-scale investigation. *J Environ Manage* 78:200-208. doi: 10.1016/j.jenvman.2005.04.018
- Rollin C, Quiot F (2006) *Éléments traces métalliques - guide méthodologique : recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines*. Rapp d'étude INERIS 138 p.
- Rossi P, Gavois L, Raoul G (2012) caractéristiques utilisation des sous-produits industriels - Les cendres volantes. *Génie Civ - Terrassement remblaiement Doc C 5 374 33:1-14*.
- Rutigliano L, Fino D, Saracco G, et al (2008) Electrokinetic remediation of soils contaminated with heavy metals. *J Appl Electrochem* 38:1035-1041. doi: 10.1007/s10800-008-9544-0
- Saichek RE, Reddy KR (2005) Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in heterogeneous subsurface environments. *J Environ Eng Sci* 4:327-339. doi: 10.1139/s04-064
- Saride S, Puppala AJ, Chikyala SR (2013) Swell-shrink and strength behaviors of lime and cement stabilized expansive organic clays. *Appl Clay Sci* 85:39-45. doi: 10.1016/j.clay.2013.09.008
- Schneider G (2001) *Le curage des sédiments des cours d'eau*.
- Scordia PY (2008) *Caractérisation et valorisation de sediments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers*. 202.
- Silitonga E (2010) *Valorisation des sédiments marins contaminés par solidification/stabilisation à base de liants hydrauliques et de fumée de silice*. UNIVERSITE de CAEN

Références bibliographiques

- Silitonga E, Mézazigh S, Levacher D (2010) Etude de la durabilité d'une valorisation de sédiments marins traités avec différents types de fumée de silice. XIèmes Journées, Les Sables d'Olonne. Editions Paralia, Caen, p 895-908
- Simpson WR (1981) A critical review of Cadmium in the Marine environment. *Prog Oceanogr* 10:1-70. doi: 10.1016/0079-6611(81)90007-0
- Smedley PL, Kinniburgh DG (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochemistry* 17:517-568. doi: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Sparks DL (2003) *Environmental Soil Chemistry: An Overview*. Environmental Soil Chemistry. Elsevier, p 1-42
- Suzuki T, Moribe M, Okabe Y, Niinae M (2013a) A mechanistic study of arsenate removal from artificially contaminated clay soils by electrokinetic remediation. *J Hazard Mater* 254-255:310-7. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.013
- Suzuki T, Moribe M, Okabe Y, Niinae M (2013b) A mechanistic study of arsenate removal from artificially contaminated clay soils by electrokinetic remediation. *J Hazard Mater* 254-255C:310-317. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.013
- Tabak HH, Lens P, Van Hullebusch ED, Dejonghe W (2005) Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides - 1. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport. *Rev Environ Sci Biotechnol* 4:115-156. doi: 10.1007/s11157-005-2169-4
- Tandy S, Bossart K, Mueller R, et al (2004) Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environ Sci Technol* 38:937-944. doi: 10.1021/es0348750
- Tran NT (2009) Présentée par Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière. Thèse Dr Ec des Mines Douai 189.
- Tremblay H, Duchesne J, Locat J, Leroueil S (2002) Influence of the nature of organic compounds on fine soil stabilization with cement. *Can Geotech J* 39:535-546. doi: 10.1139/t02-002
- USEPA (1993) Selecting remediation techniques for contaminated sediment. 226.
- Valls S, Vazquez E (2000) Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement. *Cem Concr Res* 30:1671-1678.
- Vinogradov J, Jackson MD (2015) Zeta potential in intact natural sandstones at elevated temperatures. *Geophys Res Lett* 42:6287-6294. doi: 10.1002/2015GL064795
- Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P (2002) Electrokinetic soil remediation — critical overview. *Sci Total Environ* 289:97-121. doi: 10.1016/S0048-9697(01)01027-0
- Wang J-Y, Zhang D-S, Stabnikova O, Tay J-H (2005) Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from sewage sludge. *J Hazard Mater* 124:139-46. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.04.036
- Wang S, He J (2013) Dechlorination of commercial PCBs and other multiple halogenated compounds by a sediment-free culture containing dehalococcoides and dehalobacter.

- Environ Sci Technol 47:10526-10534. doi: 10.1021/es4017624
- Weng C, Tsai H (2009) A PILOT-SCALE TEST OF ELECTROKINETIC REMEDIATION OF Cr (VI) CONTAMINATED KAOLINITE INCORPORATED WITH ZERO-VALENT IRON. Environ Eng Manag 19:379-387.
- Wiles CC (1987) A review of solidification/stabilization technology. J Hazard Mater 14:5-21. doi: 10.1016/0304-3894(87)87002-4
- Wong JSH, Hicks RE, Probststein RF (1997) EDTA-enhanced electroremediation of metal-contaminated soils. J Hazard Mater 55:61-79. doi: 10.1016/S0304-3894(97)00008-3
- Yang G (1999) Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and Fenton-like process. J Hazard Mater 69:259-271. doi: 10.1016/S0304-3894(99)00059-X
- Yeung AT (2009) Remediation Technologies for contaminated sites. Proc Int Symp Geoenvironmental Eng 328-369. doi: 10.1007/978-3-642-04460-1_25
- Yeung AT (2006) Contaminant Extractability by Electrokinetics. Environ Eng Sci 23:202-224. doi: 10.1089/ees.2006.23.202
- Yeung AT, Gu Y (2011) A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. J Hazard Mater 195:11-29. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.047
- Yoo J-C, Yang J-S, Jeon E-K, Baek K (2015) Enhanced-electrokinetic extraction of heavy metals from dredged harbor sediment. Environ Sci Pollut Res 22:9912-9921. doi: 10.1007/s11356-015-4155-x
- Yoon I-H, Moon DH, Kim K-W, et al (2010) Mechanism for the stabilization/solidification of arsenic-contaminated soils with Portland cement and cement kiln dust. J Environ Manage 91:2322-8. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.06.018
- Yuan C, Chiang TS (2008) Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents. J Hazard Mater 152:309-315. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.099
- Zhang T, Zou H, Ji M, et al (2014) Enhanced electrokinetic remediation of lead-contaminated soil by complexing agents and approaching anodes. Environ Sci Pollut Res 21:3126-3133. doi: 10.1007/s11356-013-2274-9
- Zhen G, Lu X, Cheng X, et al (2012) Hydration process of the aluminate 12CaO·7Al₂O₃-assisted Portland cement-based solidification/stabilization of sewage sludge. Constr Build Mater 30:675-681. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.049
- Zhou DM, Cang L, Alshawabkeh AN, et al (2006) Pilot-scale electrokinetic treatment of a Cu contaminated red soil. Chemosphere 63:964-971. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.059
- Zhou DM, Chen HF, Cang L, Wang YJ (2007) Ryegrass uptake of soil Cu/Zn induced by EDTA/EDDS together with a vertical direct-current electrical field. Chemosphere 67:1671-1676. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.11.042
- Zhou DM, Deng CF, Cang L (2004) Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents. Chemosphere 56:265-273. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.02.033

Références bibliographiques

Zhou DM, Deng CF, Cang L, Alshawabkeh AN (2005) Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH. *Chemosphere* 61:519-527. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.055

Liste des Figures

Figure I-1 : Evolution des sédiments dragués sur les trois façades de la France métropolitaine entre 2005 et 2009 en quantités de matières sèches (x1000 tonnes) (Le Guyader 2012)	12
Figure I-2 : Quantité de matières sèches (en milliers de tonnes) draguées dans les sept grands ports maritimes de France métropolitaine en 2009 (Le Guyader 2012)	12
Figure I-3 : Volume de sédiments dragués par le Port de Rouen (a) ; Port du Havre (b) (Moussard 2009).....	13
Figure I-4 : Techniques de dragage utilisées dans les grands ports maritimes en 2010 (Le Guyader 2013)	14
Figure I-5 : Sites de dépôt et d’immersion des sédiments de dragage de la région de Haute Normandie (Moussard 2009).....	16
Figure I-6 : Vue d’ensemble de la chambre de dépôt de Tancarville, des écluses et de la zone de décantation.	21
Figure II-1 : Positionnement des points de prélèvement de la chambre de dépôt de Tancarville	35
Figure II-2 : Courbes granulométriques des sédiments Tancarville (Point 1).....	36
Figure II-3 : Classification triangulaire de Taylor des sols fins	37
Figure II-4 : Limite de liquidité (W_L) des sédiments de Tancarville (Point 1)	38
Figure II-5 : Diagramme de plasticité et de classification des sols fins (Liang 2012)	39
Figure II-6 : Système d’essai au bleu méthylène.....	39
Figure II-7 : Matériels et méthode de réalisation des essais Proctor	41
Figure II-8 : Courbe Proctor normal des sédiments de Tancarville bruts	42
Figure II-9 : Minéralisateur des micro-ondes (Discover SP-D, CEM).....	44
Figure II-10 : Appareils d’analyse quantitative des ETM (a : ICP-AES; b : SAA + VP100)	45
Figure III-1 : Les mécanismes de transport dans le traitement électrocinétique (Cameselle et al. 2013)	50
Figure III-2 : Formules moléculaires des agents chélatants (Bucheli-Witschel et Egli 2001)	56
Figure III-3 : Représentation schématique d’une micelle de surfactants (Gabet 2004).....	57

Liste des Figures

Figure III-4 : Schéma du dispositif expérimental d'électroremédiation en cellule (Ammami 2013))	61
Figure III-5 : Schéma du dispositif expérimental d'électroremédiation en semi-pilote.....	62
Figure III-6 : Évolution de l'intensité du courant électrique au cours de l'essai EK0	65
Figure III-7 : Évolution du flux EOF cumulé durant l'essai EK0	66
Figure III-8 : Variation du pH et de la conductivité électrique des sédiments après le traitement EK0.....	67
Figure III-9 : Taux d'abattement des ETM pour l'essai EK0	68
Figure III-10 : Distribution des ETM dans les sédiments après les traitements EK0	70
Figure III-11 : Évolution de l'intensité du courant électrique dans les essais EK1, EK2 et EK3.....	71
Figure III-12 : Évolutions des flux EOFs cumulatifs en fonction du temps pour EK1 à EK3	72
Figure III-13 : Précipitation des sels citrates de couleurs blanche dans les sédiments à la sortie de la cathode	72
Figure III-14 : Variation de pH des sédiments après les essais EK1 à EK3.....	73
Figure III-15 : Variation de conductivité électrique des sédiments après les essais EK1 à EK3.....	73
Figure III-16 : Taux d'abattement des ETM pour EK1 à EK3	75
Figure III-17 : Schématisation des écoulements des fluides dans le sédiment sous les deux conditions : orifices fermés(a) ou ouverts (b).....	76
Figure III-18 : Évolution de l'intensité du courant électrique en fonction du temps pour EK4 à EK6.....	77
Figure III-19 : Évolutions des flux EOF cumulatifs en fonction du temps pour EK4 à EK6	78
Figure III-20 : Variation du pH des sédiments pour les essais EK4 à EK6	79
Figure III-21 : Variation de la conductivité électrique des sédiments pour les essais EK4 à EK6.....	79
Figure III-22 : Taux d'abattement des ETM pour EK4 à EK6	80
Figure III-23 : Distributions des ETM dans les sédiments après les traitements EK4 à EK6	81
Figure III-24 : Évolution de l'intensité du courant électrique en fonction du temps pour EK7 à EK10.....	83

Liste des Figures

Figure III-25 : Évolutions des flux EOF cumulatifs en fonction du temps pour les essais EK7 à EK10.....	84
Figure III-26 : Variation du pH des sédiments pour les essais EK7 à EK10	84
Figure III-27 : Variation de la conductivité électrique des sédiments pour les essais EK7 à EK10.....	85
Figure III-28 : Taux d'abattement des ETM pour les essais EK7 à EK10	86
Figure III-29 : Distributions des ETM dans les sédiments après les traitements EK7 à EK10	89
Figure III-30 : Localisation des échantillons prélevés après le traitement en semi pilote...	92
Figure III-31 : Évolution de l'intensité du courant électrique en fonction du temps pour EK11.....	93
Figure III-32 : Variation des températures en fonction du temps pour l'essai EK11 (dans les compartiments des électrodes et dans le sédiment).....	94
Figure III-33 : Évolutions des flux EOF cumulatifs en fonction du temps pour EK11	95
Figure III-34 : Variation du pH des sédiments après l'essai EK11 : (a) couche supérieure (b) couche inférieure	95
Figure III-35 : Variation de la conductivité électrique (mS cm^{-1}) des sédiments après l'essai EK11 : (a) couche supérieure (b) couche inférieure.....	96
Figure III-36 : Comparaison des taux d'abattement des ETM pour EK11 et EK12.....	97
Figure III-37 : Distributions des ETM (C/C_0) dans les sédiments après le traitement EK11	99
Figure IV-1 : Influence du traitement à la chaux et au ciment sur les caractéristiques de l'optimum Proctor pour les sédiments de Tancarville (CH : la chaux, CM : le ciment)	109
Figure IV-2 : Protocole de malaxage.....	112
Figure IV-3 : Moule de confection	113
Figure IV-4 : Compactage et confection des éprouvettes (Silitonga 2010)	114
Figure IV-5 : Ruptures de types d'éprouvettes cylindriques validées (NF EN 12390-3 2012)	116
Figure IV-6 : Exemples de ruptures non validées d'éprouvettes cylindriques (NF EN 12390-3 2012)	116
Figure IV-7 : Schéma synoptique des essais de G/D et M/S.....	117
Figure IV-8 : Montage de l'équipement expérimental de l'essai de lixiviation.....	119

Liste des Figures

Figure IV-9 : Évolution des résistances à la compression des sédiments traités avec différents pourcentages de chaux	121
Figure IV-10 : Effet de la chaux sur la résistance en compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de gel-dégel à 28 jours (a) et à 60 jours (b)	122
Figure IV-11 : Eprouvettes traitées à 6% de chaux après 8 cycles de mouillage-séchage	123
Figure IV-12 : Photos MEB des échantillons de sédiments traités à la chaux à 28 jours (a) non traités ; (b) traités avec 3% de chaux (c) traités avec 6% de chaux.....	124
Figure IV-13 : Évolution des résistances à la compression des sédiments traités au ciment	125
Figure IV-14 : Effet du ciment sur la résistance en compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de gel-dégel à 28 jours (a) et à 60 jours (b)	126
Figure IV-15 : Eprouvettes traitées avec 2% du ciment et de 0%, 3% et 6% de la chaux après 24 heures de mouillage	127
Figure IV-16 : Évolution des résistances à la compression des sédiments traités à différents dosages de ciment et 6% de chaux	128
Figure IV-17 : Résistance en compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de gel-dégel à 28 jours (a) et à 60 jours(b) pour différents dosages de ciment et 6% de chaux.....	129
Figure IV-18 : Résistance à la compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de mouillage-séchage à 28 jours, pour différents dosages de ciment et 6% de chaux	130
Figure IV-19 : Évolution des résistances à la compression simple des sédiments traités à 3% de ciment et 6% de chaux, et avec différents dosages de fumée de silice.....	131
Figure IV-20 : Évolution de la résistance à la compression simple des éprouvettes traitées à 3% de ciment, 6% de chaux et différents pourcentages de fumée de silice après 20 cycles de gel-dégel à 28 jours (a) et à 60 jours(b)	132
Figure IV-21 : Évolution de la résistance à la compression simple des éprouvettes soumises à des cycles de mouillage-séchage à 28 jours.....	132
Figure IV-22 : Effets de stabilisation pour la formulation 6CH-3CM-0FS et 6CH-3CM-1FS par rapport aux sédiments non traités (C0)	134

Liste des Tableaux

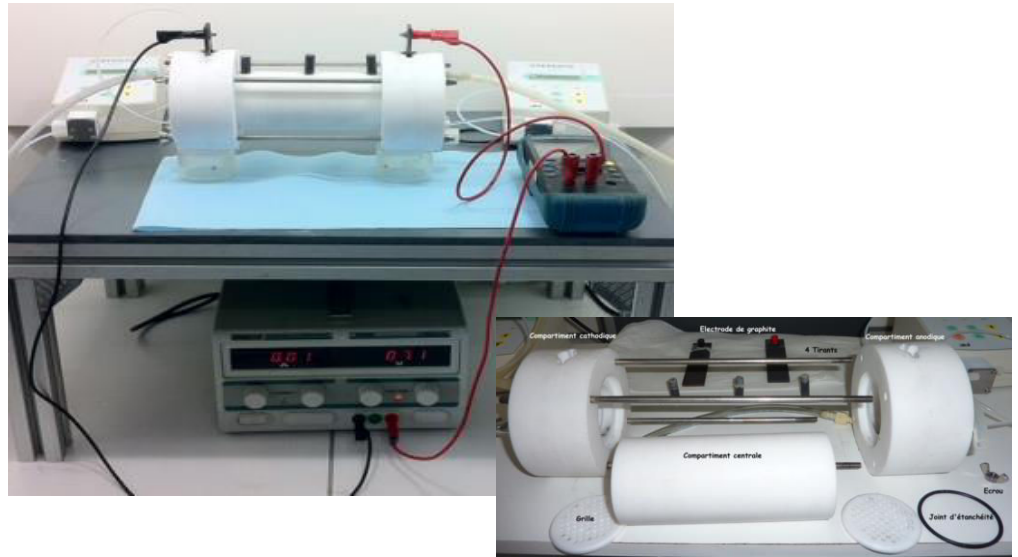
Tableau I-1 : Classification des grains solides (Liang 2012)	9
Tableau I-2 : Niveaux relatifs aux éléments traces (en mg.kg ⁻¹ de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)	18
Tableau I-3 : Niveaux relatifs aux composés traces (en mg.kg ⁻¹ de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)	18
Tableau I-4 : Niveaux relatifs aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (en µg.kg ⁻¹ de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)	19
Tableau I-5 : Extrait des valeurs limites (test de lixiviation sur la base d'un ratio liquide solide de 10 litres/kg)	20
Tableau II-1 : Données granulométriques des sédiments de Tancarville	36
Tableau II-2 : Tableau synoptique de classification des matériaux selon leur nature	40
Tableau II-3 : Teneurs en matière organique des sédiments de Tancarville	43
Tableau II-4 : Types de sols en fonction du pourcentage en matières organiques	43
Tableau II-5 : Analyses géochimiques du sédiment de Tancarville	45
Tableau III-1 : Paramètres des différents essais réalisés sur le sédiment de Tancarville	64
Tableau III-2 : Ordres d'abattement des ETM après les traitements EK1 à EK3	75
Tableau III-3 : Ordres d'abattement des ETM après les traitements EK4 à EK6	80
Tableau III-4 : Consommation d'énergie électrique pour les essais EK7 à EK10	91
Tableau IV-1 : Composition minéralogique moyenne d'un clinker (% massique) (Cazalet 2012).....	106
Tableau IV-2 : Mélanges des liants utilisés	120
Tableau IV-3 : Mélanges des liants utilisés pour l'étude de l'effet de la chaux.....	120
Tableau IV-4 : Mélanges de liants utilisés pour l'étude de l'effet du ciment	124
Tableau IV-5 : Formulations avec différents pourcentages de liants chaux-ciment	127
Tableau IV-6 : Mélanges des liants utilisés pour l'étude de l'effet de fumée de silice.....	130
Tableau IV-7 : Analyse chimique des métaux lourds par ICP-AES des effluents de lixiviation.....	133

Liste des Tableaux

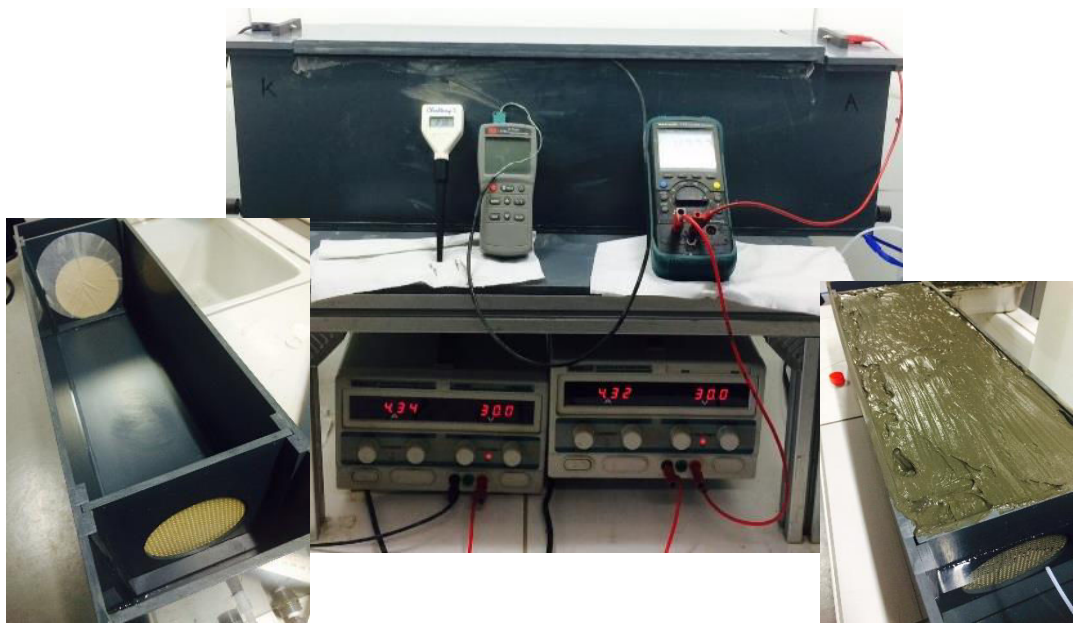
Annexe I

Photo des dispositifs expérimentale des essais d'électroremédiation.

Cellule :



Semi-pilote :



Annexe II

Liste des données des distributions des concentrations normalisées des ETM résiduelles dans les sédiments après l'essai de semi pilote (EK11)

	As (C/C0) (%)	0 < x/Longueur < 0,2	0,2 < x/Longueur < 0,4	0,4 < x/Longueur < 0,6	0,6 < x/Longueur < 0,8	0,8 < x/Longueur < 1,0
S u p	0 < y/Largeur < 0,25	127,12	106,65	117,74	83,72	66,90
	0,25 < y/Largeur < 0,5	107,95	83,76	110,35	107,01	61,44
	0,5 < y/Largeur < 0,75	117,50	108,35	102,21	76,29	59,86
	0,75 < y/Largeur < 1,0	102,44	100,50	99,59	78,81	64,98
I n f	0 < y/Largeur < 0,25	112,57	105,01	101,66	98,99	79,62
	0,25 < y/Largeur < 0,5	119,15	106,92	105,92	98,90	84,23
	0,5 < y/Largeur < 0,75	119,26	110,98	104,00	98,66	82,91
	0,75 < y/Largeur < 1,0	120,53	111,60	109,62	83,49	96,09

	Cd (C/C0) (%)	0 < x/Longueur < 0,2	0,2 < x/Longueur < 0,4	0,4 < x/Longueur < 0,6	0,6 < x/Longueur < 0,8	0,8 < x/Longueur < 1,0
S u p	0 < y/Largeur < 0,25	116,72	101,13	103,02	96,23	90,20
	0,25 < y/Largeur < 0,5	101,19	93,08	98,78	100,51	81,84
	0,5 < y/Largeur < 0,75	102,72	99,17	96,09	92,01	84,64
	0,75 < y/Largeur < 1,0	106,95	92,69	91,85	97,98	92,68
I n f	0 < y/Largeur < 0,25	109,72	104,14	94,61	103,26	92,81
	0,25 < y/Largeur < 0,5	86,30	116,76	105,74	105,14	92,53
	0,5 < y/Largeur < 0,75	88,01	116,81	104,82	102,53	93,76
	0,75 < y/Largeur < 1,0	101,50	108,97	107,28	97,66	107,55

Annexe II

	Cr (C/C0) (%)	0 < x/Longueur < 0,2	0,2 < x/Longueur < 0,4	0,4 < x/Longueur < 0,6	0,6 < x/Longueur < 0,8	0,8 < x/Longueur < 1,0
S u p	0 < y/Largeur < 0,25	78,82	82,25	70,97	66,04	61,69
	0,25 < y/Largeur < 0,5	82,90	66,16	71,42	82,57	55,43
	0,5 < y/Largeur < 0,75	85,82	76,44	69,02	65,82	56,35
	0,75 < y/Largeur < 1,0	83,46	62,84	62,27	67,67	61,56
I n f	0 < y/Largeur < 0,25	712,98	355,51	161,93	98,01	66,86
	0,25 < y/Largeur < 0,5	98,10	99,56	84,33	74,60	66,04
	0,5 < y/Largeur < 0,75	94,48	89,85	77,62	74,55	66,62
	0,75 < y/Largeur < 1,0	127,64	97,26	81,61	71,64	79,46

	Cu (C/C0) (%)	0 < x/Longueur < 0,2	0,2 < x/Longueur < 0,4	0,4 < x/Longueur < 0,6	0,6 < x/Longueur < 0,8	0,8 < x/Longueur < 1,0
S u p	0 < y/Largeur < 0,25	141,34	95,81	101,93	92,84	77,93
	0,25 < y/Largeur < 0,5	115,18	89,52	98,85	96,40	70,60
	0,5 < y/Largeur < 0,75	113,94	96,12	101,31	86,40	73,29
	0,75 < y/Largeur < 1,0	124,80	103,71	102,77	92,93	79,39
I n f	0 < y/Largeur < 0,25	150,61	98,57	93,13	100,14	83,21
	0,25 < y/Largeur < 0,5	108,61	95,88	103,65	102,11	83,67
	0,5 < y/Largeur < 0,75	99,78	108,13	101,86	100,28	87,10
	0,75 < y/Largeur < 1,0	144,64	99,88	104,76	91,48	105,63

Annexe II

	Ni (C/C0) (%)	0 < x/Longueur < 0,2	0,2 < x/Longueur < 0,4	0,4 < x/Longueur < 0,6	0,6 < x/Longueur < 0,8	0,8 < x/Longueur < 1,0
S u p	0 < y/Largeur < 0,25	38,19	34,74	33,85	31,10	29,78
	0,25 < y/Largeur < 0,5	42,25	33,24	37,65	37,42	27,83
	0,5 < y/Largeur < 0,75	44,94	35,99	34,45	30,21	26,03
	0,75 < y/Largeur < 1,0	65,81	48,05	47,61	40,84	36,05
I n f	0 < y/Largeur < 0,25	1411,91	628,78	231,45	93,76	55,45
	0,25 < y/Largeur < 0,5	49,92	49,68	43,36	40,31	34,80
	0,5 < y/Largeur < 0,75	39,32	49,12	39,80	38,13	33,63
	0,75 < y/Largeur < 1,0	202,48	132,11	87,98	63,22	75,60

	Pb (C/C0) (%)	0 < x/Longueur < 0,2	0,2 < x/Longueur < 0,4	0,4 < x/Longueur < 0,6	0,6 < x/Longueur < 0,8	0,8 < x/Longueur < 1,0
S u p	0 < y/Largeur < 0,25	139,64	93,54	98,14	89,77	75,01
	0,25 < y/Largeur < 0,5	112,63	88,59	98,06	95,25	67,76
	0,5 < y/Largeur < 0,75	119,21	96,99	100,82	87,98	71,20
	0,75 < y/Largeur < 1,0	130,51	107,86	106,88	91,77	75,39
I n f	0 < y/Largeur < 0,25	150,39	101,23	93,37	99,68	82,69
	0,25 < y/Largeur < 0,5	103,80	97,07	102,18	100,01	84,38
	0,5 < y/Largeur < 0,75	94,09	108,40	104,34	99,81	86,55
	0,75 < y/Largeur < 1,0	120,73	101,80	105,26	92,30	102,07

Annexe II

	Zn (C/C0) (%)	0 < x/Longueur < 0,2	0,2 < x/Longueur < 0,4	0,4 < x/Longueur < 0,6	0,6 < x/Longueur < 0,8	0,8 < x/Longueur < 1,0
S u p	0 < y/Largeur < 0,25	114,06	103,81	100,41	95,93	91,99
	0,25 < y/Largeur < 0,5	104,25	93,31	97,38	97,97	86,80
	0,5 < y/Largeur < 0,75	107,65	97,52	95,39	93,07	88,00
	0,75 < y/Largeur < 1,0	111,64	104,21	103,27	99,47	94,47
I n f	0 < y/Largeur < 0,25	97,48	114,11	92,57	99,21	94,17
	0,25 < y/Largeur < 0,5	60,38	107,53	102,89	100,06	93,67
	0,5 < y/Largeur < 0,75	66,42	120,83	101,30	99,76	95,95
	0,75 < y/Largeur < 1,0	55,11	122,95	102,58	97,43	102,91

	Hg (C/C0) (%)	0 < x/Longueur < 0,2	0,2 < x/Longueur < 0,4	0,4 < x/Longueur < 0,6	0,6 < x/Longueur < 0,8	0,8 < x/Longueur < 1,0
S u p	0 < y/Largeur < 0,25	122,29	88,56	98,13	115,83	76,66
	0,25 < y/Largeur < 0,5	98,24	99,73	121,81	124,22	69,18
	0,5 < y/Largeur < 0,75	103,53	98,71	100,80	96,51	65,67
	0,75 < y/Largeur < 1,0	101,81	96,46	109,79	98,23	53,86
I n f	0 < y/Largeur < 0,25	121,29	101,45	109,34	108,09	90,26
	0,25 < y/Largeur < 0,5	86,63	83,81	101,04	99,52	78,26
	0,5 < y/Largeur < 0,75	124,06	99,63	102,62	102,75	75,58
	0,75 < y/Largeur < 1,0	125,67	102,69	127,14	103,87	128,82

Annexe III

Les 27 produits de la famille des ciments courants (NF EN 197 – 1)

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse) ^{a)}										Constituants secondaires	
			Constituants principaux											
			Clinker K	Laitier de haut fourneau S	Fumée de silice D ^{b)}	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné T	Calcaire			
Naturelle P	Naturelle calcinée Q	Silicieuse V				Calcaïque W	L	LL						
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Ciment Portland composé ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →									0-5	
		CEM II/B-M	65-79	← 21-35 →									0-5	
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →				—	—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →				—	—	—	—	0-5	
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →		—	—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →		—	—	—	—	—	0-5	

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.

b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.

c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment (voir un exemple à l'article 8).

Résumé :

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des méthodes de traitement des sédiments de dragage en vue de leur remédiation et leur valorisation : la méthode électrocinétique et la méthode solidification/stabilisation. Deux dispositifs expérimentaux (à deux échelles différentes) ont été développés et une série d'essais électrocinétiques ont été effectués sous différentes conditions (valeurs du potentiel électrique, système ouvert/fermé, solutions d'électrolyte : EDTA, EDDS, NTA et Acide citrique). Chaque chélatant fournit une efficacité d'extraction sur un métal donné. Les résultats obtenus montrent que le contrôle de pH à la cathode par l'acide citrique et l'ajout d'un tensio-actif (Tween 20) peuvent augmenter l'effet de remédiation des métaux. Par ailleurs, lorsque le système est fermé, l'efficacité d'électroremédiation est plus élevée. Les abattements obtenus pour les métaux dans la matrice des sédiments sous des conditions optimales peuvent atteindre 60 %. Pour ce qui est de la solidification/stabilisation, plusieurs formulations (de chaux, de ciment et de fumée de silice) associées au sédiment ont été testées dans le but de reconstituer un matériau résistant et durable dans l'objectif de son utilisation dans les remblais routiers. Les éprouvettes de sédiment traitées ont été soumises à des conditions sévères de température et d'humidité. Des essais de lixiviation ont été effectués sur le matériau obtenu afin de déterminer la capacité des formulations à stabiliser les éléments polluants contenus dans le sédiment. Les résultats obtenus avec 12 différentes formulations ont montré que la résistance requise est obtenue avec des proportions raisonnables d'ajouts, tandis que l'exigence de durabilité nécessite une plus grande proportion de chaux.

Mots clés :

Électroremédiation, Solidification/Stabilisation, Sédiment de dragage, Éléments traces métalliques

Abstract:

This thesis research is devoted to investigate the treatment methods of dredged sediments in order their restoration and valorisation: electroremediation and solidification/stabilization. Two experimental set-up (at two different scales) have been designed and a series of tests were performed under different conditions (electric potential values, opened/closed system, electrolyte solutions: EDTA, EDDS, NTA and Citric Acid). Each chelating agent provides an extraction efficiency for a given metal. The obtained results show that the pH control at the cathode by citric acid and its combinations with a surfactant (Tween 20) can increase the metal removal effect. Moreover, under closed system condition, metal removal efficiency became stronger. The obtained metal removals values within the matrix of sediment under optimal conditions can reach 60%. As regard to the solidification/stabilization, several formulations (of lime, cement and silica fume) associated to the sediment were tested in order to create a resistant and sustainable material forwarding to be used as a road embankments. The specimen of treated sediment were submitted to severe conditions of temperature and wettability. Leaching tests were carried out on the obtained material in order to assess a capability of used formulations to stabilize pollutant elements contained in the sediment. The obtained results from 12 different formulations showed that the required resistance is obtained with the reasonable proportions of binders, while the sustainability requirement need higher lime content in the formulation.

Key words:

Electroremediation, Solidification/Stabilization, Dredged sediments, Heavy metals