



**HAL**  
open science

# Traitement électrocinétique des sédiments de dragage multi-contaminés et évolution de leur toxicité

Yue Tian

► **To cite this version:**

Yue Tian. Traitement électrocinétique des sédiments de dragage multi-contaminés et évolution de leur toxicité. Génie civil. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMLH24 . tel-01745565

**HAL Id: tel-01745565**

**<https://theses.hal.science/tel-01745565>**

Submitted on 28 Mar 2018

**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

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : GENIE CIVIL

Préparée au sein de « Université Le Havre Normandie »

### TRAITEMENT ELECTRODYNAMIQUE DES SEDIMENTS DE DRAGAGE MULTI-CONTAMINES ET EVOLUTION DE LEUR TOXICITE

Présentée et soutenue par

Yue TIAN

Thèse soutenue publiquement le 15 décembre 2017  
devant le jury composé de

Mme. SIMONNOT Marie-Odile	PU, université de Lorraine	Rapporteur
M. PHAM VAN BANG Damien	Dr-HDR, CEREMA et université Paris-Est	Rapporteur
Mme. DJERAN-MAIGRE Irini	PU, INSA de Lyon	Examineur
M. OUDDANE Baghdad	PU, université de Lille 1	Examineur
M. WANG HuaQing	PU, université Le Havre Normandie	Examineur
Mme. KOLTALO Florence	MCF-HDR, université Rouen Normandie	Co-directrice
Mme. BOULANGE-LECOMTE Céline	MCF, université Le Havre Normandie	Encadrante
M. BENAMAR Ahmed	MCF-HDR, université Le Havre Normandie	Directeur
M. THANNBERGER Laurent	Docteur, entreprise VALGO, Petit-Couronne	Invité

Thèse co-dirigée par Ahmed BENAMAR (LOMC, UMR 6294) et Florence KOLTALO (COBRA, UMR 6014)





# Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire Ondes et Milieux Complexes (LOMC), UMR 6294 CNRS de l'Université du Havre, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique - Réactivité et Analyse (COBRA), UMR 6014 CNRS de l'Université de Rouen et le Laboratoire Stress Environnementaux et BIOSurveillance des milieux aquatiques (SEBIO), UMR-I 02 de l'Université du Havre. Ce travail de thèse a bénéficié d'une allocation de recherche doctorale de la Région Haute-Normandie, dans le cadre du projet structurant SEDEVAR (SEdiments, DEcontamination, VALorisation, Restauration écologique) de la SFR SCALE (Sciences Appliquées à l'Environnement).

En premier lieu, je tiens à remercier mes encadrants Ahmed BENAMAR, Florence KOLTALO et Céline BOULANGÉ-LECOMTE qui m'ont donné l'opportunité de faire cette thèse, pour leur grand soutien pendant les étapes différentes de cette recherche, et qui ont dirigé ce travail avec un esprit responsable. Je remercie Madame KOLTALO pour l'accueil dont j'ai bénéficié la première année de ma thèse au sein du laboratoire COBRA où j'ai apprécié la sympathie de l'ensemble de l'équipe. Sa grande patience, son soutien à tout moment et ses conseils pertinents, qu'ils soient scientifiques ou non, m'ont beaucoup aidé et encouragé tout au long de ma thèse.

J'adresse également toute ma gratitude à Madame Céline BOULANGE-LECOMTE pour son aide scientifique sur la partie écotoxicologie de ma thèse. Je tiens à remercier aussi les techniciennes de l'équipe SEBIO, Mesdames Nathalie GIUSTI, Aurélie DUFLOT, Stéphanie OLIVIER et Agnès PORET pour leur aide permanente sur les manipulations les plus difficiles.

Ce travail de thèse s'est nourri aussi de nombreuses discussions avec mes collègues du laboratoire LOMC. En particulier, je remercie Madame Laila MESRAR et Messieurs Yue SONG et Enze MA pour nos vives conversations, qui m'ont amené à de profondes réflexions.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à tous les membres des équipes des laboratoires COBRA, LOMC et SEBIO pour leur amitié et leur soutien qui resteront pour moi un bon souvenir.

Enfin, je remercie ma famille, mon père, ma mère et en particulier Mademoiselle QIAN Xiyu, pour leur accompagnement constant et attentionné, y compris aux moments difficiles de ma thèse. A eux, je dédie ce travail.



# Table des Matières

Remerciements .....	i
Table des Matières .....	iii
Liste des principaux symboles et abréviations .....	xi
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Les sédiments de dragage : contaminants, toxicité et procédés de décontamination	
7	
I.1. Sédiments et opérations de dragage .....	8
I.1.1. Formation des sédiments .....	8
I.1.2. Opérations de dragage en France et dans le monde .....	8
I.1.3. Réglementation française sur la gestion des sédiments de dragage .....	9
Immersion des sédiments .....	9
Dépôt des sédiments à terre – Exemple de la Chambre de dépôt de Tancarville.....	11
I.2. Contaminants présents dans les sédiments .....	13
I.2.1. Eléments traces (ET) .....	14
I.2.2. Contaminants organiques .....	15
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) .....	15
Polychlorobiphényles (PCB).....	19
I.2.3. Devenir des contaminants dans les sédiments.....	20
I.3. Méthodes analytiques .....	23
I.3.1. Méthodes de préparation des échantillons .....	23
Extraction des contaminants organiques .....	23
I.3.1.1.1. Extraction conventionnelle par Soxhlet .....	23
I.3.1.1.2. Extraction assistée par micro-ondes (MAE) .....	23
I.3.1.1.3. Extraction par dispersion de la matrice sur phase solide (MSPD).....	25
Minéralisation des éléments traces.....	26

I.3.2.	Méthodes de dosage des contaminants.....	26
	Analyse des contaminants organiques par GC-MS.....	26
	Dosage des ET par ICP-AES .....	27
I.4.	Technologies de remédiation .....	27
I.4.1.	Traitements physico-chimiques conventionnels .....	28
	Traitements chimiques par lessivage ou oxydation.....	28
	Traitements physiques : venting et thermique.....	29
I.4.2.	Traitements biologiques : bioremédiation et phytoremédiation.....	29
I.4.3.	Remédiation électrocinétique .....	31
I.5.	Focus sur le traitement électrocinétique (EK).....	32
I.5.1.	Electrolyse de l'eau .....	33
I.5.2.	Transport électrocinétique.....	34
I.5.2.1.	L'électromigration .....	34
I.5.2.2.	L'électro-osmose.....	35
I.5.2.2.1.	Théorie de Helmholtz-Smoluchowski.....	35
I.5.2.2.2.	Potentiel zêta .....	37
I.5.2.2.3.	Perméabilité électroosmotique .....	38
I.5.2.2.4.	pH isoélectrique .....	39
I.5.2.3.	L'électrophorèse.....	39
I.5.2.4.	Les réactions électrochimiques .....	39
I.5.3.	Traitement électrocinétique amélioré.....	40
I.5.3.1.	Techniques d'acidification et de contrôle du pH .....	41
I.5.3.2.	Additifs pour l'amélioration du traitement électrocinétique.....	42
I.5.3.2.1.	Les agents de complexation et chélatants .....	43
I.5.3.2.2.	Les agents tensioactifs (surfactants) et les cosolvants organiques .....	45
I.5.3.2.3.	Les agents réducteurs et oxydants .....	46
I.5.4.	Synthèse des résultats marquants de la littérature .....	47

I.6.	Evaluation de l'écotoxicité des sédiments.....	51
I.6.1.	Contexte réglementaire .....	51
	Directive Cadre sur l'Eau (Water Framework Directive).....	51
	Critère H14.....	51
I.6.2.	Contexte écologique : l'estuaire de la Seine .....	52
I.6.3.	Evaluation in vivo de l'écotoxicité .....	53
	Toxicité aiguë.....	54
	Toxicité chronique.....	54
I.6.4.	Le modèle écotoxicologique : Eurytemora affinis .....	55
	Zooplancton.....	55
	Le copépode Eurytemora affinis .....	55
I.6.4.1.1.	Répartition géographique dans l'hémisphère nord.....	55
I.6.4.1.2.	Ecologie d'E. affinis en estuaire de Seine .....	56
I.6.4.1.3.	Cycle de vie .....	57
	Utilisation des copépodes comme espèce modèle en écotoxicologie .....	58
I.6.4.1.4.	Les normes des tests copépodes .....	58
I.6.4.1.5.	Effets toxiques des HAP, PCB et métaux chez les copépodes.....	58
I.6.4.1.6.	Bioaccumulation des contaminants organiques et des métaux chez E. affinis	60
I.7.	Conclusions partielles .....	61
Chapitre II.	Caractérisation des sédiments et analyse des contaminants cibles.....	63
II.1.	Caractérisation des sédiments de dragage .....	64
II.1.1.	Prélèvement du sédiment .....	64
II.1.2.	Propriétés physico-chimiques du sédiment de Tancarville .....	65
II.1.2.1.	Caractéristiques des sédiments .....	65
II.1.2.1.1.	Granulométrie .....	65
	Composition minéralogique des sédiments.....	67

II.1.2.1.2.	Fraction minérale .....	67
II.1.2.1.3.	Fraction organique .....	68
II.1.2.2.	Paramètres physico-chimiques du sédiment de Tancarville .....	70
II.2.	Analyse des contaminants dans le sédiment de Tancarville.....	71
II.2.1.	Contaminants métalliques .....	71
II.2.1.1.	Méthode d'analyse développée et validation.....	71
II.2.1.2.	Mesure des ET cibles dans le sédiment de Tancarville .....	74
II.2.2.	Contaminants organiques .....	74
II.2.2.1.	Méthode d'analyse développée et validation.....	74
II.2.2.2.	Mesure des HAP et PCB cibles .....	81
II.2.2.3.	Evolution de la contamination organique dans le temps.....	82
II.3.	Développement d'une méthode alternative d'analyse des contaminants organiques	84
II.3.1.	Principe de la MSPD .....	85
II.3.1.1.	Préparation d'un sédiment modèle dopé.....	85
II.3.1.2.	Principe général de la méthode MSPD .....	86
II.3.2.	Optimisation de la méthode MSPD.....	87
II.3.2.1.	Influence de la nature et du volume du solvant d'élution.....	87
II.3.2.2.	Influence de la nature des additifs (dispersants/adsorbants).....	89
II.3.2.3.	Effet du temps de broyage .....	90
II.3.3.	Validation de la méthode MSPD.....	91
II.3.3.1.	Répétabilité et reproductibilité de la MSPD .....	91
II.3.3.2.	Validation sur le sédiment standard certifié CNS391 .....	92
II.4.	Conclusions partielles .....	95
Chapitre III.	Traitement électrocinétique des sédiments de dragage .....	98
III.1.	Mise en œuvre des traitements électrocinétiques.....	99
III.1.1.	Dispositif d'électroremédiation à échelle réduite.....	99

III.1.2.	Choix des additifs .....	100
III.1.2.1.	Contrôle du pH et chélatants .....	100
III.1.2.2.	Utilisation de surfactants ou biosurfactants .....	101
III.1.3.	Electroremédiation en semi-pilote .....	103
III.1.4.	Mesures des paramètres physicochimiques .....	106
III.1.4.1.	Mesure du pH des sédiments et des effluents des électrodes .....	106
III.1.4.2.	Intensité électrique.....	106
III.1.4.3.	Flux électroosmotique .....	106
III.1.5.	Programme expérimental.....	107
III.2.	Résultats et discussion.....	108
III.2.1.	Essais en cellule de laboratoire.....	108
III.2.1.1.	Essais préliminaires (EKp) sur le sédiment dopé .....	108
III.2.1.1.1.	Evolution du pH.....	108
III.2.1.1.2.	Conductivité électrique.....	109
III.2.1.1.3.	Remédiation des polluants organiques (HAP et PCB) .....	110
III.2.1.1.4.	Remédiation des métaux lourds.....	111
III.2.1.2.	Traitement des sédiments de Tancarville – électrolyte: eau pure (essai EK0)	112
III.2.1.2.1.	Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie	112
III.2.1.2.2.	Flux électro-osmotique cumulé .....	113
III.2.1.2.3.	Variation du pH et de la conductivité électrique .....	114
III.2.1.2.4.	Abattement des ET .....	115
III.2.1.2.5.	Décontamination des HAP et PCB .....	119
III.2.1.3.	Traitement des sédiments avec des biosurfactants et l'acide citrique (essais EK1, EK2 et EK3).....	120
III.2.1.3.1.	Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie	120

III.2.1.3.2.	Flux électro-osmotique cumulé .....	121
III.2.1.3.3.	Variation du pH et de la conductivité électrique .....	123
III.2.1.3.4.	Abattement des ET .....	126
III.2.1.3.5.	Abattement des HAP et PCB .....	131
III.2.1.4.	Traitement des sédiments avec EDDS + Saponine (essai EK4).....	135
III.2.1.4.1.	Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie	135
III.2.1.4.2.	Flux électroosmotique cumulé.....	136
III.2.1.4.3.	Variation du pH et de la conductivité électrique .....	137
III.2.1.4.4.	Décontamination des ET .....	139
III.2.1.4.5.	Décontamination des HAP et PCB .....	141
III.2.1.5.	Traitement amélioré des sédiments avec Tween 20 + AC (EK5) .....	142
III.2.1.5.1.	Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie	143
III.2.1.5.2.	Flux électroosmotique cumulé.....	144
III.2.1.5.3.	Variation du pH et de la conductivité électrique .....	144
III.2.1.5.4.	Décontamination des ET .....	146
III.2.1.5.5.	Décontamination des HAP et PCB .....	147
III.2.2.	Electro-remédiation en semi-pilote .....	149
III.2.2.1.	Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie	149
III.2.2.2.	Flux électro-osmotiques cumulés .....	150
III.2.2.3.	Variation du pH, de la teneur en eau et de la conductivité électrique des sédiments	151
III.2.2.4.	Abattement des ET .....	154
III.2.2.5.	Décontamination des HAP et PCB .....	159
III.3.	Conclusions partielles .....	162
Chapitre IV.	Analyse toxicologique des sédiments avant et après traitement EK .....	165

IV.1.	Introduction .....	166
IV.2.	Matériels et méthodes.....	167
IV.2.1.	Lyophilisation des sédiments.....	167
IV.2.2.	Préparation des éluviats.....	167
IV.2.3.	Prélèvement et culture des copépodes Eurytemora affinis.....	168
IV.2.4.	Tests de mortalité.....	169
IV.3.	Résultats et discussion.....	169
IV.3.1.	Mortalité d'E. affinis avant et après les remédiations EK .....	169
IV.3.2.	Impact de la nature des additifs, du pH et des contaminants sur la mortalité d'E. affinis	173
IV.3.2.1.	Impact des additifs (biosurfactants et agents chélatants) sur la mortalité d'E. affinis	175
IV.3.2.2.	Impact du pH sur la mortalité de E. affinis.....	177
IV.3.2.3.	Impact de la contamination chimique sur la mortalité d'E. affinis.....	179
IV.3.2.3.1.	Effet des HAP et des PCB .....	179
IV.3.2.3.2.	Effet des métaux .....	179
IV.3.2.3.3.	Effet du temps d'exposition à l'éluviat .....	181
IV.4.	Conclusions partielles .....	182
	Conclusion générale et perspectives.....	184
	Références bibliographiques .....	190
	Liste des Figures.....	210
	Liste des Tableaux.....	216
Annexe I	a	
Annexe II	d	
Annexe III	g	
Résumé	c	
Abstract	a	



# Liste des principaux symboles et abréviations

## Nomenclature

$w$	Vitesse limite verticale de sédimentation	$\text{m s}^{-1}$
$\rho_p$	Masse volumique de la particule	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_f$	Masse volumique du fluide	$\text{kg m}^{-3}$
$g$	Accélération due à la gravité	$\text{m s}^{-2}$
$r$	Rayon de la particule	$\text{m}$
$\mu$	Viscosité dynamique du fluide	$\text{Pa s}$
$\Sigma$	Sommation	
$u_m$	Vitesse ionique	$\text{m s}^{-1}$
$E$	Intensité du champ électrique	$\text{V cm}^{-1}$
$\nu$	Mobilité ionique	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
$q_{eo}$	Flux électro-osmotique	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$\varepsilon$	Permittivité relative	$\text{F m}^{-1}$
$\varepsilon_0$	Permittivité d'un milieu de référence (du vide)	$\text{F m}^{-1}$
$\zeta$	Potentiel Zêta	$\text{mV}$
$\eta$	Viscosité des solutions	$\text{Pa s}$
$n_e$	Porosité efficace	
$\tau$	Tortuosité	
$A$	Section de la matrice	$\text{m}^2$
$k_e$	Coefficient de perméabilité électro-osmotique	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$n$	Porosité de la matrice	

## Abréviations

A	Anode
AC	Acide citrique
Ace	Acénaphène
ACP	Analyse en composantes principales
Acy	Acénaphylène
Ant	Anthracène
B(a)ant	Benz[a]anthracène
B(a)pyr	Benzo[a]pyrène
B(b)flt	Benzo[b]fluoranthène
B(ghi)per	Benzo[g,h,i]pérylène
B(k)flt	Benzo[k]fluoranthène
CE	Conductivité électrique
CE <sub>50</sub>	Concentration efficace 50%
Chry	Chrysène
CL <sub>50</sub>	Concentration létale 50%
CMC	Concentration micellaire critique
COBRA	Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique - Réactivité et Analyse
COV	Composés organiques volatils
COT	Carbone organique total
Db(ah)ant	Dibenz[a,h]anthracène
DCE (WFD)	Directive Cadre sur l'Eau (Water Framework Directive)
DTPA	Acide diéthylène triamine pentaacétique
EDDS	Acide éthylène diamine disuccinique

EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
EK	Essai électrocinétique
EKp	Essai électrocinétique préliminaire
ET	Eléments Traces
FEO	Flux électro-osmotique
Flt(D10)	Fluoranthène perdeutééré
Fluo	Fluorène
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GEODE	Groupe d'Étude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement
GPMH	Grand Port Maritime du Havre
GPMR	Grand Port Maritime de Rouen
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
ICP-AES	Spectroscopie d'émission atomique à plasma et à couplage inductif
Inf	Couche inférieure des sédiments
ISO	Organisation internationale de normalisation
I(123cd)pyr	Indeno[1,2,3,cd]pyrène
K	Cathode
LOMC	Laboratoire Ondes et Milieux Complexes
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
M	Métal
MAE	Extraction assistée par micro-ondes
MEEDDM	Ministère de l'écologie de l'énergie du développement durable et de la mer
MNA	Atténuation naturelle contrôlée

MO	Matière organique
MSPD	Extraction par dispersion de la matrice sur phase solide
Naph	Naphtalène
nZVI	Nanoparticule de fer de valence zéro (Nano zero valent iron)
OSPAR	Convention pour la protection du milieu marin de l'atlantique du nord-est
PCB	Polychlorobiphényles
PerD12	Perylène perdeutééré
PHE	Phénantrène
Pyr	Pyrène
SCALE	Fédération des SCiences Appliquées à L'Environnement de Haute-Normandie
SEDEVAR	SEdiments, DEcontamination, VALorisation, Restauration écologique
SPE	Extraction sur phase solide
Sup	Couche supérieure des sédiments
US-EPA	Agence de protection de l'environnement des USA

# Introduction générale

Les travaux de recherche menés dans cette thèse rentrent dans les principaux objectifs du projet de recherche pluridisciplinaire SEDEVAR (SEdiments, DEcontamination, VALorisation, Restauration écologique), financé dans le cadre du réseau régional et de la Fédération de Recherche SCALE (SCiences Appliquées à L'Environnement) par la région Haute-Normandie. Cette étude pluridisciplinaire, effectuée principalement au sein de l'équipe Géoenvironnement et Milieux Poreux du laboratoire LOMC de l'Université Le Havre-Normandie, en collaboration avec les laboratoires COBRA de l'Université de Rouen-Normandie et SEBIO de l'Université du Havre, contribue à étudier le procédé de traitement électrocinétique des sédiments de dragage multi-contaminés et son optimisation, en passant par l'amélioration des méthodes d'analyse des contaminants organiques (HAP et PCB), mais aussi par l'étude de la toxicité des sédiments avant et après leur remédiation électrocinétique.

Afin de maintenir les activités portuaires et en particulier assurer la navigabilité des ports ou des chenaux, les opérations de dragage sont nécessaires pour enlever les sédiments accumulés dans les zones portuaires ou estuariennes. En France, l'entretien annuel des voies de navigation génère environ 50 millions m<sup>3</sup> de sédiments dragués dans les ports maritimes et 5 millions m<sup>3</sup> de sédiments provenant des cours d'eau, fleuves et canaux (Benard, 2009). Dans l'estuaire de la Seine, le volume de sédiments dragués annuellement au niveau du port du Havre et de Rouen peut atteindre 7 millions m<sup>3</sup> (Moussard, 2009). La majorité des sédiments dragués est immergée en mer dans des zones relativement éloignées du littoral.

A cause des activités anthropiques industrielles, agricoles et urbaines, certains contaminants organiques persistants (HAP, PCB, pesticides, etc.) et inorganiques (Cd, Cr, Pb, As, Hg, etc) s'accumulent avec le temps dans les sédiments. Ces contaminants présents dans les sédiments peuvent nuire à la santé des organismes aquatiques et peuvent avoir ainsi des impacts potentiellement néfastes sur l'écosystème. L'immersion des sédiments dragués et contaminés est donc désormais strictement réglementée par des législations nationales et des conventions internationales (Achour, 2013). Seuls les sédiments non ou très peu contaminés pourraient être

immergés selon ces réglementations de plus en plus rigoureuses. Les sédiments dragués fortement contaminés doivent désormais être stockés dans des sites de dépôt, voire de confinement. Mais il devient nécessaire de trouver des solutions afin de réduire le volume des sédiments à stocker à l'avenir, car la plupart des sites de dépôt sont saturés en Europe (Ammami, 2013). D'autre part, il devient urgent de trouver des solutions viables de décontamination de ces sédiments, avant leur immersion ou pour leur trouver d'autres utilisations (valorisation) dans l'optique de développer une économie circulaire.

La quantité importante des sédiments dragués et la présence de contaminations multiples et persistantes présentent un défi important dans le cadre du développement durable. De nombreuses technologies de remédiation des sédiments contaminés ont été mises en œuvre, telles que la lixiviation/lessivage des sédiments, le traitement thermique, la bioremédiation, la remédiation par oxydation (procédé Fenton). Malheureusement, les techniques classiques de décontamination appliquées à des sols pollués sont généralement peu efficaces sur les sédiments, constitués de particules fines et donc peu perméables, contenant une quantité importante de matière organique d'origine anthropique très rétive pour les contaminants organiques. De plus, ils contiennent peu ou pas de microorganismes aérobies susceptibles de dégrader naturellement les contaminants organiques. Parmi les procédés de décontamination, la remédiation électrocinétique apparaît comme une méthode prometteuse et plutôt facile à implanter in situ, adaptée pour décontaminer les sédiments ou sols peu perméables. Par ailleurs, cette méthode peut permettre de combiner plusieurs objectifs, à savoir la déshydratation du matériau afin de diminuer son volume, et la décontamination simultanée de plusieurs familles de polluants, à la fois organiques et inorganiques. Le procédé de remédiation électrocinétique (électroremédiation ou procédé EK) repose sur l'application d'un courant électrique de faible densité sur une matrice de sédiment à traiter, grâce à l'implantation d'électrodes au sein de la matrice, suivant des géométries adaptées. Ce procédé est donc beaucoup moins énergivore qu'un traitement thermique et ne nécessite pas des installations de traitement au coût prohibitif. Sous l'effet du champ électrique imposé dans le milieu, les contaminants chargés électriquement sont transportés vers l'une ou l'autre des électrodes, ainsi que les molécules d'eau qui peuvent elles-mêmes transporter des molécules neutres solubles. Cette méthode de remédiation, relativement simple, peut être améliorée en ajoutant des additifs, qu'il est aisé d'introduire dans les compartiments des électrodes, et elle peut être combinée avec d'autres techniques de décontamination telles que la remédiation par oxydation Fenton ou la bioremédiation (y compris la phytoremédiation).

Même si le procédé EK est étudié depuis une vingtaine d'années, il faut réaliser que de nombreuses recherches sont encore à réaliser afin non seulement d'améliorer les rendements d'abattement des contaminants par le procédé électrocinétique, mais également pour comprendre les effets d'échelle quand on passe des essais en laboratoire à des essais à l'échelle du terrain. Il n'est en effet pas simple de trouver les bonnes combinaisons d'additifs susceptibles d'améliorer simultanément la décontamination de composés organiques et inorganiques, aux propriétés physico-chimiques très différentes. Par ailleurs, il s'agit d'adapter le procédé EK à des sédiments naturellement contaminés, particulièrement réfractaires aux techniques classiques de décontamination, et non plus à des matrices dopées peu représentatives, comme dans beaucoup d'études dans la littérature. Enfin, les recherches sur des gros pilotes de traitement sont encore trop peu nombreuses pour s'affranchir de cette étape intermédiaire, avant d'implanter ultérieurement le procédé EK sur le terrain.

Par ailleurs, concernant l'analyse des contaminants eux-mêmes, indispensable pour évaluer le procédé EK, des méthodes simplifiées, plus rapides et plus efficaces sont fortement demandées. Les méthodes classiques d'extraction des contaminants organiques dans les sédiments utilisées (Soxhlet) présentent plusieurs inconvénients, tels qu'une durée d'extraction trop longue et l'utilisation d'un volume trop important de solvants organiques. D'autres techniques, plus récentes, nécessitent des équipements relativement onéreux et une étape de purification supplémentaire (extraction assistée par micro-ondes MAE) qui abaissent la vitesse de préparation des échantillons et ainsi le rendement d'analyse. De nouvelles méthodes d'extraction des contaminants, alliant en même temps la purification de l'échantillon et améliorant le rendement d'extraction, pour un coût très abordable, peuvent être développées. De même, des méthodes d'analyse et de quantification multi-résidus peuvent permettre de gagner un temps considérable sur les étapes d'analyse.

Les recherches concernant l'impact potentiel des sédiments décontaminés sur l'écosystème sont aussi très importantes, particulièrement si le sédiment traité doit être recyclé dans des filières de valorisation en aménagement paysager, réaménagement de berges, comblement de carrières, ou si le site de stockage doit être restauré et réaménagé ultérieurement. Malheureusement, très peu d'études ont été menées jusqu'à maintenant sur l'évolution de la toxicité du sédiment après un traitement EK. La mesure de la toxicité des sédiments *in vitro* ou *in vivo* (à l'aide d'animaux modèles) permet de visualiser les impacts des contaminants sur les cellules ou les organismes et peut ainsi nous aider à évaluer l'augmentation ou la diminution des risques écotoxicologiques provenant de la mise en œuvre du traitement de remédiation. *Eurytemora affinis*, animal modèle

choisi dans cette étude, représente 90% des zooplanctons au niveau de l'estuaire de la Seine et semble être une espèce appropriée pour étudier la toxicité des sédiments dragués avant et après décontamination EK.

Cette thèse comporte quatre chapitres :

### **Chapitre I. « Les sédiments de dragage : contaminants, toxicité et procédés de décontamination »**

Dans ce chapitre, le contexte de l'étude est rappelé, ainsi que les définitions, réglementations et connaissances nécessaires à la compréhension de l'étude ; sont aussi abordés les particularités des sédiments portuaires dragués, les contaminants associés et leur toxicité, les méthodes d'analyse des contaminants, ainsi que les technologies de remédiation applicables aux sédiments, avec un focus sur l'électroremédiation. Les bases de l'évaluation de l'écotoxicité d'un sédiment, ainsi que l'animal modèle (copépode) utilisé pour les tests de mortalité sont présentés.

### **Chapitre II. « Caractérisation des sédiments et analyse des contaminants cibles »**

Cette partie se concentre sur la caractérisation des sédiments (paramètres physico-chimiques), le choix et les teneurs mesurées des différentes familles de contaminants cibles et l'évolution de la contamination organique dans le temps (atténuation naturelle), qui servira de base pour comprendre l'intérêt de développer une méthode de remédiation des sédiments dragués. Le développement d'une nouvelle méthode alternative d'extraction pour l'analyse des contaminants organiques ciblés (MSPD) sera également présenté, pour un futur usage dans le cadre d'analyses nombreuses (particulièrement dans le cadre des études en gros pilote de décontamination EK ou sur le terrain), plus rapides et à moindre coût.

### **Chapitre III. « Traitement électrocinétique des sédiments de dragage »**

Ce troisième chapitre présente plus précisément le processus de décontamination électrocinétique et les recherches réalisées depuis deux décennies, les différents mécanismes de transport des contaminants chargés ou neutres, les méthodes d'amélioration utilisées pour optimiser le procédé EK. Ensuite, les résultats des différentes expériences menées à l'échelle du pilote de laboratoire sont détaillés et discutés : tout d'abord avec des essais préliminaires sur un sédiment reconstitué et dopé, ensuite avec des essais menés sur un sédiment naturellement contaminé prélevé dans une chambre de dépôt portuaire. Par la suite, un essai en semi-pilote au

laboratoire est décrit, phase expérimentale permettant de prendre en compte les effets d'échelle dans le processus de décontamination EK avant de projeter des essais sur site.

#### **Chapitre IV. « Analyse toxicologique des sédiments avant et après traitement EK »**

Les résultats sur la toxicité des sédiments avant et après les différents traitements EK, évaluée à partir de la mortalité des copépodes *Eurytemora affinis*, sont présentés dans cette quatrième partie. Par la suite, seront réalisées et discutées les études de corrélations (ACP) entre la nature et la teneur des contaminants, les paramètres physico-chimiques du sédiment traité, la nature et la concentration des additifs d'amélioration introduits et leurs impacts sur la mortalité des copépodes.

Une conclusion générale sur les résultats des travaux effectués durant ce travail de thèse et les perspectives envisagées sont présentées en dernière partie. Des annexes sont ajoutées à la fin de ce manuscrit après la liste des références bibliographiques.



**Chapitre I. Les sédiments de dragage :  
contaminants, toxicité et procédés de  
décontamination**

## **I.1. Sédiments et opérations de dragage**

### **I.1.1. Formation des sédiments**

Le sédiment est un sol naturel formé par des processus d'altération atmosphérique et d'érosion, qui est ensuite transporté par l'action du vent, de l'eau (le plus souvent) ou de la glace, et/ou par la force de gravité agissant sur les particules. Les dunes de sable désertique et le loess sont des exemples de transport et de dépôt éoliens. Les dépôts de moraine glaciaire sont des sédiments transportés par la glace. Les sédiments sont dans la plupart des cas transportés par de l'eau à l'état liquide. Les sables de plage et les boues de cours d'eau sont des exemples de transport marin ou fluvial et de dépôt des particules de sédiment. Les sédiments des estuaires sont constitués des particules les plus fines tout au long de la rivière car ils se sont déposés plus difficilement, grâce à un écoulement lent et à l'effet des marées, selon la loi de Stokes :

$$w = \frac{(\rho_p - \rho_f)gr^2}{4,5 \mu} \quad (\text{I.1})$$

où  $w$  est la vitesse limite verticale de sédimentation,  $\rho$  est la masse volumique (les indices  $p$  et  $f$  indiquent respectivement particule et fluide),  $g$  est l'accélération due à la gravité,  $r$  est le rayon de la particule et  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide.

L'eau érode physiquement et chimiquement les roches et les sols lorsqu'elle est drainée. En suivant le processus naturel de sédimentation, les particules minérales ou organiques en suspension s'accumulent au fond des cours d'eau et des ports fluviaux ou maritimes, grâce à la floculation ou la gravité (Bénard et al, 2013).

### **I.1.2. Opérations de dragage en France et dans le monde**

En France, environ 50 millions de  $m^3$  de sédiments sont extraits chaque année, selon une enquête du Cerema réalisée en 2011 (Centre d'études et d'expertise sur les risques, l'environnement, la mobilité et l'aménagement), soit 33,23 millions de tonnes de matières sèches. Environ 81% de ces sédiments sont dragués par les 7 grands ports maritimes (Le Havre, Bordeaux, Rouen, Nantes, Marseille, Dunkerque et La Rochelle) (El Fadili et Messenger, 2015), afin d'améliorer la navigabilité dans les chenaux et maintenir ainsi l'activité économique.

Aux États-Unis, environ 14 à 28 millions de  $m^3$  de sédiments contaminés sont dragués chaque année, ce qui représente environ 5 à 10% des volumes totaux de sédiments dragués (Ruggaber,

2000). En Californie, les rivières sont la principale source de sédiments à grains fins qui sont chariés vers l'océan, avec une décharge annuelle moyenne d'environ 34 millions de tonnes. L'érosion des falaises côtières contribue à hauteur d'environ 3 millions de tonnes de sédiments fins par an (Warrick et Storlazzi, 2013).

En Chine, 4,01 millions de tonnes de sédiments au fond du Lac Dian (province de Yunnan) ont été dragués en 2014. La même année, 2,9 millions m<sup>3</sup> des sédiments du fleuve Yangzi ont été dragués à Nanjing (province de Jiangsu) pour améliorer la navigabilité. Selon une enquête sur les grandes rivières et les fleuves chinois, environ 1,4 milliard de tonnes de sédiments se déposent annuellement au niveau des cours d'eau, des lacs, des canaux et des réservoirs et une quantité énorme de sédiment (environ 1,8 milliard de tonnes) se dépose dans les estuaires (He et Li, 2006). Le dragage de sédiment est donc nécessaire afin de maintenir la navigabilité et prévenir les risques d'inondation.

### **I.1.3. Réglementation française sur la gestion des sédiments de dragage**

Deux types de gestion sont distinguées en fonction de la qualité physico-chimique des sédiments de dragage : l'immersion en mer (ou clapage) ou la gestion à terre de ces sédiments. Les opérations de dragage sont soumises à une réglementation à la fois au niveau international, mais également au niveau communautaire et national. Ces opérations sont soumises en France aux procédures d'autorisation ou de déclaration au titre de la loi sur l'eau (articles L. 214-1 à L. 214-6 du code de l'environnement). Par défaut, une fois sortis de l'eau, les sédiments sont considérés comme des déchets (Bénard et al, 2013).

#### **Immersion des sédiments**

Les sédiments contaminés ne peuvent pas être immergés directement en mer si l'on respecte les conventions internationales ou françaises (convention d'Oslo (1972), de Londres (1973) et de Paris (1974), etc.) pour éviter les risques potentiels sur l'environnement aquatique. En France, le Groupe d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement (GEODE) a proposé des valeurs seuils N1 et N2 pour certains contaminants préoccupants potentiellement présents dans les sédiments dragués, tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB) et certains éléments traces (ET) (Tableau I-1).

- Le niveau N1 : l'immersion des sédiments peut être autorisée lorsque les concentrations des contaminants ciblés par la convention GEODE sont inférieures au niveau N1 et proches des valeurs de bruits de fond environnementaux. Dans ce cas, l'impact potentiel

des sédiments sur le milieu aquatique est considéré comme neutre ou négligeable. Une fois dépassé le seuil N1, une étude complémentaire est imposée sur les impacts des sédiments sur le milieu aquatique, et les quantités immergées sont limitées.

- Le niveau N2 : les sédiments ne peuvent pas être immergés dans l'eau ou dans la mer lorsque certains des contaminants ciblés par la convention GEODE sont au-dessus de ce niveau, sauf s'il existe des preuves pour assurer qu'il n'existe pas le moindre dommage sur l'environnement aquatique et terrestre. Une étude écotoxicologique est alors requise.

Tableau I-1. Valeurs seuils des niveaux 1 et 2 pour les 16 HAP prioritaires définis par l'US-EPA, les 7 PCB indicateurs et certains ET cibles (GEODE, 2013)

Contaminants	Niveau 1	Niveau 2
<b>HAP</b> ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sédiment sec)		
Naphtalène	160	1130
Acénaphène	15	260
Acénaphylène	40	340
Fluorène	20	280
Anthracène	85	590
Phénanthrène	240	870
Fluoranthène	600	2850
Pyrène	500	1500
Benz[a]anthracène	260	930
Chrysène	380	1590
Benzo[b]fluoranthène	400	900
Benzo[k]fluoranthène	200	400
Benzo[a]pyrène	430	1015
Dibenz[a,h]anthracène	60	160
Benzo[g,h,i]pérylène	1700	5650
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	1700	5650
<b>PCB</b> ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sédiment sec)		
PCB 28	5	10
PCB 52	5	10
PCB 101	10	20
PCB 118	10	20
PCB 138	20	40
PCB 153	20	40
PCB 180	10	20
$\Sigma$ PCB	100	400
<b>ET</b> ( $\text{mg kg}^{-1}$ de sédiment sec)		
As	25	50
Cd	1,2	2,4
Cr	90	180
Cu	45	90

Hg	0,4	0,8
Ni	37	74
Pb	100	200
Zn	276	552

### Dépôt des sédiments à terre – Exemple de la Chambre de dépôt de Tancarville

A la différence de l'immersion des sédiments dragués, il n'existe pas de réglementation spécifique sur la qualité physico-chimique des sédiments pour les déposer à terre. En France, trois types de Centres de Stockage de Déchets (CSD) ont proposé leurs critères d'admission des sédiments dragués, considérés comme des déchets. Dans ces critères, différentes valeurs seuils s'appliquent dans la mise en décharge des sédiments dragués et sont utilisées pour évaluer la dangerosité des sédiments et les précautions de stockage (Tableau I-2) (Le Guern et al, 2004). Des tests de lixiviation des sédiments doivent être effectués auparavant afin de comparer les valeurs obtenues dans les lixiviats à ces valeurs seuils.

Tableau I-2. Extrait des valeurs limites pour l'admission des sédiments de dragage en CSD (tests de lixiviation sur la base d'un ratio liquide-solide de 10 L kg<sup>-1</sup>)

Composés	Valeurs CSD pour déchet inerte (mg kg <sup>-1</sup> )	Valeurs CSD pour déchet non-dangereux (mg kg <sup>-1</sup> )	Valeurs CSD pour déchet dangereux (mg kg <sup>-1</sup> )
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

De plus, on peut aussi déterminer la dangerosité des sédiments selon la norme utilisée pour la valorisation des boues de station d'épuration et pour l'amendement de sols (décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 et arrêté du 8 janvier 1998) (Tableau I-3) (Le Guern et al, 2004).

Tableau I-3. Teneurs maximales admissibles de certains contaminants pour l'épandage de boues de stations d'épuration (STEP) sur sol cultivé ou non cultivé

ET (en mg kg <sup>-1</sup> de matière sèche)	Boues de STEP Norme NF U 44-041	Amendement de Sols Ecolabel Européen 94-98***
As	-	10
Cd*	10	1
Cr	1000	150
Cu	1000	100
Hg	10	1
Mo	-	2
Ni	200	50
Pb	800	100
Se	200	1,5
Zn	3000	300
Cr + Cu + Ni + Zn	4000	
<b>Contaminants Organiques (en µg kg<sup>-1</sup> de matière sèche)</b>		
Somme de 7 PCB **	800	-
Fluoranthène	5000	-
Benzo[b]fluoranthène	2500	-
Benzo[a]pyrène	2000	-

\* valeur fortement réduite depuis le 01/01/2004

\*\* PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

\*\*\* ADEME, 2000 : « La REGLEMENTATION française sur la valorisation agronomique des DECHETS ORGANIQUES ». A noter : 1/ L'écolabel ne se substitue pas à la réglementation mais donne une référence. 2/ L'incorporation de boues d'épuration est interdite depuis 1998 dans ces produits d'amendements.

Dans le cas où les sédiments dragués ne peuvent pas être immergés, ni mis en CSD (essentiellement pour des raisons de coûts prohibitifs au vu des tonnages), ni utilisés en matériaux d'épandage, les ports sont obligés de les déposer à terre dans des chambres de dépôt spécialement conçues, limitées par une digue et composées de remblais refoulés par voie hydraulique. Le matériau se dépose par gravité dans la chambre de dépôt. L'eau additionnelle

s'écoule de la chambre de dépôt vers un bassin de décantation disposant d'un trop plein (déversoir) contrôlé en turbidité, puis de ce bassin de décantation, l'eau est évacuée vers une rivière par des canaux ou canalisations spécialement aménagés à cet effet.

En 2007, la chambre de dépôt du Grand Port Maritime du Havre (GPMH), avec son bassin de décantation, ont été construits à Tancarville (76) (près du Havre, dans l'estuaire de la Seine) pour stocker les sédiments dragués au niveau des écluses du canal de Tancarville (Figure I-1), après autorisation par la préfecture de région (Haute-Normandie). L'eau du bassin de décantation est évacuée vers la Seine.



Figure I-1. Chambre de dépôt de Tancarville, écluses, zone de décantation et lieu de prélèvement des sédiments pour les études (entouré en rouge).

## I.2. Contaminants présents dans les sédiments

Les sédiments peuvent être contaminés par plusieurs éléments organiques et inorganiques et dans la majorité des cas, cela se fait à l'interface avec le milieu aqueux. Les eaux de ruissellement urbaines qui se déversent dans les eaux de surface contiennent souvent des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de l'huile et des métaux ou métalloïdes. Le ruissellement agricole peut contenir des nutriments (nitrates, phosphates...) et des pesticides. Les déversements et les rejets industriels, en particulier ceux qui étaient effectués avant la mise en place des contrôles imposés par les réglementations européennes, peuvent apporter dans l'eau des contaminants synthétisés par l'Homme (comme les PCB) ou des métaux. Le dépôt atmosphérique de substances comme le mercure ou les HAP est une autre source de

contamination des sédiments, de même que le déversement d'eaux souterraines contaminées à travers les sédiments vers les eaux superficielles sus-jacentes.

### 1.2.1. **Eléments traces (ET)**

Le terme « éléments-traces métalliques » (ETM) a eu tendance à remplacer celui de « métaux lourds » empirique et sans définition scientifique précise ou technique unanimement reconnue. ETM englobe les métaux toxiques réellement lourds (densité normalement supérieure à 5000 kg m<sup>-3</sup>), d'autres moins lourds (certains éléments radioactifs) et les métalloïdes (comme l'arsenic As ou l'antimoine Sb). Actuellement, la communauté scientifique préfère parler d'éléments traces (ET), comprenant les métaux, les métalloïdes mais aussi d'autres éléments comme le Sélénium Se.

Certains ET sont dits essentiels, car ils entrent dans le métabolisme d'êtres vivants, tandis que d'autres sont non essentiels. D'une manière générale, les ET sont toxiques au-delà d'un certain seuil de faible concentration, c'est-à-dire même à l'état de traces. D'après la décision de la commission européenne du 3 mai 2000, parmi les ET, tout composé d'antimoine (Sb), d'arsenic (As), de cadmium (Cd), de chrome hexavalent (Cr (VI)), de cuivre (Cu), de plomb (Pb), de mercure (Hg), de nickel (Ni), de sélénium (Se), de tellure (Te), de thallium (Tl) et d'étain (Sn) ainsi que ces matériaux sous forme métallique, est classé comme substance dangereuse.

Les métaux se trouvent naturellement dans la terre et se concentrent à la suite d'activités anthropiques. Les sources communes des contaminants métalliques proviennent de la décomposition des roches naturelles et des déchets miniers et industriels (sidérurgie, automobile, pétrochimie, etc); les émissions des véhicules, les batteries au plomb-acide, les engrais, les peintures contiennent aussi des métaux susceptibles d'être libérés dans l'environnement ; les infrastructures vieillissantes d'approvisionnement de l'eau sont aussi responsables du relargage de certains métaux (Harvey et al, 2015). Après leur entrée dans l'écosystème, les ET sont ensuite transportés par l'eau ou les particules présentes dans l'air. Ils sont ensuite peu à peu déposés puis adsorbés par la surface des particules de sédiment ou de sol, notamment sur la fraction argileuse (telles que la kaolinite et la montmorillonite) qui possède une grande surface spécifique, une stabilité chimique et mécanique et une capacité d'échange cationique élevée (CEC) (Bhattacharyya et Gupta, 2008).

Les ET peuvent être intégrés dans les êtres-vivants (organismes et micro-organismes) et par leur bioaccumulation provoquer beaucoup de problèmes aussi bien pour la santé des humains, des animaux et des végétaux. Par exemple, l'aluminium a des effets neurotoxiques (Müller et

Bruinink, 1994 ; Fulgenzi et al, 2014) et pour les plantes, l'absorption de cadmium pourrait provoquer une carence de potassium (Cheng, 2003). Plusieurs études in vitro ont indiqué qu'une concentration élevée de Cr (III) dans la cellule peut entraîner des dommages sur l'ADN (Eastmond et al, 2008). La toxicité aiguë du Cr (VI) est due à ses fortes propriétés oxydantes. Après avoir atteint la circulation sanguine, il endommage les cellules sanguines par des réactions d'oxydation. L'hémolyse, et par suite l'insuffisance rénale et hépatique, sont les résultats de ce dégât (Dayan et Paine, 2001). Le cuivre libre en excès altère l'homéostasie du zinc et vice versa, qui à son tour altère la fonction enzymatique anti-oxydante, en augmentant le stress oxydatif des organismes. L'ingestion chronique d'un niveau élevé de cuivre produit une carence en zinc (Sandstead, 1995). Même à un faible niveau, l'exposition au Pb produit divers effets néfastes sur le système hématopoïétique, rénal, reproducteur et nerveux central, principalement par l'augmentation du stress oxydatif via une inactivation du glutathion (GSH : antioxydant) en se liant aux groupes thiols présents dans celui-ci (Flora et al, 2012). La neurotoxicité du Pb est due à sa capacité à substituer d'autres cations bivalents comme  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et des cations monovalents comme  $Na^+$ , ce qui affecte divers processus cellulaires fondamentaux tels que la signalisation intra et intercellulaire, l'adhésion cellulaire, le pliage et la maturation des protéines, l'apoptose, le transport ionique, la régulation enzymatique, la libération de neurotransmetteurs, etc (Lidsky et Schneider, 2003 ; Garza et al, 2006).

### **1.2.2. Contaminants organiques**

Parmi la grande variété de contaminants organiques susceptibles de se retrouver dans les sédiments (hydrocarbures, pesticides, composés bromés ou chlorés, résidus de médicaments, etc.), le groupe de travail GEODE a particulièrement ciblé le suivi des HAP et des PCB, car ils sont majoritairement issus de l'activité humaine, sont particulièrement toxiques et persistants.

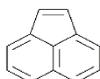
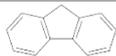
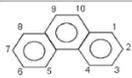
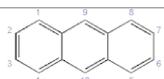
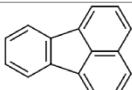
#### **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)**

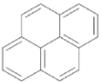
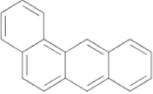
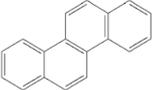
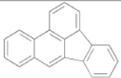
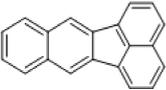
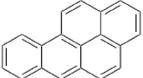
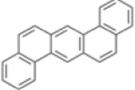
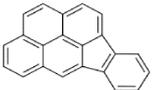
Les HAP sont une classe de composés organiques complexes, qui comprennent du carbone et de l'hydrogène (comme tous les hydrocarbures), avec une structure cyclique condensée contenant au moins 2 cycles aromatiques (Tobiszewski et Namieśnik, 2012). Il existe plusieurs centaines de HAP différents. Les HAP dits « hétérocycliques » peuvent être substitués par des fonctions oxygénées (quinones, HAP hydroxylés...), azotées (HAP nitrés...) ou soufrées (benzothiophènes...).

Les HAP se retrouvent principalement dans les huiles de créosote, le goudron de houille et le pétrole brut, mais également dans les fumées provenant des feux de forêt ou des volcans, comme sources naturelles. Leur source principale de formation provient de processus de combustion incomplète, comme dans les moteurs thermiques ou les procédés de production de chaleur et d'énergie. La combustion à basse température, comme celle du tabac ou la combustion du bois, tend à générer des HAP de faible poids moléculaire, tandis que les procédés industriels à haute température tels que la production chimique (aciéries, alumineries...) et la production d'énergie (centrales électriques fonctionnant au pétrole ou au charbon...) produisent typiquement des HAP à poids moléculaire plus élevé (Tobiszewski et Namieśnik, 2012).

L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US-EPA, 1985) a identifié 16 HAP non substitués comme polluants prioritaires (Tableau I-4), car parmi les plus mesurés dans l'environnement. Les HAP sont des molécules bioactives. Une fois absorbés par les organismes, ils tendent à former des époxydes et/ou des dérivés hydroxylés sous l'action d'enzymes (cytochrome P450, par exemple). Les métabolites oxygénés formés peuvent se lier à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ADN ou/et l'ARN et provoquer des dysfonctionnements cellulaires importants.

Tableau I-4. 16 HAP prioritaires selon l'US-EPA (Pazos et al, 2010)

Nom	Structure	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	T vaporisation (°C) (à 1 atm)
Naphthalène		128,17	218
Acénaphthène		154,21	279
Acénaphthylène		152,19	280
Fluorène		166,22	295
Phenanthrène		178,23	332
Anthracène		178,23	340
Fluoranthène		202,25	383,5

Pyrène		202,25	404
Benz[a]anthracène		228,29	437,6
Chrysène		228,29	448,05
Benzo[b]fluoranthène		252,31	~ 442,8 à 467,5
Benzo[k]fluoranthène		252,31	480
Benzo[a]pyrène		252,31	495
Dibenz[a,h]anthracène		278,35	524
Indeno[1,2,3-cd]pyrène		276,33	536
Benzo[g,h,i]perylène		276,33	~ 486 à 501

Leur toxicité a été étudiée par plusieurs institutions telles que le centre international de recherche sur le cancer (CIRC ou IARC), l'Environmental Protection Agency-Toxic Substances Control Act (EPA-TSCA) (Tableau I-5). Parmi les effets les plus préoccupants, certains d'entre eux s'avèrent cancérigènes et mutagènes. D'ailleurs, les HAP ont été parmi les premiers cancérigènes environnementaux reconnus.

Les HAP et les métaux peuvent avoir des synergies toxiques. Par exemple, en présence de HAP et de cuivre, la croissance et la photosynthèse des plantes sont inhibées (Babu et al, 2001).

Tableau I-5. Toxicité des HAP prioritaires selon l'US-EPA (Leoz-Garziandia, 2000)

HAP	Toxicité	Cancéro-génèse	Mutagenèse	Rapporté dans
Naphtalène	Modérée	Non confirmée		EPA-TSCA
Acénaphène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
Acénaphthylène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
Fluorène	Faible		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Phénanthrène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Anthracène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Fluoranthène	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Pyrène	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Benz[a]anthracène	Élevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Chrysène		Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Benzo[b]fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Benzo[k]fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Benzo[a]pyrène	Élevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Indéno[1,2,3-cd]pyrène		Confirmée	Constatée	EPA-TSCA, IARC
Benzo[g,h,i]pérylène		Non confirmée	Constatée	IARC
Dibenz[a,h]anthracène	Élevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC

(\*) Mutagène pour l'homme

Les HAP ne se dégradent pas facilement dans des conditions naturelles, essentiellement par photo-dégradation, par oxydation chimique ou par dégradation microbienne, qui est le principal processus de dégradation des HAP dans l'eau ou les sols (Wild et Jones, 1995). Leur persistance augmente avec l'augmentation du poids moléculaire. Ils sont préoccupants par leur omniprésence dans l'environnement (polluants ubiquitaires). Bien qu'ils soient les principaux polluants de l'air (Haritash et Kaushik, 2009), le sol et les sédiments agissent comme les compartiments de dépôt ultime de ces produits chimiques. En effet, si certains HAP sont volatils, les plus lourds d'entre eux s'adsorbent sur les particules fines de l'air. Ils sont déposés ensuite sur les sols lors des précipitations ou par voie sèche. Ils peuvent ensuite subir des phénomènes

de lixiviation dans les sols. Cependant, comme les HAP sont lipophiles, ils sont peu solubles dans les phases aqueuses et s'accumulent dans la matière organique des sols ou des sédiments (géoaccumulation), ou dans celle des organismes vivants s'ils ont été ingérés (bioaccumulation).

### Polychlorobiphényles (PCB)

Les polychlorobiphényles, aussi appelés biphényles polychlorés, sont un sous-ensemble de produits chimiques organiques synthétiques connus sous le nom d'« hydrocarbures chlorés ». La formule chimique des PCB est  $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ , où  $n$  est le nombre d'atomes de chlore, allant de 1 à 10. Les PCB comprennent tous les composés à structure biphényle (deux anneaux benzéniques liés entre eux par une liaison covalente) qui ont été chlorés à des degrés divers (Figure I-2).

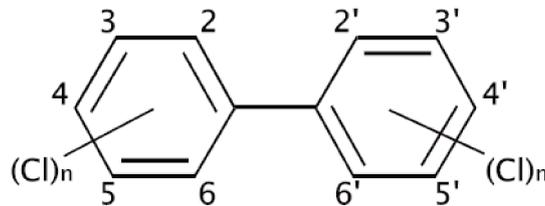


Figure I-2. Structure moléculaire des PCB. Les chlores peuvent substituer les hydrogènes dans les positions 2 à 6 et 2' à 6'.

En théorie, il existe au total 209 congénères de PCB, mais seulement cent trente d'entre eux sont le plus souvent présents dans les produits commerciaux (« Pyralène » ou « Aroclor » par exemple) (Neumeier, 1998). Ils peuvent entrer dans la formulation d'encres, adhésifs, additifs dans certaines huiles, mais également dans certaines installations telles les transformateurs et condensateurs électriques. Les PCB ont été fabriqués à l'échelle industrielle pendant plus de cinquante ans et ont été exportés et importés dans tous les pays du monde (UNEP, 1999). Ils sont désormais interdits en France, depuis 1987.

Dans l'environnement, les PCB ont été le plus souvent déversés dans les sols lorsque les installations électriques n'étaient plus entretenues (fuites), ou lors de déversements sauvages dans les cours d'eau d'industriels peu scrupuleux. Ils sont transportés par l'eau (cours d'eau, phénomènes de lixiviation...) mais comme ils sont lipophiles et très peu solubles dans l'eau, ils sont rapidement associés et stockés dans les sédiments ou dans les boues de curage. De nombreuses études montrent que les PCB s'accumulent aussi dans la matière grasse des

animaux (notamment les espèces aquatiques) ou le lait maternel, s'ils ont été ingérés (Korrick et Altshul, 1998).

Selon le CIRC, les PCB sont classés comme « cancérogènes probables » (groupe 2A) pour les cancers du foie, des voies biliaires et du pancréas. D'après la dernière actualisation en 2016 du CIRC et de l'OMS (Organisation mondiale de la santé), tous les PCB de type « dioxin-like », dont la structure ressemble à celle des dioxines (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189) ont été classés dans le « groupe 1 » des « cancérogènes certains » (IARC et WHO, 2016). Les effets toxiques varient donc en fonction de la conformation des PCB, selon deux catégories distinctes, appelées « coplanaires ou non ortho-substitués » et « non coplanaires ou ortho-substitués ». Les PCB coplanaires agissent comme des PCDDs (polychlorinated dibenzodioxins), particulièrement toxiques, qui sont des agonistes du récepteur d'hydrocarbure aryle (AhR) dans les organismes (Safe et Hutzinger, 1984 ; Safe et al, 1985). Alors que les PCB non coplanaires, avec des atomes de chlore en positions ortho, peuvent avoir des effets neurotoxiques et immunotoxiques, mais seulement à des concentrations beaucoup plus élevées que les PCB coplanaires. Ils n'activent pas l'AhR. Les di-ortho-PCB non coplanaires interfèrent avec la transduction du signal intracellulaire dépendant du calcium, ce qui peut conduire à une neurotoxicité (Simon et al, 2007). Les ortho-PCB peuvent perturber le transport de l'hormone thyroïdienne en se liant à la transthyréine (Chauhan et al, 2000).

Bien qu'il existe des voies de biodégradation aérobie et anaérobie des PCB, la biodégradabilité des PCB reste très restreinte. Par conséquent, ils sont des contaminants encore fréquemment trouvés dans l'environnement, même après l'interdiction de leur production et de leur utilisation en France depuis 1987 (Hugla et al, 1998 ; Lyubartseva et al, 2012).

### **1.2.3. Devenir des contaminants dans les sédiments**

Le comportement et le devenir des ET dans les sédiments sont régis par différents processus physico-chimiques (sorption/désorption, précipitation/dissolution, oxydation/réduction, complexation...), qui déterminent leur mobilité. En phase aqueuse, la forme chimique d'un métal détermine sa disponibilité biologique (biodisponibilité) et sa réactivité chimique vers d'autres composants du système (tels que la phase solide). Le métal, qu'il soit sous forme cationique libre ( $M^{n+}$ ) ou complexée, est d'autant plus mobilisable et biodisponible qu'il est facile à désorber de la phase solide et facile à solubiliser en phase aqueuse, dans des conditions de pH données (Bryan et Langston, 1992 ; Tack et Verloo, 1995). La plupart des métaux forment des hydroxydes ( $M^{n+}(OH^-)_n$ ) à pH alcalin, qui précipitent et sont donc difficilement

mobilisables. A pH plus acide, les cations métalliques libres sont souvent simplement adsorbés en surface par les argiles (dont la surface est négative) par la force électrostatique (physisorption), et sont assez mobiles.

Les substances humiques peuvent fixer les ions métalliques par complexation (chimisorption). Il peut alors se former de fortes liaisons ioniques ou covalentes (coordination). La force et la réversibilité de la liaison dépendent alors du ligand organique mis en jeu. La teneur en matières organiques (MO) affecte également l'adsorption des ET sur les particules des sédiments. Et cette influence peut être soit positive ou négative selon la granulométrie et la composition chimique des particules de sédiment et le pH du milieu (Lin et Chen, 1998 ; Schmitt et al, 2002). L'adsorption de certains ET, tels que l'Al, Fe, Cr et Cu, sur les argiles est très fortement influencée par les matières organiques, alors que le Zn et Pb sont moins touchés (Lin et Chen, 1998; Schmitt et al, 2002). Les ET adsorbés et immergés dans le cœur de la MO sont aussi difficiles à mobiliser.

Les différents oxydes et hydroxydes métalliques présents dans les sédiments (majoritairement de Fe, Al, Mn) jouent également un rôle important de sorbants pour les ET. Les carbonates peuvent incorporer des cations métalliques dans leur maille cristalline : dans ce cas, les ET sont très peu mobilisables, sauf en cas d'acidification importante du matériau, permettant une solubilisation des carbonates.

Enfin, en présence d'activités microbiennes dans les sédiments (telle que la respiration anaérobie), les sulfates sont réduits en sulfures ( $H_2S$ ,  $S^{2-}$ ) (Muyzer et Stams, 2008). Dans ces sédiments réducteurs, plusieurs ET présents dans la phase solide (tels que Fe, As, Cu, Zn et Pb) changent de spéciation minéralogique, passant de la forme dominante d'oxydes ou d'oxyhydroxydes ou des formes adsorbées dans la phase organique vers des formes de sulfures métalliques. Ce processus est accentué en profondeur et lors du vieillissement des sédiments (Tack et Verloo, 1995). Ce phénomène rend les métaux très difficiles à solubiliser dans l'eau et ainsi réduit considérablement leur mobilité. D'après Maini et al, même si une acidification inférieure à pH 3 est atteinte, il est possible que de nombreux contaminants métalliques restent immobiles en raison de leur spéciation sous forme de sulfures ou de cyanures (Maini et al, 2000).

Concernant les contaminants organiques (HAP et PCB), ils sont principalement adsorbés sur les particules hydrophobes des matières organiques (Portet-Koltalo et al, 2013). Cette adsorption est d'autant plus forte que la matière organique est mature et qu'elle contient plus

de MO kérogènes, de composition abondante en carbone et de structure plus cristalline. Avec le vieillissement des sédiments, les substances humiques et fulviques de la MO passent d'un état amorphe, ou les contaminants organiques sont adsorbés en surface de manière réversible, à un état vitreux ou les contaminants peuvent être également incorporés à l'intérieur des structures cristallines, de manière quasi-irréversible (Crampon et al., 2016). Ce phénomène rend les contaminants organiques beaucoup moins biodisponibles et difficiles à mobiliser (Committee on Sediment Dredging at Superfund Megasites, 2007). La présence de particules de suies ou de noir de carbone dans les sédiments, provenant d'activités anthropiques, augmente également drastiquement la rétention des contaminants organiques. La présence d'argiles fines (telles les smectites) favorise aussi, dans une moindre mesure, l'adsorption des substances organiques (complexes argilo-humiques) dans lesquelles les contaminants peuvent être piégés.

Contrairement aux ET, les HAP sont susceptibles d'être dégradés s'ils sont biodisponibles (Crampon et al, 2014; 2017). Plusieurs voies de biodégradation ont été proposées (Tiedje et al, 1994 ; Hofvander, 2006 ; Haritash et Kaushik, 2009). Plus précisément, il existe de nombreux systèmes enzymatiques qui peuvent oxyder et ouvrir les cycles aromatiques (telles que des laccases, des lignine peroxydases, le cytochrome P450) (Cerniglia, 1992). Une fois oxydés, certaines liaisons covalentes des HAP deviennent plus fragiles, ce qui peut conduire à la minéralisation complète des HAP, particulièrement les HAP de faible poids moléculaire. Les HAP de haut poids moléculaire sont difficilement biodégradés par les bactéries, mais plutôt par les moisissures.

Concernant les PCB, certaines bactéries anaérobies peuvent progressivement les déchlorer, remplaçant certains chlores par des fonctions oxygénées (Quensen et al., 1988). Une fois les cycles biphényles déchlorés et oxydés, s'ils sont transférés en condition aérobie, ils sont alors accessibles à certaines bactéries aérobies qui peuvent poursuivre la biodégradation (Abramowicz, 1990). Seuls les PCB peu chlorés peuvent être minéralisés entièrement.

## **I.3. Méthodes analytiques**

### **I.3.1. Méthodes de préparation des échantillons**

#### **Extraction des contaminants organiques**

Avant l'analyse des contaminants organiques (séparation des mélanges, identification et dosage), une extraction des substances ciblées de la matrice solide est nécessaire. Cette étape comporte aussi des opérations de concentration des contaminants (pour pouvoir les détecter, même à l'état de traces) et éventuellement une purification, pour éliminer les interférents qui peuvent altérer la détection et la quantification ultérieures.

##### I.3.1.1.1. Extraction conventionnelle par Soxhlet

L'extraction par Soxhlet permet de faire l'extraction continue des espèces chimiques présentes dans une matrice solide par un solvant (ou un mélange de solvants) adapté. Le solvant, introduit dans un ballon, est chauffé et vaporisé. A l'aide d'un condenseur, la vapeur du solvant se condense et retombe dans le corps de l'extracteur, situé au-dessus du ballon. Le solide à extraire, mis dans un filtre positionné dans le corps de l'extracteur, est macéré dans le solvant liquide, dont le volume augmente au fur et à mesure de sa condensation. Un système de siphon permet de transférer (par débordement) le solvant avec les substances extraites dans le ballon. Le cycle va recommencer ainsi plusieurs dizaines de fois, jusqu'à ce que le solvant présent dans le ballon ait extrait la quasi-totalité des contaminants de la matrice solide. Cette méthode d'extraction conventionnelle est efficace, les rendements d'extraction sont généralement supérieurs à 80%, mais elle est très longue et consomme beaucoup de solvant organique. Par exemple, pour extraire les HAP et PCB à partir de 2,5 g de sol naturel, 100 mL d'un mélange d'acétone et hexane (1 : 1) ont dû être utilisés en faisant 5 cycles par heure pendant 24 heures (USEPA, 1986 ; de Boer, 1988 ; Alcántara et al, 2008).

##### I.3.1.1.2. Extraction assistée par micro-ondes (MAE)

L'extraction « classique » par Soxhlet étant trop longue, d'autres systèmes d'extraction ont été développés afin de remédier à ce désavantage. Ainsi, l'extraction assistée par micro-ondes (MAE) a fait son apparition dans les années 80. A l'aide de micro-ondes générées par un magnétron, le solvant est chauffé in-situ avec le solide à extraire dans un tube étanche (Figure

I-3). Le chauffage est dû à la vibration des molécules de solvant et est donc quasi-instantané. Des sondes de température et de pression permettent au système de contrôler automatiquement les conditions d'extraction dans les tubes. Le temps d'extraction est aussi facile à fixer en utilisant une programmation. Grâce aux tubes étanches et résistants à la chaleur, la température d'extraction peut être élevée, par rapport à la méthode de Soxhlet, ce qui rend la méthode MAE très efficace et rapide. De plus, la quantité de solvant utilisée est 10 fois moins importante qu'avec un système Soxhlet. En revanche, un inconvénient de cette méthode est que le solvant utilisé doit posséder un moment dipolaire. Il est très difficile de chauffer les solvants apolaires ou peu polaires par les micro-ondes.



Figure I-3. Vue du dispositif de la méthode MAE.

En général, les HAP et les PCB sont extraits par MAE en une trentaine de minutes, à l'aide de solvants de type apolaire ou peu polaire tels l'hexane ou le dichlorométhane (en mélangeant toutefois avec des solvants polaires tels que l'acétone pour bien chauffer à l'aide des micro-ondes) et à des températures de l'ordre de 130-140°C (Oukebdane et al, 2010). Cependant, l'extraction MAE ne permet pas d'éliminer les interférents relativement polaires extraits en même temps que les HAP et PCB. Ces interférents sont un handicap pour l'étape ultérieure d'identification et de dosage des contaminants ciblés. Bien que longue et fastidieuse, une étape de purification de l'échantillon doit souvent être ajoutée avant l'étape d'analyse et de dosage des polluants, qui consiste généralement à extraire la ou les familles de contaminants ciblés par gamme de polarité, à l'aide d'une adsorption sur colonne de silice ou d'alumine et d'une élution par des solvants organiques de polarité croissante (Motelay-Massei et al, 2004).

### I.3.1.1.3. Extraction par dispersion de la matrice sur phase solide (MSPD)

L'extraction par dispersion de la matrice sur phase solide (MSPD) est une méthode développée récemment et utilisée en premier lieu pour extraire les substances sensibles à la chaleur. En broyant à sec les échantillons solides à extraire avec des agents dispersants et des adsorbants, les composés adsorbés ciblés sont dispersés sur la surface des adsorbants et leur structure physique est perturbée. Le mélange solide est ensuite tassé dans un tube (tubes de SPE (solid-phase extraction)) et un faible volume de solvant adéquat élue ensuite les composés ciblés (Figure I-4). Lors d'une extraction de composés apolaires ou peu polaires comme les HAP ou les PCB, le Florisil (silicate de magnésium) en poudre est utilisé comme dispersant de base et comme phase de purification : en effet, il permet d'adsorber les composés plutôt polaires, indésirables pour l'analyse ultérieure des HAP et PCB (interférents polaires) (Concha-Graña et al, 2015). Un autre type d'additif non polaire (poudres de silice greffées par des hydrocarbures non polaires en C18 ou C8) peut être ajouté pour adsorber préférentiellement les HAP et PCB non ou peu polaires et augmenter leur désorption de la phase solide à extraire (Barker, 2007). L'extraction et l'élimination des impuretés (la purification) peuvent être réalisées simultanément pendant l'élution, ce qui permet d'économiser énormément de temps de manipulation et de protéger les appareils d'analyses, affectés négativement par le comportement des interférents. D'autre part, la MSPD est d'un coût très modeste, elle ne nécessite pas d'investissement dans des appareils coûteux.

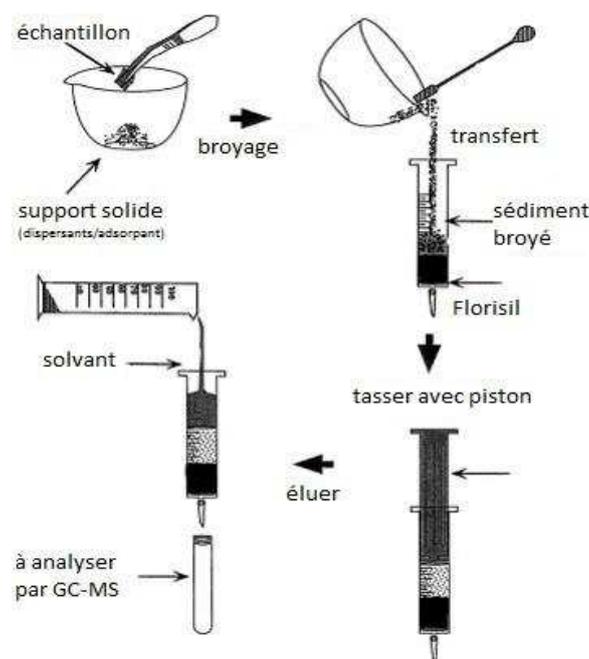


Figure I-4. Schéma du procédé MSPD.

## **Minéralisation des éléments traces**

Les éléments traces ne sont pas dégradables. Par conséquent, les milieux utilisés pour les extraire des phases solides peuvent être très agressifs, et détruire la phase à extraire : c'est alors une minéralisation (ou digestion). En chauffant les échantillons avec des mélanges d'acides forts et oxydants (tels que l'eau régale, mélange 1/3 (v/v) d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique) à haute température (200°C) et sous pression (300 Psi), quasiment toutes les fractions des sédiments (fractions réductrices, organiques, oxydes métalliques, etc.) sont digérées et dissoutes dans les acides sous formes ioniques, sauf certains résidus (tels que la silice SiO<sub>2</sub>) (Monica et al, 2015). Par conséquent, tous les métaux associés aux matières organiques et ceux sous formes organométalliques sont libérés dans la phase aqueuse acide. Les minéralisations peuvent se faire dans des systèmes simples en verre, par chauffage à 110°C et reflux durant plusieurs heures (Chen et Ma, 2001), mais les digestions se font de manière plus rapide dans des systèmes de minéralisations assistées par micro-ondes. Dans ce cas, l'utilisation du mélange 3/1 (v/v) d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique est préconisée car l'inverse de l'eau régale peut dissoudre certains métaux qui ne se dissolvent pas dans l'eau régale, tels que l'Ag (formation de l'AgCl insoluble sur la surface de l'Ag qui inhibe la réaction).

### **I.3.2. Méthodes de dosage des contaminants**

#### **Analyse des contaminants organiques par GC-MS**

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) sert d'abord à séparer les différents composés extraits, afin de pouvoir les identifier et les doser individuellement. Cette technique chromatographique n'est utilisable que si les composés ont des températures de vaporisation inférieures à 350-400°C et s'ils sont stables thermiquement, ce qui est le cas de la plupart des HAP et PCB. Les composés, après leur vaporisation dans une chambre d'injection, sont transférés vers la colonne chromatographique grâce à un gaz vecteur (He, N<sub>2</sub>...) qui va ensuite les transporter à un débit fixé vers un détecteur. Les composés seront séparés les uns des autres selon leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne. Dans le cas des HAP et des PCB, les phases stationnaires utilisées sont souvent des phases silarylènes apolaires qui sont riches en groupements phényles et méthyles, avec des colonnes de longueur de 30 m à 60 m (Haifaa et al, 2015).

Ensuite, les composés bien séparés sont successivement ionisés, fragmentés et détectés par un spectromètre de masse (MS) à impact électronique. Le MS a énormément d'avantages : il permet tout d'abord d'identifier les composés (ou d'obtenir des pistes d'identification) grâce à leur spectre de masse, caractéristique du composé. Cela est réalisé en mode « SCAN », c'est-à-dire en balayant les masses molaires des composés et de leurs fragments sur une large gamme. Ensuite, le MS permet de quantifier, car sa réponse est proportionnelle à la concentration des composés. Cela est réalisé en mode « SIM », c'est-à-dire en sélectionnant uniquement les masses molaires spécifiques des composés ciblés, ce qui permet d'éliminer la réponse d'un grand nombre de composés interférents et d'avoir une meilleure sensibilité.

### **Dosage des ET par ICP-AES**

La spectroscopie d'émission atomique à plasma et à couplage inductif (ICP-AES) est une technique analytique utilisée pour la détection de métaux à l'état de traces. C'est un type de spectroscopie d'émission qui utilise le plasma d'argon (Ar) à couplage inductif à une température allant de 6000 à 10000 K. Ces températures extrêmes permettent de produire des atomes et des ions excités qui émettent un rayonnement électromagnétique à des longueurs d'onde caractéristiques d'un élément particulier. L'intensité de cette émission est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon, ce qui permet de les quantifier. L'ICP-AES a une sensibilité élevée qui peut détecter les éléments à des concentrations de l'ordre de 0,1 µg L<sup>-1</sup>.

## **I.4. Technologies de remédiation**

Afin de traiter les sédiments ou les sols contaminés, plusieurs technologies ont été développées qui peuvent être classées en 3 groupes : physiques, chimiques et biologiques. A cause des difficultés de traitement des matériaux de type sol/sédiments, ces 3 types de méthodes peuvent être combinées pour améliorer la performance de la remédiation (Ramírez et al, 2015). De plus, la faible perméabilité, la multi-contamination rendent les sédiments difficiles à remédier avec une seule technologie de traitement.

Un grand nombre d'essais de remédiation ont été réalisés pour éliminer les contaminants de type ET et/ou les contaminants organiques à différentes échelles, de l'échelle du laboratoire, en passant par le semi-pilote puis sur le terrain (Saichek et Reddy, 2005 ; Zhou et al, 2005 ; Gomes

et al, 2013 ; Fan et al, 2016 ; Kuppusamy et al, 2017). Bien qu'il y ait beaucoup d'études en pilotes de laboratoire, une décontamination plus large in situ demande encore des études poussées. Par ailleurs, il y a peu d'études sur l'éventuelle toxicité de certains métabolites des contaminants organiques générés pendant la remédiation (Murray, 1994 ; Boopathy, 2000).

#### **I.4.1. Traitements physico-chimiques conventionnels**

##### **Traitements chimiques par lessivage ou oxydation**

Le lessivage consiste à injecter une solution aqueuse, généralement sous pression, à travers les sédiments contaminés afin de transférer les contaminants des sédiments vers la solution de lessivage. C'est la méthode la plus appropriée pour les métaux faiblement associés sous forme d'hydroxydes, d'oxydes et de carbonates. Le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre, le nickel, le zinc et le chrome peuvent être éliminés par le lessivage si la fraction organique du sédiment n'est pas significative. Divers additifs peuvent être utilisés, tels que des bases, des acides, ou des agents chélatants pour les métaux (Pazos et al, 2010). Une variante du lessivage est la flottation. On ajoute des agents tensioactifs à l'eau : la couche de mousse formée par l'aération de la solution aqueuse contient les contaminants et peut être éliminée. Les contaminants organiques comme les HAP et les PCB peuvent être également éliminés par lavage du sol à l'aide de l'injection de solvants organiques ou de solutions aqueuses contenant des agents tensioactifs ou des agents oxydants (Peng et al, 2011 ; Ma et al, 2016). Le lessivage (ou la flottation) sont plus applicables pour les sols ou sédiments grossiers, plus généralement sur des sols excavés (traitements ex-situ). Par conséquent, les sédiments à grains fins sont difficilement décontaminés par ces méthodes à cause de leur très faible perméabilité hydraulique (Mulligan et al, 2001).

Le procédé Fenton est une méthode de traitement chimique très connue concernant l'élimination (par dégradation chimique) des contaminants organiques. En présence de  $Fe^{2+}$  comme catalyseur,  $H_2O_2$  se décompose en générant le radical hydroxyle ( $OH \bullet$ ) qui peut oxyder non spécifiquement la plupart des contaminants organiques dans les sédiments, y compris les cycles aromatiques par un mécanisme de réaction radicalaire (Yeung et Gu, 2011).

## **Traitements physiques : venting et thermique**

On peut traiter les sédiments contaminés physiquement, par aspiration d'air ou par injection d'air ou de vapeur sous pression (venting) : mais ces traitements sont réservés aux sédiments sableux perméables et aux contaminants volatils (COV : composés organiques volatils, solvants chlorés...), ce qui n'est pas le cas de la plupart des HAP, PCB et métaux.

Les traitements thermiques sont généralement plus agressifs, car ils consistent à chauffer le sol ou le sédiment à des températures très élevées, ce qui altère irréversiblement le matériau. Le mercure, l'arsenic et le cadmium peuvent être vaporisés à 800°C (incinération) avec un système de contrôle et de traitement de la pollution de l'air approprié pour éviter la re-pollution (Chen et al, 2016). Les contaminants organiques sont soit vaporisés, eux-aussi, soit détruits à cette température. Les PCB peuvent se transformer en dioxines, contaminants encore plus toxiques retrouvés dans les cendres, qu'il faudra rediriger vers des décharges de classe 1 pour déchets dangereux. Certains métaux restent dans les résidus solides et devront également être éliminés par ailleurs (stockage par enfouissement). Certains procédés thermiques peuvent monter à 2000°C : les contaminants organiques sont détruits et les métaux immobilisés par vitrification. Des températures plus basses (autour de 500°C) ne sont pas suffisantes pour éliminer la plupart des composés organiques et des métaux (Mulligan et al, 2001). Dans le cas des HAP et PCB, la désorption thermique est plus appropriée. La désorption thermique ex-situ consiste à mettre les sols contaminés dans un four qui atteint des températures comprises entre 150 et 540°C (Gan et al, 2009 ; Lim et al, 2016). Ceci favorise la volatilisation des composés qui seront par la suite récupérés sous forme gazeuse. Le principe de désorption thermique in-situ consiste à injecter de la vapeur dans la zone contaminée, en chauffant par résistance électrique ou par micro-ondes.

Les méthodes thermiques consomment beaucoup d'énergie et provoquent une perte des nutriments organiques des sols ou des sédiments, si la température de traitement n'est pas trop élevée, ou une vitrification si les températures sont très élevées. D'autre part, elles sont plus généralement réalisées sur des sols excavés.

### **1.4.2. Traitements biologiques : bioremédiation et phytoremédiation**

Les traitements biologiques consistent à utiliser des organismes vivants pour dégrader ou rendre moins toxiques des contaminants présents dans les sols ou sédiments. Certains

microorganismes présents naturellement dans les sols ou sédiments utilisent les contaminants organiques comme source de carbone et peuvent aller jusqu'à leur minéralisation complète. C'est surtout le cas pour les HAP de faible poids moléculaire et les PCB faiblement chlorés (Niepceon et al, 2010). Les procédés MNA (monitored natural attenuation) sont peu coûteux mais très longs, applicables in-situ. Dans le cas des contaminants organiques les plus récalcitrants (HAP lourds, PCB très chlorés), il est souvent nécessaire d'ajouter des microorganismes dégradeurs sélectionnés (bioaugmentation) ou des additifs (biostimulation), en tant que nutriments ou pour améliorer la bioaccessibilité des contaminants aux microorganismes (Crampon et al, 2017). L'ajout de bactéries produisant des biosurfactants peut également augmenter la bioaccessibilité des HAP et le potentiel métabolique de la communauté bactérienne (Haritash et Kaushik, 2009). Ces procédés améliorés de bioremédiation se font surtout ex-situ sur des sols excavés (comme les bio-piles) mais très peu sur des sédiments. Pour les contaminants inorganiques tels que les métaux lourds, non dégradables, ils peuvent subir des transformations par l'action de certains microorganismes (changement de spéciation chimique et minéralogique) et peuvent être rendus moins toxiques en modifiant leur degré d'oxydation, ou plus mobilisables pour un futur lessivage (Tabak et al, 2005).

La phytoremédiation est un processus durable dans lequel les plantes interviennent pour éliminer ou stabiliser les contaminants dans les sols. Les contaminants organiques et inorganiques peuvent être dégradés ou immobilisés par plusieurs mécanismes durant la croissance des plantes, tels que la phytoaccumulation (accumulation des métaux dans la partie aérienne de la plante, qui est ensuite éliminée), la phytostabilisation (immobilisation des métaux par les racines de la plante, pour éviter une lixiviation vers les couches profondes du sol), la phytodégradation (dégradation augmentée des composés organiques tels les HAP par les microorganismes associés aux racines des plantes) (Leroy et al, 2015; 2017). La phytoremédiation présente plusieurs avantages : elle peut être appliquée in situ sur de grandes surfaces, le coût est faible et le sol ne subit pas de dommages significatifs. Cependant, la restauration d'un site contaminé par phytoremédiation nécessite un long temps de traitement qui dépend de la croissance et des cycles biologiques de la plante. Elle ne s'applique qu'aux sols superficiels peu profonds et proches des racines. L'efficacité de la phytoremédiation dépend largement des propriétés physico-chimiques du sol et de la biodisponibilité des contaminants (Cameselle et al, 2013) ; elle reste à démontrer pour des sédiments de dragage contenant peu de matière organique mature, peu perméables (ce qui n'est guère favorable au développement racinaire) et contenant peu de nutriments pour les plantes.

### 1.4.3. **Remédiation électrocinétique**

La remédiation électrocinétique (EK) est une méthode de décontamination des sols et sédiments prometteuse, relativement récente (Kaya et Yukselen, 2005), qu'on peut appliquer aussi bien in-situ que ex-situ. Parmi les procédés de traitement disponibles, la remédiation EK mérite une attention particulière en raison de ses avantages particuliers : capacité de traiter des matériaux fins et à faible perméabilité hydraulique, obtention d'une consolidation, une déshydratation et une élimination des sels et des contaminants en une seule étape (Colacicco et al, 2010).

L'électro-remédiation implique le passage dans le sédiment d'un courant continu entre des électrodes distribuées de manière appropriée. Les ions chargés migrent vers les électrodes opposées par un phénomène d'électromigration et les substances neutres sont susceptibles d'être transportées par le flux électroosmotique généré par le champ électrique, c'est-à-dire par le mouvement de l'eau interstitielle. Les colloïdes chargés (tels que les macromolécules biologiques et les micelles de surfactants) migrent aussi sous l'influence du champ électrique par le phénomène d'électrophorèse (Acar et al, 1990). Un des phénomènes prépondérants est l'électrolyse de l'eau, qui provoque la formation d'ions  $H^+$  à l'anode et d'ions  $OH^-$  à la cathode. Le sédiment à proximité de l'anode a donc tendance à s'acidifier, tandis qu'à proximité de la cathode, il a tendance à s'alcaliniser.

La technique est efficace même pour des sédiments à grains fins de faible perméabilité hydraulique, qui sont difficiles à traiter par d'autres méthodes. Ses avantages comprennent un contrôle étroit de la direction du mouvement de l'eau et des contaminants dissous, la rétention des contaminants dans une zone confinée et une faible consommation d'énergie (Page et Page, 2002). Cette méthode est aussi efficace et rapide pour réduire de manière importante le volume de sédiment en drainant l'eau interstitielle par électroosmose en même temps que la remédiation des contaminants, ce qui stabilise le matériau et baisse le coût de traitement ultérieur (Lin et al, 2014).

En la combinant avec d'autres techniques de remédiation ou en ajoutant des additifs aux électrolytes, l'efficacité de l'électro-remédiation a pu être améliorée. Plusieurs acides faibles organiques tels que l'acide citrique et l'acide lactique ont été testés comme des agents chélatants afin d'augmenter l'élimination des ET (Zhou et al, 2006 ; Song et al, 2015). Des agents tensioactifs (surfactants), synthétisés ou naturels, ont été employés aussi pour améliorer la désorption et la solubilisation des HAP et PCB pendant l'électroremédiation, comme par

exemple le Tween 20, le Tween 80, le Brj-35, ou des biosurfactants tels des rhamnolipides, des cyclolipopeptides ou de la saponine (Gonzini et al, 2010 ; Iglesias et al, 2014, Ammami et al, 2015). Parmi les combinaisons avec d'autres méthodes de remédiation, on peut citer la phytoremédiation améliorée par le procédé électrocinétique, la remédiation EK améliorée par une oxydation Fenton et la remédiation EK couplée avec une barrière perméable réactive à la biologie, etc (Cameselle et al, 2013 ; Mena et al, 2013 ; Yoo et al, 2015).

Par contre, il reste encore plusieurs difficultés à franchir pour améliorer le procédé EK : les métaux tendent à précipiter lorsque le sédiment devient alcalin à proximité de la cathode et il faut alors contrôler le pH, ce qui reste difficile dans le cas des sédiments très carbonatés ; les sédiments sont multi-contaminés et il faut trouver les bons mélanges d'additifs pour à la fois décontaminer les métaux et les composés organiques comme les HAP ou les PCB (Ammami et al, 2014); les additifs introduits dans les électrolytes peuvent introduire une pollution secondaire, aussi ces additifs doivent être sélectionnés pour avoir le moins d'impact possible sur la qualité du sédiment traité ; enfin, dans le cas des sédiments contenant une forte proportion de sels (cas des sédiments portuaires), des gaz toxiques sont générés, tels que le Cl<sub>2</sub>, qu'il faut traiter ou éliminer (Colacicco et al, 2010). Par ailleurs, le procédé électrocinétique semble moins efficace pour les sédiments peu pollués (Mosavat et al, 2012). Les contaminants présents en moins grande concentration sont en effet souvent associés aux sites de sorption les plus énergétiques, pour lesquels la désorption est plus difficile. Enfin, la technique doit être améliorée pour les sédiments vieillis, pour lesquels les polluants métalliques ont subi des transformations (formes sulfurées) et deviennent très peu mobilisables, et pour lesquels les HAP et PCB ont peu à peu diffusé vers des sites de sorption de la matière organique peu accessibles et de manière quasiment irréversible.

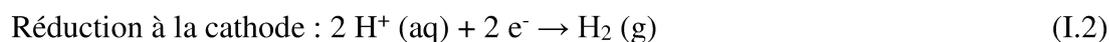
## **I.5. Focus sur le traitement électrocinétique (EK)**

En appliquant un potentiel électrique à un sol ou un sédiment humide, les contaminants inorganiques (et accessoirement organiques) peuvent migrer dans l'eau interstitielle grâce à plusieurs mécanismes tels que l'électromigration et l'électro-osmose qui sont les deux principaux processus de transport pour les ions métalliques et les contaminants organiques neutres, respectivement. Cependant ces effets peuvent être freinés notamment par le phénomène de l'électrolyse de l'eau et des réactions chimiques d'oxydo-réduction au niveau des électrodes.

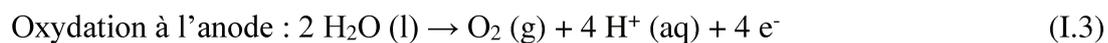
### 1.5.1. Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est la décomposition de la molécule d'eau (H<sub>2</sub>O) en dioxygène (O<sub>2</sub>) et dihydrogène gazeux (H<sub>2</sub>) en raison du courant électrique traversant l'eau. La réaction a un potentiel standard de -1,23 V, ce qui signifie qu'elle nécessite idéalement une différence de potentiel de 1,23 V pour diviser la molécule d'eau.

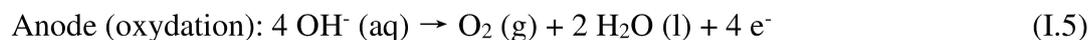
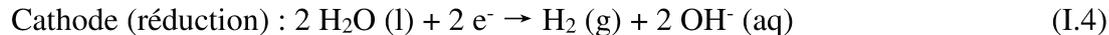
Dans l'eau pure, une réaction de réduction s'effectue à la cathode (chargée négativement) où les électrons (e<sup>-</sup>) libérés sont combinés avec les protons pour former du dihydrogène gazeux. La demi-réaction, équilibrée avec l'acide s'écrit:



À l'anode (chargée positivement), une réaction d'oxydation se produit, générant du dioxygène gazeux et donnant des électrons à l'anode :



Les mêmes demi-réactions peuvent également être équilibrées avec la base, comme indiqué ci-dessous.



L'électrolyse de l'eau affecte non seulement le pH de la solution d'électrolyte, mais aussi la conductivité électrique du sédiment (Ammami, 2013). Les ions (H<sup>+</sup>) forment un front acide du côté de l'anode, qui peut favoriser la désorption et la dissolution d'espèces métalliques, la plupart des métaux pouvant être solubilisés dans un environnement à pH faible (Yeung et Gu, 2011). Par contre, la progression du front basique provenant de la cathode dans les sédiments peut causer la précipitation d'espèces métalliques (en particulier sous forme d'hydroxydes métalliques) et ainsi diminuer l'efficacité du traitement électrocinétique des métaux (Gidarakos et Giannis, 2006). D'autre part, après un processus d'acidification, la distribution des fractions minéralogiques de métaux lourds peut être très sensiblement modifiée, pouvant être transférée des formes moins mobiles vers des formes plus mobiles. Ce phénomène peut constituer un facteur avantageux pour la performance du traitement électrocinétique.

La vitesse de l'électrolyse de l'eau dépend de beaucoup de facteurs tels que la température, la concentration et la nature des électrolytes et la nature de l'électrode. Par conséquent, il est

difficile de déterminer la quantité d'eau électrolysée pendant la remédiation électrocinétique, ce qui provoque une incertitude sur l'évaluation du flux électroosmotique.

## 1.5.2. Transport électrocinétique

### 1.5.2.1. L'électromigration

L'électromigration décrit le déplacement de molécules ou d'ions dans un conducteur induit par un flux d'électrons. Dans le cas d'une solution d'eau ou une matrice humide, les espèces chargées ou polarisées tels que les ions métalliques, les molécules polaires, les micelles ioniques dissoutes dans la phase aqueuse, se déplacent vers les électrodes de charges opposées sous l'influence du champ électrique appliqué aux sédiments (Reddy et al, 2006 ; Cameselle et al, 2013b) (Figure I.5). Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  générés respectivement au niveau de l'anode et de la cathode subissent aussi l'électromigration et par conséquent modifient le pH de la matrice du sédiment et provoquent la dissolution des métaux ou leur précipitation, respectivement au voisinage de l'anode et de la cathode (Hansen et al, 1999 ; Cameselle et al, 2013a).

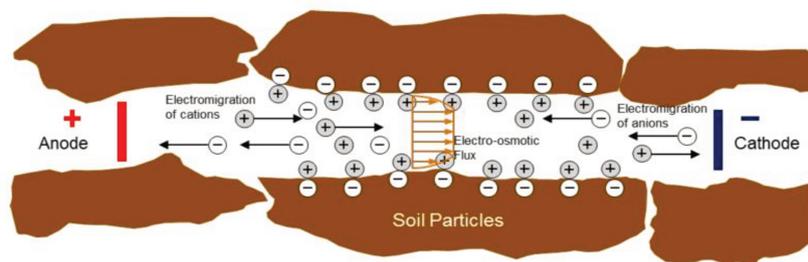


Figure I-5. Schématisation des mécanismes de transport électrocinétique pendant l'électroremédiation (Cameselle et al, 2013b).

La vitesse d'électromigration des ions peut être exprimée par l'équation suivante :

$$u_m = vE \quad (I.6)$$

où  $u_m$  est la vitesse ionique;  $v$  la mobilité ionique et  $E$  champ électrique (Bard et Faulkner, 2001; Page et Page, 2002). La mobilité ionique est un coefficient qui est fonction de plusieurs facteurs tels que la concentration, la taille, le nombre de charges des ions et la température (Baraud et al, 1997 ; Page et Page, 2002). Parmi les espèces ioniques, les ions  $H^+$  possèdent la

mobilité ionique la plus importante et qui est environ 1,8 fois plus élevée que celle des ions OH<sup>-</sup> (Acar et Alshawabkeh, 1993).

#### 1.5.2.2. L'électro-osmose

Le flux électroosmotique est le mouvement du liquide interstitiel induit par un potentiel appliqué à travers un matériau poreux, un tube capillaire, une membrane, un micro-canal ou toute autre conduite de fluide. Étant donné que les vitesses électroosmotiques sont indépendantes de la taille du conduit, si la double couche électrique formée à la surface du canal est nettement inférieure à l'échelle de longueur caractéristique du canal, le flux électroosmotique est très limité. Par contre, ce flux est plus important dans les petits canaux.

Ce phénomène a été observé pour la première fois par Reuss en 1809. Quand il a appliqué un champ électrique sur une matrice de poudre de quartz humide, l'eau a migré le long de la matrice vers la cathode (Bosch, 2005 ; Mahmoud et al, 2010). Il existe plusieurs théories pour la description de l'électro-osmose, parmi lesquelles la théorie de Helmholtz-Smoluchowski, la théorie de Schmidt, le modèle de frottement de Spiegler, la théorie de Buckingham, et la théorie de l'hydratation d'ions (Asadi et al, 2013). De toutes ces théories la théorie de Helmholtz-Smoluchowski est maintenant la plus utilisée.

##### 1.5.2.2.1. Théorie de Helmholtz-Smoluchowski

La théorie de Helmholtz-Smoluchowski est l'un des modèles largement utilisés pour décrire les processus électroosmotiques et elle est initialement attribuée à Helmholtz (1879) et ensuite complétée par Gouy et Chapman (1910, 1913). La théorie de Helmholtz-Smoluchowski assume que les rayons de pores sont relativement grands en comparaison avec l'épaisseur de la double couche diffuse formée à la surface des pores, et les ions mobiles sont concentrés près de l'interface sol-eau (Acar et Alshawabkeh, 1993; Genc et al, 2009; Asadi et al, 2013).

Pour la plupart des sols ou sédiments poreux, leur surface est négativement chargée à cause de la dissociation des protons à partir des groupements silanols SiOH ou aluminols AlOH des aluminosilicates (argiles), charge qui dépend toutefois des espèces présentes dans la solution, de son pH, etc. Par conséquent, deux couches de contre-ions sont adsorbées à la surface afin de maintenir la neutralité de la surface : la couche interne dense de Helmholtz (appelée aussi couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman externe (Figure I.6). Pour la couche dense, elle est essentiellement constituée de cations liés à la surface négative, qui sont beaucoup

moins mobiles que ceux présents dans la couche diffuse de Gouy-Chapman à cause de la force électrostatique, relativement élevée. Pour le liquide situé loin de la surface chargée (électrolyte), il est électriquement neutre. Globalement, les cations présents dans la couche diffuse de Gouy-Chapman externe sont nettement plus nombreux que les anions ; cette couche étant mobile (contrairement à la couche de Stern), les cations majoritaires migrent vers la cathode lors de l'application d'un champ électrique. Les molécules d'eau (polaires) sont alors entraînées par le mouvement des charges nettes (frottement visqueux) vers la cathode aussi, ce qui provoque un flux d'eau appelé flux électroosmotique. Les contaminants neutres dissous dans l'eau sont donc aussi transportés dans le même sens que le flux électroosmotique (Acar et Alshwabkeh, 1993).

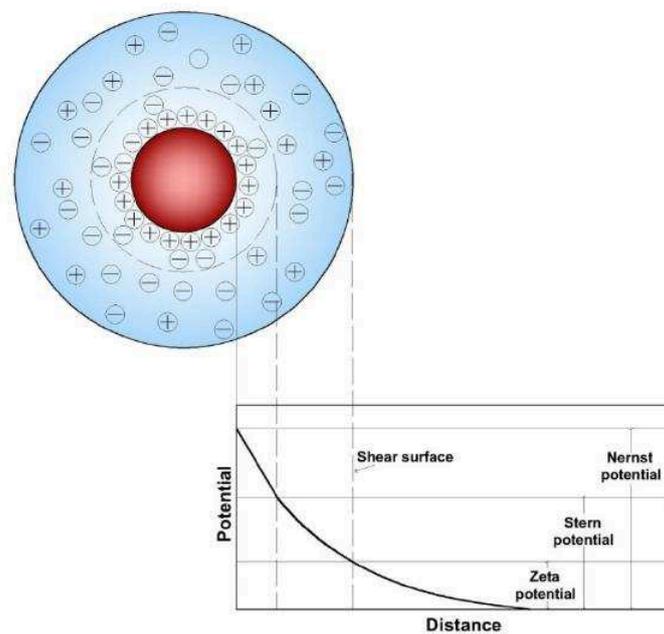


Figure I-6. Modèle de la double couche électrique : la particule au centre possède une surface négativement chargée (Nassar, 2012).

D'après Page et Page (2002), le flux électroosmotique (FEO) ( $q_{eo}$ ) est déterminé par le potentiel zêta ( $\zeta$ ), la viscosité ( $\eta$ ) des solutions dans les pores et le champ électrique ( $E$ ), selon l'équation suivante :

$$q_{eo} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} n_e \tau EA \quad (I.7)$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité relative ;  $\varepsilon_0$  est la permittivité d'un milieu de référence (le vide) ;  $n_e$  est la porosité efficace ;  $\tau$  est la tortuosité ;  $A$  est la section de matrice. A partir de cette équation,

si la viscosité des solutions et le potentiel électrique sont fixés, le flux électroosmotique ne dépend que du potentiel zêta ( $\zeta$ ) (Kaya et Yukselen, 2005a).

#### I.5.2.2.2. Potentiel zêta

Le potentiel zêta est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion (couche de Gouy-Chapman) et la couche stationnaire de fluide attachée à la particule dispersée (couche de Stern) (Figure I.6). Le potentiel zêta joue un rôle important au sein de la grandeur et la direction de l'écoulement électroosmotique et va donc influencer l'efficacité du traitement électrocinétique des sédiments.

Le potentiel  $\zeta$  des sédiments maritimes de dragage a une valeur négative en raison des charges négatives de la surface des particules. Ce paramètre physico-chimique du sédiment provenant du gisement de Tancarville a été mesuré au laboratoire (Zêta CAD) et la valeur trouvée est de  $-54 \pm 2$  mV (à pH 6,9). Dans ce cas, le flux électroosmotique va de l'anode vers la cathode. En général, le potentiel zêta augmente (en valeur absolue) avec l'augmentation de pH et conduit à une augmentation de la vitesse du FEO. Plus grande est la valeur absolue du potentiel zêta, plus intense est le flux électroosmotique. Si le potentiel zêta devient positif (dans le cas où la surface des particules de sédiment serait chargée positivement, à pH très acide), le flux électroosmotique change de direction (de la cathode à l'anode) (Song et al, 2016). Pendant le traitement électrocinétique, le pH des sédiments diminue à l'anode et augmente à la cathode, ce qui provoque une diminution du potentiel  $\zeta$  (en valeur absolue) à proximité de l'anode (qui peut même devenir nul), et qui augmente (en valeur absolue) à côté de la cathode (Chorom et Rengasamy, 1995; Kaya et Yukselen, 2005a). De nombreux chercheurs ont trouvé que la vitesse du FEO n'est pas une fonction linéaire du pH, mais une courbe qui évolue peu lorsque le pH est  $< 3$  ou  $> 8$ , et varie brutalement pour une valeur de pH comprise entre 5 et 6 (Lambert et Middleton, 1990) (Figure I.7).

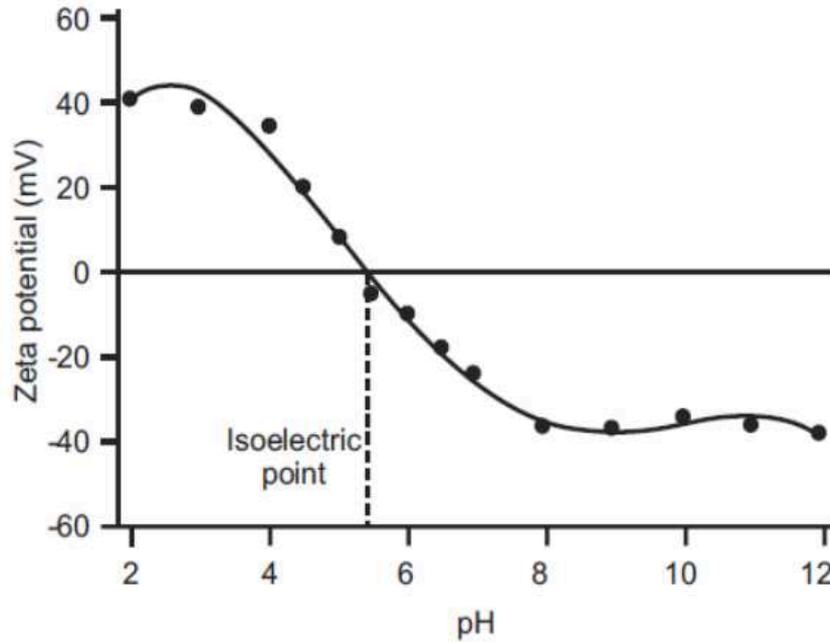


Figure I-7. Variation du potentiel zêta d'un capillaire de silice en fonction du pH.

D'autre part, le potentiel  $\zeta$  est un bon indicateur de l'épaisseur de la double couche électrique : quand la valeur absolue du potentiel  $\zeta$  augmente, l'épaisseur augmente (Asadi et al, 2013). Outre le pH, les autres paramètres physico-chimiques d'électrolyte (le type, la concentration, la valence d'ions et le rayon ionique, etc.) et le type de sol peuvent également influencer sur la valeur de  $\zeta$  (Kaya et Yukselen, 2005b; Asadi et al, 2013).

#### I.5.2.2.3. Perméabilité électroosmotique

D'après Yuan et Chiang (2008), le flux électroosmotique peut être aussi représenté selon l'équation suivante (loi de Darcy) (Cherepy et Wildenschild, 2003) :

$$q_{eo} = -k_e E A \quad (I-8)$$

Où  $k_e$  ( $m^2 V^{-1} s^{-1}$ ) est le coefficient de perméabilité électroosmotique,  $E$  le champ électrique et  $A$  la section. Selon la théorie de Helmholtz-Smoluchowski,  $k_e$  est indépendant de la taille des pores :

$$k_e = \varepsilon \zeta n / \eta \quad (I-9)$$

Où  $n$  est la porosité de la matrice.

Les valeurs publiées pour  $k_e$ , déterminées expérimentalement, montrent que ce coefficient est relativement indépendant du type de sol, les valeurs étant généralement dans la gamme étroite de  $10^{-9}$ - $10^{-8}$   $m^2 V^{-1} s^{-1}$  (Yeung, 2006). Par contre,  $k_e$  est une fonction du potentiel zêta et donc varie pendant le procédé électrocinétique.

#### I.5.2.2.4. pH isoélectrique

A une certaine valeur de pH, la surface des particules de sédiment n'est plus chargée et le potentiel  $\zeta$  devient donc nul (point isoélectrique), il n'existe donc plus de double couche électrique et le FEO devient alors nul (Kaya et Yukselen, 2005b; Ammami, 2013). Cette valeur de pH est appelée pH isoélectrique qui représente aussi le point où la direction du FEO change.

#### I.5.2.3. **L'électrophorèse**

Les particules et les colloïdes chargés, les micelles formées par les surfactants comme par exemple le SDS (dodécylsulfate de sodium), suspendus dans un liquide ou une matrice, migrent aussi vers les électrodes opposées lorsqu'un champ électrique est appliqué (Mosavat et al, 2012). Ce phénomène électrochimique, appelé électrophorèse, a aussi été observé pour la première fois en 1807 par Ferdinand Frederic Reuss (Université d'État de Moscou), qui a remarqué que l'application d'un champ électrique constant provoquait la migration des particules d'argile dispersées dans l'eau (Schoemaker et al, 2012). L'électrophorèse est la base de plusieurs techniques analytiques chimiques ou biochimiques pour séparer les molécules en fonction de la taille, de la charge et de l'affinité vis-à-vis du milieu où elles sont dissoutes.

#### I.5.2.4. **Les réactions électrochimiques**

Plusieurs réactions chimiques ont lieu pendant le traitement électrocinétique, les réactions d'oxydoréduction notamment, la corrosion de l'anode et la réduction des ions métalliques à la cathode. La corrosion du matériau de l'anode diminue la longévité de celle-ci et provoque une contamination secondaire par des ions métalliques (si c'est une électrode métallique), ce qui nous impose d'utiliser des matériaux inertes tels que l'acier inoxydable, le titane ou le graphite pour fabriquer les électrodes. Le graphite semble être un des meilleurs choix en tenant compte des avantages du coût, de la durabilité et de la bonne conductivité (Alcántara et al, 2008; Méndez et al, 2012).

En présence des ions  $\text{Cl}^-$ , il existe aussi une compétition entre l'oxydation de  $\text{Cl}^-$  et l'électrolyse de l'eau, générant le gaz  $\text{Cl}_2$  à l'anode (Masi et al, 2017) qui est un gaz néfaste pour l'environnement et toxique pour les organismes.

Les réactions électrochimiques affectent non seulement les électrodes et l'électrolyte (possible oxydation ou réduction des additifs présents dans l'électrolyte) mais aussi la matrice du sédiment. Les ions  $\text{H}^+$  générés à l'anode réagissent avec la fraction de carbonates du sédiment, provoquant une dissolution d'une partie de la matrice solide. Les ions  $\text{H}^+$  favorisent la désorption des contaminants organiques ou métalliques, alors que les ions  $\text{OH}^-$  générés à la cathode et qui migrent vers l'anode provoquent une augmentation du pH de la matrice, entraînant la baisse de la solubilité des ions métalliques et leur précipitation, réduisant ainsi l'efficacité de l'électroremédiation (Gidarakos et Giannis, 2006). En présence de nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), les matières organiques et les oxydes des métaux peuvent aussi être oxydés et dissous (Song et al, 2016). Sachant que le pH influence beaucoup l'intensité et la direction du FEO, un contrôle du pH des sédiments semble être indispensable pour l'optimisation de la remédiation électrocinétique (Mulligan et al, 2001a).

### 1.5.3. **Traitement électrocinétique amélioré**

L'électroremédiation « simple » utilisant l'eau pure comme électrolyte est efficace pour l'élimination des contaminants présentant une haute mobilité, comme par exemple les contaminants dissous dans le fluide interstitiel (ions ou molécules solubilisées), sous forme colloïdale en suspension dans les pores ou dans une phase liquide mobile non miscible (phase non aqueuse) coexistant avec le fluide des pores. Par contre, certains contaminants sont très difficiles à éliminer avec le procédé électrocinétique seul, telles que les espèces peu ou pas solubles dans l'eau et fortement adsorbées sur les particules de sédiment ou précipitées dans les pores de la matrice. De plus, les sédiments fins étant très peu perméables, avec une grande surface spécifique propice à la sorption et une forte capacité tampon peu propice à l'acidification de la matrice, ils présentent plus de difficultés à l'électroremédiation (Yeung et Gu, 2011).

Afin d'améliorer l'abattement des contaminants, plusieurs méthodes ont été développées et couplées avec le procédé électrocinétique pour augmenter la mobilité des contaminants dans le fluide interstitiel de la matrice. Ces techniques d'amélioration sont généralement classées en trois groupes : (1) les techniques qui permettent de mieux solubiliser les contaminants dans le fluide interstitiel afin de les garder dans leurs états mobiles ; (2) les techniques qui contrôlent

le pH de la matrice ; et (3) les techniques qui peuvent être couplées à la remédiation électrochimique pour détruire ou transformer les contaminants simultanément ou successivement. Cependant, ces trois groupes de techniques sont liés entre eux. La classification détaillée de ces techniques est présentée en Figure I.8 (Yeung et Gu, 2011).

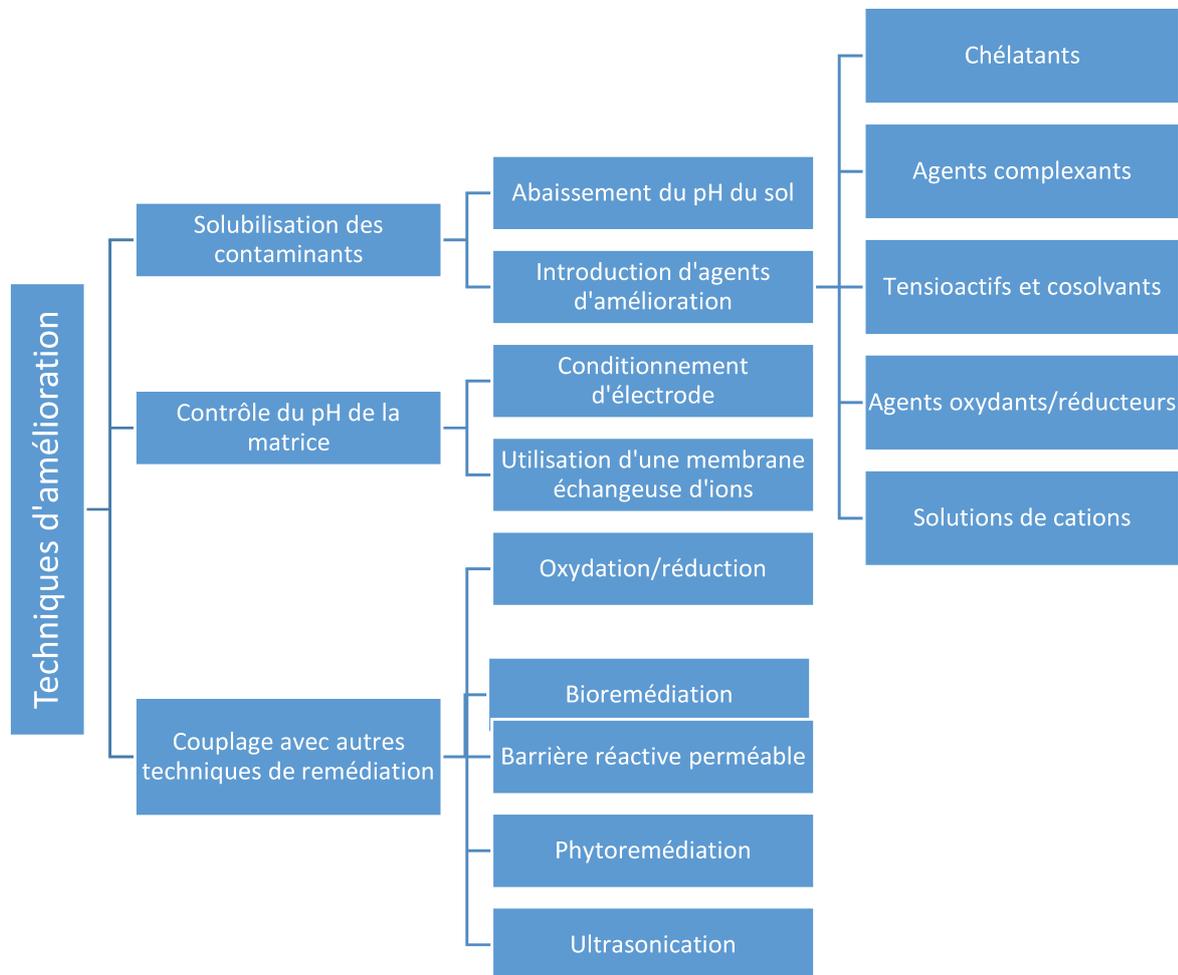


Figure I-8. Diagramme de classification des techniques d'amélioration de la remédiation électrocinétique.

### I.5.3.1. Techniques d'acidification et de contrôle du pH

Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  générés aux électrodes migrent dans le sédiment sous l'effet du champ électrique appliqué. En conséquence, le pH du sédiment près de l'anode est abaissé et celui près de la cathode est élevé. Toutefois, comme mentionné précédemment, les ions  $H^+$  ayant une mobilité plus élevée que celle des ions  $OH^-$ , ils sont plus vite épuisés et le front basique qui se développe à la cathode prend le pas sur le front acide. Par conséquent, la matrice tend largement à s'alcaliniser lorsque le temps de traitement augmente. Des techniques différentes ont été

développées pour conditionner les solutions des réservoirs d'électrodes (l'anolyte et le catholyte), de manière à éliminer les effets néfastes des réactions aux électrodes. Le principal objectif du conditionnement des réservoirs d'électrodes est de maintenir les valeurs de pH de l'anolyte et/ou du catholyte dans des limites appropriées spécifiques aux contaminants à remédier (Yeung et Gu, 2011).

Dans la plupart des cas d'amélioration du procédé EK, le pH de l'anolyte doit être augmenté et celui du catholyte doit être abaissé. Des acides forts et des acides faibles ont été utilisés pour neutraliser les ions  $\text{OH}^-$  générés à la cathode et pour ainsi abaisser le pH du sédiment (acidification). Généralement, les acides forts (tels que l'acide nitrique) se sont montrés plus efficaces que les acides faibles (tels que l'acide citrique et l'acide lactique) dans de nombreuses études (Ammami et al, 2015; Song et al, 2016). Le conditionnement est particulièrement important et efficace pour l'électroremédiation des sols à faible capacité tampon et induit une meilleure dissolution des métaux lorsque le front des ions  $\text{H}^+$  progresse le long du sédiment vers la cathode. Pour les sédiments naturels avec une forte capacité tampon (et naturellement alcalins), les acides faibles sont généralement beaucoup moins efficaces que les acides forts. Toutefois, certains acides faibles, tels que l'acide acétique et l'acide citrique, peuvent avoir une certaine efficacité car ils ont également un rôle d'agent complexant et de chélatant, respectivement, vis-à-vis de certains métaux (Reed et al, 1995 ; Zhou et al, 2004 ; Babel et Dacera, 2006 ; Yeung et Gu, 2011).

Cependant, il a été noté que lorsque le pH du milieu devient inférieur au point de charge nulle de la matrice à traiter (pH isoélectrique) (Garrison Sposito, 1998), la direction du FEO est inversée, c'est-à-dire que le flux se fait de la cathode vers l'anode. Cela défavorise la migration des cations de l'anode vers la cathode et provoque ainsi un temps de traitement plus long. C'est pourquoi l'utilisation d'acides forts (tel l'acide nitrique) n'est pas forcément privilégiée. En outre, un pH très faible développé pendant le processus d'électroremédiation peut avoir un impact négatif sur l'environnement et rendre les sols ou sédiments traités très difficiles à réutiliser par la suite.

#### **1.5.3.2. Additifs pour l'amélioration du traitement électrocinétique**

Lorsque la capacité tampon du sol ou du sédiment est élevée, c'est-à-dire que la résistance du sédiment au changement de pH est élevée, il est donc très difficile d'abaisser le pH du sédiment uniquement par les ions  $\text{H}^+$  générés par l'électrolyse ou l'introduction d'acide dans le sédiment.

Par conséquent, d'autres agents d'amélioration doivent être utilisés pour désorber les contaminants adsorbés sur les surfaces des particules du sédiment et pour les maintenir dissous dans la phase liquide. Ces agents d'amélioration comprennent : (1) des agents chélatants ou des agents complexants; (2) des agents de surface (tensioactifs) ou des cosolvants organiques; (3) des agents oxydants ou réducteurs.

#### I.5.3.2.1. Les agents de complexation et chélatants

La chélation est la formation ou la présence de deux ou plusieurs liaisons de coordination séparées entre un ligand bi-denté ou multi-denté (le chélatant) et un seul atome ou ion métallique central (Figure I.9). Les chélatants peuvent donc désorber certains métaux des surfaces des particules du sédiment en formant des complexes hydrosolubles forts (Leštan et al, 2008).

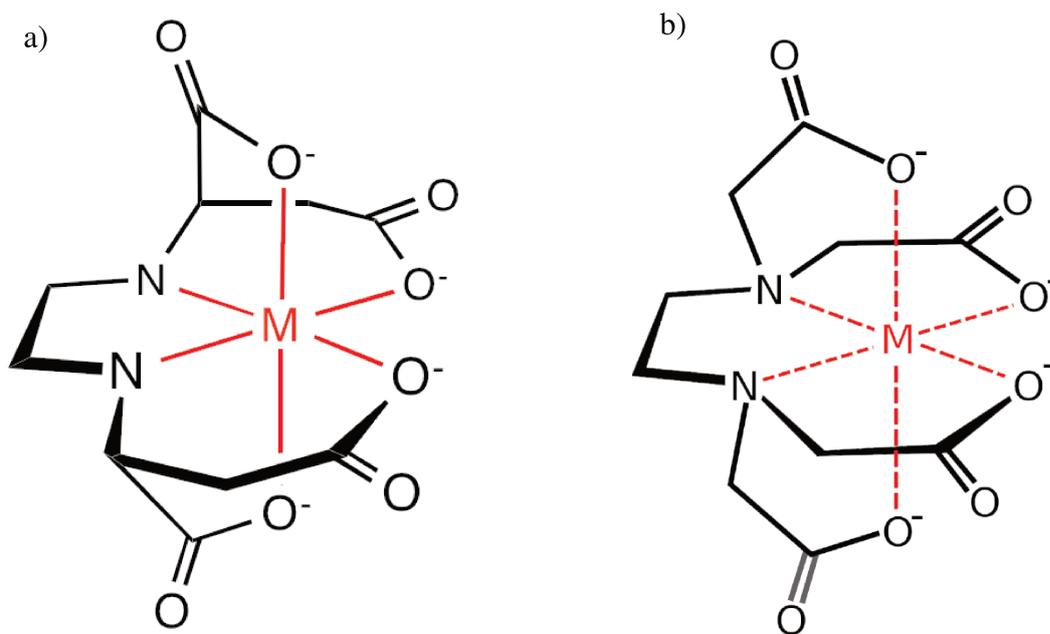


Figure I-9. Exemples de la structure moléculaire des chélateurs avec un atome au centre :  
a) EDDS ; b) EDTA

Parmi tous les agents chélatants, les aminopolycarboxylates, tels que l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et l'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA), et les hydroxycarboxylates, tels que l'acide citrique, ont été les plus fréquemment utilisés dans la technologie d'électroremédiation (Yeung et Gu, 2012). En plus de solubiliser les contaminants métalliques (de manière plus ou moins sélective) adsorbés par les surfaces des particules du sédiment, les chélatants modifient également le potentiel zêta des surfaces des particules du

sédiment. En général, les chélatants augmentent la valeur absolue du potentiel zêta des surfaces de sol ou de sédiment, qui devient fortement négatif (Gu et al, 2009). L'augmentation en valeur absolue du potentiel zêta augmente le FEO du fluide circulant de l'anode vers la cathode, facilitant ainsi le transport des contaminants par électro-osmose vers la cathode.

Il a été rapporté que l'acide citrique est l'agent de chélation le plus efficace pour l'extraction de métaux provenant d'un sol sablonneux contaminé (Bassi et al, 2000), car il contribue à augmenter fortement le FEO et l'intensité du courant électrique. Mais une trop forte concentration d'acide citrique peut également faire diminuer le FEO (augmentation de la viscosité de l'électrolyte) (Acar et al, 1995). Des auteurs ont rapporté que l'EDTA a été appliqué avec succès pour améliorer la solubilité des métaux lourds (Suzuki et al, 2014) et que l'EDDS a aussi montré une forte capacité de désorption du Cu et du Pb (Cao et al, 2013). Par contre, en présence de fortes quantités de métaux non-ciblés par l'électroremédiation tels que Na, Ca, Mg ou Fe présents dans les sédiments naturels, l'effet de chélation peut être atténué, conduisant à un effet très limité de l'électroremédiation lorsque la concentration des contaminants métalliques est faible (Yeung, 2006 ; Mosavat et al, 2012). Certains auteurs ont ainsi rapporté que le Ca possède une forte compétition avec Pb, Zn et Cu lorsque l'EDTA est utilisé comme chélatant (Sommers et Lindsay, 1979 ; Kim, 1996). L'acide citrique peut former aussi des complexes avec Na, Ca, Mg et Fe, rendant son efficacité moindre, s'ils sont en forte teneur, pour éliminer les autres métaux traces toxiques (Orama et al, 2002). A la différence du chélatant, un agent complexant ne forme qu'une seule liaison de coordination avec l'atome au centre (Figure I.10). Les agents complexants sont des éléments ou des espèces qui contiennent des doublets non liants (base de Lewis) tels que Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> et OH<sup>-</sup>. En formant des complexes ioniques (comme [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>), la solubilité des métaux lourds peut être augmentée, ce qui favorise l'électromigration.

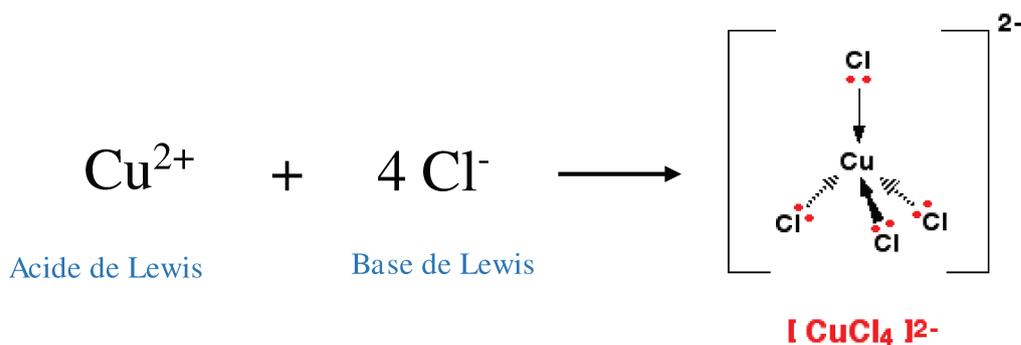


Figure I-10. Exemple d'un complexe de Cu<sup>2+</sup> avec des chlorures.

### I.5.3.2.2. Les agents tensioactifs (surfactants) et les cosolvants organiques

Les tensioactifs ou agents de surface, aussi appelés surfactants, sont habituellement des composés organiques amphiphiles, ce qui signifie qu'ils contiennent à la fois des groupes hydrophobes (les queues, souvent constituées de longues chaînes alkyles) et des groupes hydrophiles (les têtes, chargées ou polaires). Grâce à la structure amphiphile, les surfactants peuvent réduire la tension superficielle entre deux phases de polarité différente : l'huile et l'eau, l'air et l'eau, etc (Banat et al, 2000). Généralement, la partie hydrophobe des surfactants est constituée d'une ou plusieurs chaînes ou cycles d'hydrocarbures apolaires. Il existe plusieurs types de têtes hydrophiles qui classent les surfactants en 4 groupes : cationiques, anioniques, non ioniques et amphotères (chargés à la fois négativement et positivement) (Figure I.11 a) (Ammami, 2013; Y. Song, 2016). En fonction de l'origine des surfactants, on peut les classer également soit comme surfactants synthétiques (fabriqués par l'Homme), soit naturels (biosurfactants) s'ils sont sécrétés par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes, etc).

Les surfactants sont utilisés en électroremédiation afin d'augmenter la désorption et la solubilité des contaminants organiques neutres adsorbés sur les particules de sol ou de sédiment, qui sont normalement non solubles ou très peu solubles dans l'eau, comme par exemple les HAP et PCB (Pazos et al, 2010 ; Gomes et al, 2013).

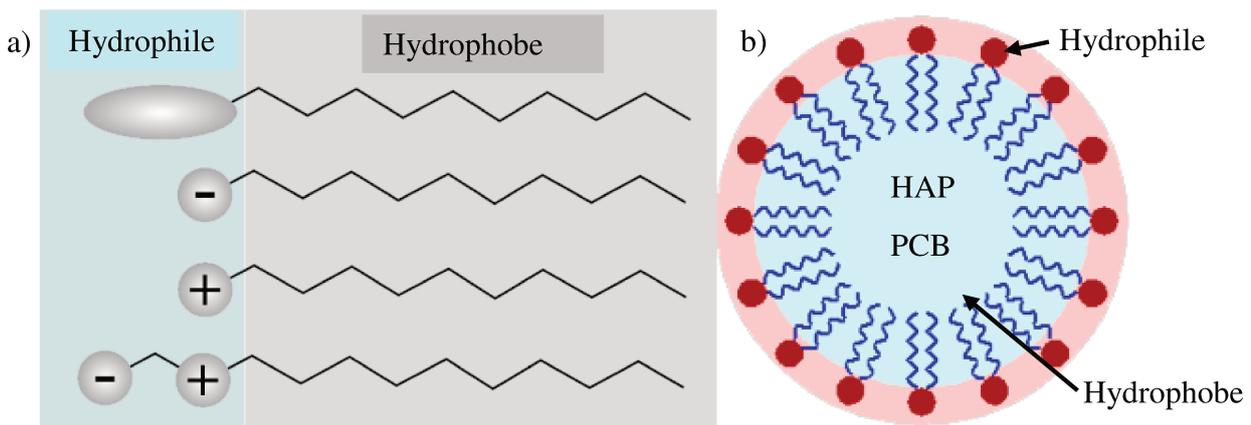


Figure I-11. a) Structure des 4 types de surfactants : non-ionique, anionique, cationique et amphotère ; b) schéma d'une micelle formée en milieu aqueux par plusieurs molécules de surfactant, avec les contaminants lipophiles incorporés à l'intérieur du cœur hydrophobe de la micelle.

Au-dessus d'une certaine concentration du surfactant, les monomères de surfactant peuvent former des micelles (Figure I.11 b)). Cette concentration est appelée 'concentration micellaire critique' (CMC) et peut être influencée par plusieurs facteurs tels que la valeur du pH, la température et la force ionique du milieu (Mulligan, 2005). En présence de particules solides, la concentration pour laquelle se forment les micelles en milieu liquide peut être très sensiblement augmentée, car une partie des surfactants est susceptible d'être adsorbée à la surface des particules, selon leur affinité avec le solide.

Les surfactants peuvent améliorer l'abattement par électroremédiation des contaminants organiques neutres en augmentant leur désorption, leur solubilisation dans l'eau interstitielle et donc leur mobilité, mais aussi l'abattement des métaux lourds dans les sédiments ou sols contaminés (Mulligan et al, 2001b ; Yuan et Weng, 2006 ; Cao et al, 2013 ; Ammami et al, 2015). Dans le cas des micelles anioniques, le contre-ion peut en effet être un cation métallique qui pourra être transporté par l'électromigration de la micelle. Certains auteurs ont découvert que certains biosurfactants (tels que la saponine) pouvaient également se complexer avec des éléments traces métalliques par les groupes carboxyles externes de la micelle (Tandy et al, 2004 ; Song et al, 2008), ce qui favorise la désorption des éléments Cu et Pb à partir des particules de sol, en présence de l'agent chélatant (EDDS) et grâce à un effet de synergie (Cao et al, 2013). Les surfactants peuvent également favoriser la solubilisation d'une partie de la matière organique et donc sa déstructuration, libérant ainsi des cations métalliques piégés.

Certains solvants organiques (tels que la n-butylamine, le tétrahydrofurane ou l'acétone) sont aussi utilisés comme des agents d'amélioration en électroremédiation afin d'augmenter la solubilité des contaminants organiques. D'après Li et al (2000), la présence de n-butylamine augmente significativement la désorption et le transport électrocinétique du phénanthrène par rapport à l'utilisation du tétrahydrofurane, de l'acétone ou simplement de l'eau.

#### I.5.3.2.3. Les agents réducteurs et oxydants

Des agents réducteurs ou oxydants ajoutés dans le sédiment pendant la remédiation électrocinétique peuvent modifier l'état d'oxydation des contaminants, ce qui peut augmenter leur solubilité, ou les décomposer en des sous-produits plus solubles. Cette technique peut être utilisée pour éliminer les contaminants inorganiques, organiques et mixtes.

Les agents oxydants peuvent inclure de l'air ou de l'oxygène pur, ou bien des oxydants chimiques tels que le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , le permanganate de potassium  $KMnO_4$ ,

l'ozone  $O_3$ , le chlore ou les composés libérant de l'oxygène. La technologie d'oxydation la plus étudiée et utilisée dans le domaine de l'ingénierie environnementale est probablement le processus de Fenton (Koprivanac et Kusic, 2007). En présence de  $Fe^{2+}$  comme catalyseur,  $H_2O_2$  se décompose en générant le radical hydroxyle ( $OH \bullet$ ) qui peut oxyder non spécifiquement la plupart des contaminants organiques, y compris les cycles aromatiques par un mécanisme de réaction radicalaire (Yeung et Gu, 2011). Cependant, le processus de Fenton n'est efficace qu'à faible pH, de 3 à 5 (Laurent et al, 2012). Par conséquent, un ajustement du pH peut être nécessaire pendant le processus d'électroremédiation couplé à un traitement de Fenton. Tsai et al. (2010) ont ainsi étudié la faisabilité de la remédiation électrocinétique des sols contaminés par du carburant diesel couplée avec la réaction de Fenton. Leurs résultats expérimentaux indiquent que la concentration en hydrocarbure total dans le sol contaminé a été réduite de 10000 à 300  $mg\ kg^{-1}$  en présence de  $H_2O_2$  à 8%, soit un taux d'élimination de 97%. L'électroremédiation et l'oxydation de Fenton individuelles ne peuvent en revanche produire que 55% et 27% d'abattement du diesel, respectivement. L'effet synergique des deux technologies de remédiation est donc évident (Tsai et al, 2010).

Les agents réducteurs tels que  $Fe^{2+}$ ,  $Fe_0$ , le polysulfure de calcium peuvent être utilisés pour réduire les contaminants. Pamukcu et al. (2004) ont mené une étude pour démontrer la faisabilité de la réduction in situ du Cr(VI) en Cr(III) (moins toxique) en introduisant des ions ferreux  $Fe^{2+}$  et un agent réducteur dans le sol contaminé. Leurs résultats indiquent que le Cr(VI) dans les sols pourrait être effectivement réduit en Cr(III) puis sa concentration diminuée par l'électroremédiation améliorée.

#### **1.5.4. Synthèse des résultats marquants de la littérature**

Afin d'améliorer l'efficacité de traitement des sédiments contaminés, beaucoup de méthodes d'amélioration sont proposées et testées à l'échelle du laboratoire. Cependant, il n'existe qu'un nombre limité de tests à l'échelle pilote ou de traitement électrocinétique sur le terrain (Li et al, 2009). La plupart des études utilisent des sédiments ou sols reconstitués et dopés. En comparaison avec les sédiments ou sols naturels, les contaminants sont moins fortement adsorbés (plus mobiles) sur les particules de la matrice dopée car le temps de vieillissement des contaminants sur la matrice de sol est beaucoup plus court (quelques semaines ou quelques mois) qu'une matrice naturelle qui est exposée au milieu contaminant depuis plusieurs décennies (Sturm et al, 2010). Par conséquent, les sédiments naturels contaminés sont beaucoup

plus difficiles à remédier et avant de les traiter, une étape de prétraitement est parfois recommandée pour améliorer les abattements des contaminants (Ryu et al, 2011). Par contre, le prétraitement n'est pas pratique pour la remédiation sur le terrain (grande échelle).

Le Tableau I.6 montre quelques résultats significatifs tirés de la littérature sur des traitements électrocinétiques améliorés mis en œuvre en vue d'abattre la contamination en éléments traces métalliques et/ou en HAP, ou bien en PCB. Ce tableau n'est pas exhaustif mais montre la grande diversité des additifs employés dans l'électrolyte, de la tension (ou de la densité de courant) imposée, en mode continu ou intermittent (pour des économies d'énergie), de la durée du traitement, etc... Les facteurs pouvant influencer sur les rendements d'abattement sont donc très nombreux, et de nombreuses recherches doivent encore être effectuées pour trouver les meilleures conditions de traitement et comprendre les effets de synergie, surtout si l'on veut éliminer simultanément plusieurs familles de contaminants (organiques et inorganiques). Cependant, il faut être conscient que si l'on parvient à de relativement bons résultats à l'échelle d'un pilote de laboratoire, même sur des sédiments naturels, il n'est pas assuré que cela soit le cas à plus grande échelle (semi-pilote), et encore moins pour des essais sur le terrain.

Enfin, comme on le voit dans ce Tableau I.6, peu d'auteurs considèrent l'éventuelle toxicité des additifs d'amélioration introduits dans les électrolytes pour décontaminer le sol ou le sédiment. En effet, très peu de biosurfactants sont employés en regard des surfactants synthétiques et on retrouve beaucoup d'essais en présence de chélatants toxiques tels l'EDTA, ou d'acides ou d'oxydants forts, qui auront très probablement des effets non négligeables sur le sédiment traité, peut-être plus que les contaminants éliminés eux-mêmes.

Tableau I-6. Récapitulatif d'études marquantes d'électroremédiation, effectuées à différentes échelles, pour éliminer les métaux traces, les HAP ou les PCB.

Auteurs	Echelle	Méthode	Contaminants	Dopage	Matrices	Additifs	Tension électrique (V cm <sup>-1</sup> ) ou densité de courant, et mode (continu vs périodique)	Durée	Résultats d'abattements
(Colacicco et al, 2010)	Pilote de laboratoire	EK	ET et HAP	Non	Sédiments dragués	EDTA, Tween 80	1-2 V cm <sup>-1</sup>	23-30 jours	HAP ~18% ; As : 84% ; Cr : 62% ; Cu et Ni : ~40% ; Zn, Pb et Cd : ~30%
(Song et al, 2015)	Pilote de laboratoire	EK	ET	Non	Sédiments dragués	EDTA, EDDS, CA	1 V cm <sup>-1</sup>	21 jours	Ni : 52,8% ; Pb : 60,1% ; Zn : 34,9% ; Cu : 52% ; As : 31% ; Cd et Cr : 40%
(Pazos et al, 2013)	Pilote de laboratoire	EK-Fenton	ET et HPT (hydrocarbures pétroliers totaux)	Non	Sédiments dragués	EDTA, Tween 80	3 V cm <sup>-1</sup>	30 jours	TPH : 90% ; Zn : 57,3% ; Pb : 59,8% ; Cu : 59,4% ; Hg : 54,5%
(Ammami et al, 2015)	Pilote de laboratoire	EK	ET et HAP	Oui	Sédiments modèles dopés	CA + Tween 20	1 V cm <sup>-1</sup>	10 jours	Cu : 49% ; Cd : 88% ; Cr : 10,3% ; Pb : 28,5% ; Zn : 90,8% ; HAP : ~55%
(Xu et al, 2010)	Pilote de laboratoire	Biostimulation-EK avec inversion de polarité	Phénanthrène (PHE)	Oui	Sol argileux dopé	Nutriments (N, P, K)	1 V cm <sup>-1</sup>	20 jours	PHE : 80%
(Maturi et Reddy, 2008)	Pilote de laboratoire	EK	PHE, Ni	Oui	Kaolin dopé	Butylamine, NaOH	2 V cm <sup>-1</sup> périodique (5 j on, 2 j off)	37 jours	Ni précipités ; PHE : 7%
(Iglesias et al. 2014)	Pilote de laboratoire	EK-Fenton	PHE	Non	Sédiments dragués	Saponine + Tween 80	0,83 V cm <sup>-1</sup>	1 jour	PHE : 92%

(Ammami et al. 2015)	Pilote de laboratoire	EK	ET et HAP	Non	Sédiments dragués	CA+Tween 20/rhamnolipi de	1 V cm <sup>-1</sup> continu ou périodique	24 jours	CA+Tween 20 : 54,9% pour HAP, 53% pour Zn ; CA+Rham: 24,7% pour HAP, 33% pour Cd
(Gomes et al, 2014)	Pilote de laboratoire	Electrodialyse	PCB	Non	Sol	Saponine / nanoparticules Fe0 (nZVI)	1 V cm <sup>-1</sup>	5 jours	PCB : 38% avec saponine ; 76% avec saponine + nZVI
(Fan et al, 2014)	Pilote de laboratoire	EK	PCB	Non	Sol	Igepal CA-720 et persulfate	1 V cm <sup>-1</sup>	15 jours	PCB : 38%
(Iannelli et al, 2015)	Semi-pilote	EK	ET	Non	Sédiments dragués	HNO <sub>3</sub> et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40 A m <sup>-2</sup>	43-63 jours	Cr : 20,7% ; Ni : 28% ; Pb : 22,3 ; Cu : 17,5% ; Zn : 10%
(Zhou et al, 2006)	Semi-pilote	EK	Cu	Oui	Sol rouge dopé	Acide lactique	0,67 V cm <sup>-1</sup>	140 jours	Cu : 70%
(Q. Y. Wang, Zhou, Cang, Li, & Wang, 2009)	Terrain	EK	Cu	Oui	Sol rouge dopé	-	0,67 V cm <sup>-1</sup>	140 jours	Cu : 62% ; fraction échangeable réduite et fraction immobile augmente (surtout la fraction résiduelle) à la cathode
(T. Li et al., 2009)	Terrain	EK	Hexachlorobenzene (HCB) et Zn	Non	Sédiments dragués	Hydroxy-propyl-β-cyclodextrin (HPCD)	0,4 V cm <sup>-1</sup> ; puis 0,2 V cm <sup>-1</sup>	100 jours	HCB : 12% Zn : négligeable

## **I.6. Evaluation de l'écotoxicité des sédiments**

### **I.6.1. Contexte réglementaire**

#### **Directive Cadre sur l'Eau (Water Framework Directive)**

En 2000, la Commission Européenne a publié et mis en vigueur la Directive Cadre sur l'Eau (DCE ou WFD) visant à protéger les eaux de l'Europe, à en restaurer la qualité et à garantir leur utilisation durable (2000/60/CE)<sup>1</sup>. Dans cette directive, un des objectifs est de réduire les émissions et les rejets directs ou indirects de produits chimiques dangereux dans les systèmes estuariens européens. Ces dernières années, la législation de l'Union Européenne demande que soient mises en place des méthodes écotoxicologiques pertinentes à l'aide de bio-indicateurs, en particulier de bioindicateurs invertébrés, afin d'évaluer la santé des écosystèmes estuariens (Lesueur et al, 2013).

#### **Critère H14**

La législation européenne comporte quinze critères (H1 à H15) pour l'évaluation du caractère dangereux ou non-dangereux des déchets (2008/98/EC)<sup>2</sup>. Le critère H14 correspond aux propriétés « écotoxiques » des déchets. Ainsi, un déchet auquel est attribué le critère H14 est défini comme un « déchet présentant ou pouvant présenter des risques immédiats ou différés pour une ou plusieurs composantes de l'environnement ».

Bien que des tests biologiques existent, il reste difficile de les introduire dans la réglementation (Charrasse, 2013). La propriété H14 des sédiments dragués ne dispose actuellement d'aucune méthode d'évaluation ayant un statut réglementaire malgré plusieurs propositions de tests biologiques (Mouvet, 2013). La Figure I-12 présente le protocole H14 établi par le groupe de travail « dangerosité des sédiments » du Ministère de l'Ecologie de l'Energie du Développement Durable et de la Mer, pour l'évaluation de l'écotoxicité d'un sédiment contaminé vis-à-vis de différentes espèces utilisées en tant que bioindicateurs. A différentes étapes du test, le sédiment peut être déclaré déchet toxique selon qu'il présente un caractère de toxicité aigüe ou chronique

---

<sup>1</sup> 2000/60/CE, Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Journal officiel de l'Union européenne.

<sup>2</sup> 2008/98/EC du parlement européen et du conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives. Journal officiel de l'Union européenne, L 312/3-30, 22/11/2008

vis-à-vis d'organismes aquatiques, ou de toxicité aigüe vis-à-vis d'organismes terrestres. Cependant, le critère H14 manque actuellement de données robustes permettant d'envisager la fixation des seuils définitifs.

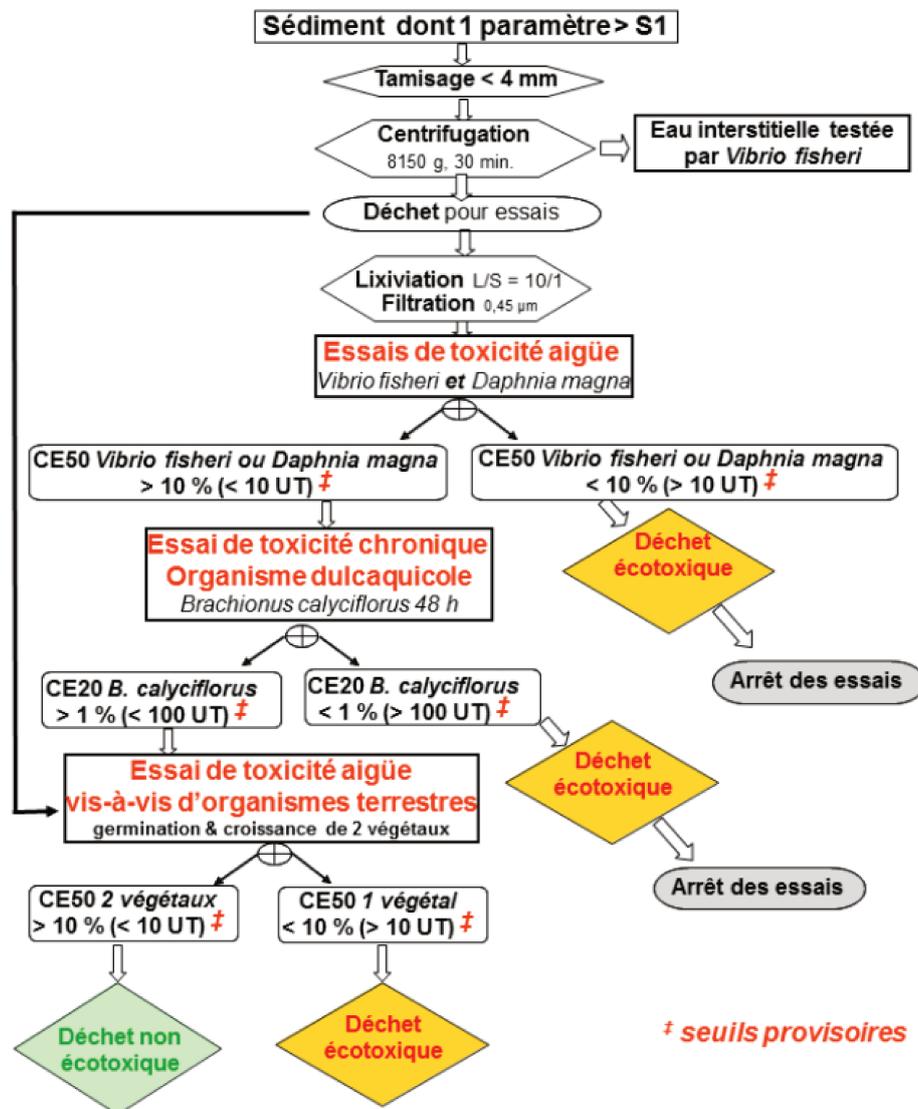


Figure I-12. Protocole établi par le groupe de travail « dangerosité des sédiments » du MEEDDM (Ministère de l'Ecologie de l'Energie du Développement Durable et de la Mer) pour la mesure de l'écotoxicité (paramètre H14) des sédiments marins et continentaux destinés à une gestion à terre (1er octobre 2009) (Mouvet, 2013).

### 1.6.2. Contexte écologique : l'estuaire de la Seine

La Seine est un fleuve de 777 km de long. Il constitue une voie navigable commerciale importante du bassin parisien et du nord-ouest de la France. La Seine prend source à 30 km au

nord-ouest de Dijon sur le plateau des Langres, traverse Paris et se jette dans la Manche entre Le Havre et Honfleur. La Seine draine un bassin versant d'une superficie de 79 000 km<sup>2</sup>. En fonction de la salinité, la Seine peut être divisée en trois zones (Mouny et Dauvin, 2002) :

- La zone haline (salinité > 18)
- La zone mésohaline (salinité comprise entre 5 et 18)
- Et la zone oligohaline (salinité < 5).

La biodiversité de l'estuaire de la Seine est très riche avec de nombreux oiseaux migrateurs, des poissons, des mammifères et des espèces florales rares (Chabrierie et al, 2001 ; Janson et al, 2012). La Seine est marquée par une activité agricole, industrielle et un transport fluvial importants, notamment dans son bassin versant et plus particulièrement en Île-de-France et en Haute-Normandie, avec environ 16 millions d'habitants, deux grands ports (Le Havre et Rouen) et plusieurs grandes zones industrielles. Cette activité anthropique a provoqué une forte contamination chimique de son écosystème. De plus, l'estuaire de la Seine a longtemps été utilisé pour éliminer les eaux usées urbaines et les effluents industriels. Il est marqué par une contamination organique et inorganique à la fois dans les sédiments et dans la colonne d'eau. Outre l'exposition classique par voie dissoute, les organismes sont, dans les estuaires, particulièrement exposés par la voie particulaire, les polluants hydrophobes accumulés dans les sédiments pouvant être re-suspendus dans la colonne d'eau du fait des activités naturelles (marées) ou anthropiques (dragage) (Lesueur et al, 2015). Par exemple, la concentration des HAP mesurée dans la colonne d'eau (phase dissoute) en 1993 était de 687 ng L<sup>-1</sup> au Vieux-Port, ce qui ne représente que 5% des HAP totaux, présents également dans la phase particulaire (Fernandes et al, 1997). Au niveau du bouchon vaseux, les concentrations de HAP et de PCB dans les matières particulaires en suspension variaient de 499 à 5819 µg kg<sup>-1</sup> et de 58 à 463 µg kg<sup>-1</sup>, respectivement (Cailleaud et al, 2007). Il est donc à l'heure actuelle important de disposer d'outils de bioévaluation de l'état de santé des écosystèmes aquatiques et notamment des sédiments estuariens.

### 1.6.3. **Evaluation in vivo de l'écotoxicité**

L'écotoxicologie est la science qui étudie les effets de stress biologiques, chimiques ou physiques qui affectent les écosystèmes. Ces facteurs de stress peuvent se produire dans le milieu naturel à des concentrations ou des niveaux suffisamment élevés pour perturber la biochimie, la physiologie, le comportement et les interactions des organismes vivants qui

composent l'écosystème. Les méthodes d'évaluation écotoxicologique peuvent être de deux ordres : in vitro et in vivo. L'évaluation in vivo présente l'avantage d'évaluer les effets d'un stress à l'échelle de l'organisme entier (e.g. poissons, crustacés) et non uniquement d'une partie (organe, tissu, cellule ou macromolécule du vivant) (Boudet, 2016).

### **Toxicité aiguë**

La toxicité aiguë est définie comme l'effet toxique induit par l'administration d'une dose unique et massive (ou pendant une période courte, généralement 24 h) d'un produit toxique. Les deux paramètres très souvent utilisés pour évaluer la toxicité aiguë sont la concentration létale 50 (CL<sub>50</sub>) qui représente la concentration induisant la mort de 50% des organismes testés et la concentration efficace 50 (CE<sub>50</sub>) qui représente la concentration qui provoque des effets toxiques chez 50 % des organismes testés.

Les copépodes sont très largement utilisés dans les essais de toxicité in vivo car ils sont sensibles aux xénobiotiques (Bengtsson et Tarkpea, 1995 ; Raisuddin et al, 2007). Ils sont utilisés pour tester la toxicité de différentes matrices et notamment des sédiments (Perez-Landa et Simpson, 2011 ; Lesueur et al, 2013; 2015).

### **Toxicité chronique**

La toxicité chronique désigne un effet nocif sur un organisme résultant généralement de doses plus faibles mais répétées d'une substance au cours d'une période relativement longue de quelques jours à quelques années. Différente de la toxicité aiguë, la toxicité chronique ne se propose pas de déterminer seulement un seuil de mortalité mais plutôt des effets divers sur les grandes fonctions biologiques e.g. reproduction, développement, énergie, systèmes de défense.

Avec un cycle de vie court (< 1 mois, de la reproduction jusqu'au stade adulte) et la possibilité de les élever en laboratoire, les copépodes sont considérés comme de bons modèles pour évaluer la toxicité chronique (Lesueur et al, 2013; 2015 ; Kwok et al, 2015).

#### 1.6.4. Le modèle écotoxicologique : *Eurytemora affinis*

##### **Zooplancton**

Le zooplancton est un plancton animal souvent hétérotrophe qui se déplace selon les courants de l'eau (capacité de nage très faible). Le zooplancton comprend des espèces de taille très variée de 0,2  $\mu\text{m}$  (protistes) à 200 cm (méduses). Parmi eux, les copépodes (micro-crustacés) sont nombreux et peuvent constituer plus de 60% de la biomasse du zooplancton (Echalier et Nguyen, 2013). Ils représentent une biomasse importante et jouent un rôle clef dans le réseau trophique en tant que consommateurs primaires et proies pour des espèces de niveaux trophiques supérieurs (Atkinson, 1996 ; Sinistro et al, 2007). Dans les estuaires, ils sont souvent considérés comme des indicateurs environnementaux particulièrement utiles pour évaluer la toxicité des polluants hydrophobes puisqu'ils sont continuellement en contact avec les sédiments remis en suspension.

##### **Le copépode *Eurytemora affinis***

*Eurytemora affinis* (crustacé calanoïde) est une espèce de copépode dominante dans l'estuaire de la Seine, qui représente plus de 90% du zooplancton dans la zone oligohaline et mésohaline (salinité entre 0,5 et 18) (Mouny et Dauvin, 2002).

##### *1.6.4.1.1. Répartition géographique dans l'hémisphère nord*

Du fait de sa capacité d'adaptation à une large gamme de salinité (espèce euryhaline), *E. affinis* est largement distribué dans les estuaires de l'hémisphère nord, du Japon à l'Amérique du Nord en passant par l'Europe (Figure I-13) (Devreker et Souissi, 2012).

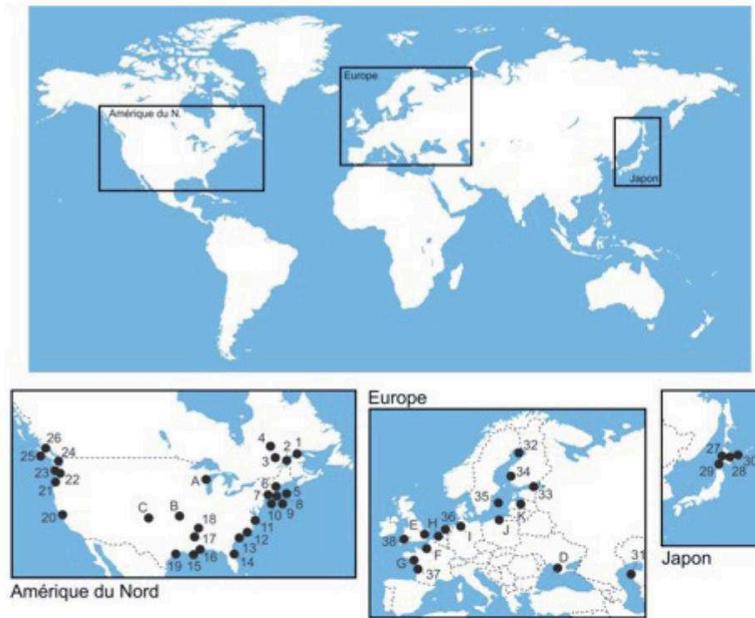


Figure I-13. Répartition géographique d'*E. affinis* présente à travers l'hémisphère Nord (Devreker et Souissi, 2012).

#### I.6.4.1.2. Ecologie d'*E. affinis* en estuaire de Seine

Les études menées par Mouny et al. (1998) concernant la répartition d'*E. affinis* en estuaire de la Seine ont démontré l'importance de cette espèce au sein de l'écosystème estuarien. La répartition de la population d'*E. affinis* dépend majoritairement de l'hydrodynamisme car la salinité de l'eau varie en fonction de la marée (Schmitt et al, 2011). Généralement, les copépodes *E. affinis* vivent majoritairement dans le milieu oligo-mésohalin (salinité de 0,5 à 18). Les stades larvaires se trouvent plutôt dans la zone oligohaline (salinité < 5) alors que les adultes sont répartis plus largement dans la zone de salinité inférieure à 20 (Devreker et al, 2008). La température joue également un rôle important dans la répartition de la population d'*E. affinis*. L'augmentation de la population a lieu entre la fin de l'hiver et le début du printemps et la densité maximale d'*E. affinis* se trouve pendant le printemps lorsque la température est entre 10 et 15 °C (Mouny et al, 1998). De plus, une température élevée (> 20°C) perturbe le développement de l'embryon au stade nauplius qui provoque alors une baisse du taux de survie (Mouny et al, 1998 ; Devreker et al, 2009).

*E. affinis* est un consommateur primaire qui participe au contrôle de la population de phytoplancton (algues) et de bactéries (Devreker et Souissi, 2012). Il constitue également une proie pour des espèces de niveaux trophiques supérieurs, particulièrement des larves et

juvéniles de poisson tel que le bar. Des modifications temporaires de la distribution ou de la structure de la population des copépodes liées au régime de marée, à des modifications de la température ou de la salinité (crues, inondations, précipitations) peuvent entraîner une perturbation de l'ensemble du réseau trophique.

#### I.6.4.1.3. Cycle de vie

*E. affinis* a un cycle de vie de 18 à 20 jours selon les conditions environnementales (température, salinité, luminosité, oxygénation) et possède une reproduction sexuée tout au long de l'année (Devreker et al, 2009). Après la fécondation, les femelles développent deux sacs ovigères qui contiennent les œufs. L'éclosion a lieu à l'issue de la phase de développement embryonnaire. La phase larvaire compte 6 stades naupliens (N1 à N6) et 5 stades copépodites (C1 à C6) (Figure I-14). Le dimorphisme sexuel apparaît dès le stade C5. Il est caractérisé par la présence, chez le mâle, d'une antenne géniculée (Katona, 1973).

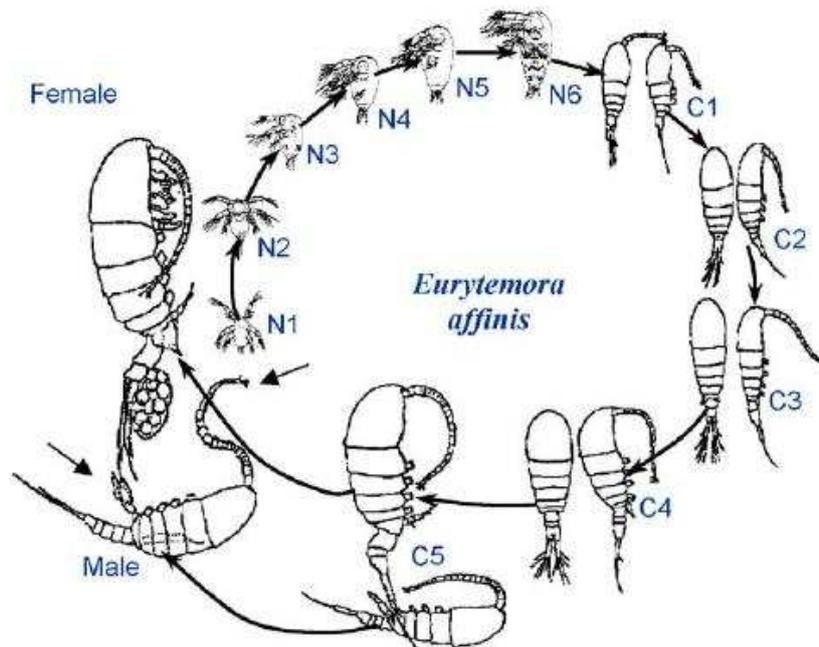


Figure I-14. Développement larvaire d'*E. affinis*. Adapté de Katona et al, (1971) par Souissi.

## Utilisation des copépodes comme espèce modèle en écotoxicologie

### I.6.4.1.4. Les normes des tests copépodes

En 1999, l'Organisation internationale de normalisation (ISO) a publié un protocole pour l'évaluation de la toxicité aiguë chez les copépodes marins adultes (ISO 14669 : 1999)<sup>3</sup>. Ce protocole décrit la méthode d'essai pour trois espèces : *Tisbe battagliai*, *Nitokra spinipes* et *Acartia tonsa* (Amiard-Triquet et al, 2015). Récemment, une seconde norme, [ISO 16778:2015](#)<sup>4</sup>, a été publiée définissant les modalités d'évaluation de la toxicité aiguë chez les stades larvaires du copépode estuarien *Acartia tonsa*.

### I.6.4.1.5. Effets toxiques des HAP, PCB et métaux chez les copépodes

De nombreuses études ont montré que les HAP et les sédiments contaminés par les HAP ont des effets nocifs sur la physiologie des invertébrés, y compris sur l'absorption de l'oxygène, la reproduction et les taux d'alimentation chez les copépodes (Lotufo, 1997; 1998). Les HAP sont considérés comme les composants les plus fortement toxiques du pétrole brut, exerçant leur toxicité en interférant avec la fluidité membranaire des arthropodes (Almeda et al, 2013). Il a été rapporté que les HAP pouvaient interagir avec le système hormonal des arthropodes et notamment avec la voie des ecdystéroïdes et peuvent ainsi être considérés comme des perturbateurs endocriniens (Oberdörster et Cheek, 2001). Des études ont démontré que l'exposition aux HAP avait des effets délétères sur la croissance des crustacés en affectant le processus de mue (Oberdörster et al, 2000). Par contre, plusieurs études ont rapporté que le benzo[a]pyrène (B(a)P) n'était pas le HAP le plus létal pour les crustacés (Wirth et al, 1998 ; Forget-Leray et al, 2005 ; Bang et al, 2009). En accord, Lesueur et al. (2013) ont montré que du sédiment dopé au B(a)P n'avait pas d'effet significatif sur la survie des nauplii d'E. affinis après six jours d'exposition, mais était responsable d'une diminution de leur croissance de 60%, tout comme l'ensemble des sédiments dopés aux HAP testés. Un effet létal avait tout de même été observé pour le phénanthrène. L'ensemble des contaminants testés avait induit une augmentation dose-dépendante des effets toxiques (Lesueur et al, 2013). De plus, il a été montré qu'après l'exposition à des éluviats de sédiments naturels contaminés, la survie des nauplii d'E. affinis était systématiquement altérée, démontrant que les HAP et les PCB pouvaient fortement influencer sur la santé des organismes, notamment en réduisant leur survie et leur croissance

---

<sup>3</sup> ISO14669:1999, Water quality - Determination of Acute Lethal Toxicity to Marine Copepods (Copepod, Crustacea) Reviewed in 2010. Geneva, Switzerland.

<sup>4</sup> ISO 16778:2015 Water quality - Calanoid copepod early-life stage test with *Acartia tonsa*

(Lesueur et al, 2015). Le Tableau I-7 récapitule les principales valeurs de CL<sub>50</sub> de HAP sur les invertébrés.

La toxicité des PCB sur les copépodes a également fait l'objet de différentes études. Dipinto et al. (1993) ont notamment montré chez *Microarthridion littorale* que l'Aroclor 1254 adsorbé au sédiment, diminuait le nombre de nauplii même à une très faible concentration (4000 µg kg<sup>-1</sup>). Guo et al. (2012) ont rapporté que la CL<sub>50</sub><sub>96h</sub> du PCB 126 était de 2,83 mg L<sup>-1</sup> pour *Tigriopus japonicus*, alors que la croissance pouvait être affectée dès 0,1 µg L<sup>-1</sup> de PCB 126. Comme les HAP, les PCB possèdent aussi un effet toxique dépendant de la dose (Lesueur et al, 2013).

Par ailleurs, les effets toxiques de plusieurs métaux ont été bien étudiés. Les métaux comme Ag, Cd, Hg, Mn affectent la production des œufs des copépodes calanoïdes en se liant aux enzymes impliquées dans la vitellogénèse (Hook et Fisher, 2002). En général, les métaux tels que Pb et Hg ayant le plus d'affinité pour le soufre présentent la plus grande toxicité pour les animaux aquatiques et le phytoplancton marin (Hook et Fisher, 2002). D'après les études de Forget et al. (1998) portant sur un copépode marin (*Tigriopus brevicornis*), les valeurs de CL<sub>50</sub><sub>96h</sub> pour les femelles ovigères étaient de 47,9 µg L<sup>-1</sup> pour Cd et 27,5 µg L<sup>-1</sup> pour As. Hack et al. (2008) ont déterminé la valeur de CL<sub>50</sub> du Zn pour les nauplii de *Robertsonia propinqua*, qui était de 690 µg L<sup>-1</sup>, et 1100 µg L<sup>-1</sup> pour les adultes. Plusieurs espèces telles que *Acartia tonsa*, *Acartia clausi* et *Tisbe holothuriae* étaient sensibles au Cu, avec des valeurs de CL<sub>50</sub><sub>96h</sub> pour les adultes allant de 10 à 105 µg L<sup>-1</sup> (Moraitou-Apostolopoulou, 1978; Sosnowski et Gentile, 1978). Les valeurs CL<sub>50</sub><sub>48h</sub> et CL<sub>50</sub><sub>96h</sub> de Cu pour *E. affinis* sont de 83,0 et 69,4 µg L<sup>-1</sup> respectivement (Hall et al, 1997). Moraitou-Apostolopoulou et Verriopoulos (1982) ont aussi montré que la valeur CL<sub>50</sub><sub>48h</sub> du Cr pour *Acartia clausi* variait en fonction de la température : une augmentation de la température a entraîné une sensibilité accrue des copépodes au Cr; de plus, le Cr(VI) s'est avéré plus toxique que le Cr(III). La toxicité du Pb a également été étudiée par Hagopian-Schlekat et al. (2001) qui ont déterminé une valeur de CL<sub>50</sub><sub>96h</sub> pour *Amphiascus tenuiremis* de 2465,7 µg L<sup>-1</sup>. Dans le sédiment, la toxicité des métaux a généralement été étudiée en mélange. Hagopian-Schlekat et al. (2001) ont ainsi rapporté que des métaux en mélange tels que Cu, Pb, Ni et Zn dans le sédiment avaient des effets synergiques sur la survie d'*Amphiascus tenuiremis*.

Tableau I-7. CL<sub>50</sub> relevées dans la littérature chez différents organismes aquatiques lors d'exposition aux HAP (a : 24 h, b : 48 h, c : 72 h, d : 96 h) (Lesueur, 2016).

Nom Commun	Espèce	CL <sub>50</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	HAPs	Références
<i>Invertébrés</i>				
Copépodes (adultes)	<i>Acartia tonsa</i>	0,422 <sup>b</sup>	Phenanthrène	Bellas & Thor, 2007
	<i>Robersonia propinqua</i>	0,89 <sup>b</sup>	Phenanthrène	Stringer et al, 2012
	<i>Quinquelophontes sp</i>	0,75 <sup>c</sup>	Phenanthrène	Stringer et al, 2012
	<i>Oithona clavisae</i>	0,522 <sup>b</sup>	Phenanthrène	Barata et al, 2005
	<i>Palaemonetes pugio</i>	0,36 <sup>c</sup>	Phenanthrène	Unger et al, 2007
	<i>Eurytemora affinis</i>	0,025 <sup>b</sup>	Benzo(a)pyrène	Forget-Leray et al, 2013
Copépodes (nauplii)	<i>Nitrocras lacustri</i>	71 <sup>a</sup> (µg.g <sup>-1</sup> )	Phenanthrène	Lotufo & Fleeger, 1997
	<i>Shizopera knabeni</i>	84 <sup>a</sup> (µg.g <sup>-1</sup> )	Phenanthrène	Lotufo & Fleeger, 1997
	<i>Eurytemora affinis</i>	0,045 <sup>d</sup>	Benzo(a)pyrène	Forget-Leray et al, 2005
Mysides	<i>Americamysis bahia</i>	545 <sup>b</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Acenaphthène	Thursby et al, 1989
Daphnie	<i>Daphnia magna</i>	41000 <sup>b</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Acenaphthène	Leblanc, 1980
		1000 <sup>d</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Naphtalène	Trucco et al, 1983
	<i>Daphnia pulex</i>	10 <sup>b</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Benzo(a)anthracène	Trucco et al, 1983
		4100 <sup>b</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Naphtalène	Crider et al, 1983
		2160 <sup>b</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Naphtalène	Milleman et al, 1984
		5 <sup>a</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Benzo(a)pyrène	Trucco et al, 1983
		9 <sup>a</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Benzo(a)pyrène	Kagan et al, 1985; 1987
		3400 <sup>b</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Naphtalène	Geiger et Buikema, 1981
4663 <sup>b</sup> (µg.L <sup>-1</sup> )	Naphtalène	Smith et al, 1988		

#### I.6.4.1.6. Bioaccumulation des contaminants organiques et des métaux chez *E. affinis*

Les HAP et PCB peuvent s'accumuler dans les copépodes via l'ingestion de gouttes d'huile dispersées, de particules ou d'algues contaminées (Tapie, 2006) et affecter leur développement, leur survie et leur reproduction (Bellas et Thor, 2007). Les concentrations en PCB et HAP mesurées chez le copépode *E. affinis* en estuaire de Seine sont bien supérieures aux teneurs habituellement mentionnées pour ces contaminants chez les espèces du microzooplancton. D'après les études de Cailleaud et al. (2007), les copépodes pourraient atteindre un facteur d'accumulation très élevé : 91000 pour les PCB et 17000 pour les HAP. Concernant *E. affinis*, les PCB et les HAP bioaccumulés varient entre 383 et 1785 µg kg<sup>-1</sup> et 165 - 3866 µg kg<sup>-1</sup>, respectivement. Les PCB 101, 153, 138 et les benzo[b,j,k]fluoranthène étaient, respectivement, les principaux composés détectés dans *E. affinis* (Cailleaud et al, 2007).

Les métaux tels que Ag, Hg, Zn, Cd, Cu, Co sont aussi accumulés chez les copépodes (Wang et Fisher, 1998 ; Fisher et al, 2000 ; Kahle et Zauke, 2002). Dans les conditions typiquement rencontrées par les copépodes dans leur environnement, plus de 50% du Zn et plus de 98% du Se sont accumulés après ingestion de nourriture contaminée. Pour Ag, Cd et Co, plus de 50% s'accumule à partir de la phase dissoute (Wang et Fisher, 1998). La constante de vitesse d'absorption des métaux de la phase dissoute était la plus élevée pour l'Ag, suivie de Zn > Cd > Co > Se (Wang et Fisher, 1998). Après 4 h d'alimentation avec du phytoplancton contaminé par les métaux Ag, Cd, Hg, Mn, les concentrations de métaux dans les copépodes étaient de 2 à 9 fois plus élevées que les concentrations de base. Par contre, la concentration de Zn n'a augmenté que de 5%, ce qui suggère que les copépodes étaient capables de s'adapter à l'augmentation du Zn par séquestration de ce métal (Hook et Fisher, 2002).

## **I.7. Conclusions partielles**

Afin de maintenir la navigation dans les ports et les canaux et d'éviter les inondations, les sédiments accumulés au fond des cours d'eau (sédiments portuaires ou fluviaux) doivent être dragués régulièrement. A cause des activités anthropiques (industrielles, agricoles et urbaines), ces sédiments sont souvent contaminés par des polluants organiques persistants (tels que les HAP et PCB) et des éléments-traces inorganiques (tels que Cu, Cr, Cd, Pb et Zn) qui enlèvent aux sédiments leur qualité de sol inerte. Parmi les nombreuses méthodes de remédiation des sédiments contaminés, l'électro-remédiation EK suscite un intérêt grandissant grâce à sa capacité de décontaminer et déshydrater simultanément des matériaux sédimentaires peu perméables, grâce à sa facilité d'installation in situ, sa consommation d'énergie faible, la relative rapidité de traitement et la faible altération du matériau traité. Cependant, le choix des additifs dans les solutions d'électrolytes est un élément essentiel de l'efficacité du processus électrocinétique: ces additifs doivent être capables d'améliorer la décontamination à la fois de polluants inorganiques comme les ET mais également de diverses familles de polluants organiques, tels les HAP et PCB, tout en respectant les exigences environnementales ; parmi ces exigences, un faible impact écotoxicologique du traitement EK peut être recherché dans le cadre d'une valorisation ultérieure des matériaux traités dans des filières de réaménagement paysager ou de restauration des sites de dépôt de sédiments dragués.

Des méthodes d'analyse des contaminants plus pratiques et efficaces sont également recherchées pour évaluer rapidement et de manière fréquente l'évolution du processus de décontamination, surtout dans le cas d'applications à l'échelle du terrain. La méthode d'extraction simultanée des contaminants organiques (HAP et PCB) par dispersion de la matrice sur phase solide (MSPD), alliée à l'analyse en GC-MS, peut correspondre aux demandes d'une analyse plus rapide, plus efficace et beaucoup moins coûteuse que l'extraction MAE suivie de l'analyse GC-MS.

Enfin, une évaluation de la toxicité des sédiments après la remédiation pourrait aider à prévoir les impacts du traitement sur l'écosystème et à estimer les risques aigus ou chroniques des sédiments vis-à-vis des espèces aquatiques. Un modèle animal – le copépode calanoïde *Eurytemora affinis* qui représente plus de 90 % du zooplancton de l'estuaire de la Seine – a ainsi été envisagé comme outil de bio-évaluation pour les analyses toxicologiques de sédiments dragués avant et après traitement EK.

## **Chapitre II. Caractérisation des sédiments et analyse des contaminants cibles**

## II.1. Caractérisation des sédiments de dragage

Le sédiment de dragage maritime est une matrice composée d'une importante quantité d'eau salée (plus de 100% en masse), d'une grande proportion de particules fines ( $< 80 \mu\text{m}$ ) et d'une faible fraction sableuse. Les études sur la caractérisation physico-chimique des sédiments sont indispensables afin de comprendre les processus conduisant à leur contamination ainsi que les propriétés physico-chimiques particulières de ces sédiments. En particulier, des méthodes d'analyses chimiques appropriées doivent être développées afin de caractériser une contamination chimique complexe (multi-contamination) ; mais il s'agit également de mettre en œuvre des méthodes d'analyse éco-toxicologiques adaptées à ce type de matériau.

### II.1.1. Prélèvement du sédiment

Les sédiments naturels utilisés dans cette recherche ont été dragués directement au fond de l'ancienne écluse de Tancarville (Figure I-1) avec une grue à godet (Figure II-1) et acheminés au laboratoire.



Figure II-1. Prélèvement des sédiments dragués au fond de l'ancienne écluse de Tancarville.

Les sédiments dragués prélevés ont été introduits dans différents bidons hermétiques, sans homogénéisation préalable de la totalité du matériau dragué. Puis les bidons ont été transportés au laboratoire LOMC où ils ont été conservés dans une salle de stockage à température ambiante. Environ 100 kg de sédiments ont ainsi été prélevés en 2015, pour les besoins de tous les essais effectués.

## II.1.2. Propriétés physico-chimiques du sédiment de Tancarville

La granulométrie et les degrés de pollution des sédiments dépendent beaucoup du lieu, du temps et de l'intervalle des dragages car chaque estuaire possède ses propres particularités au niveau de la composition des sédiments, de la salinité, de la température et des activités anthropiques.

### II.1.2.1. Caractéristiques des sédiments

Les sédiments de dragage sont composés principalement de sables, de limons et d'argiles, mais également de matière organique, de carbonates et d'un fort pourcentage d'eau. Les proportions des différents composants peuvent être très variables. La masse volumique du sédiment de Tancarville est ainsi variable, comprise entre 1,4 et 1,7 g cm<sup>-3</sup> selon l'endroit de prélèvement et la profondeur (Samson et al, 2007). En effet, à cause de la gravité, la teneur en eau des sédiments accumulés dans des zones de dépôt (naturelles ou artificielles) varie en fonction de leur profondeur. Pour les sédiments superficiels, la teneur en eau peut atteindre 200% (à 15 cm de profondeur), alors que les sédiments plus profonds possèdent une teneur en eau beaucoup plus faible (Deslous-Paoli, 1991).

#### II.1.2.1.1. Granulométrie

Les sédiments déposés en milieu estuarien sont sous l'influence de divers facteurs tels que la marée, le débit du fleuve ou les vagues. La granulométrie et la proportion de particules fines ou « fines » (vase) au sein des sédiments sont fortement liées à ces différents éléments de forçage hydrodynamique (Samson et al, 2007). Pour les sédiments dragués à Tancarville, la granulométrie des particules ne dépasse pas 600 µm ce qui indique que ces sédiments sont considérés comme des sédiments fins selon la classification des sols (NF EN ISO 14688-2)<sup>5</sup> (Tableau II-1).

Précisément, les sédiments dragués dans l'ancienne écluse de Tancarville sont constitués de 81,3% de limon (2 - 63 µm), 14,5% de sable (63 - 1000 µm) et 4,2% d'argile (< 2 µm) selon l'analyse granulométrique (Granulomètre multisizer Hydro 2000, Malvern) (NF ISO 13320-1)<sup>6</sup>. La courbe granulométrique est présentée sur la Figure II-2. Le diamètre médian équivalent des particules (D50) est de 16,1 µm. La distribution granulométrique montre qu'ils sont composés

---

<sup>5</sup> NF EN ISO 14688-2 : Reconnaissance et essais géotechniques - Dénomination, description et classification des sols - Partie 2 : principes pour une classification, avril 2005.

<sup>6</sup> NF ISO 13320-1 : Analyse granulométrique -- Méthodes par diffraction laser -- Partie 1: Principes généraux, 1999.

de 76% de limons, 20% de sable et 4% d'argile, ce qui permet de les classer comme des limons silteux et quasiment identiques à ceux utilisés par Song (2016) et qui proviennent d'un point de stockage.

Tableau II-1. Classification des sols selon la norme NF EN ISO 14688-2 (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 $\mu\text{m}$	< 2	2 à 20	20 à 50	50 à 200	200 à 2000
	Dénominations en 3 classes	Argiles	Limons		Sables	
	Limites de taille en $\mu\text{m}$	< 2	2 à 50		50 à 2000	
Sols grossiers	Dénominations en 3 classes	Graviers	Cailloux		Blocs rocheux	
	Limites de taille en $\text{mm}$	2 à 20	20 à 200		>200	

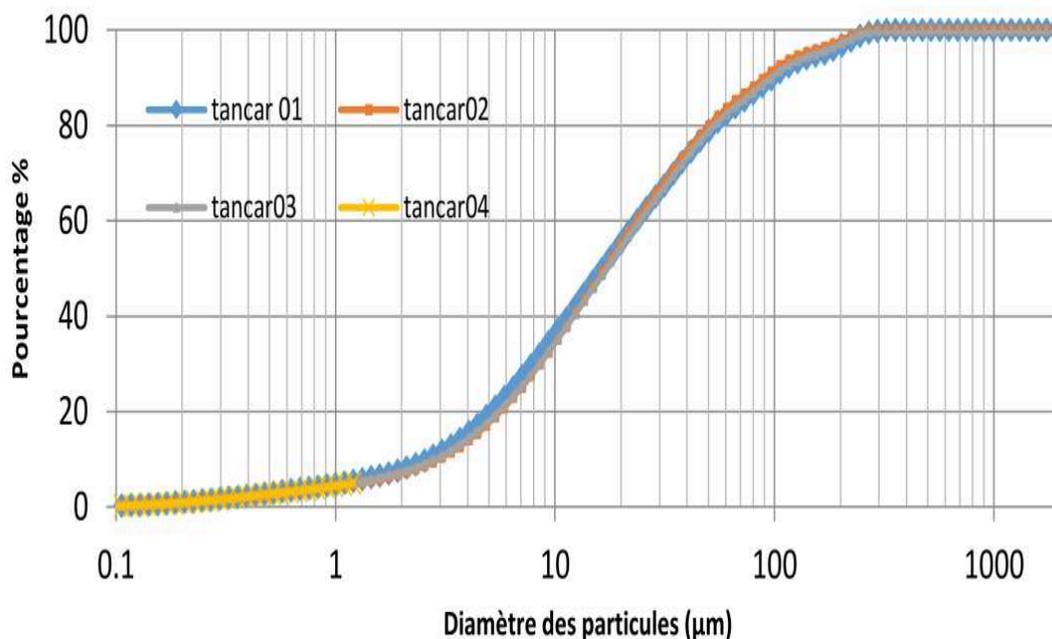


Figure II-2. Distribution granulométrique du sédiment de Tancarville.

## Composition minéralogique des sédiments

### II.1.2.1.2. Fraction minérale

Les sédiments de la zone de Tancarville contiennent une forte proportion de silice  $\text{SiO}_2$  (41%) et de carbonates  $\text{CaCO}_3$  (37%) selon le Tableau II-2. Le troisième grand composant est l'argile (18%).

Tableau II-2. Principaux composants des sédiments de l'estuaire de la Seine en juin 1997 (Lesourd, 2000)

SITE		Rouen	Val des Leux	Jumièges	Caudebec	Tancarville	B 22	Carosse	W Carosse	Parfond
SEDIMENTS	% $\text{CaCO}_3$	38	35	35	22	37	26	34	19	66
	% Oxydes	4	2	2	1	3	4	3	1	1
	% M.O.	5	12	3	1	1	4	3	1	2
	% $\text{SiO}_2$	32	45	42	70	41	44	38	69	62
	% Argiles	22	15	17	6	18	22	22	10	9

Les silices ou les silicates ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ) sont des cristaux très stables et insolubles. En présence d'eau, les silicates libèrent des cations superficiels, ce qui provoque une surface de particules de sédiment chargée négativement.

Les minéraux carbonatés présents dans les sédiments sont pour la plupart des calcites ( $\text{CaCO}_3$ ), mais éventuellement de la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), de la dolomite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et de la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) (Hlavackova, 2005). Dans les sédiments de l'estuaire de la Seine, la forte proportion de carbonates joue un rôle primordial sur le pH du sédiment. Une teneur élevée en carbonate rend le sédiment alcalin et lui confère une propriété de tampon (Ammami, 2013 ; Song, 2016). De plus, les carbonates favorisent l'ensemble des modes de fixation des cations métalliques. En présence d'une forte proportion de carbonates, le principal mécanisme de fixation des métaux dans le sédiment n'est pas une adsorption de surface, mais l'incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates, dit mécanisme de co-précipitation (Bourg, 1988 ; Sposito, 1989).

Dans la fraction minérale, il existe aussi des oxydes métalliques ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ), des hydroxydes ( $\text{M}(\text{OH})_x$ ) et oxyhydroxydes ( $\text{M}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ ), les métaux (M) étant principalement le fer,

l'aluminium, le manganèse (typiquement oxydes de Fe-Mn) (Souhila, 2005), mais on trouve aussi d'autres éléments métalliques.

Enfin, différentes sortes d'argiles, résultant de l'érosion des bassins hydrographiques de la Seine et ses affluents, forment la fraction fine des sédiments, dont les proportions sont indiquées sur la Figure II-3. Dans la zone de Tancarville, les argiles les plus représentées sont des illites et des smectites.

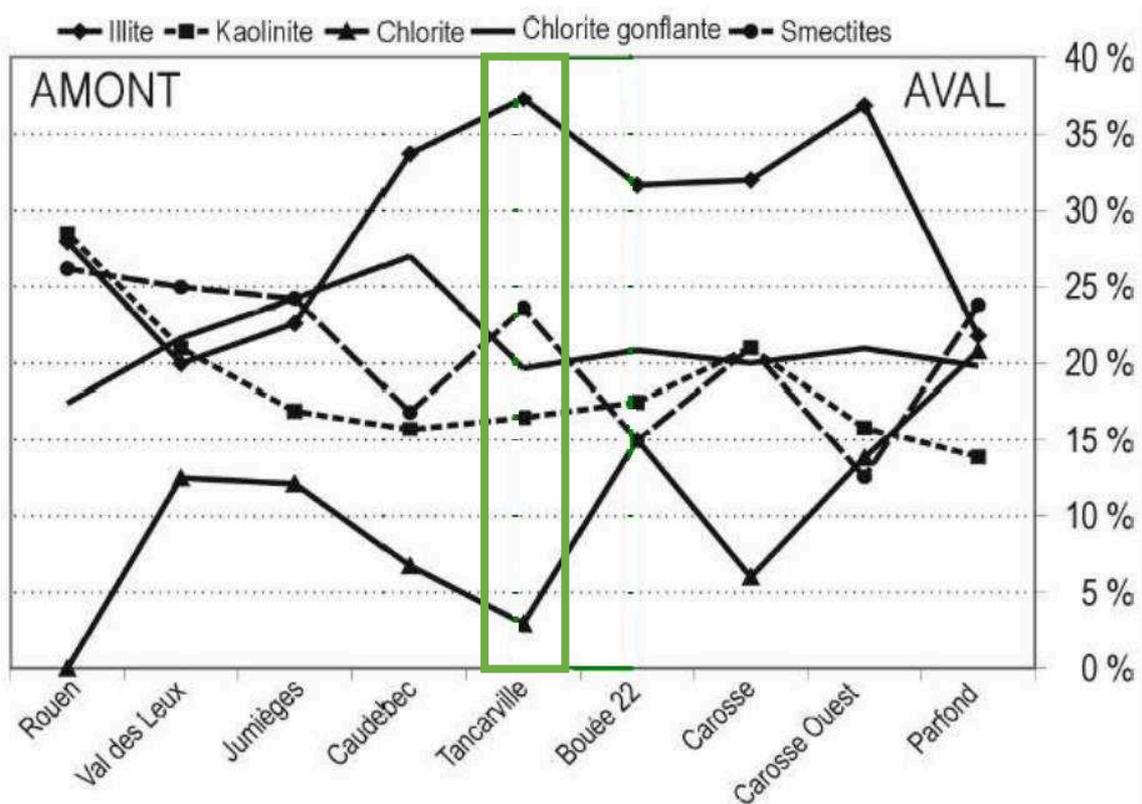


Figure II-3. Distribution relative de la minéralogie des argiles dans les sédiments de Rouen au Parfond (Lesourd, 2000).

#### II.1.2.1.3. Fraction organique

La matière organique (MO) déposée dans un environnement aquatique est souvent constituée d'un mélange complexe de biomacromolécules naturelles (tels que les lipides, les polysaccharides, les protéines, les particules de lignine, les polynucléotides) et de substances organiques dégradées chimiquement ou biochimiquement provenant des macromolécules, telles que les substances humiques : les acides humiques, les humines et les acides fulviques (Ouertani et al, 2006). Les biomacromolécules constituent un état amorphe peu mature de la

MO, qui contient encore un rapport important O/C. Les substances humiques constituent un état plus mature de la MO, jusqu'à l'obtention de kérogènes semi-cristallins dont le rapport O/C est faible. Ces substances organiques proviennent en majorité de débris (décomposition) des êtres vivants (animaux et végétaux) ou des composés synthétisés par les microorganismes et les algues (Meyers et Ishiwatari, 1993). Cependant, une part faible mais non négligeable peut provenir du dépôt de matières carbonées très cristallines, issues d'activités anthropiques liées à la combustion, telles des suies, du noir de carbone... Une grande proportion (10% à 60%) des MO sont associées à la surface minérale des sédiments (complexe argilo-humique) où elles continuent leur transformation par des processus chimiques et biologiques (biodégradation). D'après Schneider (2001), la proportion et la composition chimique des matières organiques varient beaucoup entre les sédiments.

Les MO présentes dans les sédiments possèdent une forte affinité avec les molécules organiques (Song, 2016). Plus précisément, dans le cas des acides humiques, constitués de nombreux cycles aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques combinées avec des groupes fonctionnels (tels que carboxyles, carbonyles, hydroxyles, etc.), ils donnent aux particules de sédiment une grande surface spécifique et de nombreux sites spécifiques qui facilitent la fixation réversible ou peu réversible des molécules organiques, des colloïdes ou des particules inorganiques, mais aussi des ions organiques ou inorganiques (Lofts et al, 2002 ; Ghabbour et al, 2006). Les particules de type suies provoquent, quant à elles, une fixation forte et quasi-irréversible des contaminants organiques lipophiles.

Tableau II-3. Classification des sols selon la teneur en matière organique (exprimée en ‰).

TENEUR EN MO	INTERPRETATION	
MO < 14 ‰	Sol très pauvre en matière organique	
14 ‰ ≤ MO < 20 ‰	Sol pauvre en matière organique	
20 ‰ ≤ MO < 30 ‰	Argile < 22%	Sol bien pourvu en matière organique
	22% < ARG. < 30% (Ou teneur en argile inconnue)	Sol moyennement pourvu en matière organique
	Argile > 30%	Sol pauvre en matière organique
30 ‰ ≤ MO < 40 ‰	Sol bien pourvu en matière organique	
MO ≥ 40 ‰	Teneur élevée en matière organique	

(Source : programme d'interprétation LANO/CA de Basse Normandie)

La teneur en MO du sédiment de Tancarville a été mesurée selon la norme de détermination par perte au feu de la matière sèche (BS EN 12879-2000)<sup>7</sup>. Après un essai en triplicats, la teneur en

<sup>7</sup> BS EN 12879-2000 : Caractérisation des boues. Détermination de la perte au feu de la matière sèche - Characterization of sludges. Determination of the loss of ignition of dry mass, 2000.

MO a été mesurée à 9,9%, valeur comparable avec celle mesurée par Song (2016) (11,3%). Selon le programme d'interprétation LANO/CA de Basse Normandie (Tableau II-3), le sédiment de Tancarville est classé comme sol à teneur élevée en matière organique (MO > 4%).

### II.1.2.2. Paramètres physico-chimiques du sédiment de Tancarville

Le Tableau II-4 résume les paramètres physico-chimiques du sédiment prélevé dans l'ancienne écluse de Tancarville. La teneur en carbonates a été mesurée selon la norme NF EN ISO 10693<sup>8</sup> : la valeur obtenue correspond aux valeurs généralement mesurées pour les sédiments de la zone de Tancarville (Tableau II.2). La conductivité hydraulique a été obtenue par la norme ISO 17312<sup>9</sup>. La faible valeur obtenue correspond à des valeurs typiques de sols argileux-silteux qui sont peu perméables. Pour mesurer le potentiel rédox et le pH, 4 g de sédiment humide (avant ou après traitement) ont été mélangés avec 40 mL d'eau pendant 2 h sous agitation et ensuite laissés au repos pendant 1h30. Le potentiel rédox a été mesuré dans la phase aqueuse par l'électrode ORP de référence H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>. La valeur obtenue permet de dire que le sédiment récemment prélevé de l'ancienne écluse de Tancarville est un sédiment réducteur. Le pH de la phase aqueuse des sédiments a été mesuré à l'aide d'un pH mètre (modèle PHM 200, MeterLab<sup>®</sup>). Le sédiment de Tancarville s'avère être un sédiment alcalin.

Tableau II-4. Composition physico-chimique du sédiment brut de Tancarville (sédiment initial non traité)

Répartition granulométrique (n=4) (%)	
Particules < 2 µm (argiles)	4,2
Particules de 2 à 63 µm (limons)	81,3
Particules de 63 à 2000 µm (sable)	14,5
Teneur en matières organiques (n=3) (%)	9,9
Teneur en carbonates (n= 3) (%)	30
Conductivité hydraulique (n= 3) (m s <sup>-1</sup> )	10 <sup>-7</sup>
pH (n=3)	8,3 ± 0,1
Conductivité électrique (µS cm <sup>-1</sup> ) (n=3)	2200 ± 80
Potentiel rédox (mV) (n=3)	-76 ± 8
Teneur en eau (n=3) (%)	110 ± 10

<sup>8</sup> NF EN ISO 10693 : Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode volumétrique, juin 1995.

<sup>9</sup> ISO 17312 : Qualité du sol - Détermination de la conductivité hydraulique de matériaux poreux saturés à l'aide d'un perméamètre à paroi rigide, mars 2005.

Ces paramètres sont importants pour aider à comprendre les mécanismes d'interaction sédiment/contaminants et certains des obstacles rencontrés pendant la remédiation électrocinétique. Par exemple, la présence d'une forte proportion de particules fines dans le sédiment de Tancarville conduit à une conductivité hydraulique très faible, ce qui ne favorise pas le mouvement des molécules d'eau interstitielle. Une proportion importante de « fines » peut provoquer également une adsorption importante des contaminants métalliques, mais également des contaminants organiques lipophiles par la formation du complexe argilo-humique ; une teneur en MO très élevée, comme c'est le cas ici, renforce également fortement leur rétention. La mesure des matières organiques totales ne permet cependant pas de conclure sur l'état de maturité de la MO (composée de biomacromolécules peu matures ou de kérogènes très matures), ni si elle contient beaucoup de particules de type suies issues d'activités anthropiques.

Un sédiment avec une teneur en carbonate élevée, comme c'est le cas pour le sédiment de Tancarville, peut avoir une capacité tampon de pH très forte qui défavorise l'acidification du matériau au cours du processus d'électroremédiation et la solubilisation des métaux à partir de la matrice. Enfin, le potentiel redox négatif indique que le sédiment est réducteur et qu'il est susceptible de contenir des substances soufrées ou des cyanures, qui permettent la formation d'espèces avec les métaux extrêmement peu mobiles.

## **II.2. Analyse des contaminants dans le sédiment de Tancarville**

### **II.2.1. Contaminants métalliques**

#### **II.2.1.1. Méthode d'analyse développée et validation**

Afin d'extraire les contaminants métalliques, une minéralisation des sédiments appelée aussi 'digestion des sédiments' ou « minéralisation acide » permet de dissoudre la quasi-totalité des éléments métalliques dans une phase aqueuse, facilitant la mesure ultérieure de leur concentration. Pour cela, 0,5 g de sédiment lyophilisé et broyé a été minéralisé dans un tube en verre de 35 mL avec 6 mL d'acide nitrique (65%) et 2 mL d'acide chlorhydrique (37%). Après une demi-heure au repos, permettant de libérer le gaz CO<sub>2</sub> généré par la réaction de dissolution des carbonates, ce mélange est chauffé, sous agitation, jusqu'à la température de 200°C et la

pression de 300 psi ( $\approx 2,07$  MPa) avec une montée en température et en pression durant 4 minutes, à l'aide d'un minéralisateur à micro-ondes sous pression (Discover SP-D, CEM, USA). Ces conditions sont conservées durant 4 minutes pour assurer une digestion complète, avant le refroidissement de l'échantillon. Le substrat est ensuite dilué avec 42 mL d'eau pure et puis filtré à  $0,45 \mu\text{m}$  avec un filtre HVLP en PVDF (polyfluorure de vinylidène) hydrophile (Millipore). Le filtrat est récupéré et stocké à  $4^{\circ}\text{C}$  si nécessaire. A l'aide de l'ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy), la concentration des éléments métalliques dans le filtrat est déterminée.

Cinq métaux Cr, Cd, Cu, Pb et Zn ont été ciblés dans cette étude pour évaluer le degré de pollution des sédiments. Un élément métallique peut émettre plusieurs longueurs d'ondes différentes en ICP-AES. Il faut donc choisir la longueur d'onde qui est la plus sensible à l'élément considéré, afin de pouvoir le quantifier à un seuil le plus bas possible. Les longueurs d'ondes des cinq métaux étudiés ont été ainsi fixées et sont listées dans le Tableau II-5.

Tableau II-5. Choix des longueurs d'ondes optimales pour les 5 métaux analysés en ICP-AES.

Métal	Longueur d'ondes ( $\lambda$ : nm)
Cd	226,5
Cr	267,7
Cu	327,4
Pb	220,4
Zn	202,5

Les courbes des gammes étalon des 5 métaux sont tracées automatiquement par le logiciel de traitement, en passant une série de solutions de différentes concentrations (0 ; 0,001 ; 0,005 ; 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ;  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) en ICP-AES. Un exemple est illustré ci-dessous (Figure II-4) :

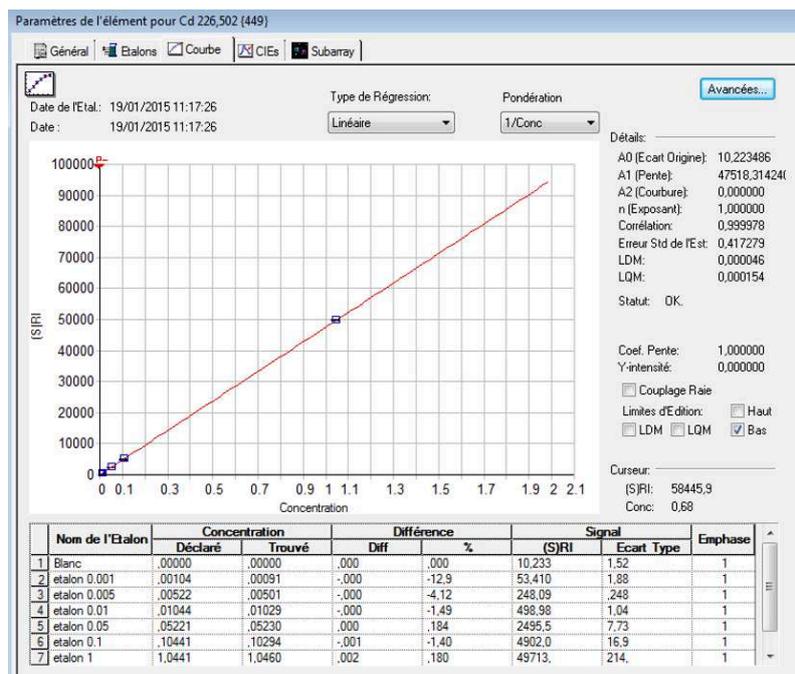


Figure II-4. Gamme étalon pour le Cd à 226,5 nm avec les paramètres d'ajustement (régression linéaire).

La linéarité des courbes d'étalonnage est assurée de 0 à 1 mg L<sup>-1</sup> pour les 5 métaux étudiés (les coefficients de régression linéaire étant > à 0,99). Les limites de détection (le signal est supérieur à 3 fois le bruit de fond du blanc) et de quantification (le signal est supérieur à 10 fois le bruit de fond du blanc) ont été évaluées, respectivement, à : 0,05/0,15 µg L<sup>-1</sup> pour le Cd ; 0,62/2,07 µg L<sup>-1</sup> pour le Pb ; 0,04/0,14 µg L<sup>-1</sup> pour le Zn ; 0,44/1,46. µg L<sup>-1</sup> pour le Cu et 0,22/0,74. µg L<sup>-1</sup> pour le Cr.

Ce protocole de minéralisation pseudo-totale a été validé par une série (n=6) de minéralisations d'un sédiment standard (BCR-277R). Cela a montré que la méthode de minéralisation utilisée extrayait bien les éléments métalliques dans l'ensemble, et les écart-types sont acceptables (Tableau II-6). Pour une raison non élucidée, la valeur du Cd est toutefois surévaluée par rapport à celle annoncée par le certificat du sédiment standard. Cela pourrait être dû à l'interférence du Fe, en particulier s'il est très concentré, car les longueurs d'onde caractéristiques du Fe sont très proches de celles du Cd. En plus, les échantillons pourraient aussi être contaminés par les acides employés, ainsi que par les flacons en verre borosilicaté. Les flacons en téflon sont recommandés pendant la minéralisation des sédiments.

Tableau II-6. Comparaison des valeurs de concentration mesurées pour 5 métaux avec celles certifiées d'un sédiment d'estuaire standard (BCR-227R).

Métaux	Valeurs certifiées (mg kg <sup>-1</sup> )	Valeurs moyennes mesurées et écarts types (n= 6) (mg kg <sup>-1</sup> )	Pourcentage extrait (%)
Cd	0,6 ± 0.1	3,3 ± 0,1	534
Cr	188 ± 14	123,6 ± 3,8	66
Cu	63 ± 7	48,9 ± 1,7	78
Pb		35,5 ± 0,8	
Zn	178 ± 20	157,0 ± 3,9	88

### II.2.1.2. Mesure des ET cibles dans le sédiment de Tancarville

En utilisant le protocole de minéralisation décrit plus haut, la concentration des cinq métaux cibles a été déterminée dans le sédiment de Tancarville (Tableau II-7). Ces résultats ont montré que les sédiments de Tancarville comportent une forte concentration de Cadmium (> Niveau 2 de GEODE) et sont légèrement contaminés par le Chrome (entre les niveaux N1 et N2). Les niveaux des autres métaux ciblés sont inférieurs au niveau N1. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles mesurées par Song (2016) pour le sédiment prélevé dans un dépôt récent, et montrent que le sédiment a évolué lors du stockage.

Tableau II-7. Concentration des cinq métaux cibles dans le sédiment de Tancarville

Metaux	Concentrations (mg kg <sup>-1</sup> matière sèche) (n=5)
Cd	4,02 ± 0,05
Cr	136,68 ± 18,58
Cu	39,21 ± 0,06
Pb	59,88 ± 0,58
Zn	170,72 ± 2,02
∑5 métaux	410,51 ± 21,29

## II.2.2. Contaminants organiques

### II.2.2.1. Méthode d'analyse développée et validation

L'extraction simultanée des HAP et des PCB a été réalisée à l'aide d'un extracteur assisté par micro-ondes MAE (Mars X, CEM Corporation, USA). Au préalable, les sédiments ont été séchés par lyophilisation, puis finement broyés. Environ 5 grammes de sédiment sec sont pesés

précisément, puis dopés en introduisant 15  $\mu\text{L}$  d'une solution d'étalons de suivi, contenant 100  $\text{mg L}^{-1}$  de fluoranthène perdeutééré (FluoD10) et de 7-méthylbenzo[a]pyrène (MetB(a)per) et 15  $\mu\text{L}$  de l'étalon de suivi PCB156 à 100  $\text{mg L}^{-1}$ . Le sédiment est ensuite mélangé avec 20 mL d'acétone (qualité pour HPLC) et 20 mL de toluène (qualité pour HPLC) dans un tube spécial en Téflon, hermétiquement clos. La température de chauffage s'élève à 130°C en 5 minutes avec une puissance de 1200 W délivrée pour 6 extractions simultanées. Ensuite, cette température est maintenue pendant encore 25 minutes avant le refroidissement des échantillons. La phase liquide est ensuite filtrée avec des filtres-seringues d'ouverture 0,2  $\mu\text{m}$  en téflon PTFE.

Une étape de concentration par évaporation est nécessaire avant l'analyse par GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry). Ayant introduit un solvant de garde (60  $\mu\text{L}$  d'octanol), les filtrats récupérés sont évaporés à sec en utilisant un multi-concentrateur par évaporation sous vide, système MiVac de Genevac (Royaume-Uni). Le programme consiste à évaporer simultanément les 6 échantillons à 42°C, avec une rampe de pression descendant à 30 mBar en 1 h et restant encore pendant 1 h à 30 mBar. Ensuite, les résidus sont dilués avec 1440  $\mu\text{L}$  de toluène pour obtenir un volume d'échantillon final de 1,5 mL. Un volume de 990  $\mu\text{L}$  de l'échantillon est ensuite prélevé et mélangé avec 10  $\mu\text{L}$  d'une solution d'étalons internes qui contient 100  $\text{mg L}^{-1}$  de Phénanthrène perdeutééré (PhenD10) et de Pérylène perdeutééré (PerD12). En utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), les échantillons sont analysés pour déterminer la concentration de HAP et PCB dans le sédiment.

Plus précisément, 1  $\mu\text{L}$  de l'échantillon est injecté en GC (modèle 6850, Agilent)-MS (modèle 5975C, Agilent) avec une colonne de séparation Zebron ZB-SemiVolatiles (60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) de Phenomenex. Après vaporisation dans la chambre d'évaporation du GC (en mode 'splitless' à 285°C), l'échantillon est transporté par un flux constant de gaz (He) à un débit de 1,4  $\text{mL min}^{-1}$ . Le programme du four du GC commence à 60°C pendant 1,2 min et monte à 190°C à la vitesse de 40°C  $\text{min}^{-1}$ . Ensuite, la température est montée à 240°C (à 4°C  $\text{min}^{-1}$ ) et atteint ensuite 305°C (à 6°C  $\text{min}^{-1}$ ), température qui est maintenue pendant 12 min. La température au niveau de la ligne de transfert entre GC et MS est fixée à 300°C. La détection des contaminants est effectuée en mode 'SIM' (selected ion monitoring) en MS. Les masses sélectionnées sont listées dans le Tableau II-8.

Tableau II-8. Masses molaires sélectionnées en mode SIM pour détecter les HAP et PCB.

Groupes (min)	Masse/charge (M/e)	Composés	Temps de rétention (min)
<b>6,05 → 7,8</b>	128	Naphtalène	6,49
<b>7,8 → 11,8</b>	152 ; 154	Acénaphène	8,32
	152 ; 153	Acénaphthylène	8,59
	166,1	Fluorène	9,56
<b>11,8 → 15,8</b>	188	Phénanthrène D <sub>10</sub>	12,01
	178,1	Phénanthrène	12,08
	178,1	Anthracène	12,25
	256 ; 257,9 ; 259,9	PCB 28	13,18
	289,9 ; 291,9 ; 293,9	PCB 52	14,22
<b>15,8 → 21,8</b>	212	Fluoranthène D <sub>10</sub>	16,47
	202	Fluoranthène	16,64
	323,9 ; 325,9 ; 327,9 ; 329,9	PCB 101	17,25
	202	Pyrène	17,65
	359,9 ; 361,9 ; 363,9	PCB 153	20,31
	359,9 ; 361,9 ; 363,9	PCB 138	21,27
<b>21,8 → 26,8</b>	359,9 ; 361,9 ;	PCB 156	22,90
	228,1	Benz[a]anthracène	23,04
	228,1	Chrysène	23,19

	393,9 ; 395,8 ; 397,9	PCB 180	23,56
<b>26,8 → 33,4</b>	252,1	Benzo [b] fluoranthène	27,51
	252,1	Benzo [k] fluoranthène	27,62
	495,8 ; 497,7 ; 499,7	PCB 209	28,55
	252,1	Benzo [a] pyrène	28,72
	264,1	Pérylène D <sub>12</sub>	28,94
<b>33,4 → 39</b>	266	7-méthylbenzo[a]pyrène	31,54
	276,1	Indeno [1,2,3,cd] pyrène	33,65
	278,1	Dibenzo [a,h] anthracène	33,81
	278	Benzo [g,h,i] pérylène	35,02

Une série de solutions constituant une gamme étalon a été passée en GC-MS, contenant les 16 HAP prioritaires, les 2 HAP étalons de suivi, les 7 PCB indicateurs, ainsi que le PCB étalon de suivi, aux concentrations de 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 mg L<sup>-1</sup>. Les étalons de suivi servent à suivre et à corriger les pertes au cours du processus de préparation d'échantillon : extraction, évaporation, dilutions. Le fluoD10 permet de corriger la quantification des HAP légers, du naphthalène au chrysène. Le MetB(a)per permet de corriger la quantification des HAP lourds, du B(b)flt au B(ghi)per. Le PCB156 sert à corriger la quantification des PCB.

Pour la quantification, un étalonnage interne a été réalisé. Les étalons internes ont été ajoutés, à la concentration constante de 1 mg L<sup>-1</sup>, afin de corriger les fluctuations dues au processus d'injection manuelle en GC. Le PheD10 permet la quantification des HAP légers, du naphthalène au chrysène, et des PCB. Le PerD12 permet la quantification des HAP lourds, du B(b)flt au B(ghi)per. La concentration des HAP et PCB est proportionnelle à l'aire des pics chromatographiques correspondants divisée par l'aire de leur étalon interne. Le coefficient directeur des droites d'étalonnage interne est seul pris en compte dans le calcul des concentrations, l'ordonnée à l'origine est négligée. Le coefficient de régression linéaire r<sup>2</sup>

permet d'établir la gamme linéaire du détecteur : il s'est avéré supérieur à 0,995 pour chaque HAP et PCB sur la gamme allant de 0,1 à 4 mg L<sup>-1</sup> (une déviation étant observée à partir de 5 mg L<sup>-1</sup>). Le taux de recouvrement des étalons de suivi s'est avéré très satisfaisant, de 98,8 ± 5,0% pour le fltD10, 94,7 ± 5,2% pour le metB(a)Pyr et 79,5 ± 6,8% pour le PCB156.

Enfin, les limites de détection (LOD) des HAP et PCB, déterminées pour un signal 3 fois supérieur au bruit de fond, et les limites de quantification (LOQ), déterminées pour un signal 10 fois supérieur au bruit de fond, sont toutes inférieures à 0,002 mg L<sup>-1</sup> et 0,008 mg L<sup>-1</sup>, respectivement (Tableau II-9).

Le protocole complet d'extraction et d'analyse a été validé à plusieurs reprises au sein du laboratoire, en utilisant des sols ou des sédiments certifiés (Ammami, 2013). Généralement, les rendements d'extraction pour les HAP se situaient entre 66 et 129%, avec une valeur moyenne de 86,7 %. Le rendement d'extraction du naphthalène était en général peu satisfaisant, du fait de la perte de ce composé volatil au cours de l'étape d'évaporation. On pouvait également remarquer qu'au cours du vieillissement des matériaux de référence testés, les rendements d'extraction de certains HAP baissaient significativement (en particulier celui du benzo[a]pyrène), probablement à cause d'une sensibilité de certains HAP aux processus de dégradation, même conservés à 4°C (photo-dégradation, biodégradation).

Tableau II-9. Valeurs de LOD et LOQ pour les HAP et PCB ciblés (en µg L<sup>-1</sup>).

Composé	Hauteur pic à 0,1 mg L <sup>-1</sup>	Hauteur bruit	LOD (µg L <sup>-1</sup> )	LOQ (µg L <sup>-1</sup> )
Naphthalène	134725	33,3	0,07	0,25
Acénaphthène	94425	125	0,4	1,32
Acénaphthylène	69570	125	0,54	1,80
Fluorène	39575	66,7	0,51	1,69
Phenanthrène	56900	160	0,84	2,81
Anthracène	37400	160	1,28	4,28
PCB28	44200	160	1,09	3,62
PCB52	24200	90	1,12	3,72
Fluoranthène	50700	54,5	0,32	1,07
PCB101	29200	54,5	0,56	1,87
Pyrène	49200	54,5	0,33	1,11

PCB153	34100	75	0,66	2,20
PCB138	34100	75	0,66	2,20
Benz[a]anthracène	48900	41,7	0,26	0,85
Chrysène	58400	41,7	0,21	0,71
PCB180	25900	58,3	0,68	2,25
Benzo[b]fluoranthène	65600	90	0,41	1,37
Benzo[k]fluoranthène	59900	90	0,45	1,50
PCB209	16750	120	2,15	7,16
Benzo[a]pyrène	48100	120	0,75	2,49
Dibenz[a,h]anthracène	38300	55,6	0,44	1,45
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	29800	55,6	0,56	1,87
Benzo[g,h,i]perylène	29600	55,6	0,56	1,88

La méthode d'extraction a été testée dans le cadre de ces travaux en utilisant en premier lieu un sédiment standard d'eau douce (CNS391) fourni par Merck-Fluka. Il s'est avéré que les rendements d'extraction des HAP variaient beaucoup en fonction de la nature des HAP (Tableau II-10) et n'étaient pas tous aussi satisfaisants que prévu, une partie d'entre eux étant inférieurs à 60%. Par contre, les extractions des PCB avec la méthode MAE ont obtenu des rendements d'extraction satisfaisants, compris entre 68,0 et 90,8% (Tableau II-10). Malgré des conditions de conservation du sédiment certifié CNS391 à 4°C, on peut remarquer que le certificat fourni date de 2013 et n'a pas été modifié depuis et on peut soupçonner une dégradation (et donc une perte) de certains HAP depuis 2013. Par conséquent, un autre sédiment certifié a été testé, celui-ci présentant un certificat régulièrement remis à jour par lot vendu. Il s'agit du sédiment CRM104 certifié pour les HAP, fourni par Sigma-Aldrich, dont le certificat d'analyse a été remis à jour en 2017 précisément pour le lot acheté. Le Tableau II-10 montre dans ce cas des rendements d'extraction pour la plupart proches de 100% par rapport au certificat fourni, à l'exception du naphthalène et de l'acénaphthylène, les plus volatils, qui subissent des pertes au cours de l'étape d'évaporation.

On ne peut toutefois écarter l'hypothèse que l'extraction MAE dépend fortement de la granulométrie du sédiment et de sa teneur en MO et que des sédiments extrêmement fins et riches en MO sont plus difficiles à extraire, ce qui est peut-être le cas du sédiment CNS391. Ces résultats exigent de développer une autre méthode d'extraction des contaminants

organiques afin de tenter d'améliorer les rendements d'extraction des HAP provenant de sédiments récalcitrants.

Tableau II-10. Comparaison des concentrations mesurées des HAP et PCB avec celles certifiées de deux sédiments standards

Sédiment standard	Valeurs certifiées (2013) ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Extractions réalisées (n= 6) ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	$\frac{c_{[extraite]}}{c_{[certifiée]}}$ (%)
CNS391			
Naph	464 ± 40	6 ± 2	1,3
Acy	53 ± 11	54 ± 29	101,9
Ace	30 ± 6	36 ± 13	120
Fluo	409 ± 42	80 ± 1	19,6
Phen	660 ± 35	458 ± 31	69,4
Ant	15 ± 3	29 ± 3	193,3
Flt	557 ± 30	349 ± 29	62,7
Pyr	331 ± 32	64 ± 10	19,3
B(a)ant	338 ± 27	92 ± 11	27,2
Chry	376 ± 13	261 ± 25	69,4
B(b)flt	210 ± 8	132 ± 12	62,9
B(k)flt	300 ± 12	162 ± 17	54
B(a)pyr	38 ± 5	7 ± 2	18,4
I(123cd)pyr	235 ± 12	111 ± 13	47,2
Db(ah)ant	294 ± 12	160 ± 19	54,4
B(ghi)per	139 ± 10	21 ± 6	15,1
PCB28	45 ± 3	36 ± 3	80
PCB52	65 ± 4	59 ± 5	90,8
PCB101	46 ± 3	34 ± 3	73,9
PCB153	50 ± 3	34 ± 4	68
PCB138	35 ± 3	24 ± 2	68,6
PCB180	55 ± 3	50 ± 5	90,9
Sédiment standard	Valeurs certifiées (2017) ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Extractions réalisées (n= 4) ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	$\frac{c_{[extraite]}}{c_{[certifiée]}}$ (%)
CRM104			
Naph	282±14	167±31	59,2
Acy	522±26	405±45	77,6
Ace	355±18	469±48	132,0
Fluo	226±11	230±25	101,8
Phen	348±17	340±40	97,6
Ant	480±24	466±54	97,0
Flt	325±16	301±34	92,7
Pyr	191±9	196±22	102,5

B(a)ant	103±5	127±16	123,2
Chry	138±7	150±18	108,7
B(b)flt	305±15	344±37	112,8
B(k)flt	189±9	212±23	111,9
B(a)pyr	240±12	258±29	107,5
I(123cd)pyr	228±11	275±33	120,5
Db(ah)ant	76±4	92±10	121,0
B(ghi)per	133±7	150±18	112,7

#### II.2.2.2. Mesure des HAP et PCB cibles

Les quantités des contaminants organiques (HAP et PCB) présents dans le sédiment de Tancarville ont été mesurées en utilisant la méthode d'extraction MAE décrite plus haut (Tableau II-11). Deux campagnes d'analyses du sédiment initial ont été réalisées, sur des sédiments provenant de deux bidons différents, l'un ouvert en 2015 (peu de temps après le prélèvement sur terrain en 2015) et l'un ouvert en 2017. Suite à la première campagne d'analyse, les résultats obtenus montrent que seules les concentrations de l'acénaphthène, du fluorène, de l'anthracène, du PCB28 et du PCB52 dépassent le seuil N1 (Tableau II-11) ; tous les autres HAP sont en-dessous du seuil N1, mais tous les autres PCB ciblés dépassent le seuil N2. Pour la campagne d'analyse de 2017, les résultats sont très proches, avec des concentrations en acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, anthracène qui dépassent seulement le seuil N1 (les autres HAP étant en-dessous du seuil N1). Concernant les PCB, seul le PCB138 est en-dessous du seuil N1, le PCB153 dépasse légèrement le seuil N1, mais tous les autres PCB ciblés sont au-dessus du seuil N2. Le problème principal de contamination organique du sédiment prélevé dans l'ancienne écluse de Tancarville provient donc essentiellement des PCB.

Les légères fluctuations en concentrations du sédiment dragué prélevé en 2015, selon qu'il a été conservé plus ou moins longtemps dans différents bidons, montrent qu'il est nécessaire de re-caractériser le sédiment non traité avant chaque essai EK. En effet, cette matrice sédimentaire très fine peut s'avérer difficile à homogénéiser.

Tableau II-11. Teneurs en HAP et PCB dans le sédiment de Tancarville, suite à l'analyse de 2 bidons ouverts en 2015 et 2017.

HAP	Concentrations 2015 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ matière sèche) (n=5)	Concentrations 2017 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ matière sèche) (n=4)
	Comparaison par rapport à N1	Comparaison par rapport à N1

Naph	53 ± 4 < 160	34 ± 5 < 160
Acy	19 ± 7 < 40	41 ± 2 > 40
Ace	37 ± 1 > 15	17 ± 1 > 15
Fluo	38 ± 1 > 20	28 ± 2 > 20
Phen	125 ± 2 < 240	130 ± 10 < 240
Ant	101 ± 5 > 85	102 ± 6 > 85
Flt	227 ± 6 < 600	241 ± 14 < 600
Pyr	202 ± 6 < 500	233 ± 12 < 500
B(a)ant	156 ± 3 < 260	164 ± 6 < 260
Chry	152 ± 3 < 380	151 ± 18 < 380
B(b)flt	290 ± 5 < 400	342 ± 14 < 400
B(k)flt	103 ± 7 < 200	116 ± 5 < 200
B(a)pyr	169 ± 6 < 430	206 ± 6 < 430
I(123cd)pyr	240 ± 3 < 1700	182 ± 10 < 1700
Db(ah)ant	54 ± 1 < 60	45 ± 2 < 60
B(ghi)per	178 ± 3 < 1700	152 ± 12 < 1700
∑16HAP prioritaires	2114 ± 63	2259 ± 170
PCB	Concentrations 2015 (µg kg <sup>-1</sup> matière sèche) (n=5) Comparaison par rapport à N1 et N2	Concentrations 2016 (µg kg <sup>-1</sup> matière sèche) (n=4) Comparaison par rapport à N1 et N2
PCB28	5 < 6 ± 1 < 10	10 ± 1 ~ 10 (N2)
PCB52	5 < 9 ± 1 < 10	21 ± 5 > 10 (N2)
PCB101	40 ± 3 > 20 (N2)	48 ± 16 > 20 (N2)
PCB153	41 ± 3 ~ 40 (N2)	20 < 22 ± 4 < 40
PCB138	48 ± 6 > 40 (N2)	13 ± 2 < 20
PCB180	26 ± 1 > 20 (N2)	37 ± 8 > 20 (N2)
∑ PCB	192 ± 14 > 100 (N1)	151 ± 30 > 100 (N1)

### II.2.2.3. Evolution de la contamination organique dans le temps

Nous avons réalisé un test en microcosmes pour déterminer le profil de la dégradation naturelle des HAP et PCB afin de comparer l'efficacité de la remédiation par les microorganismes naturels présents dans le sédiment dragué avec celle obtenue par traitement électrocinétique.

5 groupes de 3 microcosmes (15 au total) ronds en verre (diamètre 10 cm × 7 cm hauteur) ont été préparés en mettant 240 g de sédiment humide dans chaque microcosme. L'épaisseur des

sédiments est d'environ 3 cm. Tous les microcosmes ont été fermés (pour éviter l'évaporation) et mis dans l'obscurité (pour éviter la photo-dégradation) à une température régulée de  $19 \pm 1^\circ\text{C}$ . L'oxygénation des microcosmes a eu lieu une fois par semaine en ouvrant les couvercles 15 min. Les 5 groupes de sédiments ont été analysés après 0, 3, 6, 10 et 14 mois d'incubation. Ils ont été séchés successivement en étuve à  $35^\circ\text{C}$  pendant 2 jours et puis broyés. La quantité des contaminants organiques a ensuite été déterminée par la méthode MAE et GC-MS.

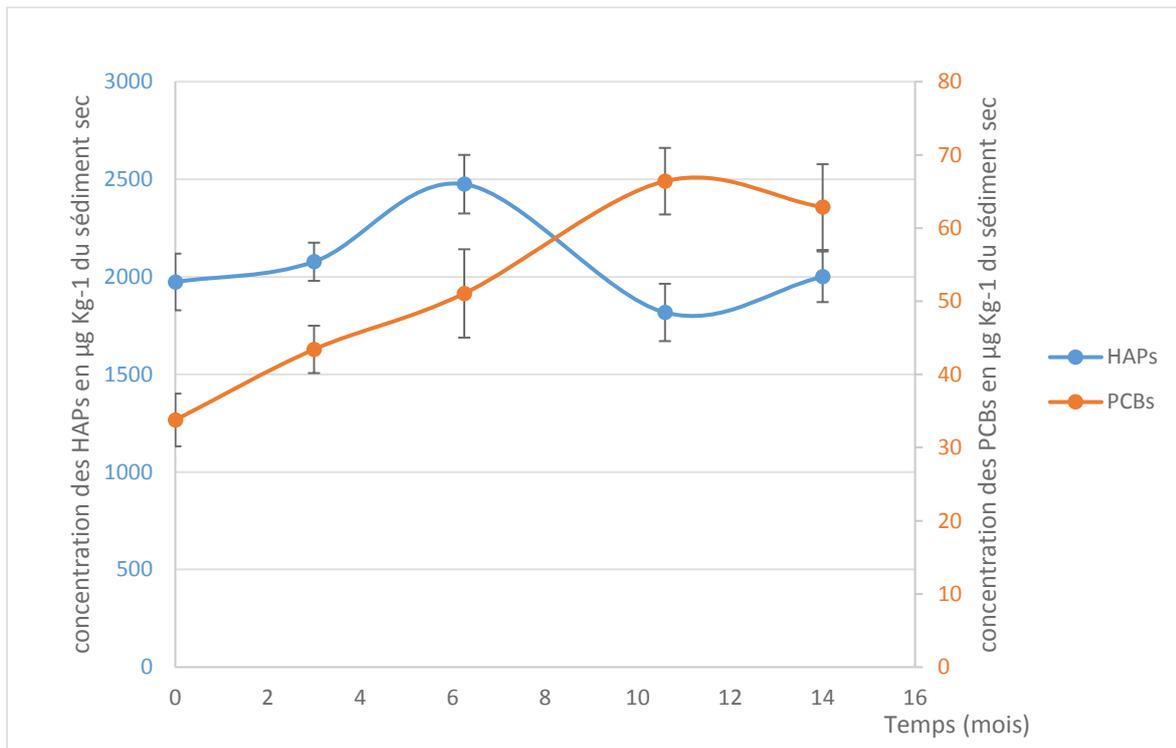


Figure II-5. Evolution de la quantité de HAP totaux et PCB totaux dans le sédiment de Tancarville pendant 14 mois.

Les HAP ne sont globalement pas dégradés dans les conditions du test en microcosmes même après 14 mois d'incubation (Figure II-5). Les fluctuations mesurées sont probablement dues à l'inhomogénéité des différentes fractions de sédiment mises en mésocosmes. Même les HAP plus légers, tel le phénanthrène, n'ont pas montré une dégradation significative, alors que c'est un HAP généralement dégradé rapidement (moins de trois mois) dans les sols (Leroy et al., 2015). En premier lieu, cela peut être dû à une faible bioaccessibilité des contaminants organiques parce qu'ils sont adsorbés fortement sur les particules fines et la MO abondante du sédiment, et donc non accessibles aux microorganismes dégradeurs. Deuxièmement, dans ce sédiment, il n'existe peut-être pas de souches de microorganismes spécifiques permettant de biodégrader les HAP, le processus étant principalement une oxydation des HAP alors que le sédiment est réducteur (Haritash et Kaushik, 2009a). Dans le cas des PCB, on n'observe pas de

dissipation mais à l'inverse, une tendance à une augmentation de leur concentration pendant 10 mois d'incubation, puis à une stagnation (Figure II-5). Le milieu étant réducteur, on peut supposer qu'un processus de déchloration de certains PCB lourds non mesurés dans cette étude a eu lieu, conduisant à la formation d'espèces moins chlorées, dont certaines parmi celles qui ont été mesurées.

Il est clair que le sédiment de dragage de Tancarville est peu propice à une décontamination naturelle des contaminants organiques persistants et qu'il nécessite la mise en œuvre d'un procédé de décontamination permettant d'accélérer le processus de dissipation.

### **II.3. Développement d'une méthode alternative d'analyse des contaminants organiques**

Bien que la méthode d'extraction MAE soit beaucoup plus rapide que l'extraction classique par Soxhlet, elle ne satisfait pas tout à fait à certains besoins analytiques, car l'étape de purification des échantillons, que l'on met généralement en œuvre après l'extraction, est longue et peut conduire à une perte supplémentaire des échantillons. Par conséquent, quand on a beaucoup d'échantillons, on s'affranchit de l'étape de purification, ce qui conduit à la présence d'interférents non désirés dans les échantillons extraits. Ces impuretés résiduelles conduisent à terme à la formation de particules dans la chambre de vaporisation dans l'appareil GC-MS, mais également en tête de colonne chromatographique, ce qui provoque après quelques semaines d'utilisation une rétention de plus en plus forte des HAP lourds et conduit à une baisse progressive du signal détecté. Par ailleurs, la présence d'interférents peut également conduire à une diminution de l'efficacité du processus d'ionisation dans la source du spectromètre de masse et à une baisse de l'intensité détectée. Ces phénomènes conduisent à une détérioration de la reproductibilité de la méthode d'analyse.

Pour éviter ces problèmes, une nouvelle méthode d'extraction, combinée à la purification par MSPD (matrix solid phase dispersive extraction) a été développée, qui doit permettre d'extraire simultanément les deux familles de polluants organiques (HAP et PCB) et de les purifier en même temps. De plus, on espère que la nouvelle méthode pourra améliorer le rendement d'extraction de certains HAP qui ne sont pas convenablement extraits par MAE. Enfin, la MSPD ne nécessite aucun appareillage coûteux et est très rapide à mettre en œuvre, ce qui est un avantage certain quand un grand nombre d'échantillons doit être analysé.

## II.3.1. Principe de la MSPD

### II.3.1.1. Préparation d'un sédiment modèle dopé

Sachant que la granulométrie du sédiment varie selon les saisons et le courant fluvial au niveau de Tancarville, et que ce sédiment fin est difficile à homogénéiser, il est difficile de comparer les résultats d'extraction des contaminants en utilisant ce sédiment naturel lors du développement d'une nouvelle méthode d'analyse chimique. Afin d'éviter la variabilité granulométrique et géochimique du sédiment naturellement contaminé, un sédiment modèle a été utilisé pour assurer la reproductibilité de l'échantillon et l'identité de la répartition granulométrique tout au long du développement de la méthode d'extraction par MSPD.

Afin de reproduire la répartition granulométrique du sédiment naturel de Tancarville, le sédiment modèle a été préparé avec 73% de limon, 5% de sable, 19,5% de kaolinite et 2,5% de matière organique. Ce sédiment modèle est assez similaire en constitution au sédiment présent dans la chambre de dépôt de Tancarville et conditionné au même pH (8,4) (Ammami, 2013). Ensuite, ce sédiment modèle a été dopé avec une quantité connue de HAP, PCB et métaux pour simuler un vrai sédiment multi-contaminé, puis conservé au réfrigérateur au minimum une semaine pour favoriser les interactions (adsorption) entre la matrice et les contaminants.

Plus précisément, on dope 100 g de sédiment modèle avec 2,5 mg kg<sup>-1</sup> de chaque HAP (mélange de 7 HAP : phénanthrène, fluoranthène, pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[g,h,i]pérylène, et 0,5 mg kg<sup>-1</sup> de chaque PCB (mélange de 7 PCB : PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 138, PCB 180, PCB 209, ou bien mélange de 5 PCB : PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 180). Les solutions de HAP et PCB sont préparées respectivement dans l'acétone (10 mL de chaque HAP à 0,025 g chacun dans l'acétone) et l'hexane (10 mL de chaque PCB à 0,005 g chacun dans l'hexane). On laisse ensuite le sédiment dopé sous une hotte durant une journée, sous agitation, pour évaporer l'acétone et l'hexane. Le sédiment est ensuite conservé pendant une semaine (et régulièrement agité) pour assurer une sorption des contaminants avec les particules solides, avant de procéder aux extractions par la méthode MSPD.

La veille des premiers essais de MSPD, on introduit 60 mL d'eau pure pour 100 g de sédiment sec (60% d'humidité) contenant 66 mg kg<sup>-1</sup> de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tétrahydrate, 1385,1 mg kg<sup>-1</sup> de

Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> monohydrate, 226 mg kg<sup>-1</sup> de Cu(SO<sub>4</sub>), 2511 mg kg<sup>-1</sup> de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hexahydrate et 319,7 mg kg<sup>-1</sup> de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ces niveaux de contamination en métaux correspondent aux niveaux N2 de la réglementation GEODE (sauf pour Cd qui est à une concentration 10xN2). Le sédiment dopé est mis sous agitation toute la journée pour bien homogénéiser le mélange, puis il est conservé au réfrigérateur moins de 15 jours, car certains HAP peuvent se dégrader en présence d'eau.

### II.3.1.2. Principe général de la méthode MSPD

Le schéma du procédé de MSPD a été montré dans le Chapitre I (voir Figure I-4). Le sédiment hydraté est séché à l'étuve à 35°C pendant une nuit au minimum et puis broyé un temps donné. Ensuite, on prélève 0,5 g de sédiment sec et on introduit trois étalons de suivi : 15 µL de solution de FltD10 et 7-méthylbenzo[a]pyrène à 100 mg L<sup>-1</sup> (respectivement pour suivre les HAP légers et lourds) et 15 µL de solution PCB 156 à 100 mg L<sup>-1</sup> (pour suivre les PCB). Ces étalons de suivi servent à suivre le procédé d'extraction et à quantifier les pertes, afin de corriger ensuite les résultats des autres composés. Le tout est broyé avec 1 g de Florisil (dispersant de base, servant également à adsorber les interférents polaires), 1 g de sulfate de sodium (desséchant) et 0,5 g d'un des trois dispersants à tester : particules de silice greffées avec des hydrocarbures en C18, greffées avec du 3-chloropropyle ou du 4-benzylchlorure. Puis, le sédiment broyé est mis dans une cartouche SPE au-dessus d'une couche de 1 g de Florisil et bien compacté. On place ensuite la ou les cartouches sur le système d'extraction SPE de Phénoménex (Figure II-6) et on verse un certain volume d'un mélange de solvants éluants.



Figure II-6. Mise en cartouche SPE des sédiments préparés avant l'étape d'éluion (procédé MSPD)

Une étape de concentration est obligatoire avant les analyses en GC-MS: les éluats récupérés sont totalement évaporés à l'aide du système MiVac (concentrateur sous vide) en ayant introduit au préalable un solvant de garde (60  $\mu\text{L}$  d'octanol). Le tout est ensuite redilué avec 1440  $\mu\text{L}$  de toluène, ce qui donne un volume final d'échantillon de 1,5 mL. On reprend ensuite 990  $\mu\text{L}$  de cet échantillon et on introduit 10  $\mu\text{L}$  du mélange des deux étalons internes de dosage (PhenD10 et PérD12 à 100  $\text{mg L}^{-1}$ ). En utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse, les échantillons sont analysés afin de doser la quantité extraite des contaminants ciblés. Chaque extraction est réalisée en triplicat.

### II.3.2. Optimisation de la méthode MSPD

Plusieurs facteurs pourraient modifier plus au moins l'efficacité de l'extraction MSPD : le temps de broyage, le volume du solvant d'élution, le type de solvant éluant (ou le mélange de solvants), la nature des différents dispersants et adsorbants, etc. Les études ci-dessous discutent des effets de ces facteurs afin de proposer une méthode optimisée. Après l'étape d'optimisation, il est nécessaire de faire la validation de la méthode à partir de sédiments standards certifiés.

#### II.3.2.1. Influence de la nature et du volume du solvant d'élution

Plusieurs solvants purs ou en mélanges ont été testés pour éluer les HAP et PCB de la cartouche SPE. Il faut éviter d'utiliser des solvants d'élution trop polaires car les HAP (apolaires) et les PCB (très peu polaires) se dissolvent mal dans les solvants trop polaires. Par ailleurs, on favorise l'utilisation de solvants volatils, car une des étapes ultérieures va consister à évaporer les solvants. On peut observer sur la Figure II-7 que les solvants de faible ou moyenne polarité (dichlorométhane et acétone) favorisent l'extraction des HAP et des PCB. Le meilleur choix parmi les 5 solvants testés est le mélange hexane/acétone 50/50 qui extrait en moyenne 60% de HAP et plus de 90% de PCB. Une modification en proportion des deux solvants d'élution hexane et acétone ne provoque pas d'effet important au niveau de la moyenne et de l'écart-type des quantités extraites de HAP et PCB (Figure II-7). Pour éviter l'élution d'éventuels interférents polaires, on privilégiera pour les essais suivants le mélange de solvants contenant moins d'acétone, à savoir 50/50 d'acétone et hexane. Par rapport à la méthode MAE, l'extraction moyenne des HAP, de 59,9%, n'est toutefois pas satisfaisante, le rendement moyen d'extraction obtenu par MAE sur cette matrice sédimentaire étant de  $71,4 \pm 7,8\%$ . Mais on

trouve un meilleur rendement d'extraction des PCB par MSPD (90,4%), le rendement moyen obtenu par MAE étant  $84,5 \pm 5,4\%$ .

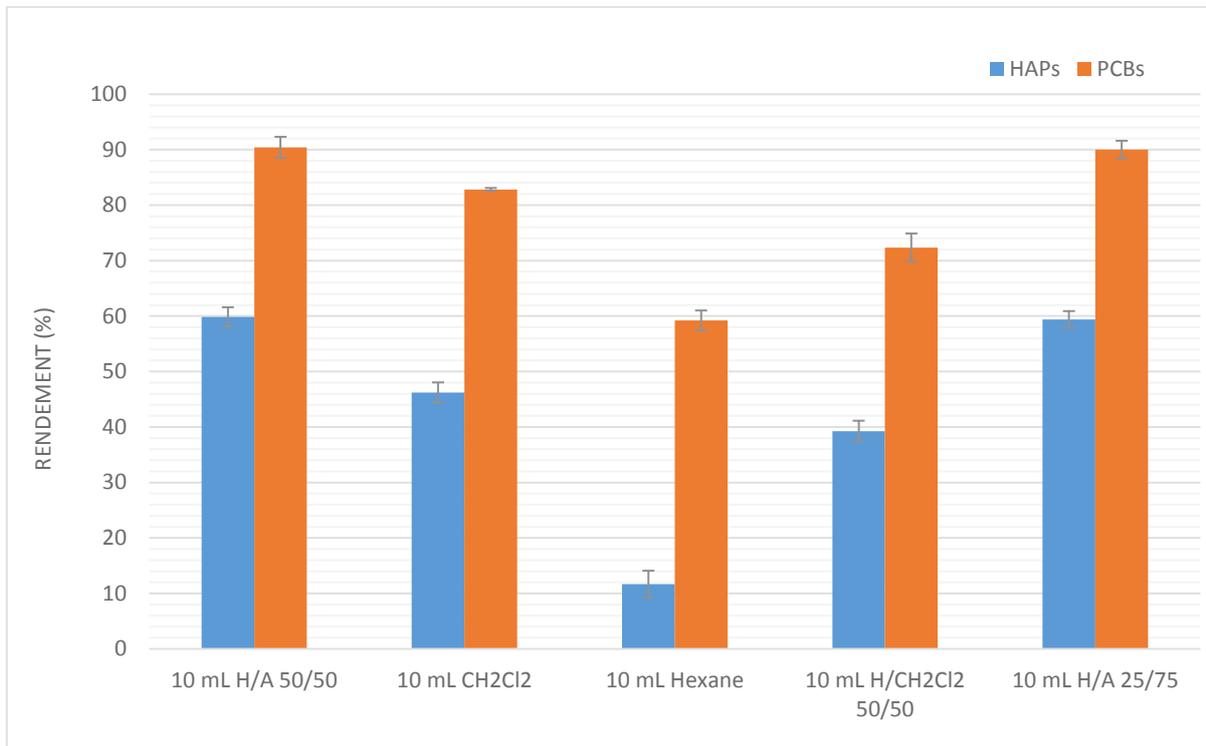


Figure II-7. Rendements d'extraction des polluants en utilisant différents solvants d'élution (V=10 mL). H : Hexane ; A : Acétone ; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Dichlorométhane. (Adsorbant : 1g Florisil, temps de broyage : 5 min)

Par la suite, quatre volumes différents du mélange de solvants éluant acétone/hexane (50/50 v/v) ont été testés pour l'élution des HAP et des PCB : V = 5 mL, 8 mL, 10 mL, 15 mL. D'après les résultats obtenus (Figure II-8), le volume de solvant n'est pas un facteur déterminant dans la gamme étudiée (5-15 mL). La quantité des HAP et PCB extraits ne varie pas significativement en fonction du volume de solvant d'élution. On remarque toutefois que le volume d'élution V = 5 mL s'avère légèrement meilleur que les autres volumes testés. Cependant, à cause de la faible quantité de solvant, la variabilité de chaque essai paraît plus importante, ce qui est montré par la valeur plus élevée de l'écart-type. Nous considérerons que 5 mL de solvant acétone/hexane 50/50 est suffisant pour éluer les HAP et PCB des cartouches, sans gaspiller de solvant.

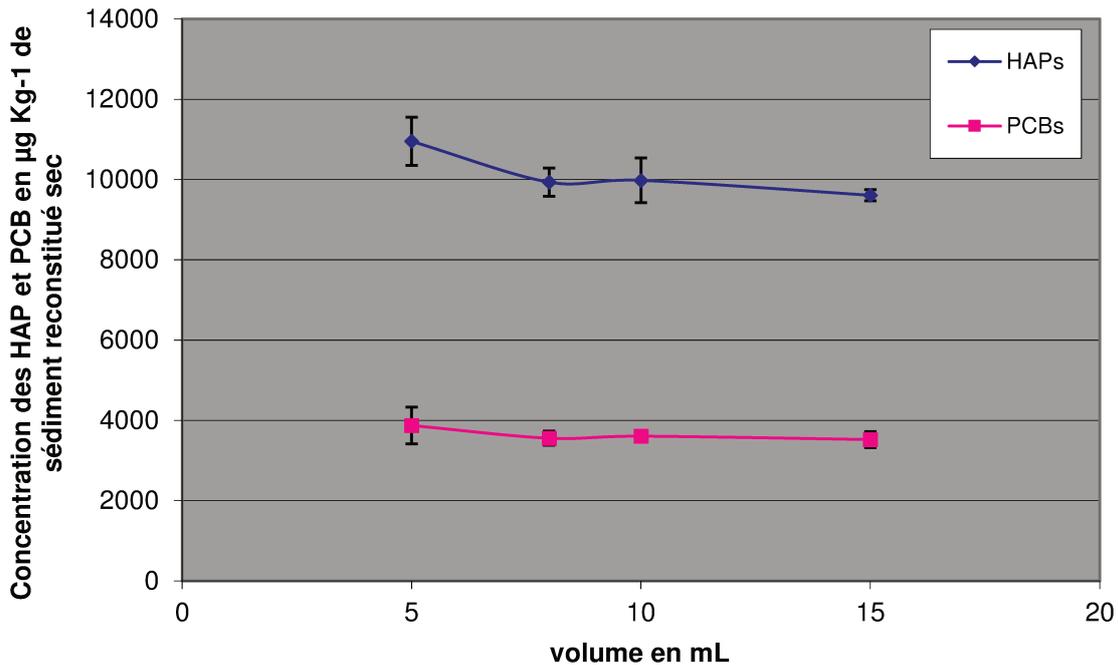


Figure II-8. Quantité de HAP et PCB totaux extraits par MSPD en fonction du volume de solvant d'éluion acétone / hexane 50/50.

### II.3.2.2. Influence de la nature des additifs (dispersants/adsorbants)

Les additifs de type Florisil (silicate de magnésium), ou de type silice greffée par des greffons octadécyles C18, 3-chloropropyles ou 4-benzylchlorides, sont choisis à la fois comme dispersants (pour disperser le sédiment) et adsorbants. Ils favorisent la déstructuration des particules du sédiment lors de l'étape de broyage et favorisent l'adsorption des HAP et PCB sur les particules de dispersants peu polaires (C18, 3-chloropropyle, 4-benzylchloride). Le Florisil, constitué de particules polaires, a un autre rôle : il favorise l'adsorption des interférents polaires présents dans le sédiment, permettant de les éliminer des extraits après l'étape d'éluion. Donc il participe à la purification de l'échantillon.

Des essais ont été réalisés en utilisant un mélange de deux additifs (Florisil + C18, Florisil + 3-chloropropyle ou Florisil + 4-benzylchloride), en comparaison de l'utilisation du Florisil seul, pour voir si la combinaison des adsorbants peut faciliter l'extraction des HAP et PCB liés sur les particules de sédiment. La quantité de Florisil reste fixée à 1g, tandis que celle des additifs peu polaires est fixée à 0,5 g.

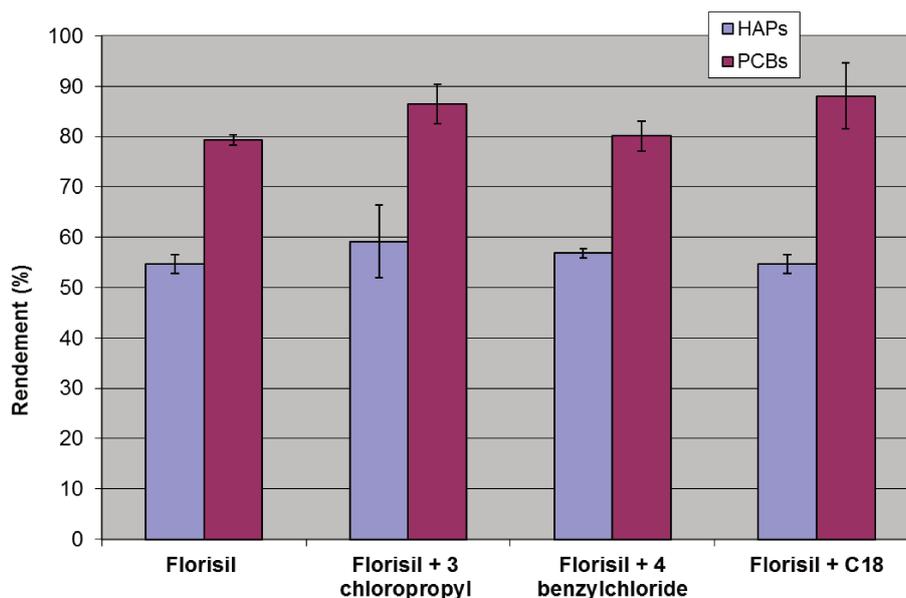


Figure II-9. Rendements d'extraction des HAP et PCB par MSPD en utilisant différentes combinaisons de dispersants. V=10 mL acetone/hexane 50/50, temps de broyage : 5 min

La Figure II-9 montre que l'ajout des dispersants peu polaires au Florisil n'a apporté qu'une amélioration très faible (voire nulle) du rendement d'extraction des HAP. En se basant sur les valeurs moyennes des rendements d'extraction,  $59,2 \pm 7,2\%$  des HAP ont été extraits avec la combinaison du 3-chloropropyle et du Florisil, ce qui produit le meilleur résultat parmi ces 4 essais. Concernant l'extraction des PCB, le mélange 3-chloropropyle/Florisil donne une très bonne performance, avec un rendement d'extraction de  $86,5 \pm 3,9\%$ .

### II.3.2.3. Effet du temps de broyage

La durée de broyage du sédiment contenant les dispersants testés va de 2 à 10 minutes. La Figure II-10 montre que globalement, avec l'augmentation du temps de broyage, de plus en plus de HAP et PCB sont extraits. Après 10 minutes de broyage, plus de  $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$  de HAP et plus de  $600 \mu\text{g kg}^{-1}$  de PCB s'additionnent dans les extraits par rapport à 2 minutes de broyage.

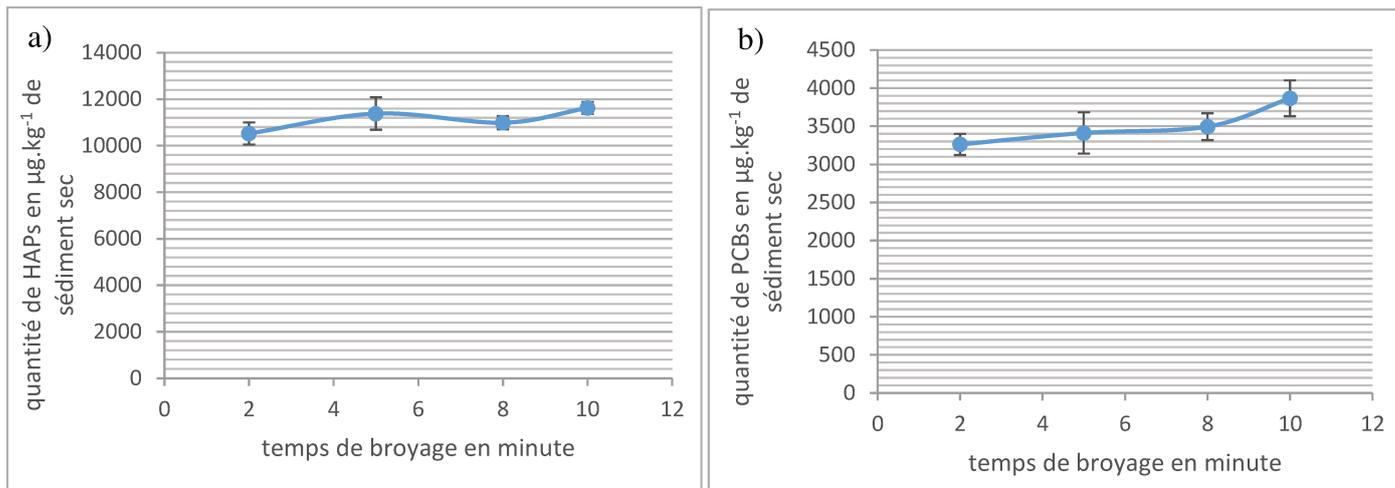


Figure II-10. Evolution des quantités de HAP et PCB totaux extraites en fonction du temps de broyage.

L'extraction MSPD pourrait probablement être encore améliorée en augmentant le temps de broyage. Cependant, ceci augmenterait le temps de préparation de l'échantillon. Nous avons donc choisi 10 minutes comme le meilleur temps de broyage, qui permet d'extraire en moyenne  $66,4 \pm 1,4\%$  de HAP et  $110,5 \pm 6,7\%$  de PCB.

### II.3.3. Validation de la méthode MSPD

Les meilleures conditions obtenues au cours du processus d'optimisation sont les suivantes : 0,5 g de sédiments secs sont mélangés à 1 g de Florisil, 1 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0,5 g de particules de silice greffées de greffons 3-chloropropyles. Après 10 minutes de broyage manuel dans un mortier, le mélange est introduit dans une cartouche vide de SPE, au-dessus d'une couche de 1g de Florisil. Après tassement, on utilise 5 mL d'un mélange hexane/acétone 50/50 pour éluer les HAP et les PCB simultanément. Le mélange est ensuite évaporé avant l'analyse en GC/MS. L'étape suivante de validation consiste à évaluer la répétabilité et la reproductibilité de la méthode MSPD. Puis, en utilisant un sédiment standard certifié, nous devons comparer l'efficacité de deux méthodes d'extraction : extraction assistée par micro-ondes MAE et MSPD.

#### II.3.3.1. Répétabilité et reproductibilité de la MSPD

Pour vérifier la répétabilité de la méthode MSPD, il faut réaliser 5 essais dans les mêmes conditions, sans modifier aucune variable : 5 préparations d'échantillons le même jour, avec le

même opérateur, en même temps sur le système d'éluion Phénomex. Les résultats de ces 5 répétitions montrent que cette méthode peut extraire efficacement les HAP et PCB avec une moyenne de  $10832,4 \pm 258,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  ( $61,9 \pm 1,5\%$  de rendement d'extraction) et  $3316,1 \pm 93,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  respectivement ( $94,8 \pm 2,7\%$  de rendement) à partir du sédiment modèle. La répétabilité de l'extraction MSPD est donc très bonne.

La reproductibilité (ou plus exactement la fidélité intermédiaire) a été évaluée en changeant un seul facteur dans le processus analytique, à savoir la date des expériences. Une extraction MSPD sur le même sédiment modèle reconstitué a été réalisée chaque jour pendant 5 jours. Les HAP et PCB sont extraits du sédiment sec reconstitué avec une moyenne de  $11055,3 \pm 616,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  ( $63,2 \pm 3,5\%$  de rendement) et  $3518,8 \pm 221,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  respectivement ( $100,5 \pm 6,3\%$  de rendement). La reproductibilité de l'extraction MSPD est donc très bonne.

### II.3.3.2. Validation sur le sédiment standard certifié CNS391

En utilisant le sédiment standard certifié pour les HAP et les PCB CNS391, décrit dans la partie II.2.2.1, la méthode MAE a été comparée à la méthode MSPD optimisée. Les deux extractions ont été répétées 5 fois. La Figure II-11 permet de comparer les valeurs d'extractions moyennes des HAP et des PCB totaux obtenues par les deux méthodes d'extraction, ainsi que les valeurs obtenues par rapport au certificat (celui-ci donnant la référence à 100%).

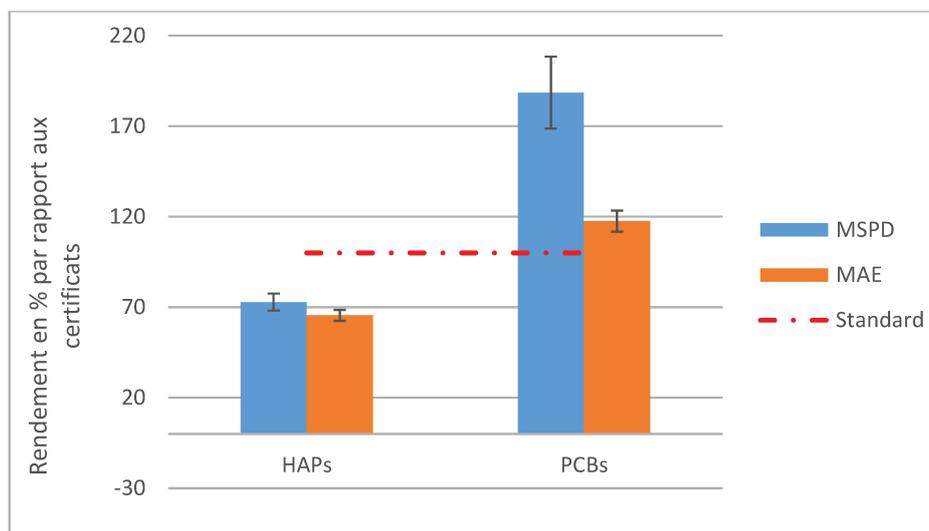


Figure II-11. Rendements d'extraction moyens (%) des deux méthodes d'extraction (MSPD et MAE) pour les HAP et les PCB totaux, comparés aux valeurs moyennes du certificat d'analyse des HAP et PCB (sédiment certifié CNS391).

Si on compare les rendements d'extraction obtenus à partir des deux méthodes d'extraction, par rapport aux valeurs du certificat d'analyse du sédiment certifié CNS391, on voit que les HAP extraits sont en moyenne inférieurs à la valeur moyenne certifiée. La raison en a été discutée précédemment : les valeurs indiquées par le certificat sont probablement surestimées compte tenu du vieillissement du sédiment par rapport à la date du certificat (chapitre II.2.2.1). Cependant, on constate que l'extraction par MSPD est légèrement meilleure que la MAE. Si on analyse en détail chaque HAP (Tableau II-12), la méthode MSPD possède une meilleure performance sur l'extraction des HAP légers et le benzo[a]pyrène (valeurs en gras). Par contre, la MAE est légèrement plus efficace sur les HAP lourds (valeurs en gras).

Tableau II-12. Valeurs moyennes et écarts types des 16 HAP extraits par MAE et MSPD.

	MAE ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (n=5)	Rendement MAE* (%)	MSPD ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (n=5)	Rendement MSPD* (%)
naphtalène	-	-	-	-
acénaphène	56,41±4,6	188,7±15,2	57,6±5,5	<b>192,7±18,5</b>
acénaphthylène	27,2±4,4	51,0±8,2	69,8±18,9	<b>130,6±35,4</b>
fluorène	116,4±6,8	28,5±1,7	229,7±20,3	<b>56,2±5,0</b>
phénanthrène	616,3±26,7	93,4±4,0	842,5±85,1	<b>127,7±12,9</b>
anthracène	31,9±2,2	212,4±14,8	33,3±2,4	<b>222,1±15,9</b>
fluoranthène	524,2±20,5	94,1±3,7	546,2±11,9	<b>98,1±2,1</b>
pyrène	96,7±7,3	29,2±2,2	117,0±3,2	<b>35,3±1,0</b>
benz[a]anthracène	167,4±7,5	49,5±2,2	169,0±5,0	<b>50,0±1,5</b>
chrysène	358,8±14,7	<b>95,4±3,9</b>	355,1±11,2	94,4±3,0
benzo[b]fluoranthène	192,2±8,2	<b>91,5±3,9</b>	182,7±8,0	87,0±3,8
benzo[k]fluoranthène	238,8±10,0	<b>79,6±3,3</b>	213,0±9,8	71,0±3,3
benzo[a]pyrène	8,7±0,5	23,0±1,3	22,7±3,1	<b>59,8±8,1</b>
indeno[1,2,3,cd]pyrène	179,9±5,6	<b>76,6±2,4</b>	154,6±9,6	65,8±4,1
dibenzo[a,h]anthracène	256,9±12,4	<b>87,4±4,2</b>	207,5±12,9	70,6±4,4
benzo[g,h,i]pérylène	42,3±3,3	<b>30,4±2,4</b>	40,9±3,2	29,4±2,3
$\Sigma$ 16 HAP	2914,2±134,6	65,5±3,0	3241,5±210,1	72,9±4,7

\* Rendements obtenus par rapport aux valeurs moyennes données dans le certificat d'analyse

Il est à noter que les valeurs obtenues pour le naphthalène ne permettent pas de le quantifier par MAE et par MSPD. Ceci est probablement dû à l'étape d'évaporation avec le MiVac, qui malgré l'ajout d'un solvant de garde, est une étape longue qui favorise la perte des HAP les plus volatils (c'est le cas du naphthalène). Si on exclut le naphthalène de nos calculs, le rendement moyen d'extraction des 15 HAP par MAE est de  $73,1 \pm 3,0\%$  tandis qu'il atteint  $81,3 \pm 4,7\%$  par MSPD.

En revanche, le Tableau II-13 montre que les valeurs moyennes des PCB extraits par MAE et MSPD sont toutes deux supérieures à la valeur moyenne certifiée. La méthode MSPD est même très nettement meilleure que la MAE. Si on examine en détail chaque PCB (Tableau II-13), la méthode MSPD extrait plus de PCB que la MAE sur tous les PCB, qu'ils soient peu chlorés (contenant 3 Cl) ou très chlorés (contenant 7 Cl). Toutes les valeurs de PCB ne rentrent pas dans l'intervalle de prédiction donné par le certificat d'analyse du sédiment certifié (valeurs en gras), mais elles sont toutes supérieures à la prédiction, ce qui montre une forte capacité d'extraction des PCB par MSPD.

Tableau II-13. Valeurs moyennes et écarts types des 7 PCB extraits par MAE et MSPD

	MAE				MSPD			
	Moyenne ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (n=5)	Ecart- type ( $\mu\text{g}$ $\text{kg}^{-1}$ )	Rendement MAE*		Moyenne ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (n=5)	Ecart-type ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Rendement MSPD*	
PCB 28	47,8	1,9	106,4	$\pm 4,2$	52,1	1,1	116,0	$\pm 2,4$
PCB 52	<b>89,8</b>	4,1	139,1	$\pm 6,3$	<b>98,4</b>	7,8	152,4	$\pm 12,1$
PCB 101	54,0	4,0	118,1	$\pm 8,8$	<b>69,8</b>	4,1	152,7	$\pm 9,1$
PCB 153	54,6	2,3	109,0	$\pm 4,6$	<b>99,4</b>	13,9	198,4	$\pm 27,7$
PCB 138	<b>53,0</b>	3,3	150,2	$\pm 9,4$	<b>157,1</b>	23,1	454,0	$\pm 66,7$
PCB 180	48,2	1,6	88,1	$\pm 2,9$	<b>78,8</b>	8,5	144,0	$\pm 15,5$
PCB 209	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0
Somme	346,3	17,1	117,6	$\pm 5,8$	555,6	58,5	188,6	$\pm 19,9$

\* Rendements obtenus par rapport aux valeurs moyennes données dans le certificat d'analyse

La méthode MSPD extrait du sédiment certifié CNS391 81,3% des HAP (si l'on excepte le naphthalène) et 188,6% des PCB ciblés, alors que la MAE n'extrait que 73,1% des HAP (si l'on excepte le naphthalène) et 117,6% des PCB ciblés. Ainsi, la méthode MSPD est plus efficace

que la méthode MAE, surtout pour l'extraction des PCB. Les résultats concernant les PCB extraits par MSPD peuvent sembler surprenants, mais il s'agit de résultats comparatifs entre une méthode nouvellement développée (MSPD) et des méthodes classiques d'extraction des PCB par ultrasons (méthode 3550A de l'US-EPA) ou par Soxhlet (méthode 3541 de l'US-EPA), développées au début des années 90. Il est d'ailleurs montré que la méthode 3550A parvient à extraire moins de 50% de certains composés organochlorés et que la méthode 3541 n'est appropriée que pour les concentrations assez élevées en PCB. Il n'est donc pas si étonnant que la méthode MSPD nous permette d'obtenir des valeurs de concentrations deux fois plus élevées que celles données par le certificat d'analyse.

## **II.4. Conclusions partielles**

Les caractéristiques physiques (telle que la granulométrie) et chimiques (pH, teneur en matières organiques et concentration des contaminants organiques et inorganiques) du sédiment de Tancarville ont été déterminées. Il s'avère que les sédiments de Tancarville sont principalement constitués de particules de limon (81,3%) de 2 à 63  $\mu\text{m}$ , ce sont donc des sédiments fins. A cause de cette composition, les sédiments possèdent une conductivité hydraulique faible ( $10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ ), ce qui n'est pas favorable à la circulation de l'eau interstitielle. Ce sédiment possède également une fraction relativement importante d'argiles (4,2%). Les contaminants métalliques sont ainsi fortement adsorbés sur les particules fines et deviennent difficiles à extraire après une longue période de sorption. Par ailleurs, le sédiment de Tancarville est réducteur, ce qui laisse penser qu'une proportion non négligeable d'ET doit se trouver combinée avec des éléments soufrés, sous des formes particulièrement peu mobilisables. Une teneur en matière organique plutôt élevée (9,9%) dans ce sédiment est aussi susceptible de provoquer une forte sorption des contaminants organiques mais également des ET dans le complexe argilo-humique. Avec une forte teneur en carbonates (30%), le pH des sédiments de Tancarville est alcalin et voisin de 8,3 ; les carbonates confèrent une propriété tampon au sédiment de Tancarville, dont le pH peut s'avérer difficile à abaisser afin de mobiliser les métaux. Ces caractéristiques du sédiment étudié laissent penser que c'est un sédiment particulièrement réfractaire aux procédés classiques de décontamination, y compris la bioremédiation naturelle, qui s'est avérée peu concluante sur 14 mois d'observation en microcosmes.

Le sédiment de Tancarville a été caractérisé en termes de contamination en HAP et PCB, par une méthode validée d'extraction simultanée des deux familles de contaminants organiques par MAE et d'analyse en GC-MS. Il a été également caractérisé pour ses teneurs en 5 métaux cibles (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn), par une méthode de minéralisation acide par micro-ondes et d'analyse en ICP-AES. Le sédiment de dragage n'est pas fortement contaminé, de manière globale, bien que certaines valeurs individuelles de contaminants dépassent les seuils N1 (pour certains HAP, PCB et le Cr), et même N2 pour le Cd et une majorité de PCBs.

La méthodologie d'extraction des contaminants organiques par MAE, bien que validée, peut ne pas être assez rapide d'exécution dans certains cas, notamment si on désire suivre l'évolution de la contamination à grande échelle et donc sur une grande quantité d'échantillons. Une nouvelle méthode d'extraction par MSPD a donc été développée pour les HAP et PCB (simultanément) qui parvient à extraire plus de 66% des HAP et plus de 110% des PCB à partir d'un sédiment reconstitué et dopé, et 73% des HAP et 189% des PCB à partir d'un sédiment naturellement contaminé (CNS391). Cette méthode a l'avantage, par rapport à la MAE, d'extraire et purifier les extraits en même temps, ce qui donne un gain de temps important et évite des problèmes analytiques en GC/MS liés aux interférents organiques polaires (ou métalliques) de la matrice sédimentaire. La méthode MSPD pourrait être encore améliorée, en utilisant d'autres solvants d'élution, ou en augmentant le temps de broyage (nécessité d'un broyeur automatique). Cependant, malgré des avantages certains, cette nouvelle méthode d'extraction par MSPD n'a pas été utilisée dans la suite de ces travaux, car encore non validée par la communauté scientifique sous forme d'une publication de rang international. C'est pourquoi l'extraction MAE sera utilisée par la suite, tout en introduisant des étalons de suivi (ou de fortification) adaptés pour les HAP légers, lourds et les PCB, afin de corriger les rendements d'extraction non quantitatifs.



## **Chapitre III. Traitement électrocinétique des sédiments de dragage**

## III.1. Mise en œuvre des traitements électrocinétiques

### III.1.1. Dispositif d'électroremédiation à échelle réduite

Le dispositif d'électroremédiation (EK) à l'échelle de laboratoire est illustré par la Figure III-1 et décrit par Song (2016). Il est constitué de 3 parties de formes cylindriques en Téflon-PTFE : un compartiment central (longueur  $\times$  diamètre intérieur = 14 cm  $\times$  4,9 cm, soit un volume de 264 cm<sup>3</sup>) et deux compartiments latéraux aménagés pour recevoir les électrodes et le réactif. Une masse d'environ 380 g de sédiment dragué peut être introduite dans le compartiment central, ce qui correspond donc à une masse volumique de 1,44 g cm<sup>-3</sup> (soit une densité de 1,44). Trois orifices d'évacuation des gaz sont percés sur la paroi cylindrique du compartiment central et fermés par trois bouchons. À chaque extrémité du compartiment central, un papier filtre (ouverture 0,45  $\mu$ m) et une grille rigide sont placés afin de séparer l'échantillon des compartiments des électrodes. L'ensemble des trois compartiments est assemblé à l'aide de 4 tiges métalliques. L'étanchéité est assurée grâce à 2 joints toriques placés en périphérie entre chacune des grilles et le compartiment d'électrode. L'anolyte et le catholyte sont acheminés dans les compartiments d'électrodes à l'aide de deux pompes péristaltiques (03S STEPDOS-KNF-Lab) avec un débit constant de 10 mL h<sup>-1</sup>. Les effluents sont récupérés par les trop-pleins des compartiments d'électrodes et conservés dans des flacons, qui seront pesés régulièrement. Les électrodes plates en graphite (10 cm  $\times$  2,5 cm  $\times$  0,5 cm) sont insérées dans les compartiments d'électrodes et immergées dans les électrolytes. Une tension électrique de 14,2 V (soit un champ électrique de 1 V cm<sup>-1</sup>) est appliquée entre les électrodes à l'aide d'un générateur de tension continue. Ce choix de tension a été fait suite aux résultats de thèse de Ammami (2013). Par ailleurs, une tension périodique a été appliquée (5 jours « ON », 2 jours « OFF ») car Ammami et al (2015) ont montré un bénéfice de ce mode d'application pour l'abattement des HAP (ce qui n'était pas le cas pour les métaux) et pour des raisons d'économie d'énergie.

Avant l'introduction du matériau sédimentaire dans le compartiment central du dispositif EK, un certain nombre de précautions ont été prises : le surnageant dans le bidon de stockage a été d'abord éliminé. Les sédiments contenus dans le bidon ont ensuite été mélangés à l'aide d'une spatule en bois pendant 20 minutes. Trois échantillons de sédiments ont ensuite été prélevés en surface, au milieu et au fond du bidon, puis mélangés. L'échantillon final a été tamisé pour enlever les gros éléments et des coquillages et laissé drainer pendant 2 heures. Enfin, l'échantillon a encore une fois été mélangé et mis dans la cellule du dispositif EK. Les sédiments

à traiter sont dans un état pâteux, avec une couleur noirâtre et une odeur de sulfures. La teneur en eau initiale des sédiments est comprise entre 115% et 120%.

Après les tests d'électroremédiation, l'échantillon de sédiment traité est découpé en 4 rondelles dénommées de l'anode à la cathode : section 1, section 2, section 3 et section 4. L'analyse de ces sections permet de déterminer ultérieurement la concentration résiduelle des polluants (ET, HAP et PCB) dans le sédiment (voir paragraphes II.2.1.1 et II.2.2.1).

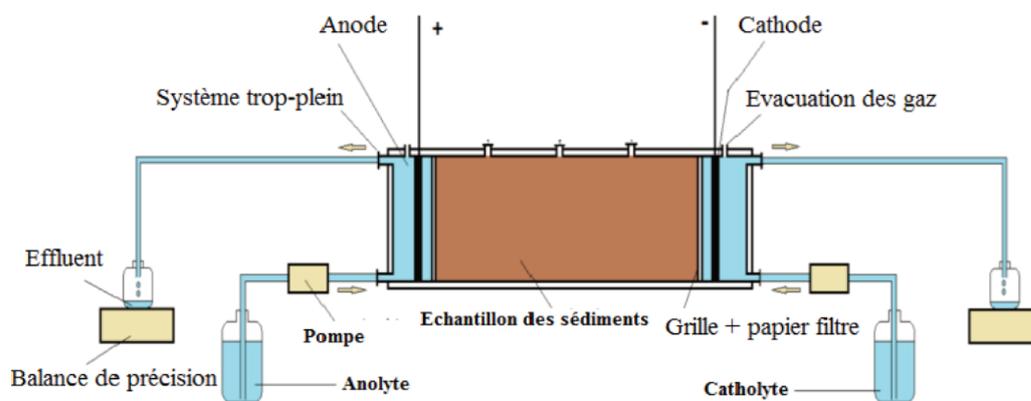


Figure III-1. Schéma du dispositif expérimental d'électroremédiation en cellule (Ammami, 2013)

### III.1.2. Choix des additifs

#### III.1.2.1. Contrôle du pH et chélatants

Le choix des additifs s'est fait en fonction de leur faible impact environnemental mais aussi en fonction de leur coût non prohibitif, dans le but d'un futur usage sur le terrain. Les prix unitaires des additifs ont été listés dans le Tableau présenté en Annexe A-6.

Nous avons décidé d'utiliser plus particulièrement un acide faible, à savoir l'acide citrique, pour contrôler le pH des solutions de réservoirs d'électrodes, pour plusieurs raisons, notamment : afin d'éviter la formation de certains sels insolubles tels que  $PbCl_2$  et la production des gaz néfastes tels que  $Cl_2$  lorsqu'un acide fort comme  $HCl$  est appliqué. Deuxièmement, l'acide citrique étant un composé organique naturel, il est biodégradable et empêche l'introduction de contaminants secondaires tels que les nitrates ou les sulfates quand l'acide nitrique ou l'acide

sulfurique (respectivement) sont utilisés. Naturellement produit par beaucoup d'organismes vivants, l'acide citrique n'est pas toxique, même à des concentrations relativement élevées. Par ailleurs, l'acide citrique possède une capacité tampon dans une gamme de pH comprise entre 2 et 8, permettant de maintenir le pH de l'électrolyte dans une certaine gamme d'acidité ; la concentration d'ions générée par la dissociation acide est très faible car les valeurs de pKa (3,1, 4,8 et 6,4) sont relativement élevées. L'augmentation de la conductivité électrique du sol est donc faible. Les sels d'acide citrique sont également des agents complexants qui peuvent former des complexes solubles avec des métaux lourds adsorbés sur les surfaces des particules de sol.

Outre l'acide citrique, un autre agent chélatant relativement peu employé pour les essais électrocinétiques, mais prometteur, a été testé. Selon Song (2016), l'EDDS est un chélatant plus fort que l'acide citrique et peut former des complexes avec les ET dans des conditions de pH élevées (pH>8). De plus, l'EDDS (S, S stéréoisomère) est aussi un composé biodégradable qui est maintenant largement utilisé pour remplacer l'EDTA toxique et persistant dans l'environnement (Tandy et al, 2004). Cependant, l'EDDS ne présente pas une capacité tampon intéressante.

#### III.1.2.2. Utilisation de surfactants ou biosurfactants

Les surfactants ioniques possèdent quelques inconvénients lors de leur utilisation en électroremédiation. L'amélioration de l'électroremédiation des HAP et PCB par des surfactants cationiques est très limitée à cause des charges positives de leurs têtes hydrophiles ; en effet, ils sont attirés par les particules des sédiments négativement chargées et sont donc très fortement adsorbés sur la surface solide. Les tensioactifs anioniques, quant à eux, ne sont pas conseillés en raison de la direction de migration de leurs composants, vers l'anode, généralement opposée au sens du flux électroosmotique (FEO) (Saichek et Reddy, 2005). De plus, la solubilité, la taille et la forme des micelles des surfactants anioniques sont fortement influencées par le pH et la force ionique. Par exemple, la solubilité du biosurfactant rhamnolipide est fortement diminuée lorsque le pH est faible, c'est-à-dire lorsqu'il est sous forme protonée et non ionique à pH acide (Colacicco et al, 2010). Ils forment alors des phases lamellaires à des valeurs de pH faibles, en une distribution de larges vésicules de différentes tailles (y compris des vésicules multilamellaires) (Champion et al, 1995) ; puis, lorsque le pH augmente et que l'acide carboxylique se déprotone, ils forment plutôt des structures micellaires anioniques, de plus petite taille. Ainsi, pour une solution concentrée de rhamnolipide à pH 7,2, des micelles sphériques de rhamnolipides mono-disperses sont formées avec un diamètre moyen de 270 nm.

L'ajustement de la solution à pH ~ 3 entraîne une augmentation considérable du diamètre moyen des agrégats à ~ 2500 nm, ainsi qu'une augmentation de la polydispersité des rhamnolipides (Lebron-Paler, 2008). On peut alors supposer qu'un très gros agrégat de rhamnolipides formé à pH acide ne pourra pas traverser le filtre d'ouverture 0,45 µm utilisé entre le compartiment de l'électrode et le compartiment du sédiment au sein du pilote d'électroremédiation. Enfin, l'augmentation de la force ionique diminue la CMC des tensioactifs anioniques et augmente la taille micellaire. À haute concentration ionique, les micelles peuvent devenir non sphériques car l'électrolyte réduit les forces de répulsion entre les groupes de têtes chargés à la surface extérieure de la micelle, ce qui permet à la micelle de se développer (Attwood et Florence, 2008).

Les surfactants non ioniques semblent être un meilleur choix. Neutres, ils migrent dans le sens du flux électroosmotique. Ils possèdent généralement une taille de micelles plus petite que les surfactants ioniques (Attwood et Florence, 2008). Par exemple, la saponine FQ70, qui est un biosurfactant, peut former des micelles d'un diamètre d'environ 150 nm (Verza et al, 2012). Et le diamètre des micelles de Tween 20 (un surfactant synthétique non ionique) est de 7-9 nm (Basheva et al, 2007). De plus, la taille des micelles formées par les surfactants non ioniques est peu soumise à l'influence du pH et de la force ionique, ce qui est un atout pour la remédiation électrocinétique lorsque les valeurs du pH sont très différentes entre l'anode et la cathode et lorsqu'on emploie des additifs modifiant la force ionique.

Dans cette étude, deux biosurfactants et un surfactant synthétique ont été choisis comme additifs afin d'améliorer la remédiation électrocinétique : 1) le rhamnolipide qui est un biosurfactant anionique du groupe des glycolipides (Figure III.2), secrété par la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* ; sa CMC a été mesurée à 75 mg L<sup>-1</sup>, le pKa de la fonction acide carboxylique est de l'ordre de 4,3-5, c'est donc un biosurfactant anionique à pH>5 (Lebrón-Paler et al, 2006); 2) la saponine, qui est un biosurfactant non ionique présent chez de nombreux végétaux (salsepareille, quinoa...) ; sa CMC a été mesurée à 55 mg L<sup>-1</sup> et le pKa est de l'ordre de 6,5-7,2, ce qui lui confère un caractère non ionique sur une plus large gamme de pH que le rhamnolipide (Pedebos et al, 2014) (Figure III-2). Par rapport aux surfactants synthétiques, les biosurfactants sont biodégradables et possèdent à priori moins d'effets toxiques sur l'écosystème ; 3) Enfin, le surfactant synthétique non ionique testé est le Tween 20 (Figure III-3), qui a donné de bons résultats dans de précédentes études (Ammami, 2013; Song, 2016). Sa CMC est de 8.10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (100 mg L<sup>-1</sup>), soit du même ordre de grandeur que celle des

biosurfactants. Cependant, comme tous les polysorbates, il peut être nocif à forte concentration et vraisemblablement cancérigène.

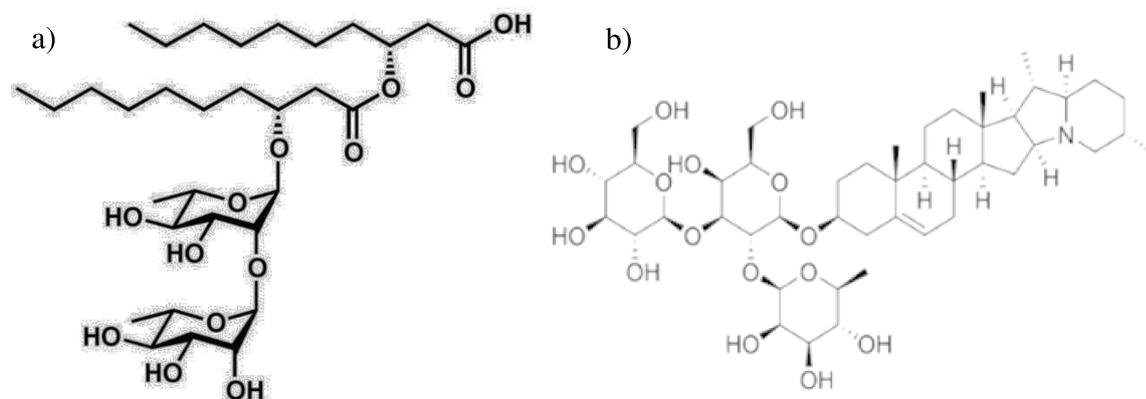
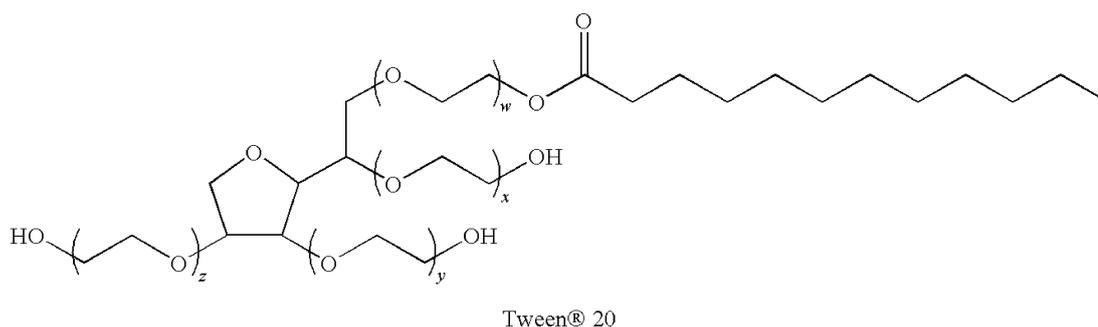


Figure III-2. Structure chimique des deux biosurfactants étudiés : a) exemple d'un di-rhamnolipide ; b) exemple d'une saponine : la solanine.



$$w + x + y + z = 20$$

Figure III-3. Structure chimique du Tween 20, un surfactant synthétique non ionique.

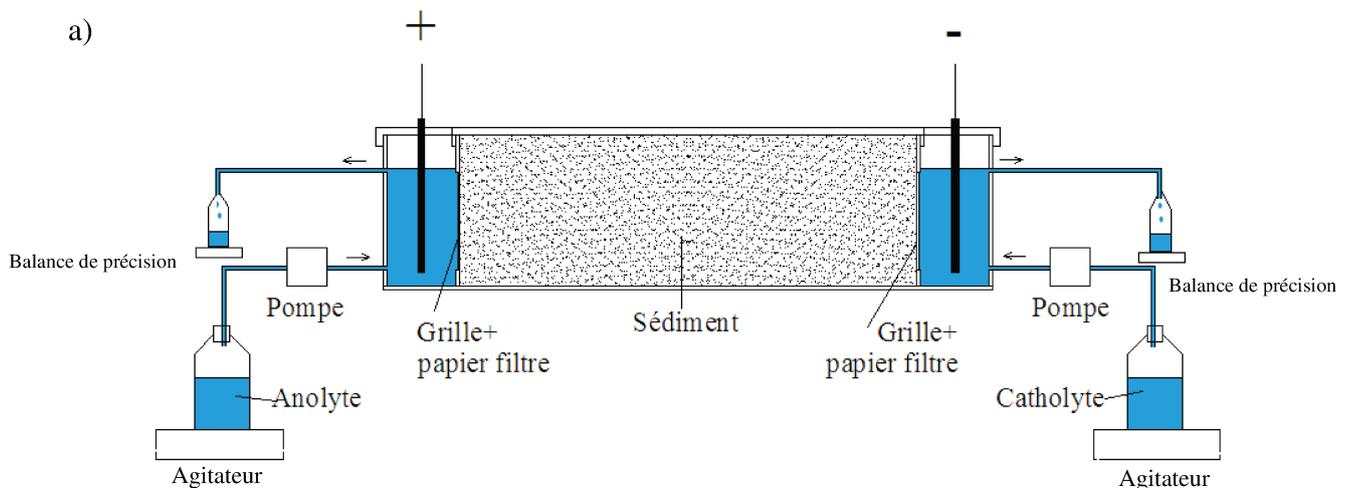
### III.1.3. Electroremédiation en semi-pilote

#### III.1.3.1. Dispositif de semi-pilote

Pour appliquer la méthode de traitement par électroremédiation à plus grande échelle, mais toujours en conditions contrôlées au laboratoire (échelle intermédiaire entre le laboratoire et le site), un dispositif semi-pilote a été mis au point (Figure III-4 a). 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 carrées 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, ce qui représente un volume environ 90 fois plus grand que celui de la cellule du petit pilote de laboratoire (0,26 L).

Deux électrodes plates en graphite (20 cm  $\times$  10 cm  $\times$  1 cm) sont introduites dans les compartiments des électrodes. Deux réservoirs (capacité de 5 L) contiennent les solutions d'électrolyte qui sont pompées vers les compartiments d'électrodes à l'aide de deux pompes péristaltiques (03S STEPDOS-KNF-Lab) à un débit de 50 mL h<sup>-1</sup>. La préparation de l'échantillon de sédiment est la même que pour les essais à petite échelle. Les sédiments sont déposés dans un espace d'environ 20 cm  $\times$  20 cm  $\times$  60 cm (Figure III.4 b) (il existe un espace de 5 cm environ entre la surface de sédiment et le couvercle du dispositif), soit un volume de 24000 cm<sup>3</sup>, pour une masse d'environ 48 kg. Cela représente une masse volumique d'environ 2000 kg m<sup>-3</sup>, soit une densité proche de 2.



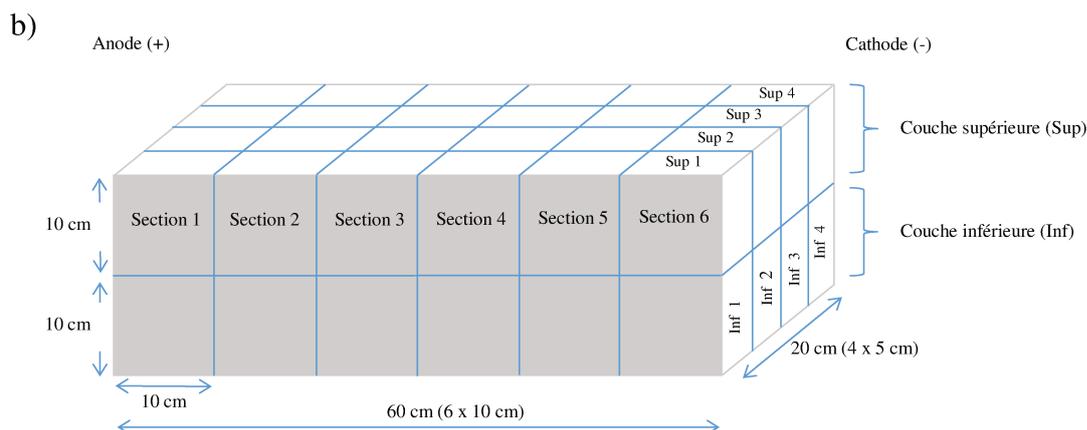


Figure III-4. Schéma du dispositif expérimental d'électroremédiation en semi-pilote (a) et disposition des 48 sections de l'échantillon découpé (b) après l'essai en semi-pilote EK<sub>s</sub>.

Un trop-plein aménagé dans chaque compartiment d'électrode permet de récupérer l'électrolyte dans des flacons de 1 litre afin de déterminer le FEO. Un film plastique et trois plaques en PVC recouvrent le dispositif pour limiter l'évaporation et l'assèchement de l'échantillon.

Après le traitement EK<sub>s</sub> en semi-pilote, le volume de sédiments est découpé en 48 échantillons repérés selon la Figure III-4 b. Chacune de ces sections sera analysée ultérieurement, selon les méthodes décrites dans les chapitres II.2.1.1 et II.2.2.1.

### III.1.3.2. Choix des conditions de traitement

Seul le surfactant non ionique synthétique Tween 20 a été choisi dans l'unique essai EK<sub>s</sub> réalisé en semi-pilote, en raison du faible taux d'abattement des HAP obtenu lors de l'utilisation des biosurfactants en cellule de laboratoire (chapitre III.2.1.3) et en raison de résultats prometteurs préalablement obtenus sur un sédiment de dragage similaire (Ammami et al, 2015). En revanche, malgré des résultats mitigés concernant l'abattement des métaux, l'acide citrique a été conservé à sa concentration la plus faible testée en cellule de laboratoire, car il permettait d'obtenir un bon flux électroosmotique. Une solution de 5 g L<sup>-1</sup> de Tween 20 et une combinaison de 5 g L<sup>-1</sup> de Tween 20 + 0,1 mol L<sup>-1</sup> d'acide citrique ont été utilisées en tant qu'anolyte et catholyte, respectivement. Le choix a été fait de ne pas mettre d'acide citrique dans l'anolyte car d'une part il a tendance à accentuer l'acidification du côté de l'anode (chapitre III.2.1.3), ce qui est peu favorable au FEO et d'autre part, pour des raisons de coût de

traitement. Une tension de 30 V (soit un champ électrique de  $0,5 \text{ V cm}^{-1}$ ) a été appliquée aux extrémités de l'échantillon de sédiments, au lieu d'un champ électrique de  $1 \text{ V cm}^{-1}$  dans le cas des essais EK en petite cellule. Cette modification a été apportée afin d'éviter l'effet Joule important qui a été constaté pendant un essai préalable en semi-pilote avec un champ électrique de  $1 \text{ V cm}^{-1}$  (Song, 2016). Une durée de traitement de 56 jours a été réalisée, en appliquant une tension intermittente : 2 jours d'arrêt suite à 5 jours de traitement, toujours pour des raisons d'optimisation de la consommation d'énergie.

### III.1.4. Mesures des paramètres physicochimiques

#### III.1.4.1. Mesure du pH des sédiments et des effluents des électrodes

Le pH des effluents des électrodes est mesuré régulièrement (une fois par jour) à l'aide d'un pH mètre (modèle PHM 200, MeterLab<sup>®</sup>) qui permet de mesurer aussi le potentiel rédox. Pour la mesure du pH et du potentiel rédox des sédiments, 4 g de sédiment humide (avant ou après traitement) ont été mélangés avec 40 mL d'eau pendant 2 h sous agitation et ensuite laissés au repos pendant 1h30. Le pH du surnageant représente le pH des sédiments. Le même protocole est utilisé pour mesurer la conductivité électrique (CE) des sédiments à l'aide d'un conductimètre (modèle HI 8633, HANNA<sup>®</sup>). Ces protocoles sont conformes aux normes NF ISO 11265 et NF ISO 10390, respectivement.

#### III.1.4.2. Intensité électrique

L'alimentation électrique est assurée par un générateur de tension continue HQ POWER modèle Ps5005. L'intensité électrique aux extrémités de l'échantillon est automatiquement enregistrée toutes les 5 secondes par un multimètre digital (modèle MS8050 TRUE-RMS RS-232 PCLINK, MASTECH<sup>®</sup>).

#### III.1.4.3. Flux électroosmotique

La masse (et le volume déduit) des effluents liquides récupérés par les trop-pleins des compartiments d'électrodes est mesurée régulièrement (tous les jours puis tous les deux jours) à l'aide de balances (modèle 572-39, KERN). En déduisant la masse correspondant à

l'alimentation des électrolytes par la pompe, le flux électroosmotique ( $\text{mL h}^{-1}$ ) aux deux électrodes est calculé.

### III.1.5. Programme expérimental

Neuf essais d'électroremédiation ont été effectués avec le dispositif de cellule à l'échelle de laboratoire et un essai sur le dispositif en semi-pilote. Les sédiments utilisés pour les trois premiers essais préliminaires (EKp1 à EKp3) dans une cellule de laboratoire sont des sédiments modèles, reconstitués et dopés, comme décrit dans la section II.3.1.1 (sédiments modèles ayant également servi au développement de la méthode MSPD). Les sédiments naturels de l'ancienne écluse de Tancarville ont été utilisés pour les essais EK0 à EK5 (cellule de laboratoire) et EK<sub>S</sub> (semi-pilote à plus grande échelle). Pour les sédiments reconstitués et dopés, un traitement EK de 14 jours a été appliqué, alors qu'une durée de 28 jours a été fixée pour traiter les sédiments naturels dans lesquels les contaminants sont plus fortement adsorbés sur les particules des sédiments. L'essai EK<sub>S</sub> en semi-pilote a été allongé à 56 jours, pour tenir compte des effets d'échelle (plus longues distances de migration).

Les additifs ajoutés aux compartiments de l'anode et de la cathode sont listés dans le Tableau III-1 pour ces 10 essais. Les essais préliminaires EKp 1 à 3 ont été conçus pour permettre d'évaluer l'efficacité des deux biosurfactants (combinés ou pas avec l'acide citrique) sur la remédiation des HAP, PCB et des ET. L'essai EK 0 est un test de référence (sans additif) pour évaluer le degré d'amélioration du traitement EK en ajoutant les additifs. EK 1 et EK 2 doivent permettre d'analyser la performance des biosurfactants dans les sédiments naturels. EK 2 et EK 3 ont pour objet d'étudier l'effet de la concentration de l'acide citrique sur la remédiation. EK 3 et EK 4 ont pour but de comparer l'efficacité de deux chélatants sur la remédiation EK. Enfin l'essai EK5 permet de comparer l'efficacité du surfactant synthétique Tween 20 par rapport au biosurfactant saponine (essai EK3). Les premiers essais EKp et EK1 à EK3 ont été effectués en utilisant des concentrations en biosurfactants relativement faibles, approximativement 15 fois supérieures à leur CMC, ceci afin de s'assurer de former des micelles en solution malgré une sorption probable d'une partie des molécules à la surface des particules de sédiment. Les essais suivants (EK4, EK5, EK<sub>S</sub>) ont été réalisés à des concentrations beaucoup plus élevées en biosurfactant ou en surfactant synthétique, afin d'étudier l'effet d'une augmentation de la concentration en tensioactif sur l'abattement des contaminants.

Tableau III-1. Paramètres des différents essais réalisés sur les sédiments contaminés reconstitués et naturels

Expérience	Anolyte	Catholyte	Durée	Sédiment
<b>EKp 1</b>	1,1 g L <sup>-1</sup> Rhamnolipide + 0,2 mol L <sup>-1</sup> AC		14 jours	Reconstitué et dopé
<b>EKp 2</b>	1,1 g L <sup>-1</sup> Rhamnolipide + 0,2 mol L <sup>-1</sup> AC	0,2 mol L <sup>-1</sup> AC	14 jours	Reconstitué et dopé
<b>EKp 3</b>	0,85 g L <sup>-1</sup> Saponine + 0,2 mol L <sup>-1</sup> AC		14 jours	Reconstitué et dopé
<b>EK 0</b>	Eau Pure		28 jours	Tancarville
<b>EK 1</b>	1,1 g L <sup>-1</sup> Rhamnolipide + 0,2 mol L <sup>-1</sup> AC		28 jours	Tancarville
<b>EK 2</b>	0,85 g L <sup>-1</sup> Saponine + 0,2 mol L <sup>-1</sup> AC		28 jours	Tancarville
<b>EK 3</b>	0,85 g L <sup>-1</sup> Saponine + 0,1 mol L <sup>-1</sup> AC		28 jours	Tancarville
<b>EK 4</b>	5 g L <sup>-1</sup> Saponine + 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>3</sub> -EDDS		28 jours	Tancarville
<b>EK 5</b>	5 g L <sup>-1</sup> de Tween 20 + 0,1 mol L <sup>-1</sup> AC		28 jours	Tancarville
<b>EK S</b>	5 g L <sup>-1</sup> de Tween 20	5 g L <sup>-1</sup> de Tween 20 + 0,1 mol L <sup>-1</sup> AC	56 jours	Tancarville

AC : Acide citrique

## III.2. Résultats et discussion

### III.2.1. Essais en cellule de laboratoire

#### III.2.1.1. Essais préliminaires (EKp) sur le sédiment dopé

##### III.2.1.1.1. Evolution du pH

La Figure III-5 montre la variation du pH à la fin des essais préliminaires de remédiation EKp, sur le sédiment modèle dopé. Après 14 jours de traitement électrocinétique, les sédiments ont été bien acidifiés près de l'anode en utilisant l'acide citrique (0,2 mol L<sup>-1</sup>) comme électrolyte, atteignant une valeur de pH inférieure à 3 pour la section 1 proche de l'anode et inférieure à 7 pour la section 4 proche de la cathode (Figure III-5). Etant données ces valeurs, il est à souligner que le rhamnolipide doit se déplacer selon un mode de migration différent entre les sections 1 et 2 de l'échantillon d'une part et les sections 3 et 4 d'autre part. En effet, son pKa étant

d'environ 4,3 à 5, ces valeurs se situent entre les valeurs de pH des sections 2 et 3. Dans les sections 1 et 2 acides, le rhamnolipide est majoritairement non ionique et se déplace donc dans le sens du FEO, mais ce FEO est faible ou probablement inversé à pH acide, c'est-à-dire vers l'anode. Dans les sections 3 et 4 à pH>5, le rhamnolipide est majoritairement anionique et se déplace aussi vers l'anode, mais par électromigration, c'est à dire en opposition au FEO qui est dirigé dans ces sections vers la cathode. Dans le cas de la saponine, elle est toujours majoritairement sous sa forme non ionique dans les quatre sections de sédiment et migre donc dans le sens du FEO.

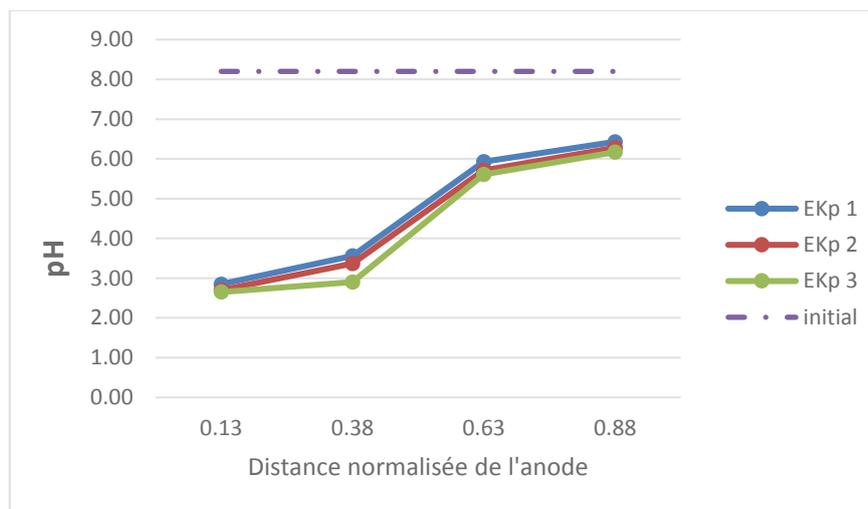


Figure III-5. Variation du pH dans les différentes sections des sédiments à la fin des 3 essais préliminaires EKp.

#### III.2.1.1.2. Conductivité électrique

Pour tous les essais préliminaires EKp, la conductivité électrique à la fin du traitement EK diminue de l'anode à la cathode (Figure III-6). Cette tendance signifie que les métaux sont mieux dissous à côté de l'anode à cause du milieu acide. Avec l'augmentation de la valeur du pH à la cathode, les métaux sont précipités sous forme d'hydroxydes, non mobiles (pH>5). Pour les essais EKp 1 et EKp 2, la conductivité électrique de la seconde section est supérieure à toutes les autres sections. Cela est dû à l'accumulation des espèces ioniques dans la section 2 à la fin des essais.

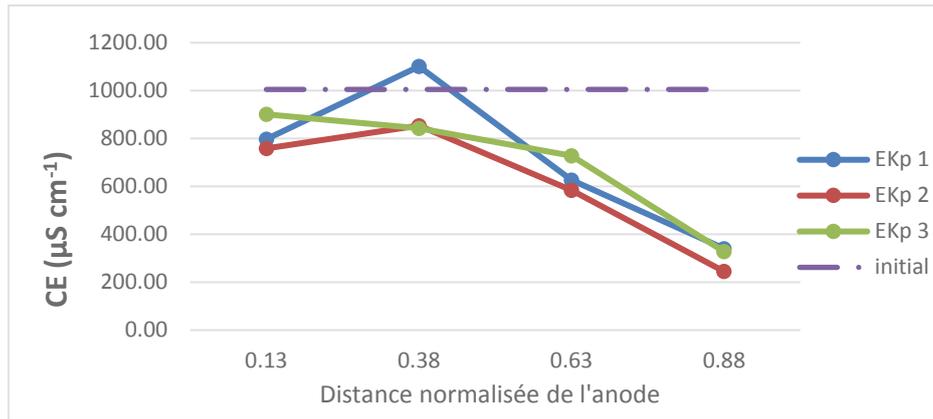


Figure III-6. Valeurs de la conductivité électrique (CE) des sédiments dans les différentes sections pour les 3 essais préliminaires EKp.

### III.2.1.1.3. Remédiation des polluants organiques (HAP et PCB)

Les résultats de l'abattement moyen des 16 HAP prioritaires et des 7 PCB indicateurs, à l'issue des trois essais préliminaires, sont présentés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Taux d'abattement moyen des contaminants organiques neutres (HAP et PCB) après remédiation EK (essais EKp).

% abattement	HAP	Ecart-type	PCB	Ecart-type
EKp 1	3,1	2,6	9,2	2,2
EKp 2	-0,6	3,8	4,8	2,5
EKp 3	6,8	1,6	8,7	2,1

Ces résultats montrent que les conditions adoptées lors de ces expériences ne sont pas efficaces pour l'abattement des HAP et PCB avec les combinaisons  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique +  $0,85 \text{ g L}^{-1}$  de saponine ou  $1,1 \text{ g L}^{-1}$  de rhamnolipide. Dans des conditions expérimentales très proches, les tensioactifs synthétiques non ioniques (tels que le Tween 20) ont montré de meilleurs résultats pour la remédiation des HAP (abattement > 50%) (Ammami et al, 2015) parce qu'ils ne s'opposent pas au flux électro-osmotique (FEO), contrairement aux surfactants anioniques qui provoquent une électro-migration opposée au sens du FEO. L'élimination des HAP de l'essai EKp 3 s'est ainsi avérée deux fois plus importante que celle de l'essai EKp 1, ce qui montre que la saponine, en partie non ionique à  $\text{pH} < 6,5$ , est plus efficace pour éliminer les HAP que les rhamnolipides, non seulement car les saponines possèdent une taille de micelles plus

petite mais également car elles ne migrent pas dans le sens contraire au FEO, dans les sections proches de la cathode.

Après chaque traitement électrocinétique, les HAP et les PCB ont une tendance à se déplacer et à s'accumuler légèrement à partir du milieu de l'échantillon vers l'anode lorsque les rhamnolipides et les saponines ont été utilisés comme additifs (Figure A-1 en Annexe I). Ceci laisse penser que le pH très acide du côté de l'anode conduit à une inversion du FEO et à une migration vers l'anode, non seulement des micelles anioniques (par électromigration) mais également des micelles non ioniques (par électroosmose). Le temps de traitement semble trop court pour que cette migration soit suivie d'une élimination dans le compartiment de l'électrode.

L'abaissement de la concentration des PCB n'a pas été significatif, bien que légèrement plus élevé que celui des HAP, probablement en raison de la trop faible concentration de biosurfactifs. A la différence des HAP, les deux biosurfactants ont montré une capacité similaire à désorber les PCB.

Enfin, cette étude préliminaire montre que les biosurfactants doivent être ajoutés dans les deux compartiments d'électrodes afin d'avoir un meilleur abattement des HAP et PCB. En effet, l'essai EKp 2 a montré un abattement nul des HAP et très faible des PCB quand le rhamnolipide n'était pas introduit dans le catholyte.

#### III.2.1.1.4. Remédiation des métaux lourds

Les résultats de l'abattement moyen des 5 ET ciblés sont présentés dans le Tableau III-3. Exceptés le Zn et le Cr, les taux d'abattement moyens sont relativement faibles.

Pour les métaux lourds, globalement, un meilleur abattement a été obtenu lorsque le rhamnolipide a été utilisé uniquement dans le compartiment anodique (essai EKp 2), que quand il est utilisé dans les deux compartiments d'électrodes (EKp 1). Cela signifie que le biosurfactant anionique ne favorise pas l'abattement des métaux. Les résultats de remédiation utilisant la saponine avec l'acide citrique (EKp 3) présentent un meilleur abattement que ceux obtenus avec le rhamnolipide pour Cd, Cr et Pb, mais pour Cu et Zn ces deux tests produisent des résultats similaires. Le caractère non ionique de la saponine, aux conditions de pH du sédiment traité, semble plus favorable à l'abattement des métaux.

Tableau III-3. Abattement moyen des 5 ET (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) après remédiation EK (essais EKp).

% d'abattement	EKp 1	EKp 2	EKp 3
Cd	7,6 ± 1,5	14,0 ± 1,8	10,3 ± 4,2
Cr	12,1 ± 2,4	12,4 ± 3,4	16,6 ± 3,3
Cu	3,4 ± 2,5	2,3 ± 4,2	2,1 ± 2,9
Pb	0,9 ± 1,1	8,2 ± 1,8	4,0 ± 2,4
Zn	18,5 ± 1,7	35,3 ± 4,0	16,7 ± 3,8

La répartition des métaux dans l'échantillon après les essais EKp montre que tous les métaux étudiés sont accumulés dans les sections 2 et/ou 3 (Figure A-2 en Annexe I) et bien éliminés de la section 1 près de l'anode. Cette accumulation au centre du sédiment est due à l'électromigration des cations métalliques de l'anode vers la cathode et à l'électromigration en sens contraire des complexes [Acide citrique-Métal]<sup>n-</sup>, de la cathode vers l'anode. L'acidification par l'acide citrique des sections 3 et 4 ne semble pas suffisante pour obtenir une bonne solubilisation des métaux et une bonne mobilisation des cations libres du côté de la cathode. Il semble que la durée du traitement soit trop courte pour favoriser cette acidification. Pour ce qui est des paramètres électriques, le bénéfice de la tension périodique n'est pas visible pour cette étude (en particulier sur l'intensité du courant), probablement parce que le nombre de cycles marche / arrêt n'était pas suffisant.

#### III.2.1.2. **Traitement des sédiments de Tancarville – électrolyte: eau pure (essai EK0)**

Cet essai utilisant l'eau pure comme électrolyte est un essai de référence pour évaluer l'efficacité d'amélioration du traitement EK avec les combinaisons de l'acide citrique et des surfactants et pour comparer l'effet des paramètres physiques tels que l'intensité du courant, le pH, le flux électroosmotique, etc. Cet essai est le premier d'une série réalisée sur un sédiment de dragage naturellement contaminé (sédiment de Tancarville) et non reconstitué et dopé.

##### III.2.1.2.1. Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie

Les valeurs mesurées de façon continue (Figure III-7) indiquent que globalement le courant électrique augmente de façon intermittente comme est appliquée la tension.

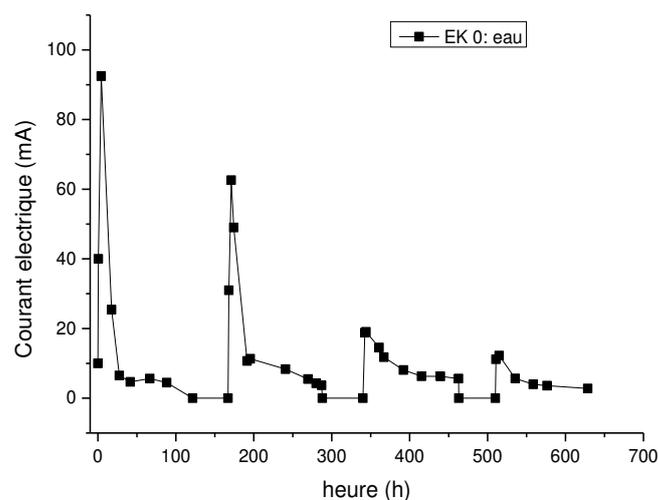


Figure III-7. Évolution de l'intensité du courant électrique pendant l'essai EK 0.

L'intensité du courant électrique augmente rapidement jusqu'à une valeur maximale de 93 mA au début de l'essai à cause de l'électromigration des ions présents dans le sédiment humide de Tancarville. Ensuite, elle diminue fortement jusqu'à 6 mA puis atteint la première phase stable à partir de 40 heures de traitement en raison de la déshydratation du sédiment et de la sortie des ions du sédiment. Après deux jours d'arrêt (tension nulle), lors du redémarrage du traitement, l'intensité du courant électrique augmente de nouveau jusqu'à la valeur de 65 mA (effet « flush »), valeur 10 fois plus importante que celle de la phase stable. Cela signifie que pendant les deux jours d'arrêt, le sédiment est réhydraté et cela favorise la dissolution des espèces solubles du sédiment dans l'eau. Comme lors de la première phase de chargement, la diminution de l'intensité du courant électrique apparaît avant d'atteindre la deuxième phase stable. Pour le troisième et le quatrième cycle de traitement, l'augmentation du courant électrique au début du redémarrage est beaucoup plus faible que lors du deuxième cycle. Cela indique que le sédiment devient de moins en moins ionisable car la fraction soluble des ions dans le sédiment est épuisée.

La consommation d'énergie (calculée selon l'expression:  $\int_0^t UI dt$ ) a été estimée à 72,0 Wh après 600 h de traitement. Le coût estimé de ce traitement (sur la base du tarif de l'électricité à 0,16 euro par KWh) est de 1,15 centime d'euro pour le volume traité, soit environ 32 €/tonne.

#### III.2.1.2.2. Flux électro-osmotique cumulé

Le flux électroosmotique cumulé est mesuré dans chaque compartiment d'électrode à partir des volumes d'effluent récupérés (trop pleins) et d'électrolyte injecté. La Figure III-8 montre les

courbes de FEO cumulés dans l'anode et dans la cathode. Une tendance croissante du flux cumulé représente une variation globale du FEO de l'anode vers la cathode, alors qu'une baisse de la pente de la courbe signifie un changement de direction du FEO (de la cathode vers l'anode). La tendance globalement croissante signifie que le FEO inversé est inférieur au FEO conventionnel (de l'anode vers la cathode). Pour cet essai EK 0, le FEO cumulé à la cathode est de 335,4 mL après 628 h de traitement, contre 207,5 mL à l'anode. Cette différence provoque une déshydratation globale du sédiment en appliquant un champ électrique, car environ 128 mL (335,4-207,5) d'eau en plus sont sortis vers la cathode, par rapport à l'eau entrée par le compartiment de l'anode.

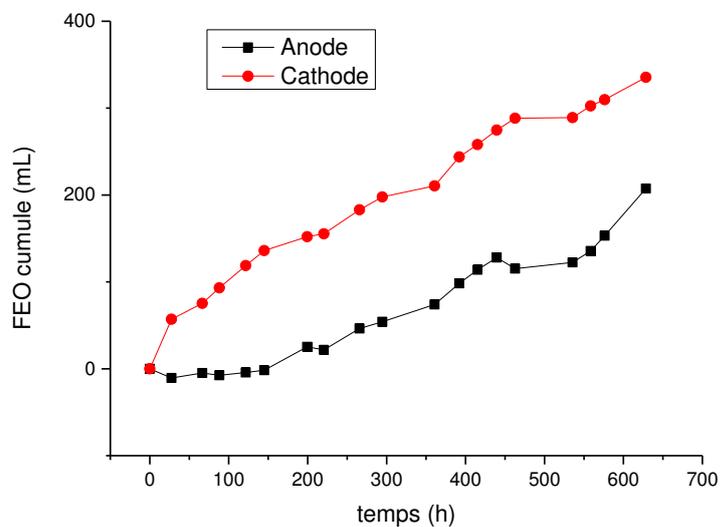


Figure III-8. Flux électroosmotique cumulé mesuré dans les compartiments d'électrodes pendant l'essai EK 0.

### III.2.1.2.3. Variation du pH et de la conductivité électrique

La Figure III-9 montre la variation du pH le long de l'échantillon après l'essai EK 0. Sans aucun additif, l'électrolyse de l'eau génère des ions  $H^+$  dans le compartiment anodique, ce qui rend le sédiment à proximité de l'anode acide ( $pH = 5,6$ ) ; en même temps, les ions  $OH^-$  générés dans le compartiment de la cathode augmentent de manière significative le pH du sédiment dans la section 4 jusqu'à la valeur de 10,7 à la fin de l'essai. Cependant, le pH du sédiment dans la partie centrale de l'échantillon n'est pas modifié par rapport à la valeur initiale du pH du sédiment ( $8,4 \pm 0,2$ ). Cela montre que le sédiment de Tancarville possède une grande capacité de tampon contre la variation du pH.

La conductivité électrique augmente de l'anode vers la cathode (Figure III-9 b) et les valeurs obtenues sont largement en-deçà de la valeur initiale de  $3170 \pm 40 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Après le traitement électrocinétique avec de l'eau, la CE a donc très fortement diminué, jusqu'à  $53 \mu\text{S cm}^{-1}$  du côté de l'anode (minimum) et  $170,8 \mu\text{S cm}^{-1}$  du côté de la cathode (maximum). Cela indique qu'il y a un appauvrissement plus important des espèces ioniques du côté de l'anode que du côté de la cathode après l'essai EK 0. En présence d'eau uniquement dans les électrolytes, le pH du sédiment est acidifié du côté de l'anode, rendant les espèces ioniques plus mobiles et susceptibles de migrer vers les électrodes : la fraction du sédiment est donc appauvrie en ions.

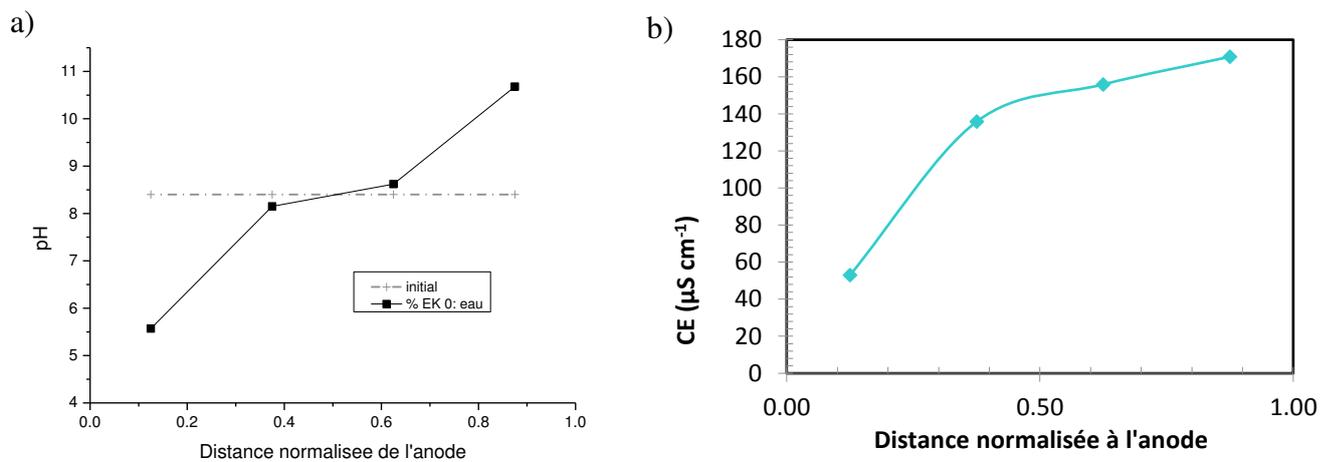


Figure III-9. Variation du pH (a) et de la conductivité électrique (CE) (b) après l'essai EK 0.

Par ailleurs, les carbonates sont dissous à pH acide à l'anode et les cations métalliques libérés migrent vers la cathode, où ils s'y accumulent, stoppés par les phénomènes de précipitation à pH basique, ce qui explique une plus haute conductivité électrique des sédiments proches de la cathode que ceux proches de l'anode.

#### III.2.1.2.4. Abatement des ET

La fraction de sédiment de la section 1 (proche de l'anode) subit une dissolution partielle des carbonates par les protons  $\text{H}^+$  générés par l'électrolyse de l'eau. Cela se traduit par une diminution importante de la masse de sédiment dans cette section à la fin du traitement (Tableau A1 en Annexe II). En même temps, le FEO transporte des particules (colloïdes) de sédiment petit à petit de la section 1 (et la section 2) vers la cathode, ce qui donne une accumulation en masse de sédiment dans la section 3 (Tableau A-1 en Annexe II). A cause de ces phénomènes, la répartition en concentration des métaux lourds (en mg par kg de matière sèche) entre les

quatre sections après traitement peut être très différente de la répartition massique de métaux (en mg) dans chacune des sections.

La Figure III-10 représente la répartition en concentration dans le sédiment des 5 métaux étudiés après le traitement électrocinétique EK 0. Pb, Cu et Zn sont légèrement plus concentrés dans la section 2 et il n'y a presque pas d'abattement dans les sections 3 et 4. Cette accumulation est due à une faible dissolution de ces trois ET dans la section 1, quelque peu acidifiée (pH=5,6), et à leur précipitation dans la section 2 où le pH est resté alcalin, à la valeur 8 (Zhou et al, 2005). Les métaux Pb, Cu et Zn dans la section 3 et 4 restent sous leurs formes précipitées et sont donc immobiles (leur concentration reste identique à la valeur initiale) car le pH du sédiment après traitement est encore plus alcalin que le pH initial. La migration de Cd durant l'essai EK 0 est négligeable, ce qui peut être dû à la très faible concentration de Cd qui est presque entièrement adsorbé par les particules de sédiment ou les matières organiques, et présente donc une mobilité imperceptible. Il a été en effet suggéré que le Cd préfère former des complexes forts thermodynamiquement (probablement avec la matière organique) à faible concentration en Cd (Chakraborty et al, 2012). A plus forte concentration, Cd semble plutôt migrer vers la cathode sans additif d'amélioration (Reddy et Parupudi, 1997).

Le cas de Cr est très particulier dans le contexte de l'essai EK 0. C'est le seul élément à présenter une concentration plus faible que la concentration initiale dans les sections 2, 3 et 4. Il existe deux états d'oxydation pour cet élément. : Cr (III) et Cr (VI). Cr (III) existe essentiellement sous forme de  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  dans les sols acides ( $\text{pH} < 4$ ); tandis que lorsque  $4 \leq \text{pH} < 5,5$ , Cr (III) existe essentiellement sous forme de  $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ; alors que pour  $\text{pH} \geq 5,5$ , les hydroxydes cationiques commencent à précipiter sous forme de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Cr(VI) existe principalement sous forme d'espèces anioniques solubles sur une très large gamme de pH, tels que le chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ , l'hydrochromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ) et le dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) (Li et al, 2012). Dans l'essai EK 0, la valeur du pH des sédiments est supérieure à 5,5 pour toutes les sections, ce qui signifie qu'une grande partie de Cr (III) précipite sous forme de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , même dans la section 1, et ainsi seule une petite partie de Cr (III) dans le sédiment très proche de l'anode pourrait migrer un peu vers la cathode puis précipiter. Par contre, le Cr (VI) (sous forme anionique) peut se déplacer librement de la cathode vers l'anode, même à pH alcalin. Lorsque Cr (VI) atteint la section acide (section 1), une proportion de Cr (VI) est sous forme d'oxydant très fort tel que  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , qui oxyde les matières organiques du sédiment et est ensuite réduit en Cr (III), qui suit alors les étapes de précipitation décrites auparavant. Ceci est la raison pour laquelle les éléments Cr s'accumulent à la section 1.

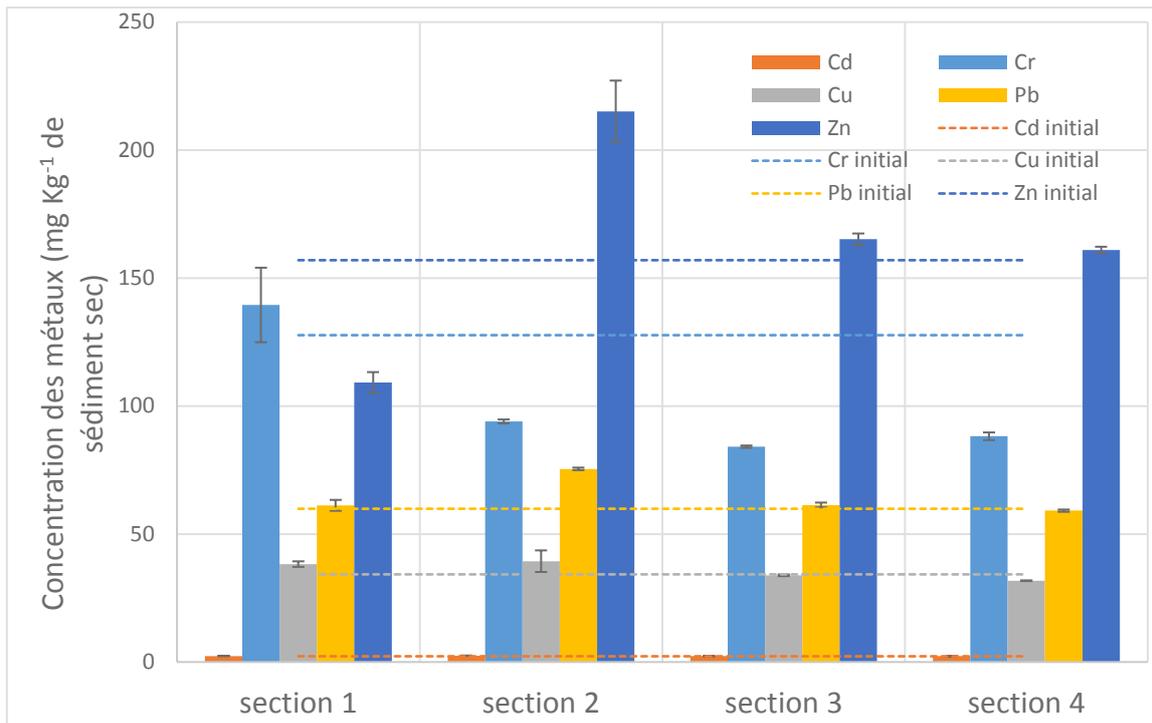


Figure III-10. Concentration des 5 métaux dans chaque section après l'essai EK 0.

Le pourcentage de la masse des ET (par rapport au pourcentage initial) dans chaque section après l'essai EK 0 est représenté dans la Figure III-11 ; cette distribution présente le même profil que la masse de sédiment restant dans les 4 sections découpées après traitement. La dissolution des sédiments, et donc la perte de matière solide dans la section 1, entraîne une faible quantité en masse d'ET après traitement dans cette section ; et le transport des sédiments vers la cathode provoque l'accumulation en masse des ET à la section 3, en plus du phénomène de précipitation en environnement basique des ET transportés de la section 1 et /ou de la section 2.

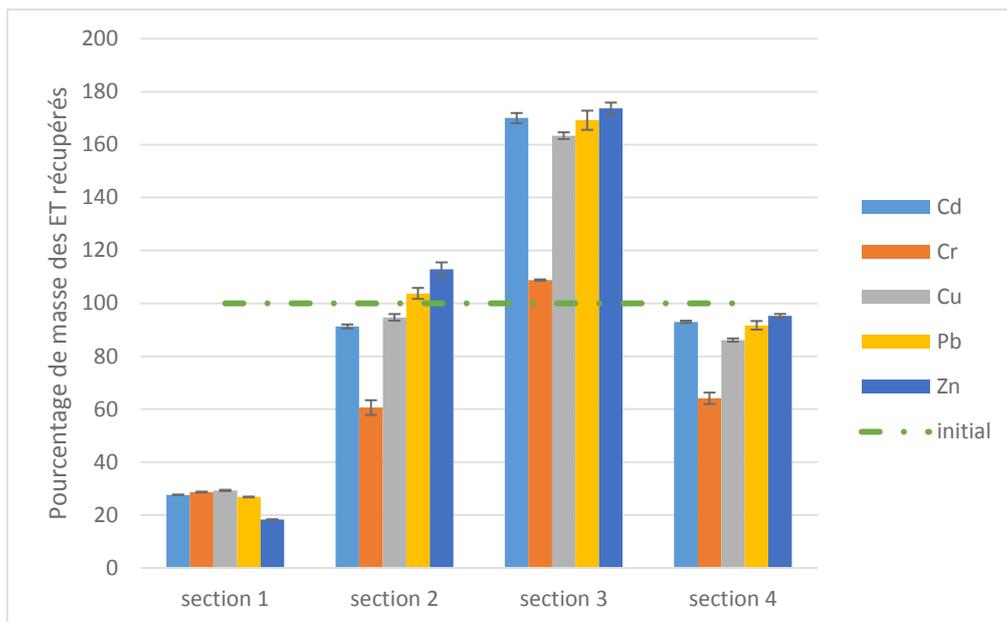


Figure III-11. Distribution en masse relative des ET dans chaque section après traitement EK0.

Selon le Tableau III-4, l'abattement des ET n'est pas significative (entre 0 et 6,6%), sauf pour le Cr (34,5%), pour cet essai EK de référence sans additif d'amélioration dans les électrolytes.

Tableau III-4. Abattement global des ET après traitement EK 0.

Eléments	Abattement (%) *
<b>Cd</b>	4,5 ± 0,8
<b>Cr</b>	34,5 ± 1,4
<b>Cu</b>	6,6 ± 0,8
<b>Pb</b>	2,1 ± 1,9
<b>Zn</b>	0 ± 1,4

$$* \text{ Abattement (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^4 [C]_{\text{métal}}_{\text{section } i} \times \text{masse de section } i}{[C]_{\text{métal}}_{\text{initiale}} \times \text{masse totale}}$$

### III.2.1.2.5. Décontamination des HAP et PCB

En tenant compte des résultats d'abattement, aucune dépollution des HAP et des PCB n'a eu lieu pour l'essai EK 0, leur taux d'abattement moyen étant de  $0,6 \pm 3,78\%$  et  $-6,0 \pm 7,0\%$ , respectivement. Les concentrations des HAP et PCB proches de l'anode étaient supérieures aux valeurs initiales (Figure III-12 a). Cela pourrait être dû au fait que, à proximité de l'anode, la fraction carbonatée des sédiments a été dissoute par des ions  $H^+$  générés par l'électrolyse de l'eau. Les sédiments seraient alors devenus plus extractibles lorsque l'on utilise l'acétone et le toluène en MAE pour extraire les HAP et les PCB à analyser. La concentration des HAP et des PCB a donc pu être légèrement surestimée dans la section 1. D'autres études ont également rapporté que la concentration des HAP au niveau de l'anode était plus élevée que dans la partie centrale et près de la cathode avec un traitement EK de 11 jours sans additif (Maini et al, 2000).

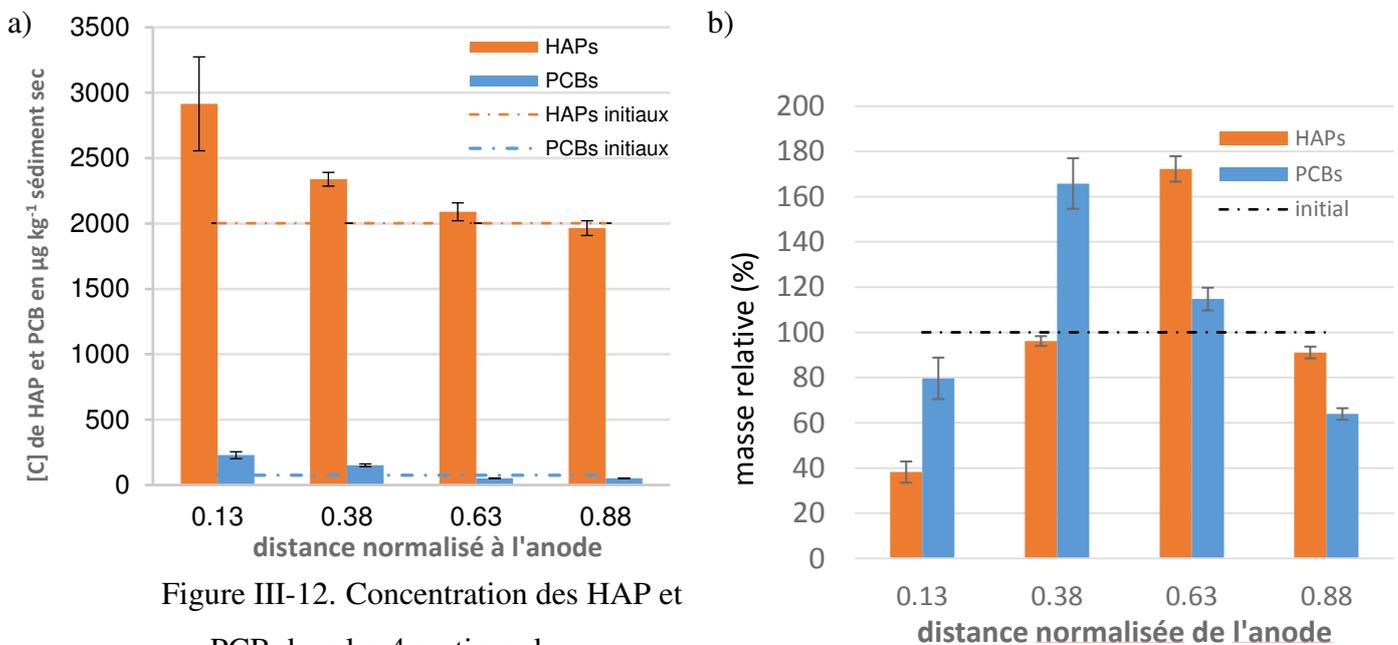


Figure III-12. Concentration des HAP et PCB dans les 4 sections des sédiments après l'essai EK 0 (a) et distribution en masse relative par rapport aux valeurs initiales (b).

Cependant, les quantités de HAP et PCB en % massique dans la section 1, reportées à la Figure III-12 b, sont inférieures aux valeurs initiales. Cela signifie que les HAP et les PCB n'ont pas vraiment été désorbés et n'ont pas migré vers les sections 1 et 2. La diminution en masse dans la section 1 et l'accumulation en masse des HAP et PCB dans les sections 2 et 3 est un résultat de la dissolution de la fraction carbonatée près de l'anode et du transport de particules de sédiments vers la cathode pendant le traitement EK, comme décrit précédemment. Cependant, la quantité des PCB dans la section 2 est la plus grande, alors que pour les HAP, c'est dans la

section 3 que l'accumulation s'est le plus produite. Ceci pourrait s'expliquer par l'environnement de réduction généré dans les sections proches de la cathode. Les PCB ont pu subir un processus réducteur de déchloration du côté de la cathode, ce qui provoque une perte de masse de certains des PCB ciblés. Pour les HAP qui ne sont pas réductibles dans les conditions de traitement EK, aucune élimination évidente n'a été trouvée au voisinage de la cathode.

### III.2.1.3. **Traitement des sédiments avec des biosurfactants et l'acide citrique (essais EK1, EK2 et EK3)**

Suite aux essais préliminaires EKp, les essais de traitement sur le sédiment de Tancarville naturellement contaminé ont été effectués en utilisant toujours l'acide citrique comme additif d'acidification en tant qu'agent chélatant, et les biosurfactants (rhamnolipide et saponine) à des concentrations similaires à celles déjà testées. Cependant, la durée de traitement a été doublée, pour laisser plus de temps aux additifs d'agir favorablement sur la baisse du pH et la migration des contaminants, et les surfactants ont été mis dans les deux compartiments d'électrodes, pour ne pas compromettre la bonne extraction/migration des HAP et PCB.

#### III.2.1.3.1. Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie

Le courant électrique moyen enregistré durant la phase stable pendant les tests EK 1 et EK 2 (réalisés avec  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique) est de 12 mA, deux fois plus élevé que celui du test avec l'eau pure (EK 0) (6 mA) et supérieur à celui du test EK 3 (effectué avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique) qui est de 8 mA (Figure III-13). L'intensité moyenne du courant électrique augmente donc avec la concentration en additif chargé (acide citrique) (à  $\text{pH} > 3,2$ ) dans l'électrolyte. Cependant, l'effet de 'flushing' sur le courant électrique, dû à la mise en œuvre d'une tension intermittente, est inférieur à celui obtenu dans le test EK 0. Cela signifie que le rétablissement de la concentration des ions dans le fluide interstitiel après deux jours d'arrêt était plus important pour l'essai EK 0 que pour les essais EK 1 à EK 3. Le déplacement d'équilibre pendant la phase de repos n'est donc pas en faveur du relargage d'ions de la surface solide vers le fluide interstitiel en présence d'un électrolyte chargé.

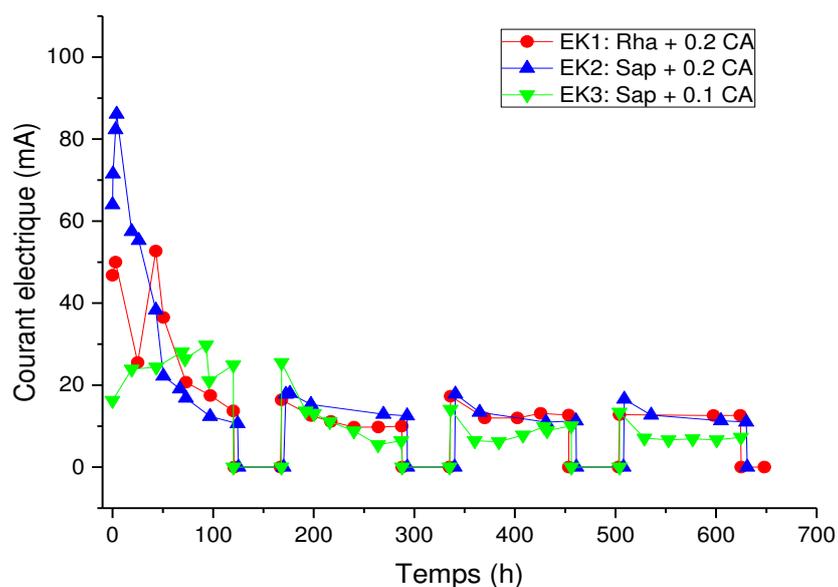


Figure III-13. Evolution de l'intensité du courant électrique pendant les essais EK 1, EK 2 et EK 3.

L'énergie consommée lors des essais EK 1, EK 2 et EK 3 a été de 107,6 Wh, 119,2 Wh et 83,8 Wh (coût énergétique de : 47,8 ; 53,0 et 37,2 euros par tonne de sédiment), respectivement. Cependant, si l'on tient compte du coût des additifs introduits dans les électrolytes, cela rajoute au prix des traitements EK des coûts compris entre 1008 € et 1241 € par tonne de sédiment traité (Tableau A6 en Annexe II).

### III.2.1.3.2. Flux électro-osmotique cumulé

Les résultats permettent de constater que les tests EK 1 et EK 2 (effectués avec 0,2 mol L<sup>-1</sup> d'acide citrique) produisent des courbes de FEO cumulé similaires, ce qui signifie que la nature des biosurfactants, aux concentrations utilisées, n'influe pas sur le FEO (Figure III-14 a et b).

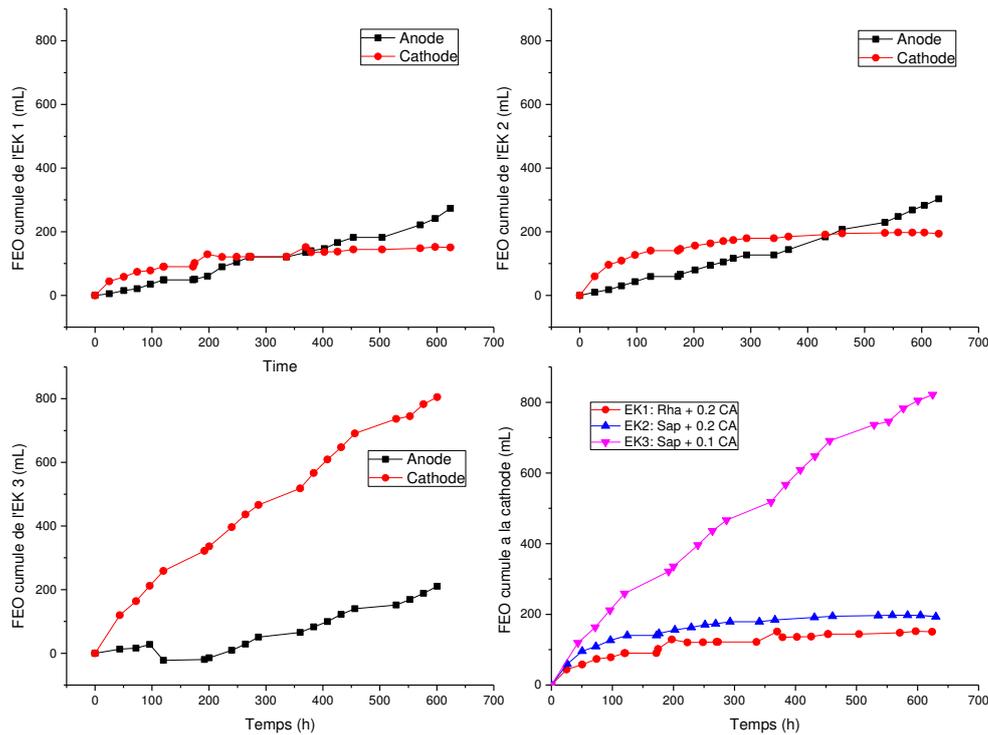


Figure III-14. Flux électroosmotiques cumulés des essais EK 1 (a), EK 2 (b) et EK 3 (c) ; Récapitulatif des résultats obtenus à la cathode pour ces trois essais (d).

Aux premières 100 heures de test, le FEO cumulé des essais EK 1 et EK 2 est proche de celui obtenu avec l'eau pure comme électrolyte (EK0) ou légèrement plus élevé (Figures III-14 a et b). Le sédiment initial étant saturé d'eau, lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'excès d'eau peut facilement se déplacer, produisant un FEO important enregistré à la cathode pendant les 100 premières heures. Cependant, le FEO cumulé des essais EK 1 et EK 2 stagne ensuite ou diminue même très faiblement du côté de la cathode, ce qui indique que la direction du flux s'est inversée à la fin des tests. En fin de compte, les flux cumulés aux deux électrodes (273,7 mL et 303,5 mL d'anolyte entrés à l'anode et 150,7 mL et 193,5 mL de catholyte sortis à la cathode pour les essais EK 1 et EK 2, respectivement) sont inférieurs à celui de l'essai EK 0. Dans les sections 3 et 4 proches de la cathode, en raison du pH alcalin (effet tampon des sédiments), le FEO est plus important (potentiel zêta élevé en valeur absolue) que du côté de l'anode et provoque ainsi la déshydratation de ces deux sections (Eykholt et Daniel, 1994 ; Hamed et Bhadra, 1997). Rapidement, les sections 3 et 4 deviennent peu humides (déshydratation), ce qui ralentit aussi le FEO pour les 500 heures suivantes.

Il est intéressant de souligner que le test EK 3 (en utilisant  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique) a donné le FEO cumulé à la cathode le plus élevé (Figures III-14 c et d), par rapport aux autres tests

(EK0, EK1 et EK2). Cela indique que l'addition de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique dans les électrolytes est favorable au FEO, qui va de l'anode vers la cathode, mais qu'une concentration trop élevée ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) devient défavorable. Ceci est probablement dû à une forte réduction des doubles couches électriques autour des particules des sédiments en présence d'une trop forte force ionique (Cavaillès, 2014), provenant d'un potentiel zêta affaibli en valeur absolue. Une autre raison de la faible valeur du FEO cumulé pour les essais avec  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique (EK1 et EK2) est que l'électrolyte est plus visqueux et les particules de sédiment deviennent beaucoup plus proches les unes des autres, parce que la force ionique importante atténue la force électrique répulsive entre les particules en comprimant la double couche électrique. Cette structure plus compacte ne peut donner qu'un FEO limité (Pazos et al, 2011). Ce n'est apparemment pas le cas pour l'essai EK3, où à force ionique moindre, la structure du sédiment est moins compactée et par conséquent, l'eau pourrait passer plus librement dans l'ensemble du spécimen.

Nous observons que la pente du FEO cumulé à l'anode devient supérieure à celle de la cathode (Figures III-21 a et b) après environ 250 h et 350 h de traitement, respectivement pour les essais EK1 et EK2. Le croisement des courbes de FEO de l'anode et de la cathode correspond au début de la réhydratation des sédiments à partir de l'anode. Après une déshydratation globale de l'échantillon de sédiments, surtout des sections 3 et 4, et un quasi-arrêt du FEO dans ces sections proches de la cathode, le FEO de l'anode vers la cathode dans la section 1 devient prédominant. Ainsi, la réhydratation des spécimens de sédiments commence à partir de la section 1. Ce résultat a été vérifié lorsque nous avons découpé l'échantillon de sédiments après les traitements EK1 et EK2 : la section 1 était beaucoup plus humide que les autres sections. Une probable diffusion de l'eau (par osmose) du compartiment cathodique vers la section 4 déshydratée, a permis d'observer que la section 4 était un peu plus humide que la section 3. De manière différente, pour l'essai EK3, le FEO du côté cathodique était toujours beaucoup plus important que du côté anodique (Figure III-14 c). Aucune réhydratation depuis le compartiment anodique n'a eu lieu dans ce test. En conséquence, la section 1 de l'essai EK 3 est restée relativement sèche par rapport aux essais EK1 et EK2.

#### III.2.1.3.3. Variation du pH et de la conductivité électrique

Lors de l'ajout d'acide citrique dans les essais EK1 à EK3, une diminution du pH a affecté l'échantillon de sédiment en entier, notamment pour les deux sections proches des électrodes

(section 1 et section 4) par rapport aux résultats de l'essai EK0 (Figure III-15).

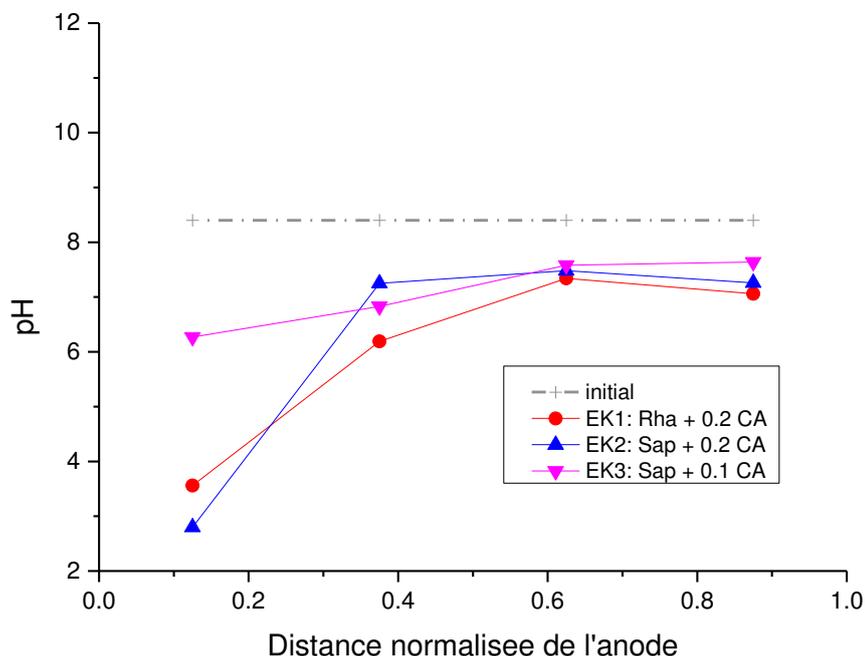


Figure III-15. Variation du pH des sédiments de l'anode à la cathode après les essais de remédiation EK 1, EK 2 et EK 3.

Cependant, l'effet d'acidification n'a pas été aussi efficace dans les sections 2 et 3 au milieu de l'échantillon, où le pH est resté supérieur à 6. Ceci est attribué à la capacité tampon élevée des sédiments naturels qui contiennent une teneur élevée en carbonates (environ 30%). Un des buts de l'acidification des sédiments par l'utilisation d'additifs de traitement est d'améliorer la dissolution des métaux lourds. Mais même avec  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique, l'acidification de l'échantillon entier n'est pas atteinte et la valeur du pH, qui est d'environ 6-7 dans les  $\frac{3}{4}$  de l'échantillon, est encore trop élevée pour solubiliser les métaux lourds. On remarque toutefois que l'électrolyse de l'eau, alliée à une forte concentration en acide citrique pour les essais EK1 et EK2, ont contribué à une acidification efficace de la section 1, ce qui n'est pas le cas pour l'essai EK3.

En ce qui concerne la conductivité électrique des sédiments, elle a été fortement diminuée pour les sections 1, 3 et 4 après les essais EK 1 et EK 2, alors que la CE des sédiments à la section 2 est restée à un niveau proche de la valeur initiale (Figure III-16). Cela signifie qu'une grande partie des espèces ioniques est restée concentrée dans cette section 2.

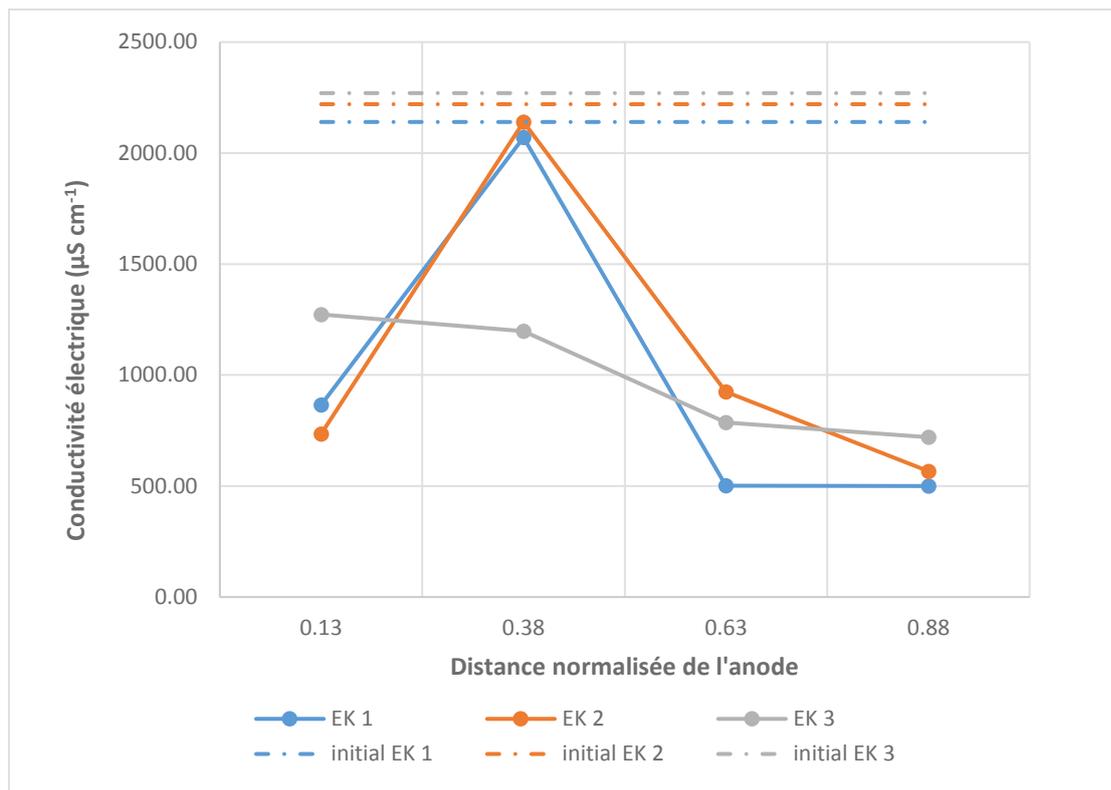


Figure III-16. Variation de la conductivité électrique des sédiments de l'anode à la cathode après les traitements EK1, EK 2 et EK 3.

L'abaissement de la CE dans la section 1 est un résultat de la migration vers la cathode des cations dissous à pH acide (pH ~ 2,8-3,5) et la sortie des anions par le compartiment de l'anode. La diminution de la CE aux sections 3 et 4 est due à la précipitation des espèces ioniques (telles que Ca, Mg et autres cations métalliques) à des pH élevés (pH > 7). Les ions non précipités présents dans la section 2 se sont trouvés « immobilisés », probablement à cause de la déshydratation et de la compaction importantes de la section 3, discutées plus haut.

EK 3 a donné un profil de CE différent, avec une diminution générale de la CE par rapport à la valeur initiale dans toutes les sections, accentuée en allant de l'anode vers la cathode. L'acidification de la section 1 dans l'essai EK3 étant moindre, il est resté plus d'espèces ioniques dans cette section que pour les essais EK 1 et EK 2. De plus, il n'y a pas eu d'accumulation des espèces ioniques au niveau de la section 2 pour l'essai EK 3, car il n'y a pas eu ce phénomène de compaction de la matière empêchant la circulation d'eau. Enfin, la CE est du même ordre de grandeur que pour les essais EK1 et EK2 dans les sections 3 et 4, l'acidification du sédiment n'étant pas suffisante et conduisant à une précipitation des espèces ioniques à pH > 7.

#### III.2.1.3.4. Abattement des ET

Par rapport à l'essai EK 0, l'utilisation de l'acide citrique combiné à des biosurfactants dans les essais EK1, EK2 et EK3 a augmenté l'abattement de Cd, Pb et Zn, mais cet effet d'amélioration est resté très limité (entre 1,9 et 14,4% d'abattement, contre 0-4,5% pour l'essai EK0) (Tableau III-5) et sensiblement différent des résultats obtenus par Ammami et al. (2015) en utilisant l'acide citrique combiné avec du Tween 20 ou des rhamnolipides, notamment pour le Zn. Dans ce dernier cas, les taux d'abattement de Cd, Pb et Zn pouvaient atteindre 5,6-50,2% en présence de Tween 20 et d'acide citrique à 0,1 mol L<sup>-1</sup>, et 13,1-33,5% en présence de rhamnolipides et d'acide citrique à 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Il faut toutefois noter que si les conditions de traitement EK sont très proches de celles employées par Ammami et al. (2015), la composition du sédiment diffère quelque peu et peut influencer fortement sur les résultats du traitement : en particulier, le taux de matière organique n'était que de 2,8% dans le sédiment traité par Ammami et al. (2015), alors que le sédiment utilisé lors de ces essais en contient presque 10%. Egalement, le potentiel redox du sédiment traité par Ammami et al. (2015) était de 190,6 mV (milieu oxydé), alors qu'il n'est que de -76 mV ici. Ceci signifie que le sédiment de Tancarville de cette étude possède des phases minéralogiques réduites en grande quantité, telles les sulfures.

Concernant les deux autres métaux Cu et Cr, l'acide citrique semble être inefficace pour éliminer le Cu (comparé à l'eau pure) et possède un effet négatif pour le Cr (Tableau III-5) qui est mieux éliminé à l'issue de l'essai EK0 (34,5%) (Tableau III-4).

Tableau III-5. Pourcentage d'abattement des 5 métaux lourds après les traitements électrocinétiques EK 1, EK 2 et EK 3.

Eléments	Abattement (%)		
	EK 1	EK 2	EK 3
<b>Cd</b>	9,1 ± 1,0	14,4 ± 1,1	12,7 ± 0,6
<b>Cr</b>	17,9 ± 0,9	15,75 ± 1,8	27,8 ± 4,6
<b>Cu</b>	5,9 ± 2,6	5,7 ± 1,2	1,6 ± 0,7
<b>Pb</b>	2,9 ± 1,0	4,4 ± 1,2	5,3 ± 0,7
<b>Zn</b>	3,1 ± 2,2	5,77 ± 1,1	1,9 ± 0,7

L'abattement des ET dépend beaucoup de leur spéciation chimique et minéralogique. Par exemple, le Pb sous forme PbS est très difficile à chélater avec le chélatant EDTA (Kim, 1996).

Et si les ions Pb sont occlus dans des oxydes de Fe-Mn, ils sont encore plus difficiles à extraire avec un chélatant et leur mobilisation nécessite un milieu très acide (Kim, 1996). Même si une acidification ( $\text{pH} < 3$ ) est atteinte dans la section 1 de l'essai EK 2, il est possible que de nombreux métaux restent quand même immobiles en raison de leur spéciation, comme les formes sulfurées (ou cyanurées) rencontrée en milieu réducteur (Maini et al, 2000).

Plus précisément, lorsqu'on regarde la répartition de la concentration des ET après les traitements dans les essais EK1 à EK3, les comportements des 5 ET étudiés sont différents et sont détaillés ci-dessous (Figure III-17) :

- Cd, Zn et Pb

Les trois éléments Cd, Pb et Zn ont des comportements de migration et une répartition au sein du sédiment traités assez similaires pour les trois essais EK1 à EK3. En utilisant dans l'électrolyte  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique (essais EK 1 et EK 2), les éléments Cd peuvent être en partie chélatés en formant des complexes mononucléaires tridentates anioniques (Francis et Dodge, 1993) qui migrent vers l'anode. Cependant, ces complexes ne sont pas très stables à pH trop acide, c'est-à-dire dans la section 1, et libèrent les cations métalliques solubles, qui migrent alors vers la cathode (Giannis et al, 2010 ; Rozas et Castellote, 2012). Cela conduit à une accumulation de Cd dans la section 2. Par contre, en utilisant dans l'électrolyte  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique (essai EK3), les Cd migrent essentiellement vers l'anode sous leur forme chélatée (avec une accumulation en section 1). La section 1 étant peu acidifiée, les Cd libérés sous forme libre ne migrent pas vers la cathode, il n'y a donc pas d'accumulation dans la section 2. La concentration de Cd diminue ainsi progressivement de l'anode à la cathode (Francis et Dodge, 1993 ; Amer, 2012). Cependant, l'abattement de Cd est similaire pour les trois essais et est relativement faible (9,1-12,7%) : le pH du sédiment n'est pas suffisamment acidifié dans les sections 2, 3, 4 pour qu'il y ait formation d'ions libres migrant en quantité vers la cathode, et la chélation avec l'acide citrique n'est pas suffisamment forte pour extraire et solubiliser le Cd depuis les phases réduites ou depuis la matière organique, abondantes dans le sédiment de Tancarville étudié. A titre de comparaison, dans le cas du sédiment plus oxydé utilisé par Ammami et al. (2015), le taux d'abattement du Cd atteignait 34,9%, dans des conditions de traitement EK assez similaires ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique).

Il a été rapporté par Zhou et al. (2005) que la fraction échangeable de Zn peut être efficacement transportée sous le gradient de tension, mais les fractions de Zn liées aux carbonates, aux oxydes de Fe/Mn et à la matière organique sont difficiles à déplacer (Zhou et al, 2005). Pour les essais

EK1 et EK2, les éléments Zn s'accumulent dans la section 2, tout comme pour le Cd (Figures III-17 a et b). Ce phénomène d'accumulation a été démontré par plusieurs études précédentes (Reddy et Cameselle, 2009 ; Li et al, 2015). L'acide citrique a permis de former des complexes négativement chargés avec Zn, qui migrent vers l'anode et atteignent la section 1 ; cependant, les ions  $Zn^{2+}$  libérés dans le milieu acide (pH=3) de la section 1, ou libérés à cause de la faible constante d'équilibre de chélation de l'acide citrique avec Zn en milieu très acide, migrent quant à eux vers la cathode (Farbun et al, 2007 ; Rozas et Castellote, 2012). Les Zn sont donc accumulés à la section 2 car le sens de migration des complexes et des cations métalliques sont inverses. Pour l'essai EK3, les éléments Zn sont accumulés dans la section 1, comme c'était le cas pour Cd, à cause du sens de migration des chélates anioniques et de la formation négligeable d'ions libres dans la section 1, peu acidifiée. L'abattement du Zn est globalement extrêmement faible (1,9-5,8%), en particulier pour l'essai EK3. Dans le cas du sédiment traité par Ammami et al. (2015), l'abattement était beaucoup plus important (allant de 17,2 à 50,2% selon le surfactant utilisé), sachant que ce sédiment était beaucoup plus pauvre en matière organique et non réducteur. L'acide citrique, même à très forte concentration, ne parvient donc pas à acidifier suffisamment le sédiment pour former des ions  $Zn^{2+}$  libres et mobiles en quantité, mais également pour former des chélates forts susceptibles de désorber le Zn de la matière organique, des phases carbonatées et sulfurées.

Tout comme le Cd et le Zn, les éléments Pb s'accumulent aussi dans la section 2 pour les essais EK1 et EK2, probablement pour les mêmes raisons que celles précédemment expliquées. Pour l'essai EK3, l'accumulation se fait dans la section 1, comme pour Cd et Zn. L'abattement global du Pb est donc très faible (2,9-5,3%), légèrement meilleur avec une concentration plus faible d'acide citrique ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), ce qui n'était pas le cas du Cd et du Zn. Certains chercheurs ont en effet découvert qu'à pH compris entre 4 et 8, les ions  $Pb^{2+}$  forment des dépôts blanchâtres en présence d'acide citrique, insolubles dans l'eau et d'autres solvants aprotiques (Kourgiantakis et al, 2000). L'acide citrique ne semble donc pas un excellent chélatant pour le Pb. Cependant, comme pour les autres métaux, il faut souligner que les résultats d'abattement du Pb étaient très nettement meilleurs dans le sédiment traité par Ammami et al. (2015) en présence d'acide citrique, pouvant atteindre 13,1 à 28,8% selon les tensioactifs utilisés (dont le rhamnolipide et le Tween 20). Cependant, comme déjà mentionné, le Pb peut former des sulfures de plomb insolubles, même en milieu très acide ou en présence de chélatants forts, dans des sédiments réducteurs, comme c'est probablement le cas du sédiment traité dans cette étude.

- Cu

Lorsqu'on analyse la répartition en concentration du Cu dans chaque section (Figure III-17), les éléments Cu ne migrent qu'en très faible proportion, et systématiquement vers l'anode où ils s'accumulent dans la section 1 pour les essais EK1 à EK3, au lieu de s'accumuler dans la section 2 comme après l'essai EK0. Ce qui signifie que l'acide citrique peut former des complexes chargés négativement avec le Cu, qui sont plus stables à pH très acide que les autres complexes d'acide citrique-métal (Francis et Dodge, 1993 ; Amer, 2012 ; Wan et al, 2015). Ces complexes avec le Cu pourraient en effet garder leur forme chargée négativement à un pH inférieur à 4 et ainsi libérer peu d'ions libres pouvant migrer vers la cathode. Par contre, il n'y a que peu d'éléments Cu qui ont été chélatés, même à forte concentration en acide citrique, car le taux d'abattement du Cu reste très faible (1,6-5,9%). Cela est dû à la forte association des éléments Cu avec les fractions non-échangeables des sédiments telles que la fraction organique et les oxydes de Fe-Mn (Tack et Verloo, 1995). Le cuivre forme en effet des liaisons plus fortes avec les composants du sol ou des sédiments que les autres cations divalents (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). C'est pourquoi les résultats d'abattement dans un sédiment moins riche en matière organique, comme celui utilisé par Ammami et al. (2015), ne sont que légèrement meilleurs (5,6-9,2% d'abattement) dans des conditions de traitement proches de celles de cette étude.

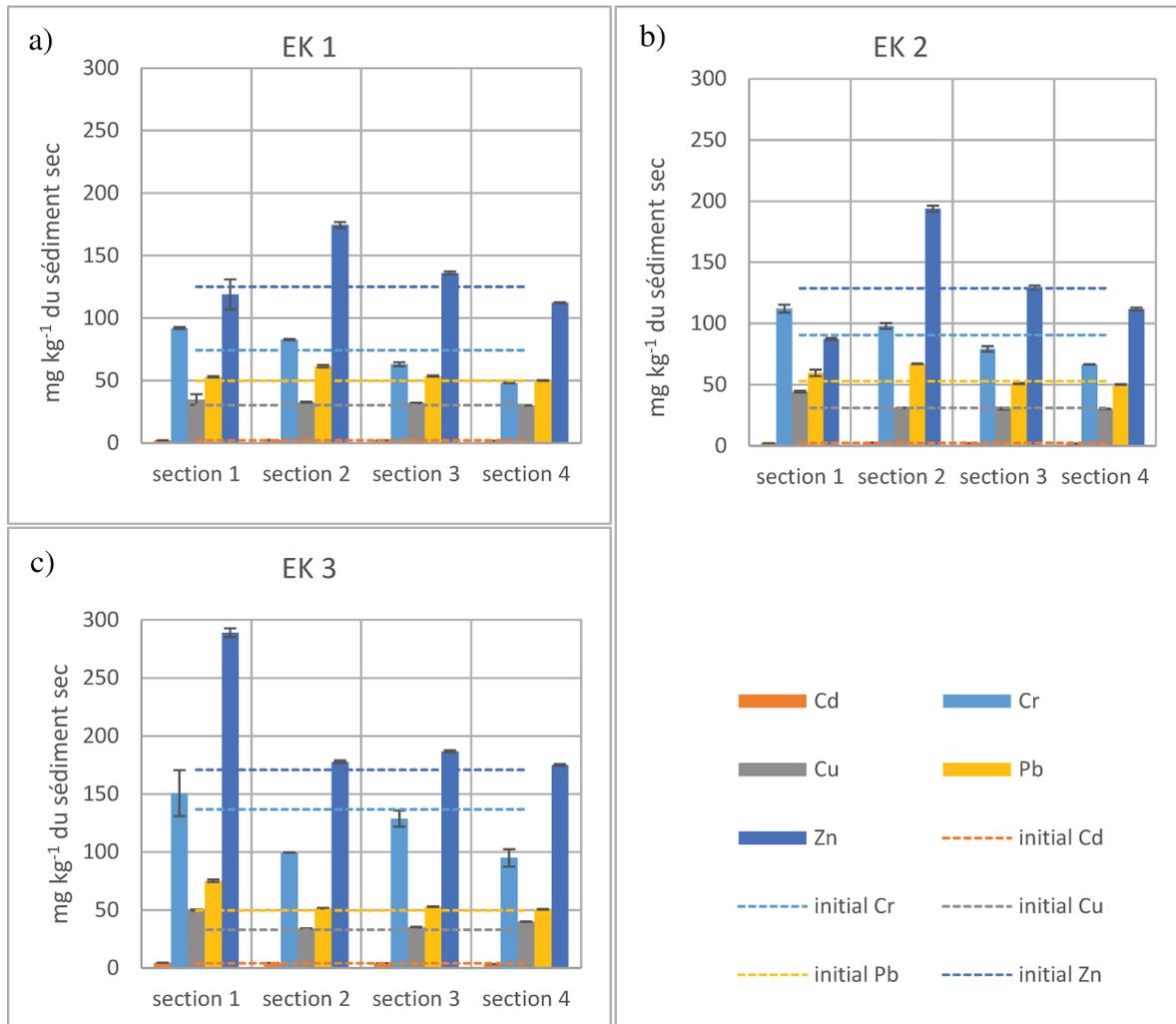


Figure III-17. Répartition en concentration des 5 ET dans les différentes sections de sédiments, après les traitements de l'EK 1 (a), EK 2 (b) et EK 3 (c).

- Cr

La répartition en concentration du Cr après les trois traitements EK1 à EK3 diffère des quatre autres métaux (Figure III-17). D'autre part, contrairement aux autres métaux, le taux d'abattement du Cr est plus faible (17,9-27,8%) quand on rajoute de l'acide citrique et des biosurfactants dans les électrolytes, par rapport à l'essai test EK0 (34,5% d'abattement). Dans le cas des essais EK1 et EK2, il n'y a pas accumulation de Cr dans la section 2, mais plutôt un comportement comme celui du Cu, avec une accumulation dans la section 1 et une baisse de la concentration en allant vers la cathode. A la différence de l'essai EK0, dans le cas des essais EK1 et EK2, la section 1 est très acidifiée et une partie de la section 2 est en partie en milieu légèrement acide. Les Cr(VI) formant des espèce anioniques relativement mobiles à pH alcalin, migrent vers l'anode ; des études ont en effet montré que l'adsorption de Cr(VI) est négligeable sur un sol alcalin avec une haute capacité de tampon comme la tillite (Reddy et Parupudi, 1997).

Mais les formes anioniques du Cr(VI) sont réduites en Cr(III) en milieu acide ( Reddy, 2013). Ces formes de Cr(III) peuvent alors former des complexes avec l'acide citrique  $[\text{Cr}(\text{CA})_n]^{m-}$  qui migrent aussi vers l'anode, mais ces complexes ont une faible stabilité en milieu très acide, comme c'est le cas dans la section 1 ( $\text{pH} = 2 \sim 3$ ), et tendent à favoriser une réadsorption en phase solide du Cr (d'où l'accumulation de Cr dans la section 1). En utilisant dans l'électrolyte  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique, plus d'ions Cr(VI) sous forme anionique sont donc réduits en Cr(III) par rapport à l'essai EK0, et donc plus d'éléments Cr(III) sont réadsorbés et retenus dans le sédiment, surtout dans les sections proches de l'anode. Ce qui explique l'effet négatif de l'acide citrique sur l'abattement de Cr. L'effet négatif de l'acide citrique est sensible aussi pour l'essai EK3, mais moins défavorable à l'abattement du Cr. Pour la section 4 proche de la cathode, le cas des tests EK avec l'acide citrique n'est pas identique à celui du test de contrôle (EK0). Pour l'essai EK0, le pH est très alcalin ( $\text{pH} > 10$ ) et beaucoup de Cr(III) (en plus des Cr(VI) réduits en Cr(III) par les réducteurs forts formés au côté de la cathode tels que les  $\text{S}^{2-}$  sont précipités sous forme  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (Li et al, 2012). Pour les essais EK1 à EK3, le pH est proche de la neutralité, d'où la formation de formes anioniques du Cr(VI) qui migrent vers l'anode. Cela explique un meilleur abattement de Cr à la section 4 que celui de la section 3 pour les essais EK1 à EK3 par rapport à l'essai EK0.

### III.2.1.3.5. Abattement des HAP et PCB

L'abattement des HAP et PCB a été fortement amélioré en ajoutant les combinaisons d'acide citrique et des biosurfactants (essais EK1 à EK3) par rapport à celui de l'essai EK0, où l'eau pure était sans aucun effet sur la migration des HAP et PCB (Tableau III-6).

Tableau III-6. Taux d'abattement des HAP et PCB après les traitements EK 1, EK 2 et EK 3

TAUX D'ABATTEMENT (%)		
	$\Sigma 16\text{HAP}$	$\Sigma 7\text{PCB}$
<b>EK 1</b>	$17,4 \pm 2,1$	$25,1 \pm 3,8$
<b>EK 2</b>	$29,2 \pm 3,5$	$38,2 \pm 3,9$
<b>EK 3</b>	$13,1 \pm 1,6$	$50,2 \pm 7,8$

En rajoutant du rhamnolipide et de l'acide citrique à  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (essai EK1), l'élimination globale des HAP et des PCB dans l'échantillon de sédiment est d'environ 17,4% et 25,1%, respectivement. Alors qu'en rajoutant de la saponine et de l'acide citrique à  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (essai

EK2), cette élimination atteint 29,3% et 38,2% pour les HAP et les PCB respectivement, valeurs supérieures à celle de l'essai EK1. La saponine a donc un effet plus bénéfique que le rhamnolipide pour l'élimination des HAP et PCB. Avec 0,1 mol L<sup>-1</sup> d'acide citrique et avec la saponine, 13,1 % des HAP ont été éliminés et jusqu'à 50,2 % d'élimination est atteint pour les PCB (Tableau III-6). La diminution de la concentration en acide citrique n'est donc pas favorable à l'élimination des HAP, mais a un effet positif sur celle des PCB.

En examinant la répartition en concentration ou en masse des HAP et PCB dans les sections du sédiment après traitement, il s'avère que les différentes combinaisons de biosurfactants et d'acide citrique des essais EK1 et EK2 ont été efficaces pour éliminer les contaminants neutres dans les deux premières sections, même avec un faible FEO (Figures III-18 a et b). Cela est dû à une désorption et une solubilisation plus importante des HAP et des PCB en présence des agents tensioactifs, par rapport à l'essai EK0, et probablement à une augmentation de leur bio-accessibilité en présence des additifs (Gonzini et al, 2010 ; Niqui-Arroyo et Ortega-Calvo, 2010 ; Gill et al, 2014). En outre, dans l'essai EK1, les deux premières sections ont de meilleurs abattements que les autres sections, car le rhamnolipide est sous forme non ionique dans la section 1 (pH << pKa) et en partie sous forme non ionique dans la section 2 (pH ~ pKa) (Figure III-18 a) : il peut donc désorber plus facilement les contaminants organiques des particules solides chargées négativement et migrer dans le sens du FEO. Les HAP et les PCB ont cependant tendance à s'accumuler dans la section 3, en raison du fait que les HAP et les PCB sont transportés vers l'anode (en opposition au FEO) par les rhamnolipides chargés négativement dans les sections du côté de la cathode où le pH est proche de 7 (Pazos et al, 2010 ; Fan et al, 2014). En conséquence, les rhamnolipides vont en sens opposé selon qu'ils sont dans un milieu à pH plutôt acide ou plutôt neutre, ce qui n'est pas favorable à la décontamination.

A la différence de l'essai EK1, l'efficacité d'élimination des contaminants organiques neutres lors de l'essai EK 2 a diminué successivement en allant de l'anode vers la cathode et la section 1 montre l'abattement le plus important de toutes les sections (Figure III-18 b). Ceci peut être expliqué par le caractère non-ionique des molécules de saponine dans des conditions de pH < 7 pour toutes les sections. Par conséquent, la migration se fait dans le sens du FEO, vers la cathode. De plus, la saponine peut désorber plus efficacement les HAP et PCB des sédiments que les rhamnolipides, car il n'y a pas de répulsion électrique des charges entre les saponines et les particules des sédiments. Enfin, les micelles de saponine sont plus petites que celles de rhamnolipide, ce qui leur permet de passer plus facilement la barrière du filtre entre les

compartiments des électrodes et le sédiment (Iglesias et al, 2014). Les rhamnolipides forment en effet de gros agrégats dans la solution en présence d'acide citrique, ce qui explique aussi la plus faible élimination des HAP et PCB lors de l'essai EK1 par rapport à l'essai EK2.

En comparant les deux tests utilisant de la saponine et de l'acide citrique à différentes concentrations (EK2 et EK3), il s'avère que la répartition des HAP et PCB dans les différentes sections après traitement n'est pas du tout similaire (Figures III-18 b et c). Dans le test EK3 utilisant moins d'acide citrique dans les électrolytes, on retrouve une répartition des HAP ressemblant à celle de l'essai EK1, réalisé en présence de Rhamnolipides. En effet, le sédiment étant moins bien acidifié dans l'essai EK3, la saponine est sous forme non ionique dans les sections 1 et 2 ( $\text{pH} < 6,5$ ) et migre dans le sens du FEO, tandis qu'elle est plutôt anionique dans les sections 3 et 4 ( $\text{pH} > 7,2$ ) où elle migre vers l'anode, dans le sens opposé au FEO. Cela induit une accumulation des HAP dans la section 3, défavorable à leur élimination. Par ailleurs, un pH plus élevé de l'électrolyte durant l'essai EK3 augmente la valeur de CMC de la saponine et provoque ainsi une diminution du nombre de micelles, ce qui n'est pas favorable à la désorption et la migration des HAP (Mitra et Dungan, 1997). Les PCB, en revanche, n'ont pas subi de la même manière que les HAP l'effet défavorable d'une faible acidification des sédiments sur la migration de la saponine. La meilleure élimination des PCB (50%) est obtenue dans le test EK3 où le FEO était bien plus élevé que dans le test EK2. Il est suggéré qu'après avoir été désorbés par le tensioactif, les PCB, en tant que molécules polarisables (grâce à la présence de nombreux chlores), peuvent être entourés et transportés par les molécules d'eau à travers le FEO (Fan et al, 2014). Cela signifie que, comparée aux HAP, la migration des PCB dépend relativement plus de la migration de l'eau, tandis que les HAP dépendent essentiellement de la migration des tensioactifs. Cependant, la concentration plus importante des PCB retrouvée dans la section 3 est due à leur incorporation en grande partie dans les micelles de saponine et donc au même phénomène de migration de ce biosurfactant en sens opposé dans les sections 1 et 2 comparées aux sections 3 et 4.

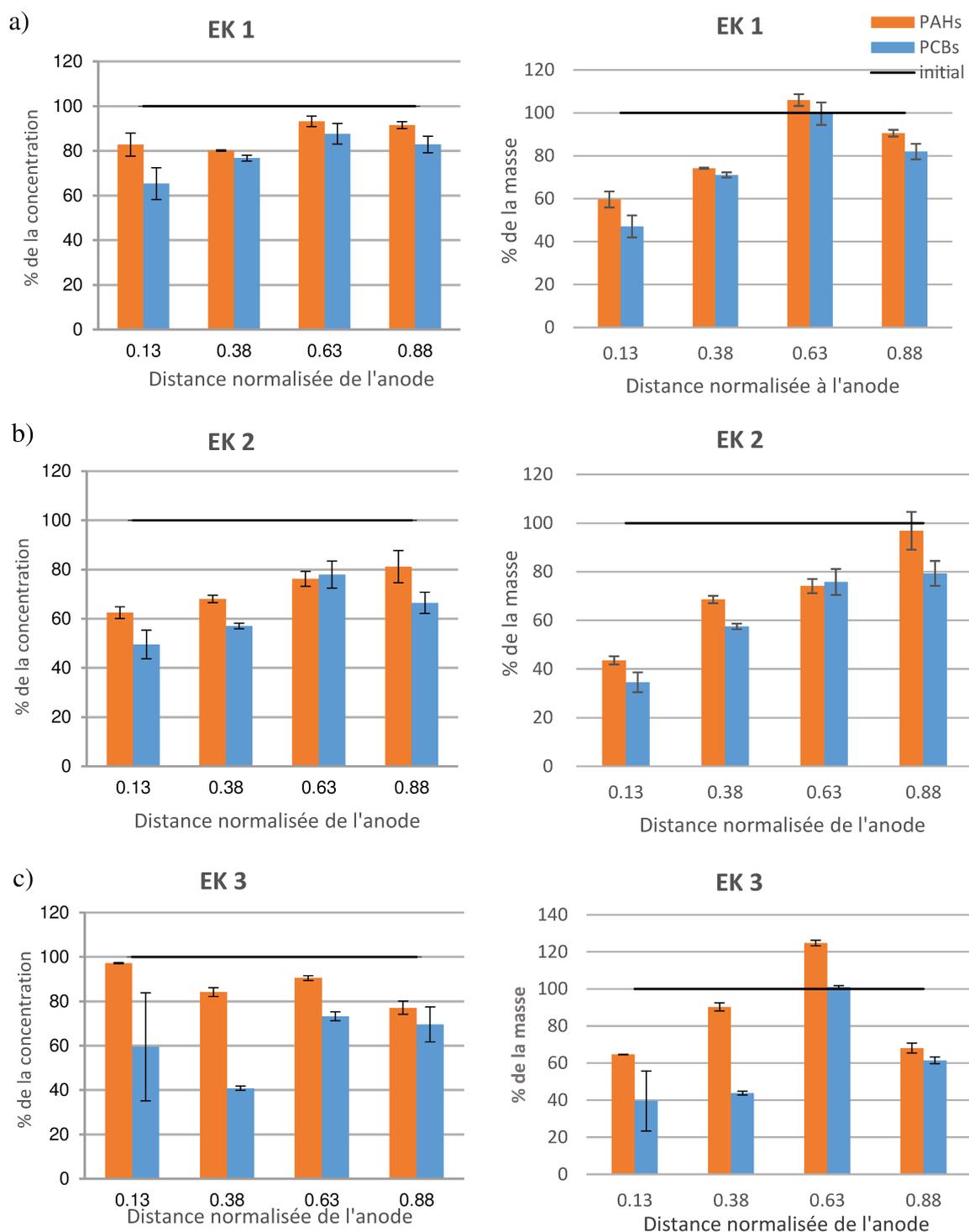


Figure III-18. Concentration relative (gauche) et masse relative (droite) résiduelles des HAP et PCB dans les sédiments, dans les différentes sections de l'anode à la cathode après les essais EK 1 (a), EK 2 (b) et EK 3 (c).

#### III.2.1.4. Traitement des sédiments avec EDDS + Saponine (essai EK4)

La saponine a montré un effet favorable à l'élimination des HAP et PCB, relativement plus favorable que le rhamnolipide, y compris pour l'élimination des métaux ; c'est pourquoi le choix a été fait de la conserver dans un nouvel essai EK, mais à une concentration plus élevée, afin de favoriser la formation de micelles en solution. En revanche, l'acide citrique s'est avéré peu performant malgré des résultats antérieurs ou tirés de la littérature prometteurs (Kim et al, 2011 ; Ammami et al, 2015 ; Cameselle et Pena, 2016 ; Fu et al, 2017). En effet, en présence d'un sédiment comportant un très fort taux de matières organiques (potentiellement complexantes pour les métaux) et une forte proportion de phases réduites (notamment sulfurées), l'acide citrique s'est avéré un chélatant trop faible. C'est pourquoi un autre agent chélatant a été testé, l'EDDS, beaucoup moins toxique pour l'environnement que le chélatant apparenté EDTA.

##### III.2.1.4.1. Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie

Pour le test EK4, les résultats (Figure III-19) montrent que le courant moyen, calculé durant la phase de stabilisation, après la phase de chargement électrique, est d'environ 20 mA, ce qui est plus élevé que celui obtenu dans tous les essais utilisant l'acide citrique, et théoriquement favorable à l'abattement des métaux.

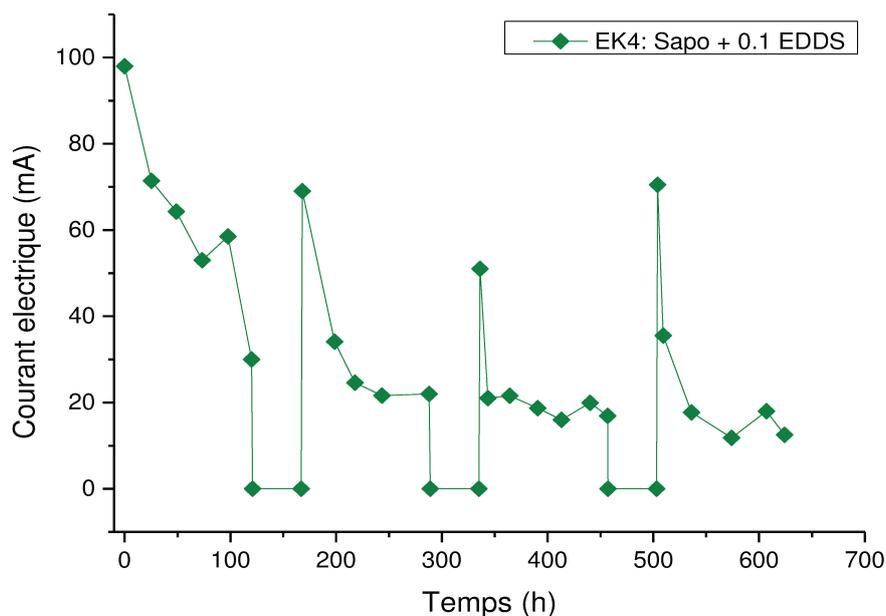


Figure III-19. Evolution de l'intensité de courant électrique pendant l'essai EK 4.

Cette valeur élevée du courant électrique est due à l'environnement basique (voir paragraphe III.2.1.4.3) de toutes les sections du sédiment dans la cellule d'expérience, où aucune déshydratation (voir III.2.1.4.2) n'a été observée pendant plus de 600 heures de traitement. L'effet 'flushing' sur le courant électrique est important à chaque redémarrage de la tension (~ 60 mA). Ceci est attribué au rééquilibrage des ions, notamment ceux de l'EDDS- $\text{Na}_3$ , qui se re-solubilisent en phase aqueuse interstitielle pendant les deux jours de repos. Cependant, pour le troisième et le quatrième cycle, l'effet de 'flush' a une plus courte durée.

La consommation d'énergie est importante à cause d'une intensité de courant électrique importante, et elle est évaluée à environ 216,4 Wh (coût estimé à 96 euros par tonne de sédiment) pendant 600 h de traitement. Le coût des additifs s'est avéré quant à lui prohibitif, en raison du prix élevé de l'EDDS (400 euros/L), dû à une production industrielle faible (Tableau A6 en Annexe II). En l'état actuel des choses, l'EDDS ne pourrait pas être appliqué pour traiter des sédiments sur terrain (3620 L nécessaires pour 1 tonne de sédiments)

#### III.2.1.4.2. Flux électroosmotique cumulé

Le FEO cumulé de l'essai EK 4 est plus élevé que celui des tests EK0, EK1 et EK2, soit 674 mL à l'anode et 459 mL à la cathode (Figure III-20).

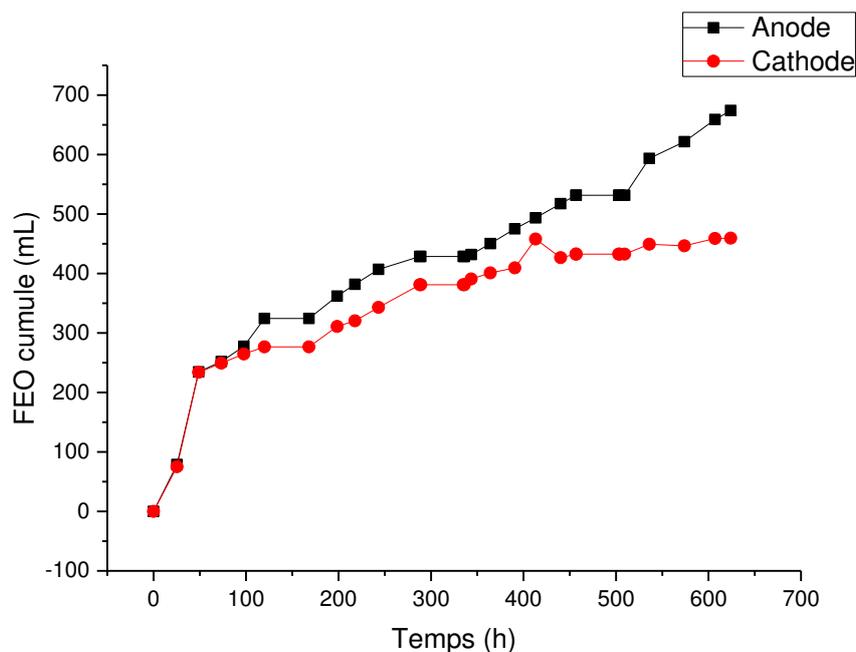


Figure III-20. Flux électroosmotique cumulé à l'anode et à la cathode pendant l'essai EK 4.

Pour l'essai EK4, il n'existe pas de déshydratation importante à la cathode et de réhydratation depuis l'anode, comme décrit précédemment pour les essais EK1 et EK2, car la solution d'EDDS- $\text{Na}_3$  est basique ( $\text{pH} > 9$ ), le FEO de toutes les sections est donc élevé (à cause d'un potentiel zêta élevé en valeur absolue) et assez homogène, du côté de l'anode comme du côté de la cathode. Au contraire, le sédiment a tendance à se réhydrater puisque le flux anodique est supérieur au flux cathodique, avec un volume d'eau supplémentaire de 215 mL.

Par contre, pour la même concentration en agents chélatants ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), si on compare les essais EK3 et EK4, l'acide faible (acide citrique) produit un FEO cumulé plus élevé à la cathode que la base faible ( $\text{Na}_3\text{EDDS}$ ), soit 800 mL en présence de CA contre 450 mL en présence d'EDDS (Figure III-14 c et Figure III-20). Au début du traitement EK4, le sédiment étant saturé en eau, le FEO cumulé augmente plus rapidement que celui de l'essai EK3 en raison d'un environnement de pH plus élevé et d'un courant électrique plus fort. Ensuite, l'augmentation du FEO cumulé à la cathode ralentit, contrairement au cas de l'essai EK3. En effet, pour l'essai EK4, la concentration de la saponine utilisée est 6 fois plus importante que celle de l'essai EK3. Il a été rapporté dans la littérature que le FEO diminuait lorsque la concentration d'agent tensioactif augmentait (Pazos et al, 2010). Par ailleurs, l'additif  $\text{Na}_3\text{EDDS}$  fournit en grandes quantités des ions  $\text{Na}^+$ , ce qui contribue à augmenter la force ionique et à rendre le potentiel zêta des sédiments moins important (en valeur absolue) et à comprimer la double couche électrique, ce qui explique la diminution progressive du FEO (Kaya et Yukselen, 2005a).

#### III.2.1.4.3. Variation du pH et de la conductivité électrique

En utilisant  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  d'EDDS- $\text{Na}_3$  comme additif de l'électrolyte, le pH de toutes les sections du sédiment a été augmenté par rapport à la valeur initiale (Figure III-21).

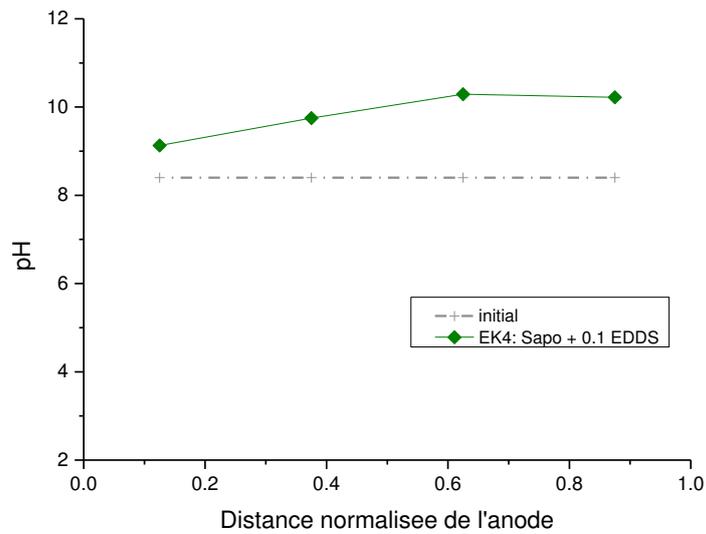


Figure III-21. Variation du pH du sédiment de l'anode à la cathode après l'essai EK 4.

Le pH le plus faible (pH=9) s'est trouvé à la section 1, ce qui signifie qu'aucune dissolution des carbonates contenus dans les sédiments n'a eu lieu pendant le traitement EK4, c'est-à-dire qu'aucune perte notable de matière solide ne s'est produite. Donc la répartition en concentration des ET dans les 4 sections est sensiblement la même que leur répartition en masse.

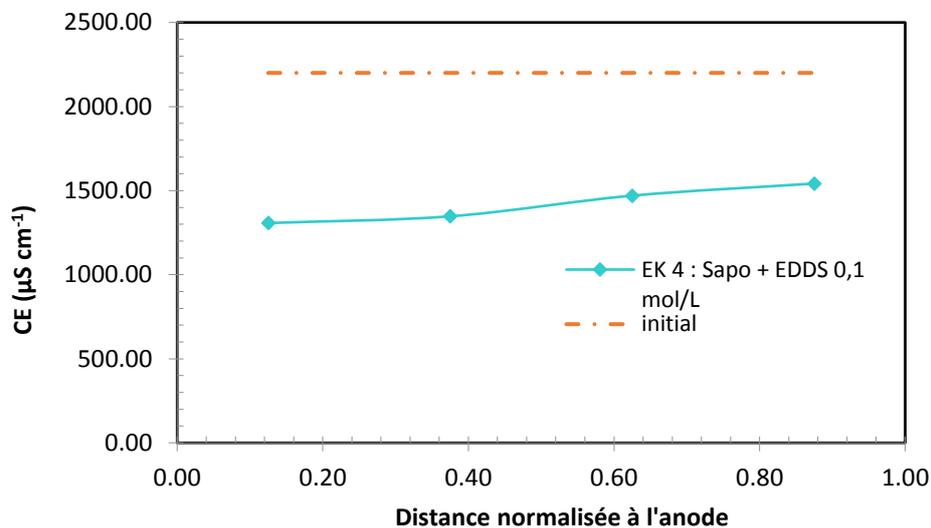


Figure III-22. Variation de la conductivité électrique des sédiments de l'anode à la cathode après l'essai EK4.

Après l'essai EK4, la conductivité électrique a été fortement diminuée par rapport à la valeur initiale (Figure III-22). Elle augmente légèrement et graduellement de  $1307 \mu\text{S cm}^{-1}$  à la section

1 jusqu'à 1542  $\mu\text{S cm}^{-1}$  à la section 4. Mais la CE est restée supérieure à celle de toutes les sections de sédiment issues de l'essai EK3, en particulier du côté de la cathode. Cette relativement forte conductivité électrique globale est premièrement due à l'humidité élevée et homogène des 4 sections après l'essai EK4. Deuxièmement, l'abondance des ions  $\text{Na}^+$  dans la solution de l'EDDS- $\text{Na}_3$  a provoqué aussi une CE élevée. Dans les sections 3 et 4, la dissociation des ions  $\text{Na}^+$  est encore plus importante que dans les sections 1 et 2, grâce à un pH plus élevé, ce qui explique l'augmentation légère de la CE de l'anode vers la cathode.

#### III.2.1.4.4. Décontamination des ET

Représentés dans le Tableau III-7, les taux d'abattement de Cu et Zn sont de 2,0% et 3,0% respectivement, résultats qui n'ont pas été améliorés, comparés aux résultats de l'essai EK0 et de l'essai EK3, avec l'acide citrique à 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . L'abattement de Cd (12%) est meilleur que celui obtenu avec l'essai EK0 mais est similaire à celui obtenu avec l'essai EK3. Par contre, l'EDDS favorise l'abattement du Pb (14,4%) par rapport aux essais EK0 et EK3. L'abattement le plus important est obtenu pour l'élément Cr, atteignant 75,8 % après 28 jours de traitement, ce qui est très nettement meilleur que les résultats obtenus dans les essais EK0 et EK3.

Tableau III-7. Taux d'abattement en la masse des 5 ET après l'essai EK 4.

Eléments	Abattement (%)
<b>Cd</b>	12,0 $\pm$ 0,7
<b>Cr</b>	75,8 $\pm$ 3,5
<b>Cu</b>	2,0 $\pm$ 1,1
<b>Pb</b>	14,4 $\pm$ 0,5
<b>Zn</b>	3,0 $\pm$ 0,7

On a vu précédemment (section III 2.1.3.4) qu'un milieu basique favorise la désorption du Cr(VI) et sa migration sous forme anionique ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) vers l'anode (K. Reddy, 2013). La Figure III-23 montre d'ailleurs une baisse drastique de la concentration en Cr en allant de l'anode vers la cathode. A pH basique, le comportement du Cr est donc particulier car il précipite peu sous forme d'hydroxydes métalliques (seulement les Cr(III)) et reste donc en grande partie mobile (sous sa forme oxydée Cr(VI)), ce qui n'est pas le cas de la plupart des autres métaux. Un milieu basique homogène dans tout le sédiment est donc favorable à l'abattement du Cr par électroremédiation.

L'efficacité de l'abattement des éléments Pb a été également sensiblement améliorée en ajoutant l'EDDS dans les électrolytes, ce qui indique que la formation des complexes Pb-EDDS a augmenté la solubilité apparente du plomb dans l'eau (Suzuki et al, 2014). Des auteurs ont aussi rapporté qu'il existe un effet de synergie positif vis-à-vis de la désorption des Pb en utilisant une solution d'EDDS combinée avec la saponine (Cao et al, 2013). Des auteurs ont également montré que pour un chélatant de la même famille que l'EDDS, à savoir l'EDTA, sous des conditions de pH élevé, lorsque le sol contient des composés du plomb, le [Pb-EDTA] est la principale espèce de complexe formée, même dans les sols calcaires où il existe une compétition forte des  $\text{Ca}^{2+}$  qui forment le complexe [Ca-EDTA] (Kim, 1996). L'EDDS semble donc un chélatant relativement fort du Pb, plus que l'acide citrique. Bien que l'abattement de Pb ait été amélioré à l'issue de l'essai EK4, plus de 85% de Pb est resté toutefois dans le sédiment, ce qui pourrait être expliqué par le blocage des éléments Pb dans la structure des oxydes de Fe-Mn et la formation des PbS immobiles dans le sédiment réducteur (Kim, 1996). La répartition des concentrations similaire des éléments Pb pour les 4 sections, de l'anode à la cathode, montre que seuls les Pb présents dans la fraction échangeable ou mobile des sédiments ont été extraits par chélation avec l'EDDS (Figure III-23).

La Figure III-23 montre que les éléments Cu s'accumulent dans la section 1 lorsque l'EDDS est utilisé comme chélatant. Ils ont été transportés en faible proportion par l'EDDS vers l'anode en formant des complexes chargés négativement, tout comme dans l'essai avec l'acide citrique (EK3). Dans les deux cas, la chélation est très peu efficace, quel que soit le pH du sédiment. Quant au Zn, il est resté sous forme immobile dans le sédiment : sa chélation a été tout aussi inefficace que celle avec l'acide citrique. D'après les études de Kim (1996), les éléments Cu et Zn complexés peuvent être facilement substitués par les ions Fe(III) et Ca(II) présents dans le sédiment (compétition forte) et ensuite précipités sous formes immobiles. Ceci explique donc le faible abattement des éléments Cu et Zn dans un sédiment très carbonaté.

Le sens de migration des éléments Cd pour l'essai EK 4 est inverse par rapport à l'essai EK3 (Figure III-23). La concentration la plus importante se trouve à la cathode et la plus faible se situe à l'anode. Ceci montre qu'une faible partie des éléments Cd semble migrer sous forme de cations libres  $\text{Cd}^{2+}$  vers la cathode ou sous formes chimiques neutres avec le FEO pendant le test, et non sous forme de chélates anioniques. Comme pour les éléments Zn et Cu, l'EDDS est inefficace pour chélater les éléments Cd toujours en raison du pH élevé et de la compétition avec les ions calcium des carbonates.

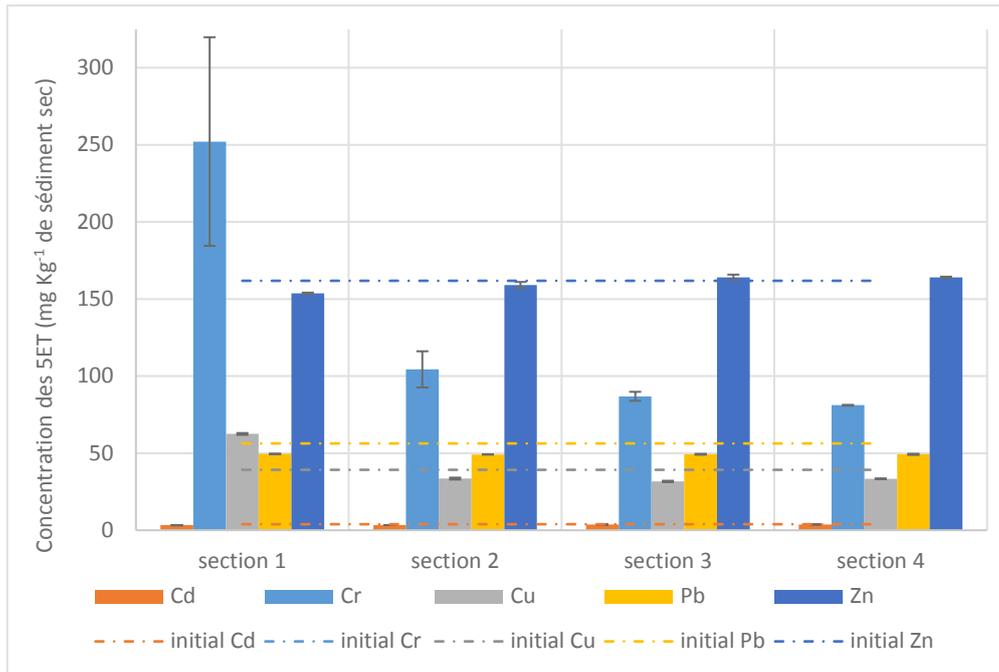


Figure III-23. Concentration des ET dans les 4 sections du sédiment après l'essai EK4.

#### III.2.1.4.5. Décontamination des HAP et PCB

Le Tableau III-8 montre le résultat d'abattement des HAP et des PCB à l'issue de l'essai EK4. Les Figures III-24 a et b montrent la répartition des concentrations relatives ou des masses relatives des HAP et PCB mesurées dans les différentes sections de l'échantillon après l'essai EK4.

Tableau III-8. Taux d'abattement des HAP et PCB après le traitement EK4.

TAUX D'ABATTEMENT (%)		
	$\Sigma 16\text{HAP}$	$\Sigma 7\text{PCB}$
<b>EK 4</b>	$5,2 \pm 3,5$	$38,7 \pm 3,8$

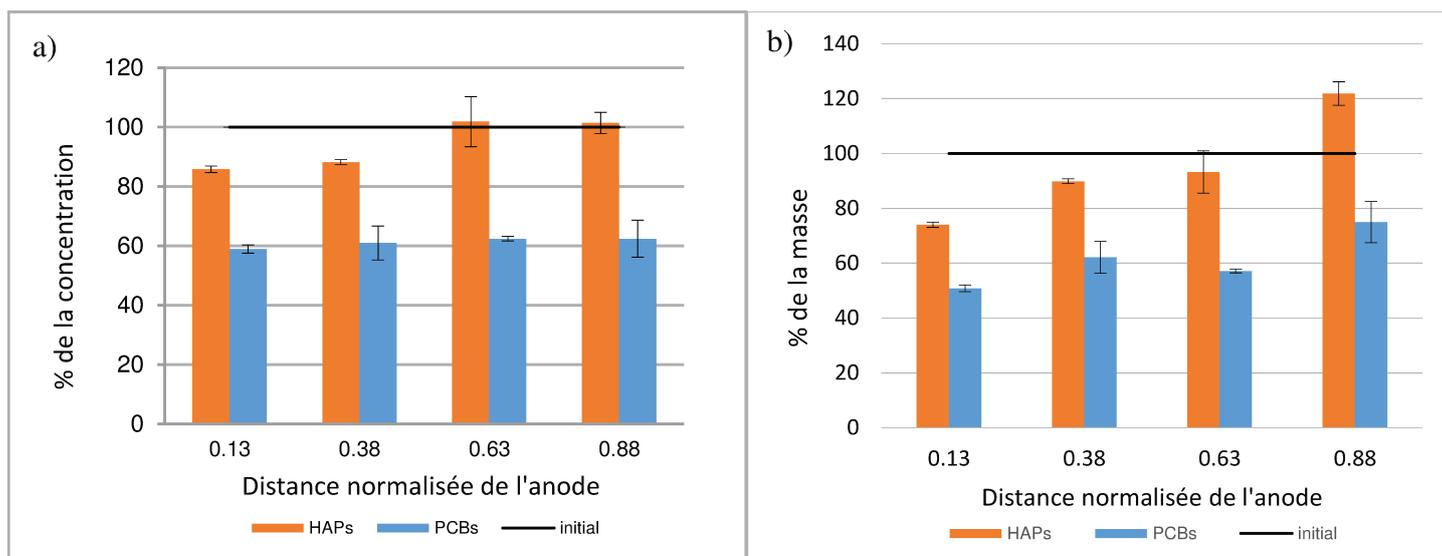


Figure III-24. Concentrations (a) et masses (b) relatives des HAP et PCB par rapport aux valeurs initiales dans le sédiment après l'essai EK 4.

Les résultats indiquent que les HAP ont migré de l'anode vers la cathode, alors que la répartition des PCB est plus homogène. Bien que la quantité de saponine soit environ 6 fois plus importante que dans les essais EK2 et EK3, la remédiation des HAP n'a pas été améliorée, le taux d'abattement culmine à 5,2% après l'essai EK4. Pour les PCB un abattement de 38,7% est obtenu, résultat du même ordre de grandeur que ceux obtenus à la suite des essais EK2 et EK3. L'agent chélatant a donc peu influencé l'élimination des PCB, mais l'augmentation de la concentration en saponine n'a pas non plus favorisé cette élimination. L'EDDS utilisé dans l'essai EK4 défavorise certainement la désorption des contaminants organiques neutres par la saponine car un pH très élevé augmente la valeur de la CMC de la saponine et provoque une forte diminution du nombre de micelles (Mitra et Dungan, 1997). Par ailleurs, la saponine est essentiellement sous sa forme anionique à pH alcalin et subit une répulsion par les charges négatives de la surface, non favorable à la désorption des contaminants, et migre à contre-courant du FEO. Dans ces conditions, même une concentration de saponine 6 fois plus importante n'a pas été suffisante pour améliorer l'élimination des HAP et PCB.

### III.2.1.5. Traitement amélioré des sédiments avec Tween 20 + AC (EK5)

Ce dernier essai en pilote de laboratoire a été effectué afin d'étudier l'efficacité d'un surfactant synthétique non ionique (non ionique quel que soit le pH), le Tween 20, en présence d'acide citrique, sur l'abattement des ET, HAP et PCB dans le sédiment de Tancarville. Le surfactant

Tween 20 a été introduit dans les électrolytes à une concentration de  $5 \text{ g L}^{-1}$ , c'est-à-dire une concentration aussi élevée en surfactant que dans le test EK4, afin de favoriser la formation de micelles dans le fluide interstitiel. L'acide citrique a été employé à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , comme pour l'essai EK3, concentration plus favorable au flux électroosmotique.

### III.2.1.5.1. Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie

La Figure III-25 montre l'évolution de l'intensité du courant électrique pendant l'essai EK5. Contrairement aux combinaisons avec des biosurfactants et de l'acide citrique, l'électrolyte contenant  $5 \text{ g L}^{-1}$  de Tween 20 et  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique ne favorise pas l'augmentation de l'intensité du courant électrique. Celle-ci diminue très rapidement aux premières 100 h et la valeur à la phase de stabilisation (3 mA) à la fin de l'essai est inférieure à celle de l'essai EK3 (8 mA), voire celle de l'essai EK0 (6 mA), ce qui signifie que l'ionisation des espèces dans la phase aqueuse pourrait être inhibée par la présence de Tween 20 à cette concentration. La permittivité diélectrique de l'électrolyte est diminuée par la présence en forte concentration du Tween 20 non ionique. L'effet de 'flushing' de la tension intermittente est aussi très limité.

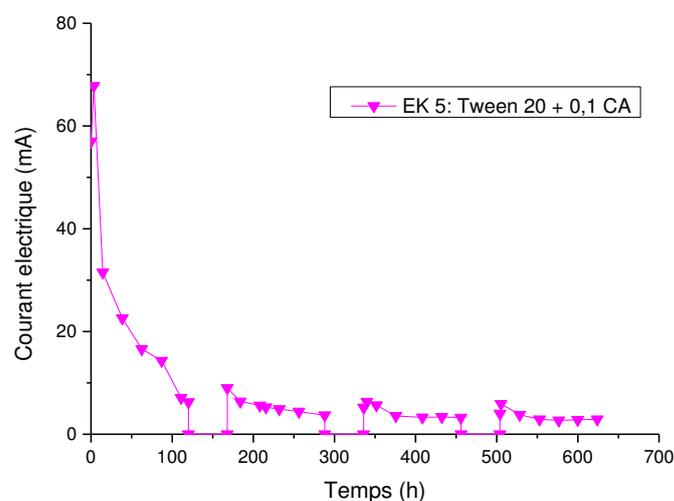


Figure III-25. Evolution de l'intensité du courant électrique pendant l'essai EK 5.

L'énergie consommée est de 56,5 Wh pour 600 h de traitement avec un coût de 25 euros pour traiter une tonne de sédiments avec la méthode employée pour l'essai EK 5. Le cout en additifs est moindre que celui des essais EK1 à EK3, avec un cout d'environ 757 € par tonne de sédiment traité (Tableau A6 en Annexe II).

### III.2.1.5.2. Flux électroosmotique cumulé

Les sédiments subissent une forte déshydratation aux premières 120 h de traitement électrocinétique avec un FEO important à la cathode et très faible à l'anode (Figure III-26). De façon similaire au cas de l'essai EK3 avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique, la réhydratation des échantillons durant l'essai EK5 n'apparaît qu'après 630 h de traitement, c'est-à-dire que la réhydratation des échantillons a été retardée par rapport aux essais EK1 et EK2. Par contre, en présence de Tween 20, le FEO cumulé à la cathode (120 mL) est fortement inférieur à celui de l'essai EK3, ce qui signifie que le Tween 20 modifie probablement les propriétés de la surface des particules des sédiments, telle que la densité de charges, par la sorption du surfactant non ionique, qui diminue donc la constante diélectrique de surface. Cette diminution du FEO a aussi été rapportée par un article de Reddy et Saichek (2003) lorsque le Tween 80 et l'Igepal CA-720 ont été utilisés en tant que surfactants non ioniques.

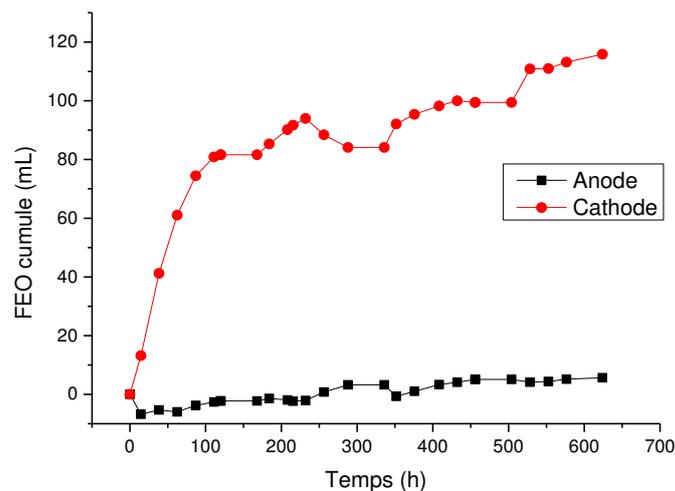


Figure III-26. Evolution du FEO cumulé à l'anode et à la cathode pendant l'essai EK5.

### III.2.1.5.3. Variation du pH et de la conductivité électrique

La variation du pH des sédiments après l'essai EK 5 est présentée dans la Figure III-27. Elle ressemble aux résultats de l'essai EK3 avec une acidification globale du sédiment faible, due à l'emploi de l'acide citrique à la même concentration dans les électrolytes dans ces deux essais.

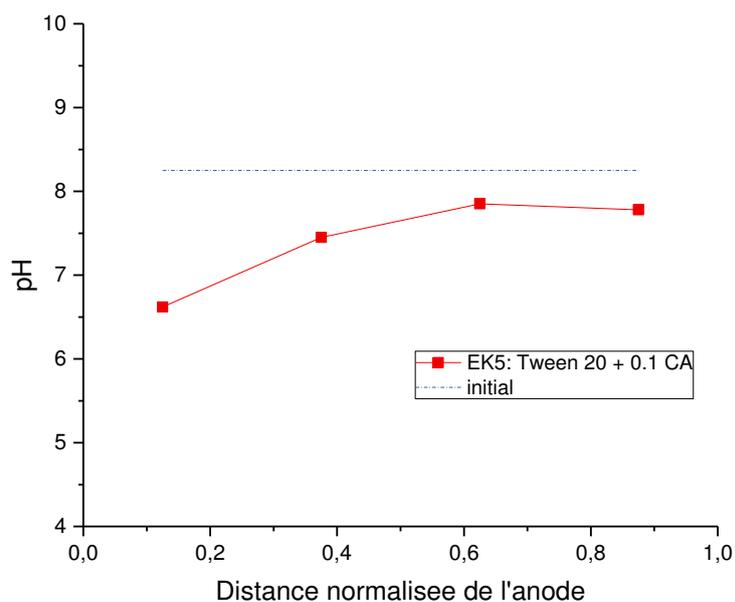


Figure III-27. Variation du pH des sédiments de l'anode à la cathode après l'essai EK5.

Une valeur plus importante de la CE à l'anode et des valeurs plus basses à la cathode par rapport à la valeur initiale (Figure III.28) montrent que les espèces ioniques dissoutes sont surtout concentrées vers l'anode, et que certaines espèces ont donc certainement migré dans le sens contraire du FEO, y compris les complexes métalliques formés avec l'acide citrique. Une précipitation des espèces ioniques provoque une faible valeur de CE dans le sédiment alcalin au voisinage de la cathode.

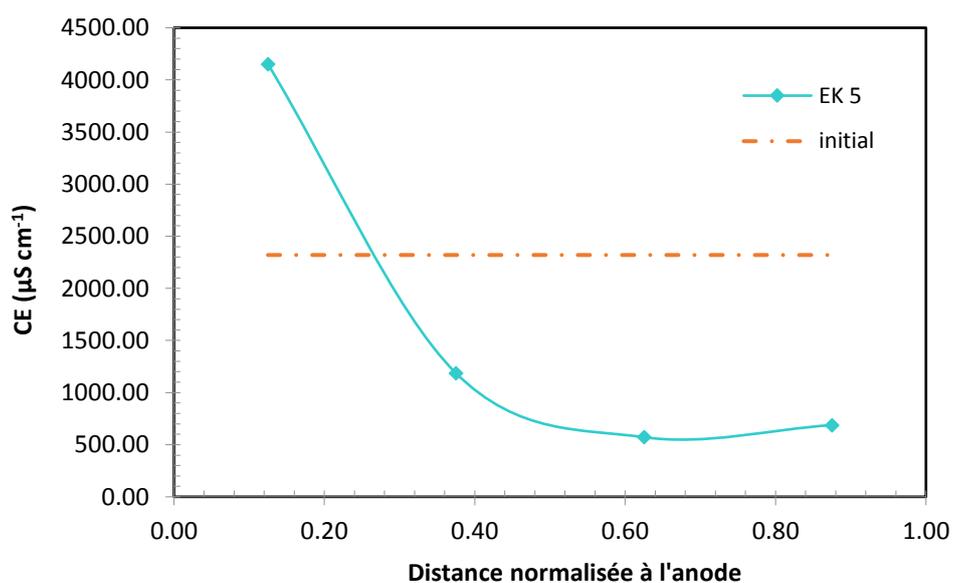


Figure III-28. Variation de la conductivité électrique des sédiments de l'anode à la cathode après l'essai EK5.

#### III.2.1.5.4. Décontamination des ET

Les taux d'abattement des 5 ET sont représentés dans le Tableau III-9. Parmi eux, l'abattement du Pb et du Zn ne sont pas améliorés ni inhibés par rapport aux essais EK1, EK2 et EK3. Cette combinaison de Tween 20 et d'AC diminue l'abattement de Cd avec une valeur de 4,5% qui est similaire à celle obtenue lors de l'essai EK0 et équivaut à un tiers de celle obtenue lors de l'essai EK3. Les éléments Cu ne sont pas du tout remédiés avec cette combinaison d'agents d'amélioration. La concentration initiale de Cr dans les sédiments pendant cet essai (prélevés dans un second bidon ouvert en 2017) n'était que de 58,5 mg kg<sup>-1</sup> de sédiment sec, valeur qui est environ la moitié de celle des sédiments utilisés pour les essais EK1 à EK4 (> 100 mg kg<sup>-1</sup>) (issus de prélèvements d'un premier bidon ouvert en 2015). Par conséquent, l'abattement du Cr n'est pas comparable avec les résultats précédemment obtenus, la fraction de Cr mobilisable étant probablement moindre dans le sédiment initial utilisé pour cet essai.

Tableau III-9. Taux d'abattement en masse des 5 ET après l'essai EK5.

Eléments	Abattement (%)
<b>Cd</b>	4,5 ± 0,8
<b>Cr</b>	3,1 ± 1,8
<b>Cu</b>	-1,6 ± 1,2
<b>Pb</b>	3,5 ± 0,7
<b>Zn</b>	2,3 ± 0,9

La distribution de la concentration des 5 ET dans les 4 sections du sédiment après l'essai EK5 est présentée sur la Figure III-29 a. Tous les métaux ont tendance à migrer vers l'anode. Si l'on prend en compte la distribution en masse des ET (Figure III-29 b) dans les différentes sections, les 5 ET sont tous légèrement accumulés au niveau des sections 3 puis 4, ce qui signifie que la capacité d'acidification et de chélation de l'AC sont insuffisantes pour traiter des sédiments qui possèdent une capacité tampon élevée.

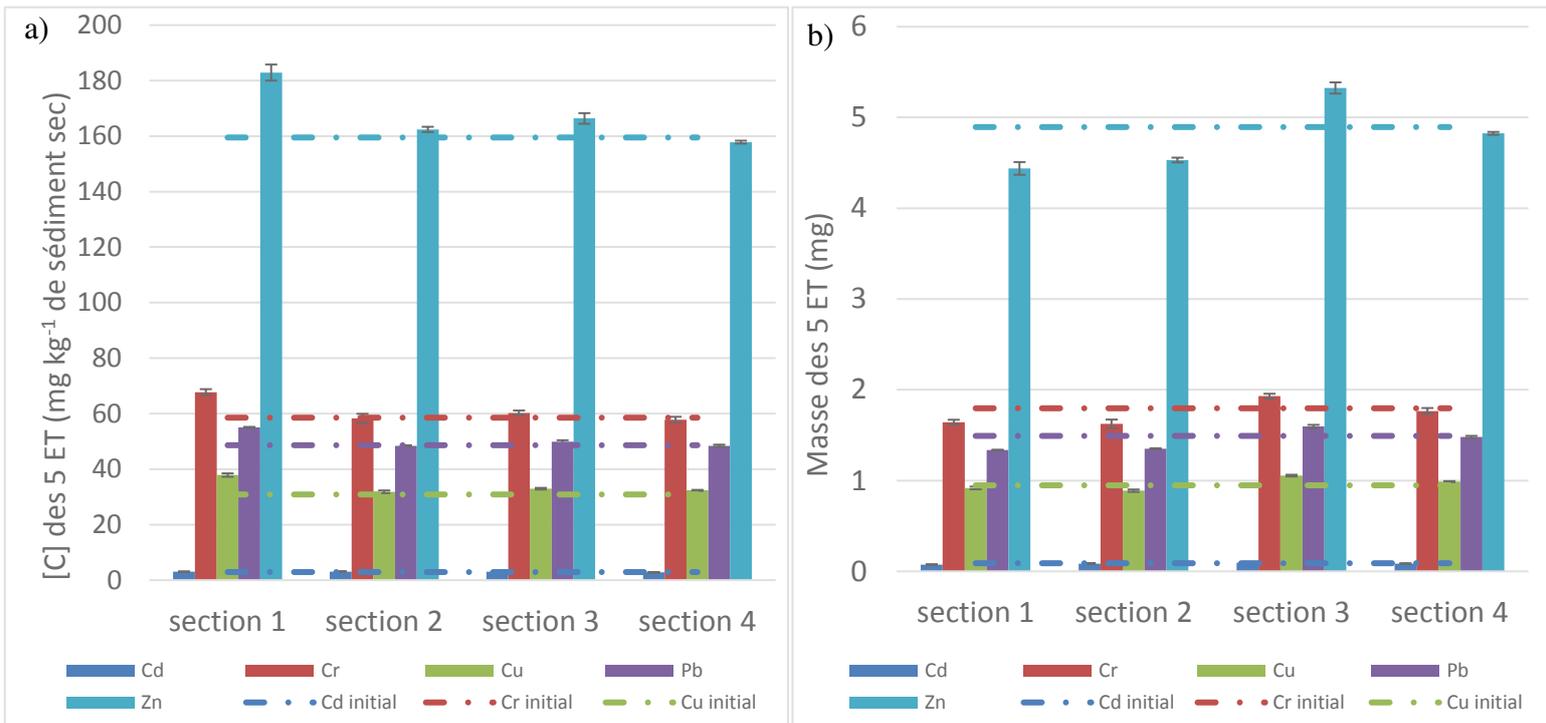


Figure III-29. Concentration a) et masse b) des ET dans les 4 sections du sédiment après l'essai EK5.

#### III.2.1.5.5. Décontamination des HAP et PCB

D'après le Tableau III-10, l'abattement des HAP est nul après l'essai EK5, à la différence de tous les autres essais réalisés précédemment. Par contre, 22,8% d'abattement des PCB ont été obtenus. L'abattement des PCB s'est effectué majoritairement dans les sections proches de la cathode (Figure III-30). Le taux d'abattement des PCB dans l'essai EK5 est lié à l'intensité du FEO. Dans ce cas-là, un faible FEO cumulé donne un taux d'abattement des PCB relativement faible comparé à l'essai EK3. Cependant, on ne peut écarter le phénomène de déchloration (réduction) des PCB à proximité de la cathode, qui contribue à leur abattement.

Tableau III-10. Taux d'abattement des HAP et PCB après le traitement EK5.

TAUX D'ABATTEMENT (%)		
	$\Sigma 16\text{HAP}$	$\Sigma 7\text{PCB}$
<b>EK 5</b>	$-5,9 \pm 2,2$	$22,8 \pm 3,7$

La distribution de la concentration relative et de la masse relative par rapport aux valeurs initiales des HAP et PCB sont présentées dans la Figure III-30. La concentration des HAP se trouve légèrement plus importante que la valeur initiale dans toutes les sections des sédiments après traitement EK5, ce qui signifie que la combinaison de Tween 20 et d'AC facilite l'accès des solvants pendant la phase d'extraction chimique préalablement à l'analyse des échantillons. Malheureusement, si les HAP sont plus extractibles, cette combinaison d'additifs ne permet pas d'améliorer la migration des HAP à cause d'un faible FEO.

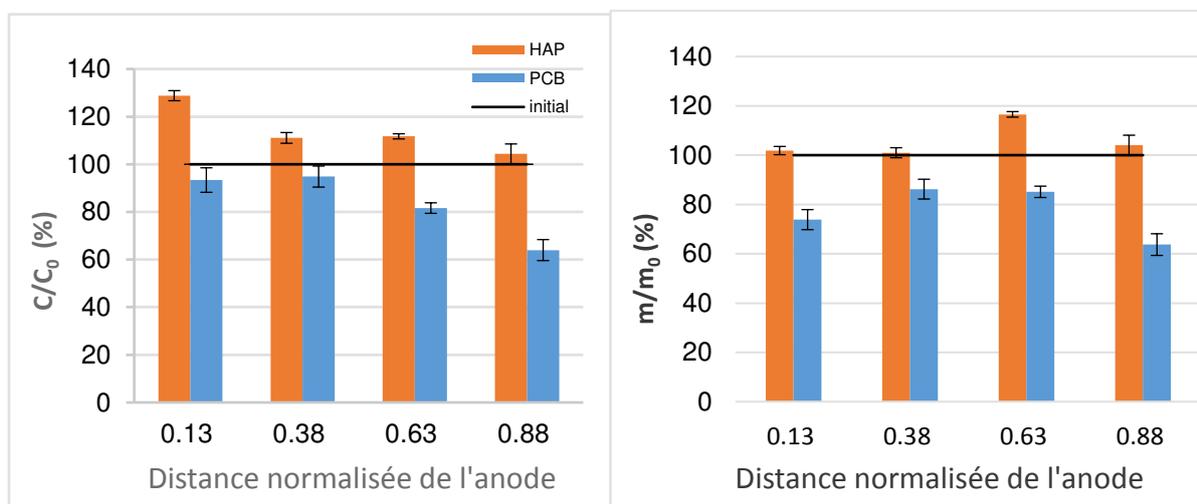


Figure III-30. Concentration relative (a) et masse relative (b) par rapport aux données initiales des HAP et PCB dans les sédiments, dans les différentes sections de l'anode à la cathode après l'essai EK5.

Il est à noter que les résultats d'abattement de la contamination en HAP et ET à l'issue de l'essai EK5 sont décevants et montrent encore une fois la grande variabilité des résultats de remédiation en fonction du sédiment à traiter. En effet, les mêmes conditions de traitement apportées à un sédiment de dragage très proche en composition de celui traité dans cette étude ont amené à des résultats d'abattement des ET compris entre 5,6 et 50,2%, et d'abattement des HAP de 48,1% (Ammami et al, 2015). Comme discuté auparavant, la différence entre les deux sédiments de dragage provient d'un taux de MO beaucoup plus élevé et d'un caractère réducteur

du sédiment étudié ici. La MO abondante (comprenant probablement des fractions carbonées de type suies, issues d'activités anthropiques, sorbants quasi-irréversibles des contaminants organiques lipophiles) peut expliquer l'incapacité du Tween 20 à désorber les HAP. Le caractère réducteur du sédiment anaérobie prélevé dans le canal de Tancarville peut expliquer la formation d'espèces métalliques combinées avec du soufre particulièrement peu mobilisables, y compris à pH très acide. On pourra remarquer que le sédiment traité par Ammami et al (2015) provenait d'un prélèvement directement dans la chambre de dépôt de Tancarville et non dans le canal, sédiment qui avait eu le temps de s'oxygéner, du moins en surface, d'où son potentiel redox positif. Ce processus d'oxygénation semble conduire à un changement lent mais effectif de la spéciation chimique et minéralogique de certains métaux, qui sont alors plus facilement mobilisables, particulièrement en utilisant l'acide citrique comme agent chélatant.

### III.2.2. **Electro-remédiation en semi-pilote**

Comme mentionné auparavant, le surfactant non ionique synthétique Tween 20 a été choisi dans cet essai en semi-pilote en raison de résultats prometteurs préalablement obtenus sur un sédiment de dragage par Ammami et al (2015), mais aussi compte tenu des résultats mitigés obtenus avec les biosurfactants, dont on pouvait supposer que le caractère biodégradable était défavorable à des traitements de longue durée. Les essais EK5 et EK<sub>S</sub>, mis en œuvre avec pratiquement les mêmes électrolytes, ont été réalisés en parallèle et non à la suite, ce qui explique que ce choix des additifs d'amélioration n'a pas été remis en question pour l'essai EK<sub>S</sub>, même après l'obtention des résultats décevants de l'essai EK5.

#### III.2.2.1. **Évolution de l'intensité du courant électrique et consommation d'énergie**

La Figure III-31 montre l'évolution de l'intensité du courant électrique pendant l'essai d'électro-remédiation en semi-pilote EK<sub>S</sub>. L'effet 'flushing' dû à l'application d'une tension intermittente n'est pas observé, probablement à cause du grand volume de sédiments traités et du faible gradient de voltage appliqué ( $0,5 \text{ V cm}^{-1}$ ) afin d'éviter un effet Joule trop important. L'intensité du courant électrique augmente jusqu'à environ 1000 mA pendant les premières 40 h de l'essai et ensuite diminue progressivement jusqu'à atteindre 137 mA à la fin de l'essai. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que les valeurs de courant obtenues durant les essais en pilote de laboratoire, particulièrement l'essai EK5.

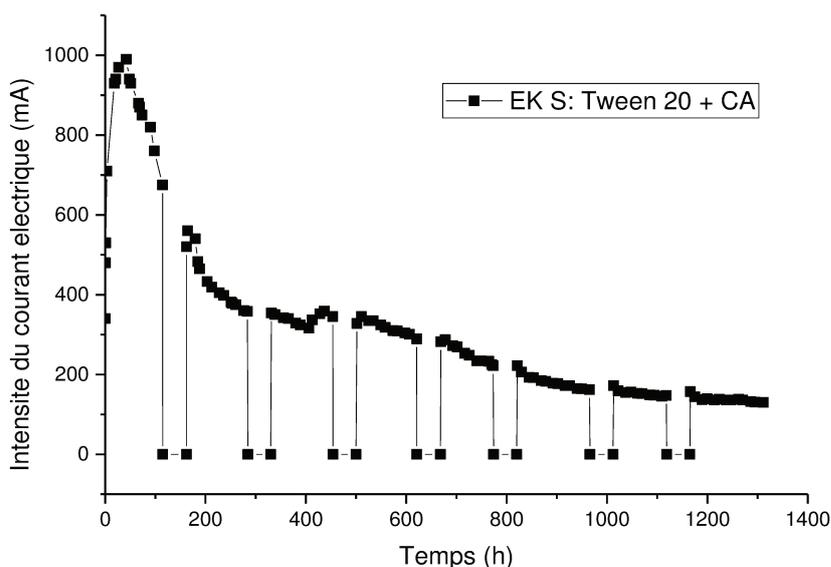


Figure III-31. Evolution de l'intensité de courant électrique pendant l'essai EK<sub>S</sub>.

Comme décrit précédemment, la rapide augmentation du courant au début de l'essai est due à une mobilisation des espèces chargées peu adsorbées sur le sédiment (le sédiment estuarien de Tancarville étant assez salin) et à une électrolyse de l'eau importante dans un sédiment saturé en eau. La diminution qui suit du courant électrique est due à une élimination progressive des espèces chargées par électromigration ou à cause de phénomènes de précipitation d'ions, mais contrairement au pilote de laboratoire, la stabilisation du courant est beaucoup plus lente. Les processus semblent plus lents à cette échelle d'essai.

La consommation d'énergie a été estimée à 9470,4 Wh pendant 1300 h de traitement. Le coût de traitement est de 37,9 euro par tonne avec cette méthode. Par ailleurs, le coût en additifs a été estimé à 68,2 € par tonne de sédiment à traiter (Tableau A6 en annexe II). Ce coût est bien moindre que celui envisagé pour les essais en petit pilote, compte tenu du plus grand rapport entre la quantité de sédiment traité dans le dispositif semi-pilote (48 kg) et la quantité traitée dans le dispositif de laboratoire (380 g).

#### III.2.2.2. Flux électro-osmotiques cumulés

Le FEO cumulé de l'essai EK<sub>S</sub> mesuré à la cathode (8665 mL) est supérieur à celui mesuré à l'anode (7051 mL) (Figure III-32). Après une déshydratation relativement importante du côté de la cathode pendant les premières 180 h, les pentes des courbes de FEO cumulé à l'anode et à la cathode deviennent quasiment équivalentes entre 500 h et 1000 h de traitement, ce qui

signifie que le FEO dans les sédiments est stable (pas d'hydratation ni de déshydratation des sédiments). Après 1000 h de traitement, la pente du FEO cumulé mesuré à l'anode devient un peu plus importante que celle à la cathode, ce qui indique une phase de réhydratation des sédiments par l'anode. Au total, 1614 mL d'eau ont été éliminés du sédiment traité.

Les courbes du FEO cumulé en semi-pilote sont différentes de celles de l'essai EK5, ce qui est probablement dû au fait que le dispositif en semi-pilote est non hermétique.

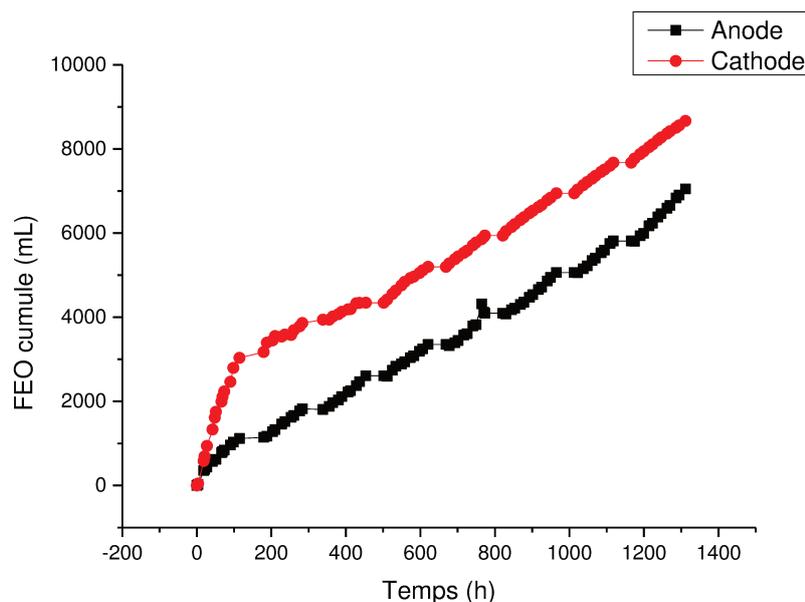


Figure III-32. Flux électroosmotique cumulé mesuré à l'anode et à la cathode pendant l'essai EK<sub>S</sub>.

### III.2.2.3. Variation du pH, de la teneur en eau et de la conductivité électrique des sédiments

La Figure III-33 montre la variation du pH du sédiment après traitement dans les 6 sections allant de l'anode (section 1) à la cathode (section 6), en différenciant les sections découpées dans la partie supérieure du sédiment et celles découpées dans la partie inférieure (voir Figure III.4 b pour le découpage des différentes sections analysées). Les valeurs du pH des sédiments après remédiation EK en semi-pilote sont les plus fortement abaissées sur les positions 1 et 4 aux sections 1 (de 8,7 à 7,2). Pour les sédiments de la section 5 à la position supérieure 4 et de la section 3 à la position 2 (en bleu), leur pH est très peu modifié par rapport à la valeur initiale. A cause du grand volume de sédiments et de leur forte capacité tampon, l'acidification des sédiments a été limitée du côté de l'anode où il y a pourtant génération de protons dans le

compartiment anodique (pH = 2,5 dans le compartiment de l'électrode à la fin de l'essai). Il faut toutefois rappeler que pour des questions d'économies, le choix a été fait de ne pas mettre d'acide citrique dans le compartiment anodique, estimant que l'électrolyse devait être suffisante pour acidifier les sections de sédiment proches de l'anode.

L'effet d'acidification s'affaiblit en allant de la section 1 à la section 5 pour les sédiments de la couche supérieure. En particulier, très peu d'abaissement de pH est observé pour la section 5 (pH= 8,2). La section 6 est quant à elle légèrement acidifiée par rapport au pH initial (pH= 7,9) par l'acide citrique introduit dans l'électrolyte du compartiment cathodique (pH = 3,2 dans le compartiment de l'électrode à la fin de l'essai). Globalement, les valeurs de pH dans les différentes sections du sédiment ne sont pas assez basses pour solubiliser en quantité importante les ET. Les valeurs du pH des sédiments de la couche supérieure sont légèrement plus basses que celles de la couche inférieure. La couche supérieure semble donc plus sensible aux changements induits par le procédé électrocinétique.

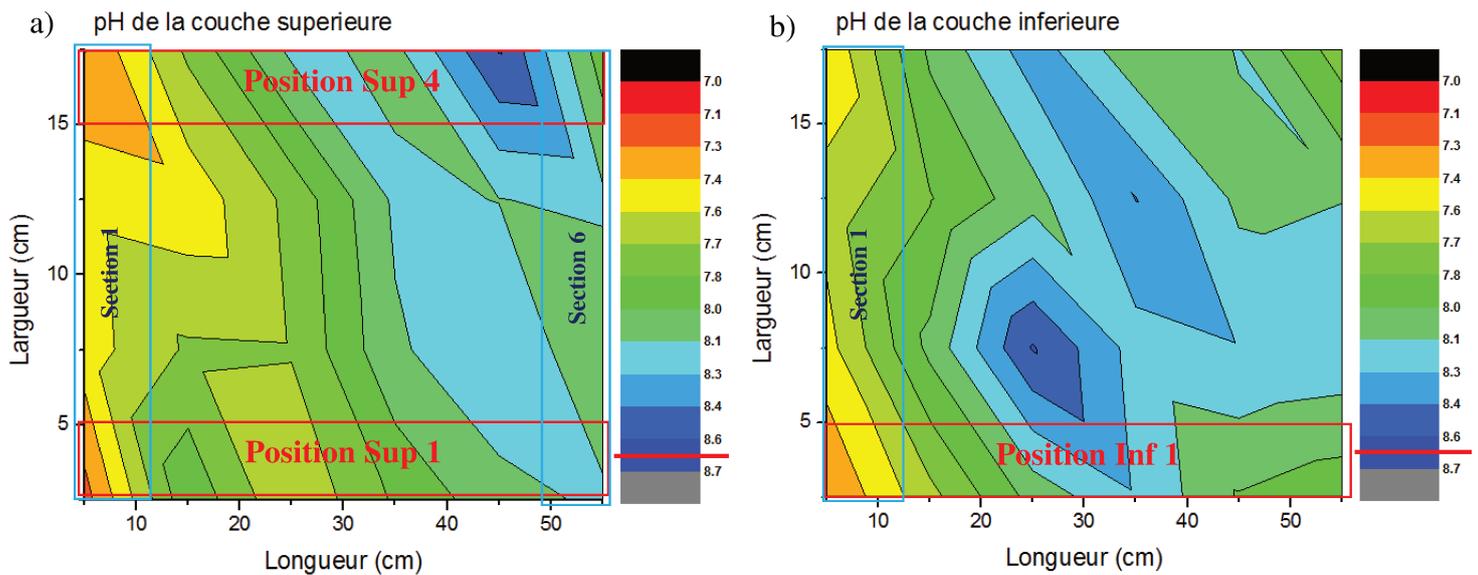


Figure III-33. Variation du pH des sédiments a) de la couche supérieure et b) de la couche inférieure, après l'essai EK<sub>s</sub>. La valeur du pH initial est de 8,7 (visible par le trait rouge).

En effet, il s'est avéré que les sédiments de la couche inférieure étaient plus compacts, avec une teneur en eau plus faible, que ceux de la couche supérieure (Figure III-34). La masse des sédiments des couches inférieures est donc plus grande que celle des sédiments des couches supérieures, ce qui indique que les sédiments de la couche inférieure sont plus difficiles à

acidifier (plus de couleur bleue sur la Figure III-33 b par rapport à la Figure III-33 a. La Figure III-34 met en évidence une déshydratation relativement homogène des sections de sédiment en allant vers la cathode (sections 2 à 6), mais une hydratation plus importante de la section 1, proche de l'anode. On a en effet relevé précédemment une réhydratation du sédiment après 1000 h de traitement, avec un FEO anodique plus important que le FEO cathodique.

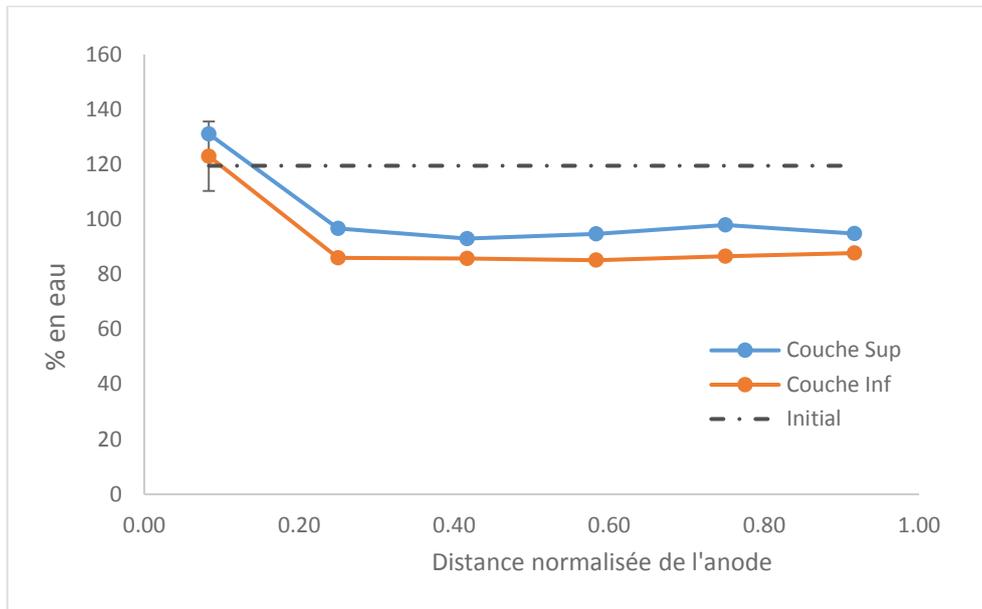


Figure III-34. Variation de la teneur en eau des sédiments dans les sections des couches inférieures et supérieures, de l'anode vers la cathode après l'essai EK<sub>s</sub>.

La CE des sédiments après l'essai EK<sub>s</sub> a fortement diminué (entre 138 et 617  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) par rapport à la valeur initiale, qui était de 1167  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (Figure III-35). La CE des sédiments proches de l'anode est relativement forte à cause de la légère acidification du compartiment anodique (du côté de la section 1) et de l'accumulation de certains ET sous forme ionique, tels que les Zn (voir la section III.2.2.4 suivante), mais aussi des ions provenant des éléments Ca et Mg non mesurés dans notre étude. Grâce au contact direct avec le catholyte (contenant entre autres l'acide citrique), la CE de la section 6 est légèrement supérieure à celle des sédiments présents au centre (sections 3, 4 et 5) où les pH sont les plus élevés (> 8), ce qui provoque une forte précipitation des ions métalliques. La légère acidification de la section 6 est donc favorable

à la présence d'espèces ioniques, que l'on ne retrouve pas dans les sections 3, 4 et 5 non acidifiées.

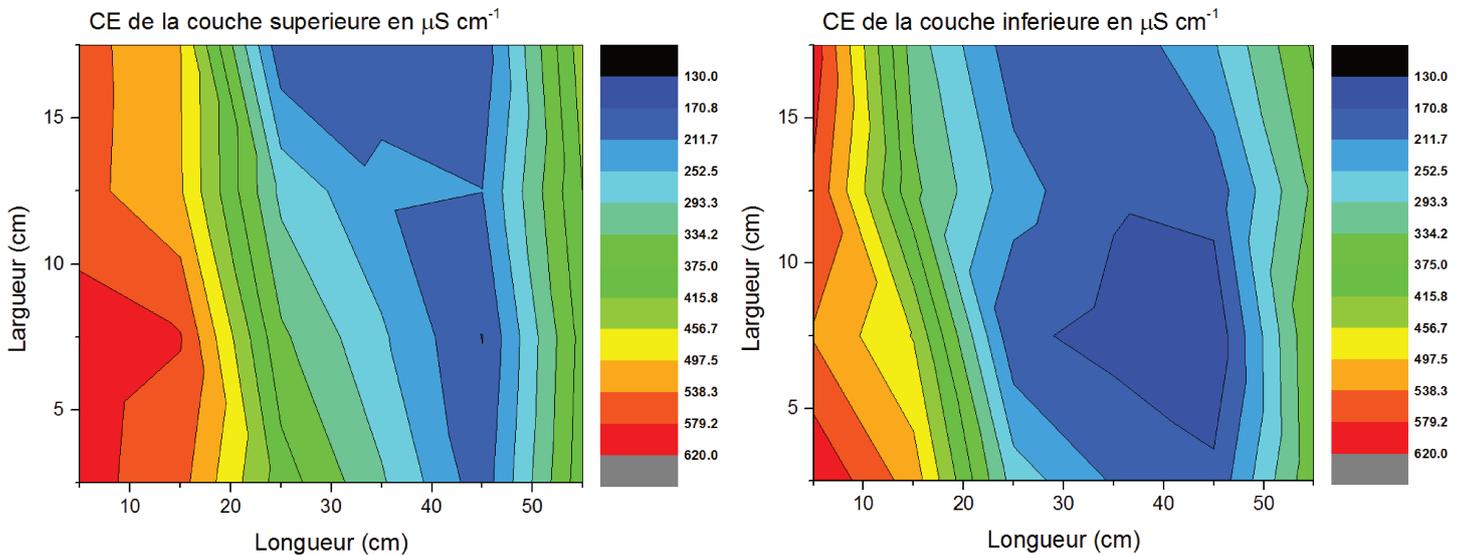


Figure III-35. Variation de la conductivité électrique (CE) des sédiments a) de la couche supérieure et b) de la couche inférieure, après l'essai EK<sub>S</sub>. La CE initiale est de 1167  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

#### III.2.2.4. Abattement des ET

Le taux d'abattement des 5 ET est présenté dans le Tableau III-11. Ces valeurs sont calculées en utilisant les rapports des masses des ET extraits après l'essai EK<sub>S</sub> et les masses des ET dans le sédiment avant l'essai (masses initiales). Le Cr est l'élément le plus facile à remédier parmi les 5 ET ciblés, qui a un abattement de 22,7%. Ce résultat relativement bon est en accord avec ceux des essais en pilote de laboratoire. Les quantités de Cd et Zn n'ont quant à elles pas été abaissées et leurs valeurs négatives sont probablement dues à l'incertitude de la méthode d'analyse. Ce résultat n'est pas surprenant pour le Zn, dont les valeurs d'abattement étaient très faibles après les essais en pilote de laboratoire, mais il l'est plus pour le Cd. En effet, celui-ci avait montré des taux d'abattement dépassant 10% au cours des essais en petit pilote, et était même le métal le plus abaissé pour l'essai EK<sub>5</sub>. Les taux d'abattement du Cu et du Pb sont quant à eux très limités, 5,3% et 9,5% respectivement. Ce résultat n'est pas surprenant pour le Cu, qui montrait déjà des taux d'abattement de cet ordre de grandeur dans les essais en pilote de laboratoire, sauf pour l'essai EK 5. En revanche, on peut remarquer que le taux d'abattement

du Pb est supérieur à celui obtenu lors des essais EK1 à EK3 et EK5, mais qu'il se rapproche du résultat obtenu après l'essai EK4.

Outre le fait que l'essai EK5 a montré que la combinaison Tween 20 et acide citrique (0,1 mol L<sup>-1</sup>) n'était pas des plus favorables à l'abattement des ET dans le sédiment prélevé dans l'écluse de Tancarville, le faible abattement global des ETs ciblés peut aussi être dû au plus faible gradient de voltage appliqué (0,5 V cm<sup>-1</sup>) et peut être également dû à un débit d'alimentation des électrolytes trop faible, de 50 mL h<sup>-1</sup>, conduisant à une acidification insuffisante du sédiment. Par ailleurs, en combinant les résultats de la conductivité électrique, il semble que les ions métalliques non ciblés (tels que Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) contribuant en grande partie à la valeur élevée de la CE initiale, ont été en partie éliminés à l'issue de l'essai EK<sub>S</sub> (d'où une diminution importante de la CE), même si les sédiments restent toujours en environnement alcalin ; alors que les ET ciblés ne sont pas remédiés efficacement et sont majoritairement sous leurs formes immobiles.

Tableau III-11. Taux d'abattement total en la masse des 5 ET ciblés après l'essai EK<sub>S</sub>.

Eléments	Abattement (%)
<b>Cd</b>	-3,3 ± 1,4
<b>Cr</b>	22,7 ± 1,2
<b>Cu</b>	5,3 ± 2,4
<b>Pb</b>	9,5 ± 1,4
<b>Zn</b>	-6,5 ± 1,1

La Figure III-36 montre la distribution en concentration des 5 ET dans les sédiments après l'essai EK<sub>S</sub>. Globalement, les 5 ET ciblés se sont plutôt accumulés du côté de l'anode en présence de la combinaison de Tween 20 et d'acide citrique à 0,1 mol L<sup>-1</sup> comme agent chélatant et acidifiant, ce qui correspond aux résultats de l'essai EK5. Par ailleurs, les sédiments de la couche inférieure ont été mieux remédiés que ceux de la couche supérieure.

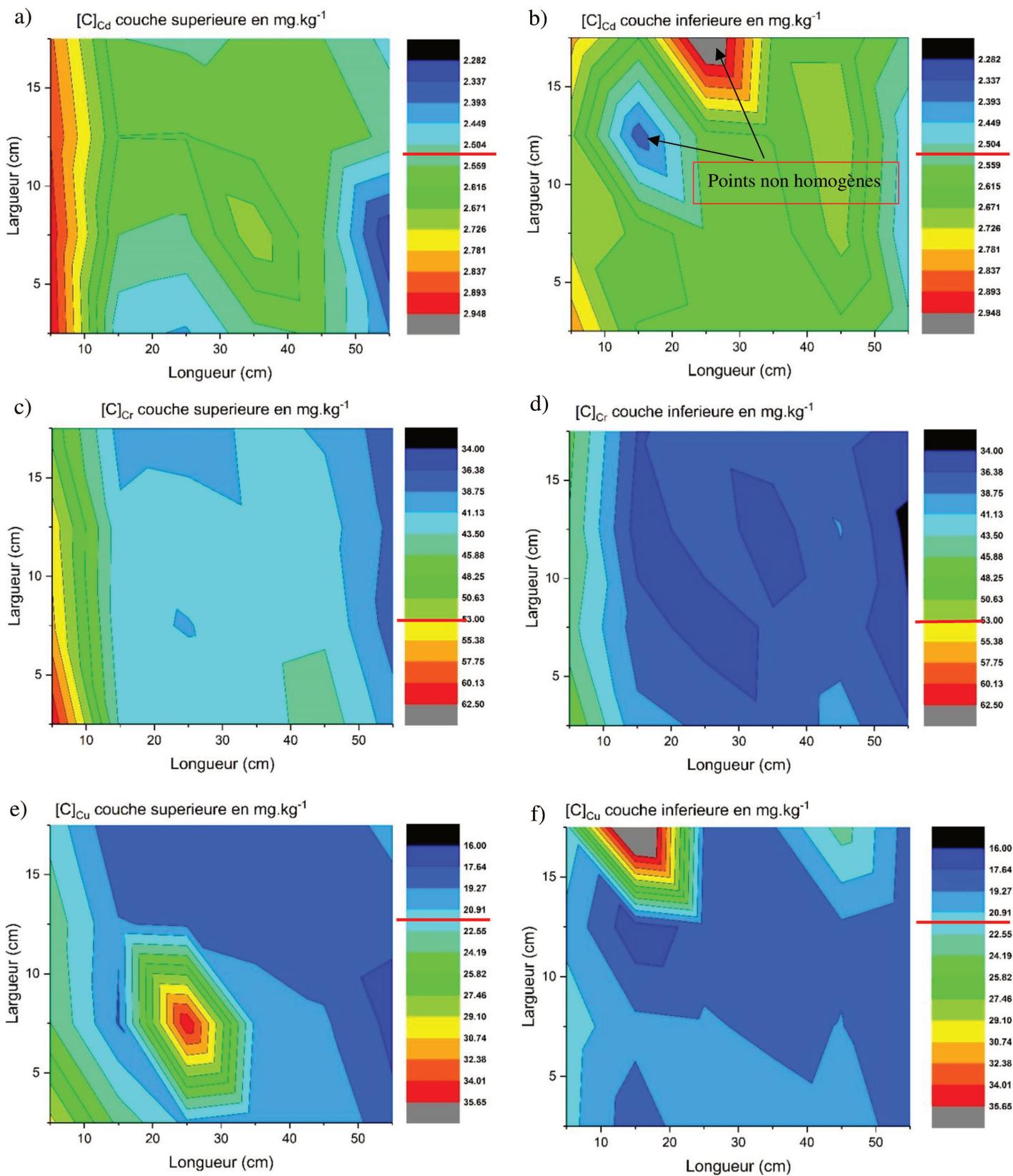
La distribution de la concentration initiale en Cd dans les sédiments de la couche inférieure ne semble pas homogène, ce qui est révélé par deux points aberrants dans la Figure III-36 b. Ceci peut aussi expliquer la valeur négative du taux d'abattement total du Cd. Pour une grande partie des sédiments présents au centre du semi-pilote (de la section 2 jusqu'à la section 5), quelle que soit la couche supérieure ou inférieure, la concentration de l'élément Cd n'a presque pas été

abaissée par rapport à la valeur initiale, ce qui est probablement dû à la faible concentration initiale de cet élément. En effet, comme évoqué précédemment, les éléments les plus faiblement concentrés sont aussi les plus difficiles à remédier, à cause entre autres de la compétition vis-à-vis de l'agent chélatant qui est en faveur des métaux ultra-majoritaires, tels les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . Cependant, on remarque qu'une faible partie du Cd a migré vers l'anode, grâce à l'électromigration des complexes anioniques avec l'acide citrique, et qu'une faible proportion a été éliminée du côté de la cathode (essentiellement dans la partie supérieure).

La migration vers l'anode et l'abattement du Cr sont évidentes en regardant les Figures III-36 c et d. Pour la plupart des sections de sédiments traités, leur teneur en Cr a beaucoup diminué par rapport à la concentration initiale de Cr, et de manière accentuée dans la couche inférieure. Comme décrit précédemment, un environnement plutôt neutre ou alcalin favorise la formation d'espèces anioniques du Cr(VI), solubles et donc mobiles, ce qui est le cas dans ce sédiment peu acidifié, notamment dans la couche inférieure.

Selon la Figure III-36 e, le Cu a un comportement un peu différent des autres métaux, avec une tendance à s'accumuler légèrement au centre de la matrice (section 3 supérieure 2). Cela pourrait cependant être dû à une inhomogénéité du sédiment, qui a été introduit en grande quantité (48 kg) et qui s'est donc avéré très difficile à homogénéiser.

Les Figures III-36 g, h, i et j montrent que le Pb et le Zn ont en partie migré de la cathode vers l'anode, de manière accentuée dans la couche supérieure, où l'on constate une accumulation du côté anodique. L'abattement global des éléments Pb dans les sédiments de la couche inférieure a été significatif alors que leur abattement dans la couche supérieure est presque nul (sections 2 à 5). Comme remarqué auparavant (avec l'essai EK4), une partie du Pb semble mieux éliminée en milieu plutôt neutre ou alcalin, ce qui est le cas de la couche inférieure du sédiment. Quant au Zn, son abattement globalement faible dans la couche inférieure ne compense pas son accumulation du côté anodique dans la partie supérieure, ce qui conduit à un abattement total dans tout le sédiment nul.



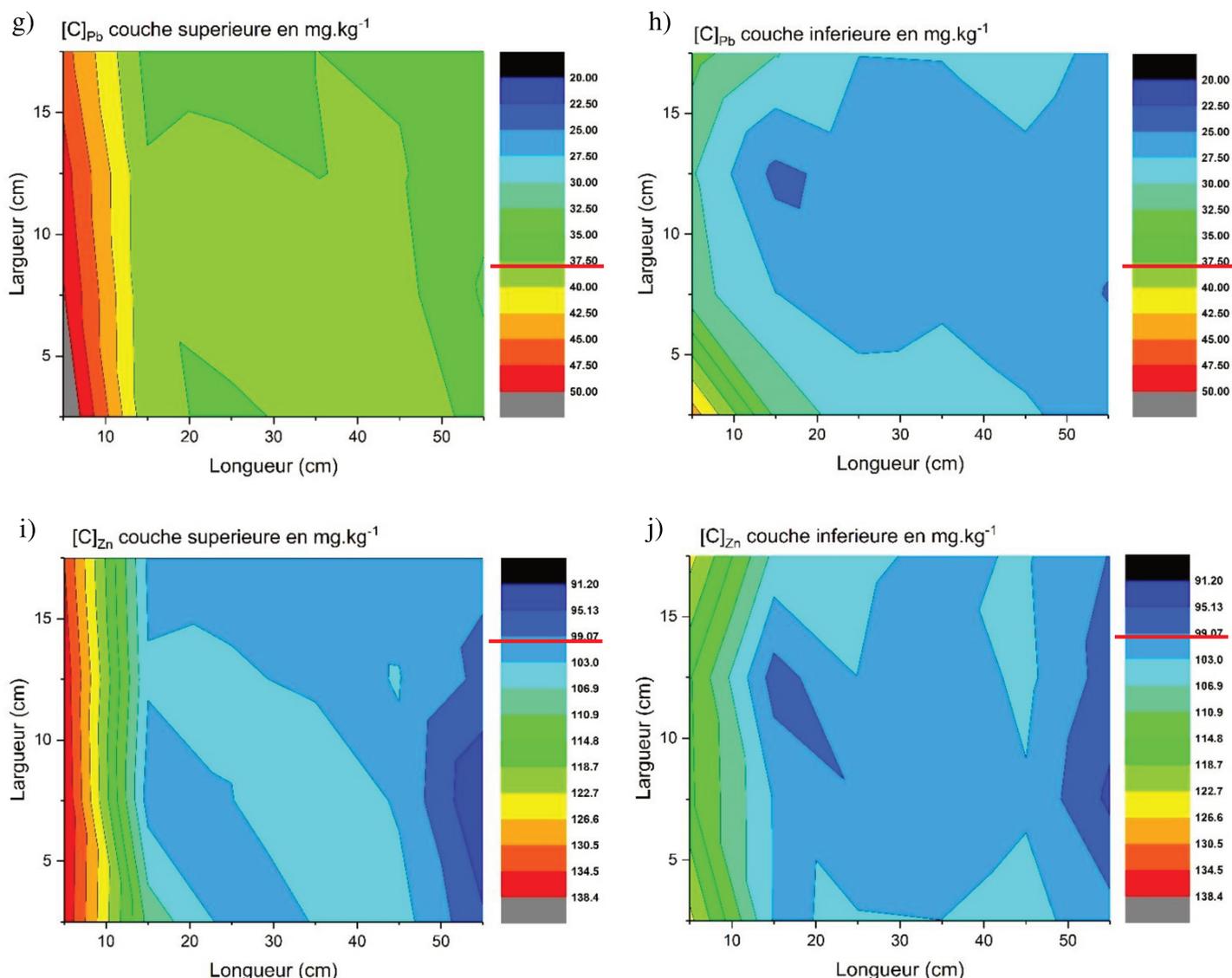


Figure III-36. Distribution spatiale de la concentration des 5 ET dans les sédiments après l'essai EKs, avec Cd (a, b), Cr (c, d), Cu (e, f), Pb (g, h) et Zn (i, j). Les traits rouges indiquent la concentration initiale de 5 ET :  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$  pour Cd ;  $53,0 \text{ mg kg}^{-1}$  pour Cr ;  $21,8 \text{ mg kg}^{-1}$  pour Cu ;  $37,6 \text{ mg kg}^{-1}$  pour Pb ;  $99,6 \text{ mg kg}^{-1}$  pour Zn.

La différence de migration et de niveaux de concentration des ET (tels que Cr, Cu, Pb) entre deux couches de sédiments relativement épaisses a aussi été observée par plusieurs chercheurs, en étudiant la remédiation électrocinétique en grande pilote (Alshawabkeh et al, 2005 ; Zhou et al, 2006). Cette différenciation pourrait être liée au développement éventuel d'une pression positive de l'eau des pores dans la couche inférieure (sous l'effet du poids des sédiments), qui peut provoquer un mouvement secondaire d'eau du bas vers le haut et une migration des contaminants mobiles dans ce sens (Zhou et al, 2006). Cette migration verticale pourrait

expliquer la formation d'une couche mince de croûte des métaux à la surface des sédiments, qui a été effectivement observée dans l'essai EK S (Figure III-37) (Alshawabkeh et al, 2005).

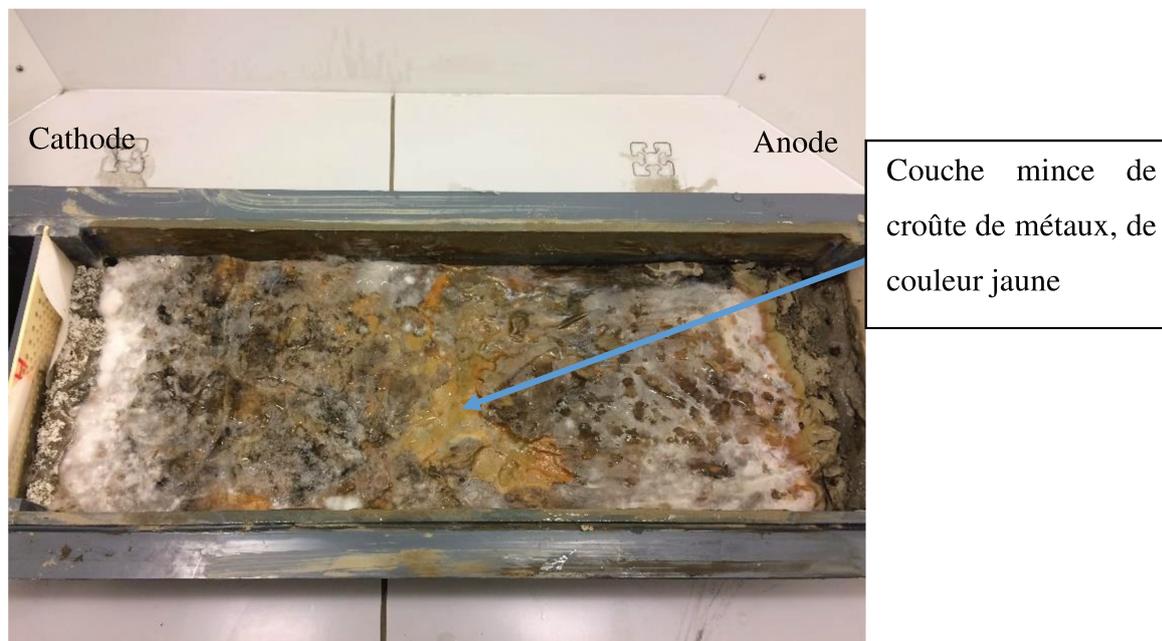


Figure III-37. Photographie de la surface des sédiments après l'essai EK<sub>s</sub>, recouverte par une couche de croûte de métaux (en jaune) et une couche de moisissure (blanche).

Les niveaux de remédiation des métaux à l'échelle semi-pilote ne sont pas encore très satisfaisants (excepté pour le Cr), mais il faut savoir que peu de résultats à cette échelle et en présence d'un sédiment aussi récalcitrant sont rapportés dans la littérature. Un autre essai en semi-pilote sur les mêmes sédiments de Tancarville a été réalisé par Song (2016) dans notre laboratoire en utilisant une tension continue de  $1 \text{ V cm}^{-1}$  et l'acide citrique uniquement en tant qu'agent d'amélioration. Avec une alimentation des électrolytes recyclée, un temps de traitement plus court (21 jours) et une absence de surfactants, un maximum de seulement 2% de taux d'abattement des ET a été observé. Reddy et Cameselle (2009) ont aussi rapporté que les taux d'abattement des ET sont presque nuls pour les sédiments alcalins (riches en carbonates) dans de nombreuses études électrocinétiques.

#### III.2.2.5. Décontamination des HAP et PCB

Le taux d'abattement des contaminants organiques est plus important que ceux des ET, comme cela avait été constaté également dans les essais en petit pilote de laboratoire. En effet, 20,5% des HAP et 21,5% des PCB ont été remédiés après 56 jours de traitement (Tableau III-12). De

manière différente de l'essai EK5, le traitement en semi-pilote a un meilleur taux d'abattement sur les HAP, ce qui pourrait être l'avantage d'une grande échelle, avec un temps de traitement et un débit d'alimentation global des électrolytes plus importants. Contrairement aux autres essais en petit pilote en présence des biosurfactants, l'abattement des deux familles de contaminants (HAP et PCB) est à peu près similaire.

Contrairement aux ET, l'abattement des contaminants organiques (HAP et PCB) de la couche supérieure est plus élevé que celui de la couche inférieure (Figure III-38). Cela indique que les sédiments de la couche supérieure, moins compressés, favorisent la désorption et la migration des HAP et PCB en présence du surfactant (Tween 20), probablement à cause d'un meilleur flux électroosmotique. D'après la Figure III-38, la distribution de la concentration des HAP et PCB est assez hétérogène selon le découpage en largeur du sédiment. Pour la couche supérieure, une migration privilégiée du Tween 20 de l'anode jusqu'à la cathode (c'est-à-dire dans le sens du FEO, le Tween 20 étant non ionique quel que soit le pH du sédiment) s'est probablement mise en place au niveau des sections de sédiments en position Supérieure 3 (sur la largeur 10 – 15 cm), alors qu'il semblerait que moins de Tween 20 ait pu migrer dans le reste du sédiment. Ce « couloir » de migration privilégié est peut-être dû à une hétérogénéité de remplissage du sédiment. Cela provoque un abattement des HAP et PCB particulièrement important pour les sédiments en position supérieure 3 (largeur 10 – 15 cm). L'accumulation des HAP et PCB au centre du sédiment a donc eu lieu uniquement pour les positions supérieures 1, 2 et 4 (Figures III-38 a et c). Pour les sédiments de la couche inférieure, un passage privilégié du surfactant se retrouve cette fois en position inférieure 1 (sur une largeur plus restreinte de 0-5 cm), abaissant significativement la concentration des contaminants par rapport aux autres sections. Par conséquent, l'accumulation des HAP et PCB au centre du sédiment est essentiellement observée pour les positions inférieures 2, 3 et 4. Cette accumulation des HAP et PCB au centre du sédiment (sauf dans des « couloirs » privilégiés de migration du Tween 20) peut s'expliquer par un FEO relativement élevé et constant de l'anode vers la cathode les 1000 premières heures de traitement, qui a appauvri le sédiment en contaminants solubilisés en milieu aqueux (y compris ceux migrant dans les micelles), puis à une reprise tardive du FEO après 1000 h de traitement du côté de l'anode, qui, suite à l'arrêt du traitement, a conduit à un mouvement des contaminants vers le centre, mais à leur arrêt précoce au centre.

Ces résultats sont prometteurs, car ce sont les premiers à montrer un abattement significatif des contaminants organiques lipophiles neutres à l'échelle semi-pilote.

Tableau III-12. Taux d'abattement des HAP et PCB après les traitements EK<sub>s</sub>.

**TAUX D'ABATTEMENT (%)**

	$\Sigma 16\text{HAP}$	$\Sigma 7\text{PCB}$
<b>EK<sub>s</sub></b>	$20,5 \pm 7,6$	$21,5 \pm 8,1$

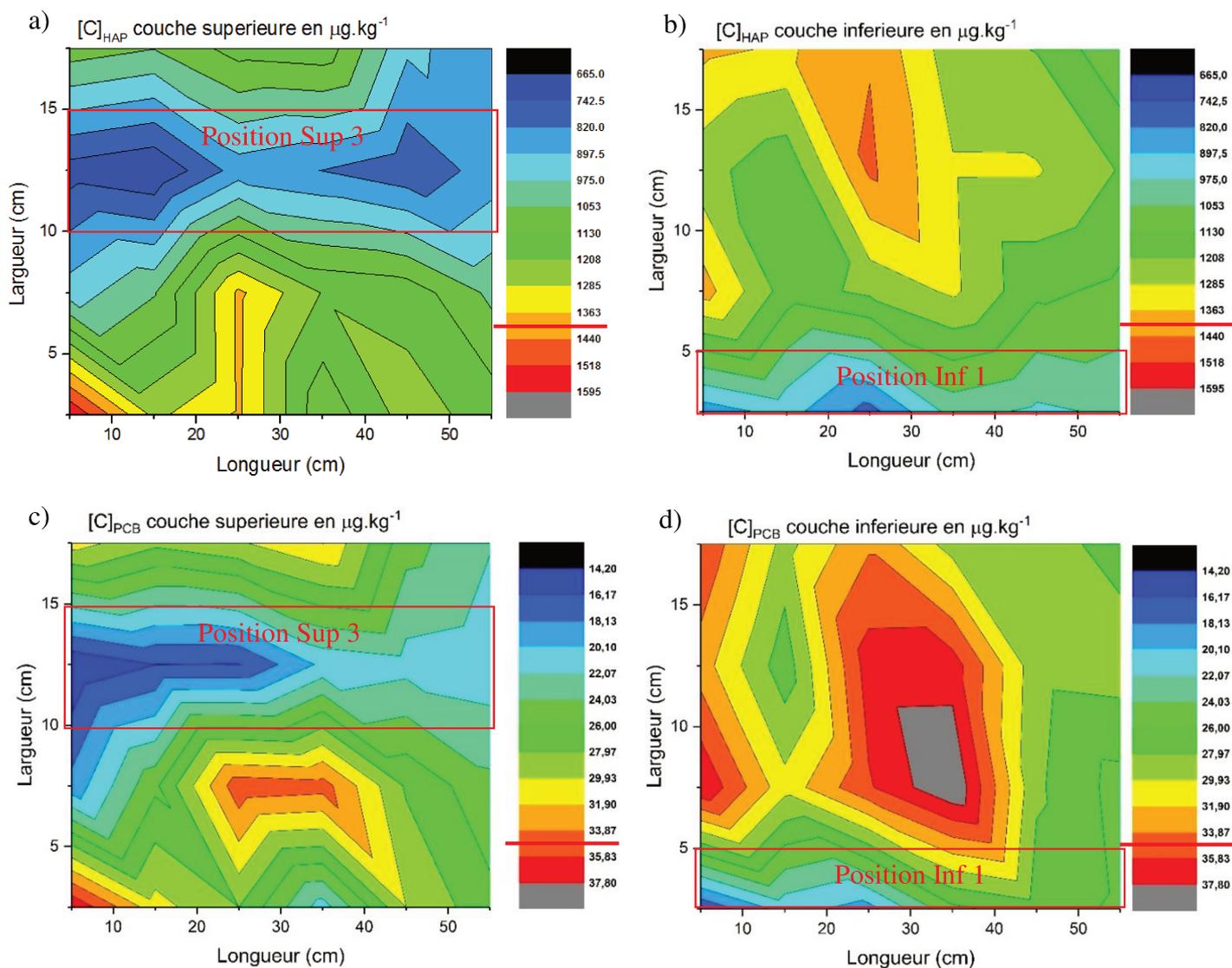


Figure III-38. Distribution de la concentration des HAP (a et b) et PCB (c et d) dans les sédiments après l'essai EK<sub>s</sub>. Les traits rouges indiquent la concentration initiale des HAP et PCB :  $1404,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  ;  $34,9 \mu\text{g kg}^{-1}$  respectivement.

### III.3. Conclusions partielles

La remédiation électrocinétique a un grand potentiel pour l'assainissement ex-situ ou in situ des sédiments de faible perméabilité hydraulique et/ou hétérogènes qui ont été contaminés par des contaminants diversifiés, à savoir des composés organiques lipophiles et/ou des métaux lourds. Cependant, la réussite du procédé d'électroremédiation dépend fortement des conditions géochimiques spécifiques du sédiment à traiter telles que la composition minéralogique du sédiment (teneur en particules fines, en matière organique, en carbonates, en fractions réduites,...) ou du vieillissement des contaminants, mais également des conditions employées lors du traitement EK, à savoir des électrolytes employés et des conditions électriques appliquées (Reddy, 2013).

Les essais EK préliminaires sur un sédiment reconstitué, proche en constitution du sédiment de Tancarville (issu d'opérations de dragage du Grand Port Maritime du Havre), ont montré que l'emploi d'acide citrique en tant qu'agent chélatant et de biosurfactants, tels des rhamnolipides et de la saponine, conduisaient à des résultats relativement faibles pour l'abattement des métaux, mais encourageants, et des résultats très faibles pour les HAP et PCB. Cependant, un début de migration des éléments au sein du sédiment traité laissait penser que la durée du traitement devait être significativement allongée, à cause d'une résistance du sédiment à l'acidification due à son fort taux de carbonates.

Les essais sur le sédiment naturellement contaminé de Tancarville ont montré que l'ajout d'additifs dans les électrolytes (agent chélatant + surfactants) était indispensable pour améliorer non seulement l'abattement des métaux lourds, mais également celui des HAP et PCB. Malgré l'obtention d'un flux électroosmotique extrêmement faible à très forte concentration en acide citrique, le mélange d'acide citrique à  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  et de saponine s'est révélé la meilleure combinaison pour diminuer les teneurs en Cd, Zn et Cu, ainsi que les HAP et PCB. Cependant, le taux de carbonates étant très élevé dans le sédiment de Tancarville, l'acidification a été limitée dans les sections proches de la cathode, conduisant à un abattement en métaux limité, notamment dans le cas du Zn (Reddy, 2013). La forte teneur en matières organiques, ainsi qu'en fractions réduites (contenant probablement des sulfures) dans le sédiment, ont également été responsables de ce faible taux d'abattement des métaux, l'acide citrique étant un chélatant trop faible pour extraire et chélater les métaux adsorbés sur ces fractions (Elliott et Brown, 1989 ; Maini et al, 2000). En effet, ce type de chélatant peu sélectif semble peu efficace lorsque la concentration d'ions ciblés est faible et la concentration d'ions non ciblés ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )

est élevée, ce qui est le cas du sédiment de Tancarville, très salin : la compétition n'est alors pas en faveur des métaux minoritaires (Kim, 1996 ; Mosavat et al, 2012). Il a été toutefois remarqué qu'en présence d'un chélatant plus fort (EDDS), et dans un sédiment alcalin, l'abattement des Pb a été sensiblement améliorée ; mais c'est surtout le Cr qui a bénéficié le plus de cet environnement basique, avec la formation de formes chimiques anioniques mobiles même à pH alcalin.

Pour la remédiation des contaminants organiques neutres, l'utilisation des agents d'amélioration tels que les biosurfactants a permis de mieux désorber les HAP et PCB des particules de sédiment et d'augmenter leur solubilisation dans le liquide poreux (Park et al, 2007 ; Hahladakis et al, 2013 ; Ammami et al, 2015). Le biosurfactant non-ionique (saponine), avec sa faible valeur de CMC, sa petite taille de micelles et l'absence de répulsion électrostatique avec les particules de sédiment, s'est révélé plus efficace que le rhamnolipide anionique pour éliminer les HAP et PCB, à condition d'être dans un environnement de pH < 6,5. En effet, le mouvement des contaminants organiques neutres ne dépend pas seulement du flux électroosmotique, mais aussi de l'électrophorèse des micelles (colloïdes), qui, si elles sont non ioniques, vont dans le même sens que le FEO. Les PCB semblent être plus faciles à éliminer que les HAP du sédiment, même si la quantité initiale des PCB est beaucoup plus faible. En effet, l'élimination des HAP dépend essentiellement de l'électrophorèse des micelles et donc du pH du sédiment, tandis que la migration des PCB dépend aussi de l'intensité du FEO, les PCB étant polarisables et pouvant être aussi transportés par le flux d'eau une fois désorbés par le surfactant. L'utilisation d'un surfactant synthétique (le Tween 20), non ionique sur toute la gamme de pH du sédiment, a montré que le Tween 20 ne pouvait pas désorber quantitativement et transporter les HAP vers les électrodes à cause d'une forte inhibition du courant électrique et du FEO ; les PCB pourraient être mieux remédiés que les HAP par un phénomène de dégradation par déchloration à la cathode.

Les essais réalisés en semi-pilote de laboratoire ont montré que les 5 ET ont plutôt migré vers l'anode, avec un appauvrissement à la cathode, mais leur abattement est resté très limité. Le cas du Cr est différent, avec un abattement beaucoup plus important que celui des autres métaux ciblés : une acidification des sédiments insuffisante (en utilisant  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide citrique à la cathode uniquement et avec un débit d'alimentation des électrolytes de  $50 \text{ mL h}^{-1}$ ) est en effet responsable du maintien d'un pH alcalin dans une grande partie du sédiment, favorable à la mobilité de formes anioniques oxydées du Cr ( $\text{Cr}_{\text{VI}}$ ). Par ailleurs, l'abattement des contaminants organiques lipophiles neutres s'est avéré différent selon la profondeur du sédiment et dépend

donc fortement de l'hétérogénéité spatiale du sédiment. Contrairement à l'essai en cellule de laboratoire, l'abattement des HAP et des PCB, de l'ordre de 20%, a montré que le Tween 20 pouvait être quand même un surfactant prometteur dans le cadre des essais à grande échelle.

Cependant, il faut noter que l'abattement des contaminants dans le sédiment traité n'est pas un critère suffisant pour affirmer qu'un procédé de dépollution est efficace et peut être envisagé à l'échelle du terrain sans impact important sur l'écosystème. Il est également important d'y associer des études d'impact éco-toxicologique pour mettre en évidence l'intérêt d'utiliser certains additifs d'amélioration plutôt que d'autres, pour montrer l'influence de certains contaminants sur la toxicité du sédiment, qui devront donc être probablement plus ciblés par le procédé de décontamination. C'est l'objet du chapitre IV suivant.

## **Chapitre IV. Analyse toxicologique des sédiments avant et après traitement EK**

## IV.1. Introduction

La démonstration de l'efficacité d'une méthode de remédiation repose généralement sur sa capacité à abaisser les niveaux des substances polluantes et toxiques ciblées. Cependant, les transformations chimiques qui se produisent pendant le traitement peuvent modifier la mobilité / accessibilité des contaminants et les rendre plus dangereuses pour les organismes vivants même si leur niveau diminue. C'est pourquoi il est intéressant d'effectuer des tests de toxicité pour démontrer l'efficacité d'un processus d'assainissement (Wang et al, 2009). Différentes méthodes complémentaires telles que les approches « basées sur la substance » et « matricielles » permettent d'évaluer le risque écologique. L'approche « basée sur la substance » repose sur le respect de seuils (screening values, SV) définis pour chacune des substances. De mise en œuvre aisée, elle s'appuie sur les analyses physico-chimiques des composés et les banques de données écotoxicologiques. Elle caractérise le risque des substances considérées indépendamment les unes des autres. Elle ne permet toutefois pas de rendre compte de la biodisponibilité des contaminants et apparaît ainsi moins réaliste que l'approche « matricielle » qui tient compte du lien potentiel entre les propriétés physico-chimiques de la matrice et la toxicité, et prend en compte l'effet de mélange des substances (additivité, synergisme, antagonisme) (Perrodin et al, 2012 ; Pivato et al, 2017). Parmi les nombreux tests développés jusqu'à présent, les essais biologiques *in vivo* utilisant des organismes aquatiques permettent d'évaluer de façon pertinente la toxicité des sédiments et leurs effets biologiques potentiels sur l'environnement (Casado-Martínez et al, 2007; Giltrap et al, 2009; Mamindy-Pajany et al, 2010). Parmi les animaux aquatiques, les invertébrés présentent un intérêt majeur car ils représentent 95% de la faune sauvage. Les copépodes ont été proposés comme des espèces de référence pour la bio-évaluation des milieux d'eau douce, estuarien et marin (Kulkarni et al, 2013; Kwok et al, 2015). Le copépode calanoïde *Eurytemora affinis* est une espèce dominante des estuaires de l'hémisphère nord capable de bioaccumuler divers contaminants comme les PCB et les HAP (Cailleaud et al, 2007). Compte-tenu de sa pertinence écologique, cette espèce est devenue un modèle pour les études d'écotoxicologie (Forget-Leray et al, 2005; Lesueur et al, 2015; Legrand et al, 2016). Toutefois, la majorité des études porte sur l'évaluation de la toxicité de matrices environnementales (eau, sédiments) : peu d'études ont évalué l'écotoxicité des sédiments après un traitement de décontamination (Libralato et al, 2008; Piou et al, 2009). Dans le cas de la remédiation électrocinétique, les études biologiques sur les sédiments traités sont particulièrement rares (Wang et al, 2009) et aucune étude n'a à ce jour porté sur la caractérisation, chez des invertébrés, de la toxicité de sédiments après traitement EK.

Dans ce contexte, le but de cette étude est d'évaluer l'évolution de la toxicité d'un sédiment naturel après remédiation électrocinétique en utilisant le modèle *E. affinis*. Les copépodes ont été exposés aux sédiments des tests EK0 à EK5 (Tableau III-1) afin d'étudier l'influence des paramètres des traitements EK et des niveaux de contamination des matrices sur leur toxicité.

## **IV.2. Matériels et méthodes**

### **IV.2.1. Lyophilisation des sédiments**

Les sédiments avant et après le traitement électrocinétique ont été séchés par la méthode de lyophilisation qui permet d'éliminer entièrement l'eau à froid. Les sédiments ont ainsi été préalablement congelés à -20°C puis déshydratés dans un lyophilisateur (Alpha 1-2 LD plus, Martin Christ) avec une pression très faible (1-5 Pa) permettant la sublimation de l'eau. Cette technique possède plusieurs avantages : 1) diminution de la perte des HAP volatils de faibles masses molaires tels que naphthalène et acénaphène ; 2) élimination de l'eau plus efficace par rapport à la méthode classique (chauffage à 35-40°C pendant plusieurs jours) car la lyophilisation permet l'élimination de l'eau captive (molécules d'eau piégées en surface de particules de sédiments) ; 3) meilleure accessibilité de l'eau et ainsi meilleure renaturation des échantillons.

Les sédiments lyophilisés ont ensuite été broyés de façon à obtenir une matrice de granulométrie très fine (taille des particules < 100 µm) à l'aide d'un mortier puis conservés à -20°C dans des tubes opaques à bouchon à vis préalablement pyrolysés.

### **IV.2.2. Préparation des éluviats**

La veille de l'exposition, 0,2 g de sédiments ont été dispersés dans 40 mL d'eau de salinité 10 (mélange d'eau de mer traitée aux UV et d'eau distillée ; Aquacaux) dans un bécher préalablement pyrolysé de contenance 100 mL. Le mélange a été placé sous agitation pendant 24 h à température ambiante et à l'obscurité puis centrifugé à 4000 g (16°C) pendant 20 min. L'éluviat (surnageant aqueux) a ensuite été prélevé pour les tests d'exposition. Des éluviats de sédiments avant et après traitement (essais EK0 à EK5,) ont donc été préparés. Les éluviats correspondant au sédiment avant traitement EK seront appelés « sédiment initial ». Les éluviats

obtenus après traitement ont été préparés à partir du découpage du sédiment en 4 sections, de la section 1 près de l'anode à la section 4 près de la cathode.

#### IV.2.3. Prélèvement et culture des copépodes *Eurytemora affinis*

Les copépodes *E. affinis* ont été collectés en Seine à proximité du Pont de Tancarville (longitude 0°15'52"E, latitude 49°29'19"N) 2 heures après la pleine mer avec des filets de maille 200  $\mu\text{m}$  (Figure IV.1 a). Afin d'éliminer les prédateurs du prélèvement, le contenu des filets a été filtré avec un tamis (maille 500  $\mu\text{m}$ ) puis rincé avec de l'eau de Seine. Les copépodes ont été transférés dans une glacière isotherme et ramenés rapidement au laboratoire. Après décantation des particules sédimentaires dans la glacière pendant 1 h à 16°C, les copépodes ont été transférés dans des béciers de 5 L contenant pour moitié de l'eau de salinité 10 préalablement oxygénée (mélange d'eau de mer traitée aux UV et d'eau distillée). Les copépodes ont ensuite été collectés avec un filtre à café (200  $\mu\text{m}$ ) et déposés dans des aquariums contenant de l'eau de salinité 10 préalablement oxygénée (environ 1 individu par mL). Les copépodes ont été nourris quotidiennement avec l'algue *Isochrysis galbana* (Figure IV.1 b) à raison de 15 000 cellules par mL diluées dans de l'eau de salinité 10. Les individus morts ont été éliminés régulièrement par pompage.

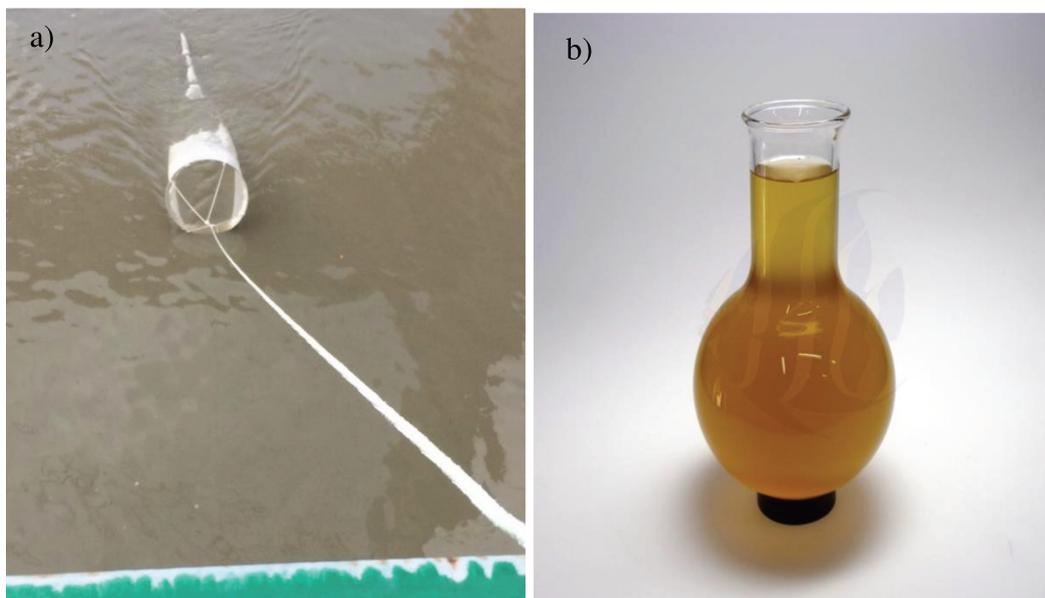


Figure IV-1. a) Filet à plancton (pores de 200  $\mu\text{m}$ ) utilisé pour le prélèvement des copépodes. b) culture des algues *Isochrysis galbana* pour l'alimentation des copépodes.

#### IV.2.4. Tests de mortalité

Les tests de mortalité ont été réalisés en condition statique (sans renouvellement de milieu) selon la norme ISO/CD14669 définie pour le copépode marin *Acartia tonsa*. Des individus mâles (10 par réplicat) (Figure IV.2 a) ont été triés sous stéréomicroscope et placés dans des cristallisoirs en verre préalablement pyrolysés contenant 10 mL d'eau de salinité 10 (témoin) ou 10 mL d'élutriat. Trois réplicats par condition ont été réalisés (Figure IV.2 b). L'exposition a été réalisée pendant 96 h à 16°C (photopériode 12 h/12 h). Les copépodes n'ont pas été nourris pendant l'exposition. Un comptage des individus morts a été réalisé toutes les 24 h.

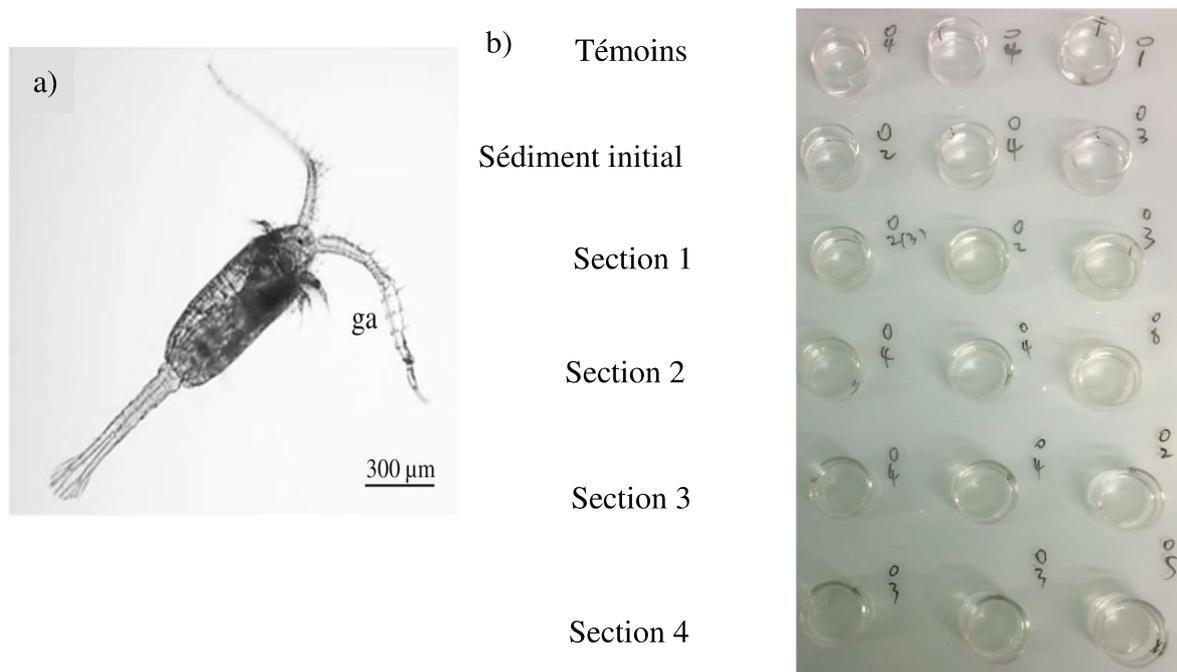


Figure IV-2. a) *E. affinis* mâle. b) Exemple du test d'exposition in vivo réalisé sur des copépodes exposés à de l'eau de salinité 10 (témoin) ou à différents élutriats du sédiment non traité (initial) ou traité, découpé en 4 sections.

### IV.3. Résultats et discussion

#### IV.3.1. Mortalité d'*E. affinis* avant et après les remédiations EK

On rappelle que l'essai EK0 correspond à un traitement électrocinétique uniquement avec de l'eau distillée, l'essai EK1 correspond à un traitement avec de l'acide citrique ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) et du rhamnolipide ( $1,2 \text{ g L}^{-1}$ ), l'essai EK2 à un traitement avec de l'acide citrique ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ )

et de la saponine ( $0,85 \text{ g L}^{-1}$ ), l'essai EK3 à un traitement avec de l'acide citrique ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) et de la saponine ( $0,85 \text{ g L}^{-1}$ ), l'essai EK4 à un traitement avec de l'EDDS ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) et de la saponine ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) et enfin l'essai EK5 à un traitement avec de l'acide citrique ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) et du Tween 20 ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) (Tableau III.1).

Les résultats des tests d'exposition (Figure IV.3) ont montré que les sédiments initiaux (avant traitement) n'exercent pas d'effets létaux significatifs par rapport aux témoins (Test de Fisher,  $p > 0,05$ ), sauf pour l'essai EK3 dont la toxicité est accrue de manière significativement différente après 96 h d'exposition (Test de Fisher,  $p = 0,04$ ).

Après l'essai EK0, les sédiments ont globalement présenté la même toxicité que les sédiments non traités (Figure IV.3 a) (Test de Fisher,  $p > 0,05$ ). Toutefois, la mortalité tend à augmenter légèrement pour les sections 1, 2 et 4 dès le premier jour d'exposition, alors que cette tendance n'est retrouvée à la section 3 qu'à partir de 96 h d'exposition.

Par ailleurs, l'étude de la toxicité des sédiments traités avec les combinaisons d'acide citrique  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  et des biosurfactants (EK1, EK2) a montré que les sections 1 et 2 étaient significativement plus toxiques que le sédiment initial (Test de Fisher,  $p < 0,05$ ) (Figures IV.3 b, c) ; en revanche, les sections 3 et 4 n'ont eu aucune influence significative sur la mortalité relative des copépodes (Test de Fisher,  $p > 0,05$ ). La section 4 était toutefois légèrement moins toxique que la section 3 dans les deux cas. Les traitements EK1 et EK2 ont donc permis de réduire légèrement la toxicité aigüe des sédiments aux sections 3 et 4 marquées par une légère augmentation de la survie des copépodes, bien que celle-ci ne soit pas significative. Concernant l'essai EK3, dont la teneur en acide citrique a été diminuée par rapport aux essais EK1 et EK2 ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), les sections 1 et 2 n'étaient globalement pas significativement plus toxiques que le sédiment initial (Test de Fisher,  $p > 0,05$ ). Seule la toxicité du sédiment à la section 3 a été significativement réduite par rapport au sédiment initial, particulièrement après 96 h d'exposition (Test de Fisher,  $p = 0,025$ ). D'une façon générale, les sections proches de l'anode (i.e. sections 1 ou 2), sont apparues particulièrement toxiques pour les tests EK1 et EK2. Au contraire, les sections 3 et/ou 4 (plus proches de la cathode) ont présenté soit une toxicité similaire (EK 1, EK2 et EK3), soit une toxicité inférieure au sédiment initial (EK 3, section 3).

Concernant l'essai EK4, la toxicité aigüe du sédiment s'est révélée significativement différente de celle du sédiment initial (Test de Fisher,  $p < 0,05$ ) ; ainsi, tous les copépodes ont été tués pendant les 48 premières heures d'exposition, quelles que soient les sections du sédiment traité. Une mortalité de 100% a d'ailleurs été observée dès 24 h pour la section 1. La combinaison de

l'EDDS ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) et de la saponine ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) s'est ainsi révélée létale pour les copépodes, quelle que soit la section considérée.

Enfin pour l'essai EK5, bien que les sédiments des sections 1, 2 et 3 soient un peu plus toxiques que les témoins et le sédiment initial, les sédiments traités ont une toxicité aigüe relativement faible par rapport aux autres essais (EK1 à EK4), voire par rapport à l'essai EK0. Plus particulièrement, la toxicité du sédiment à la section 4 semble être nulle pendant 72 h d'exposition. Ces résultats signifient que le Tween 20 utilisé à la concentration de  $5 \text{ g L}^{-1}$  pendant l'essai EK5 n'est pas néfaste à l'environnement aquatique car il ne provoque aucune toxicité supplémentaire, présente dans certaines sections sédimentaires des essais EK1 à EK4.

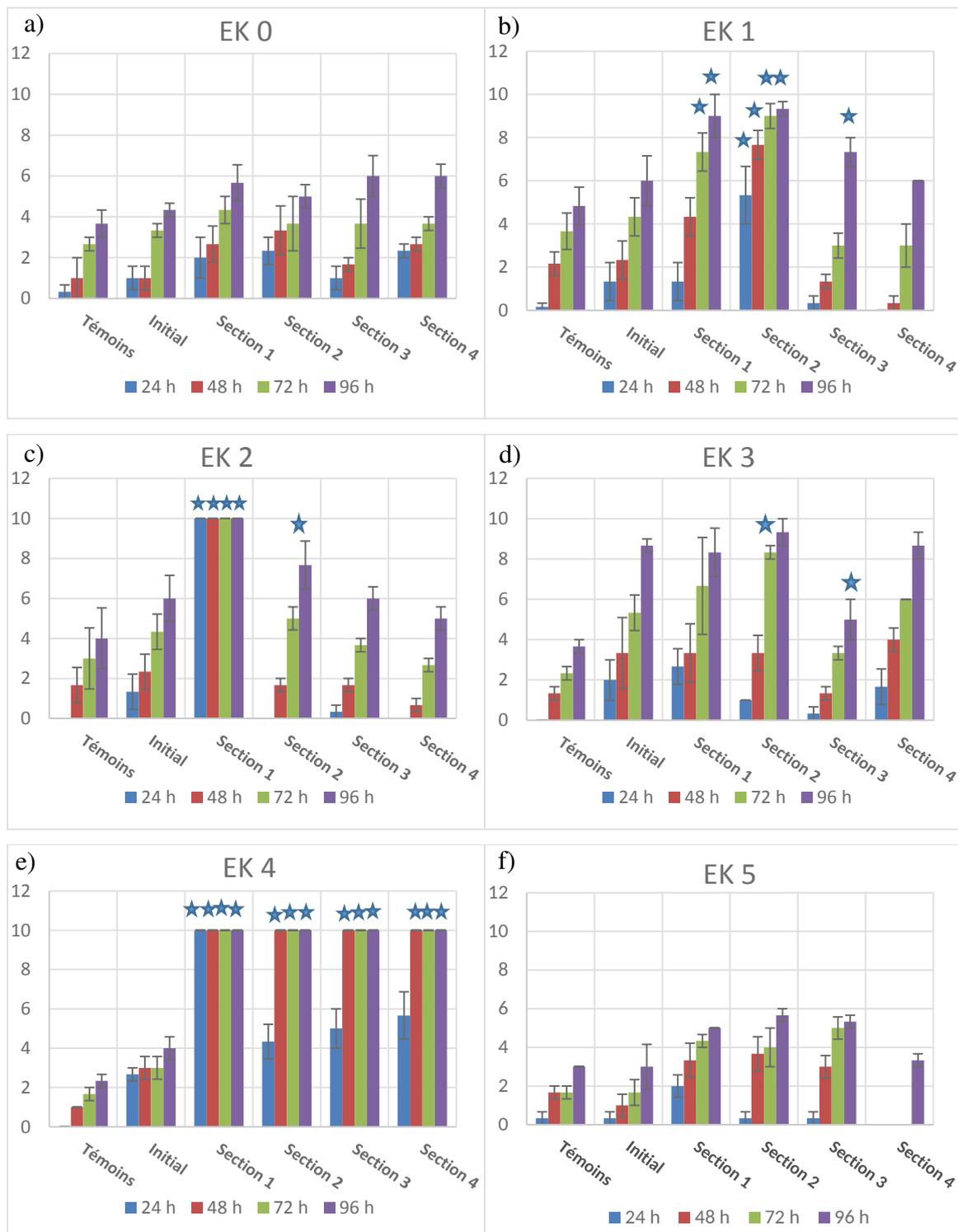


Figure IV-3. Mortalité des copépodes *E. affinis* exposés pendant 96 h à des éluviats de sédiments naturels avant et après traitement électrocinétique. Les étoiles représentent les effets toxiques significatifs par rapport au sédiment initial non traité (Test de Fisher,  $p < 0,05$ ).

### IV.3.2. **Impact de la nature des additifs, du pH et des contaminants sur la mortalité d'E. affinis**

L'effet biologique aigu observé sur les copépodes est le résultat de l'exposition des animaux à un mélange de composés, incluant les contaminants ciblés dans notre étude mais également des contaminants non étudiés. Il est également influencé par les propriétés physico-chimiques des éluviats, et en particulier par le pH, capable d'affecter la solubilité de certains composés (notamment les espèces ioniques) et donc la conductivité électrique (CE), le potentiel d'oxydo-réduction (Eh), les réactions de complexation, etc (Quina et al, 2009).

Afin de comprendre les corrélations entre les facteurs potentiellement influents sur la mortalité relative des copépodes, une analyse en composantes principales (ACP) (voir Annexe III) pour les essais EK0, EK1, EK2 et EK3 a tout d'abord été réalisée, en choisissant la mortalité relative des copépodes à 24, 48, 72 et 96 h comme variables actives (la mortalité relative étant la mortalité à un temps donné à laquelle on retranche la mortalité du témoin). D'autres facteurs tels que la concentration en biosurfactant, en acide citrique (AC), la concentration en métaux, PCB totaux et HAP totaux et le pH des éluviats ont également été confrontés aux résultats de mortalité relative (Figure IV.4). Les composantes F1 et F2 de l'ACP ont représenté 61,54% de la variance totale et n'ont pas expliqué complètement le modèle. Les corrélations entre axes F1 et F3 ou F2 et F3 ont été étudiées mais ne se sont avérées pertinentes. L'étude de la matrice des coefficients de corrélation de Pearson ( $r$ ) a été utilisée pour comparer le taux d'accord entre les variables (Tableau A-2 en Annexe II).

Les variables choisies dans cette ACP ont également pu être superposées aux observations réalisées sur les sédiments non traités (INIT) et sur les différentes sections après traitement (S1 à S4, l'indice « 0 » étant dédié à l'essai EK0, l'indice « a » à l'essai EK1, l'indice « b » à l'essai EK2 et l'indice « c » à l'essai EK3) (Figure IV.5).

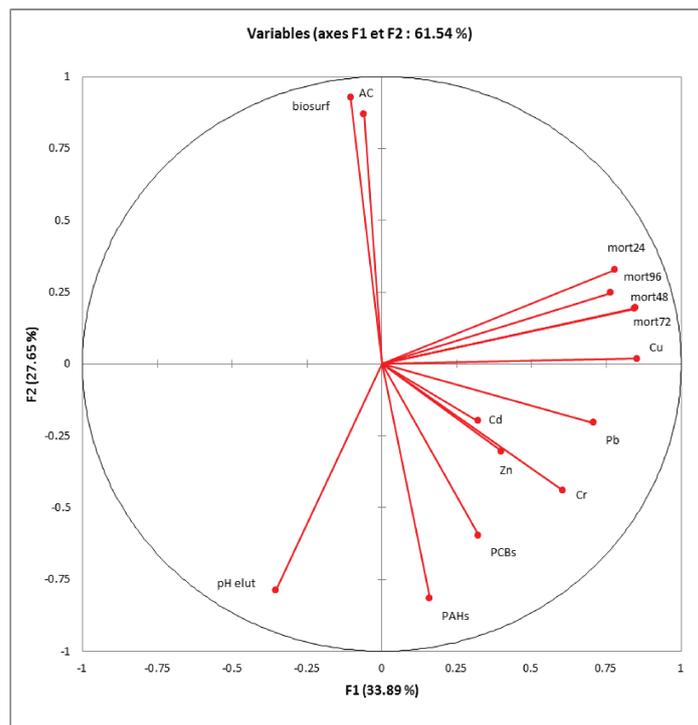


Figure IV-4. Analyse en composantes principales de la corrélation entre la mortalité relative après 24 h, 48 h, 72 h et 96 h d'exposition et les propriétés du sédiment i.e. pH des éluviats, quantité d'additifs (biosurfactants, AC) et niveau de contamination (métaux individuels, HAP totaux et PCB totaux) (essais EK0, EK1, EK2 et EK3).

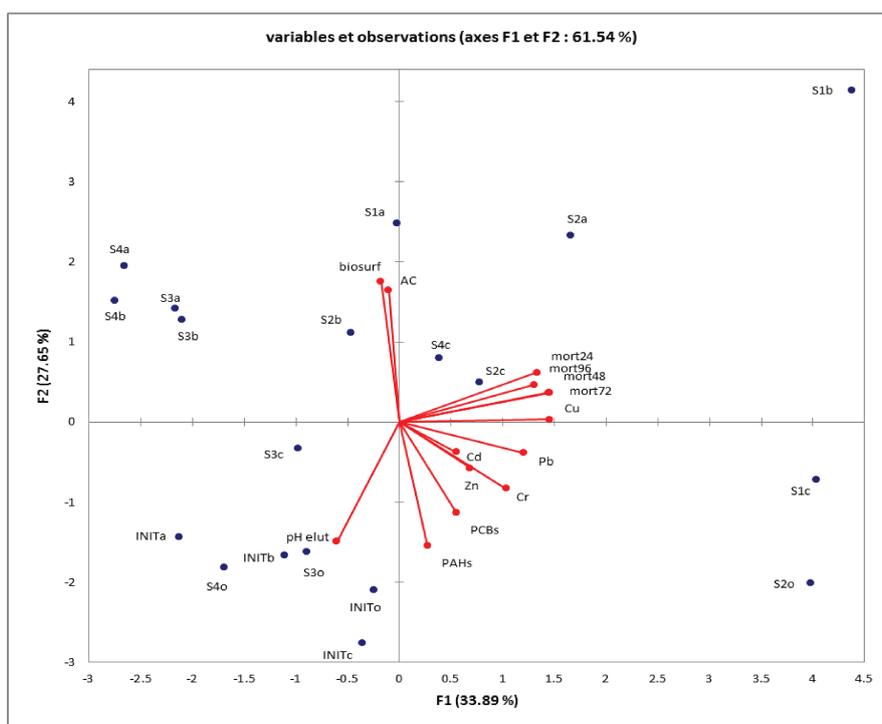


Figure IV-5. Matrice des variables de l'ACP (Figure IV-4) superposée à la matrice des observations pour les essais EK0 à EK3.

#### IV.3.2.1. **Impact des additifs (biosurfactants et agents chélatants) sur la mortalité d'E. affinis**

La mortalité des copépodes s'est avérée très faiblement corrélée à la concentration en rhamnolipide et en saponine utilisées pour les essais EK1, EK2 et EK3 pendant 96 h d'exposition ( $r_{\max} = 0.156$ ) (Figure IV.4 et Tableau A-2 en Annexe II). Ce résultat est encourageant ; il souligne la pertinence du choix de ces additifs, de faible empreinte environnementale aux faibles concentrations utilisées (inférieures à  $1,2 \text{ g L}^{-1}$ ). On constate d'après la Figure IV.4 (et le Tableau A-2 en Annexe II) que malgré une utilisation en faible quantité de ces biosurfactants, ils ont toutefois une influence significative sur la baisse de la concentration en HAP et PCB dans les sections traitées, particulièrement pour les HAP ( $r = -0,696$  et  $r = -0,491$ , respectivement).

Malgré tout, bien que réputées 'eco-friendly' (c'est-à-dire respectueuses de l'environnement), les saponines peuvent être toxiques pour certaines espèces animales telles que des protozoaires et des mollusques (toxicité aigüe) (Francis et al, 2002). Elles sont également capables de perturber la digestion des protéines et l'absorption intestinale de vitamines et de minéraux et de favoriser l'hypoglycémie. Elles affectent aussi de manière significative la croissance, l'apport alimentaire et la reproduction (Francis et al, 2002). La toxicité des rhamnolipides a également été mise en évidence dès  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  sur certaines souches bactériennes y compris les bactéries capables de dégrader les HAP tels que le phénanthrène (Shin et al, 2005). La cytotoxicité rapide des rhamnolipides a été constatée aussi pour les leucocytes et les hémocytes de poissons à partir de  $5.10^{-3} \text{ g L}^{-1}$  (Samaï et al, 2017). Plusieurs études sur la comparaison de la toxicité des biosurfactants et des surfactants synthétiques utilisés pour la remédiation des contaminants organiques ont montré que tous les surfactants testés possédaient des effets toxiques aigus et chroniques sur des invertébrés et des poissons et que la toxicité des certains biosurfactants e.g. Bio-EM, PES 51 et rhamnolipid RL ne pouvait pas être négligée par rapport aux surfactants de synthèse e.g. Corexit 9500 et Triton X-100 (Edwards et al, 2003; Fanun, 2014). Les biosurfactants doivent donc être considérés comme un facteur très important capable d'influencer l'écotoxicité même s'ils demeurent en général beaucoup moins toxiques que les surfactants de synthèse.

Dans l'essai EK4, la concentration de la saponine ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) a été très sensiblement augmentée par rapport aux essais EK2 et EK3 ( $0,85 \text{ g L}^{-1}$ ). Une ACP effectuée sur les essais EK0, EK2, EK3 et EK4 a montré que la concentration de la saponine influait très significativement sur la mortalité relative des copépodes, surtout après 48 h d'exposition ( $r=0,738-0,777$ ). La matrice

des variables superposée à la matrice des observations (Figure IV-6) a montré que le poids des sections de l'essai EK4 était le plus important sur la mortalité relative des copépodes. Cela corrobore les résultats de la Figure IV.3 qui montrait une mortalité aigüe des copépodes en présence des sections 1 à 4 de l'essai EK4.

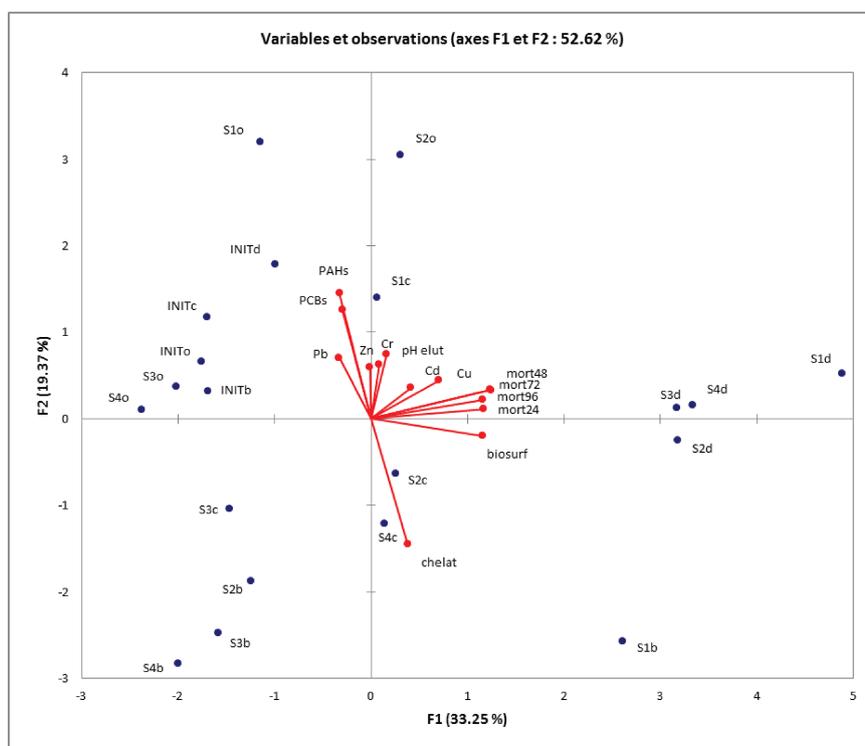


Figure IV-6. Matrice des variables superposée à la matrice des observations pour les essais EK0, EK2, EK3 et EK4 (« INIT » : sédiments non traités ; sections après traitement : S1 à S4, l'indice « 0 » étant dédié à l'essai EK0, l'indice « b » à l'essai EK2, l'indice « c » à l'essai EK3 et l'indice « d » à l'essai EK4)

Ainsi, bien qu'«eco-friendly», les données de la littérature et les observations réalisées à partir des tests EK1 à EK4 suggèrent une utilisation des biosurfactants à de faibles concentrations afin de limiter l'impact toxique sur l'environnement de tels traitements.

Concernant l'utilisation de l'agent chélatant, une corrélation nette a été observée entre la concentration en acide citrique et la baisse de la concentration en HAP, PCB et Cr ( $r = -0,737$ ,  $r = -0,466$  et  $r = -0,405$ , respectivement). L'acide citrique n'influe pas réellement sur la baisse des autres métaux. On a vu que l'acide citrique avait une influence sur le flux électroosmotique, ce qui est favorable à la décontamination des contaminants neutres.

En revanche, aucune corrélation entre la concentration en acide citrique et la mortalité des copépodes n'a été observée sur les essais EK1 à EK3 ( $r_{\max} = 0,115$ , Tableau A-2 en Annexe II)

(Figure IV.4). Une concentration en acide citrique pouvant aller jusqu'à  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  semble donc acceptable pour la remédiation électrocinétique, sans impact notable sur la toxicité du sédiment traité. En fait, l'acide citrique est une substance intermédiaire du cycle de Krebs, qui est indispensable pour la production d'ATP à partir de l'acétyl-coenzyme A dans le cycle de la respiration. C'est donc une substance qui est favorable à la production d'énergie des organismes aérobies. Il est à noter que malgré tout, l'augmentation de la concentration en acide citrique (EK3 vs EK1/EK2) a plus fortement impacté la mortalité des copépodes que la modification du surfactant (EK1 vs EK2) (Tableau A-2 en Annexe II).

Bien que l'essai EK4 ne puisse être analysé finement par la méthode statistique mise en œuvre dans la présente étude du fait de sa toxicité massive sur les copépodes, des données de la littérature rapportent que les complexes EDDS-Métaux ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) présentent une cytotoxicité via des activités pro-oxydantes (Costa et al, 2008). D'autres études ont rapporté des effets toxiques de l'EDDS sur la croissance des plantes et des invertébrés (Edwards et al, 2009; Cestone et al, 2012). Par conséquent, on peut envisager que l'essai EK4 ait été particulièrement toxique pour les copépodes, non seulement à cause de la forte concentration utilisée en saponine, mais également à cause du remplacement de l'acide citrique par l'EDDS. La seule façon de montrer une toxicité liée à l'EDDS serait d'effectuer un essai en sa présence (à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) en mélange avec la saponine à une concentration dont l'innocuité a été démontrée ( $0,85 \text{ g L}^{-1}$ ).

#### IV.3.2.2. Impact du pH sur la mortalité de *E. affinis*

La mortalité des copépodes est assez fortement corrélée négativement au pH du sédiment et des éluviats ( $r_{\text{max}} = -0,598$  et  $r_{\text{max}} = -0,494$ , respectivement) et positivement avec le potentiel rédox ( $r_{\text{max}} = 0,593$ ) (Tableau A-2, Figure IV.4, Figure A-3 en Annexe I). Cela indique que le pH pourrait influencer la survie des copépodes : les éluviats provenant des sections du sédiment traité les plus acides et oxydantes semblent donc les plus létaux pour *E. affinis*. La Figure IV.5 montre que les observations les plus liées à la mortalité aigüe sont dues aux sections S1a et S2a de l'essai EK1, la section S1b de l'essai EK2 et les sections S2c et S4c de l'essai EK3. Les sections proches de l'anode (présentant un pH plus acide et un potentiel redox plus élevé) semblent parmi les plus impliquées dans la toxicité aigüe. D'après les résultats de la Figure IV.3 c, la forte mortalité des copépodes n'est trouvée que pour la section 1 de l'essai EK 2 (S1b) qui a une valeur de pH de l'éluviat particulièrement faible de 3,75 (pour un pH du sédiment de 2,8) et qui influe donc beaucoup sur les résultats de corrélation. Une autre analyse en ACP a

donc été réalisée afin de confirmer le poids de cette observation particulière (Figures IV.7 a et b).

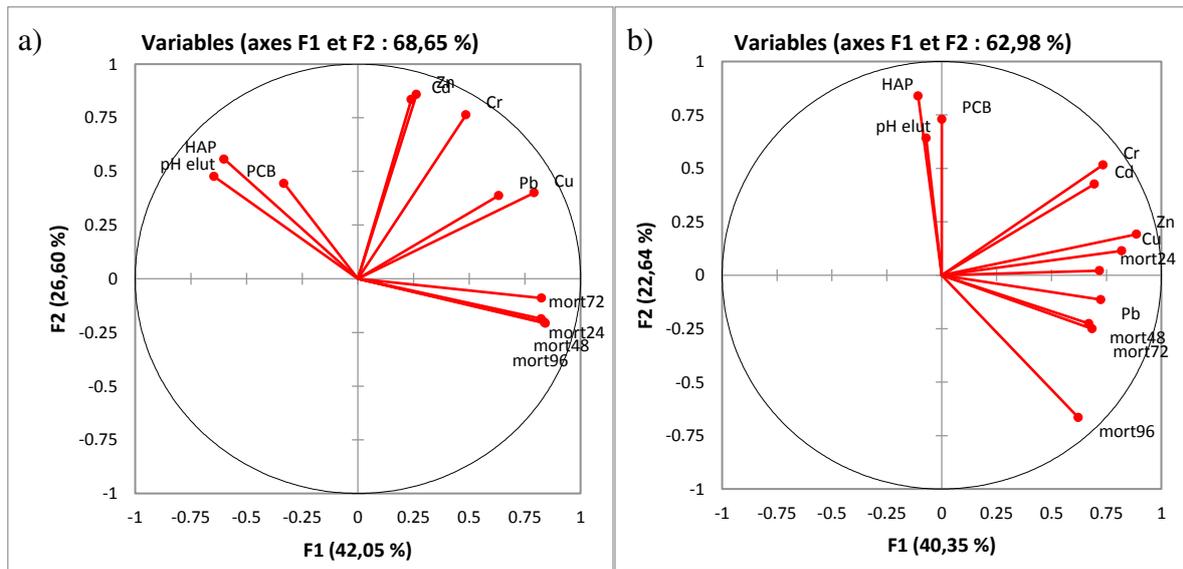


Figure IV-7. Analyse en composantes principales incluant (a) ou non (b) les données de la section 1 de l'essai EK2 ( $pH_{\text{élutriat}} = 3,75$ ). Le facteur 1 (axe horizontal) représente la concentration des métaux ce qui explique 40,35% de la mortalité des copépodes, alors que le deuxième facteur (axe vertical) représente le pH et les contaminants organiques ce qui explique 22,64% de la mortalité.

Sans tenir compte de la mortalité de la section 1 (S1b) de l'essai EK2 (Figure IV.7 b), il apparaît clairement que la mortalité après 72 h d'exposition ne dépend pas du pH de l'élutriat ( $r_{\text{max}} = 0,139$ ). Une faible corrélation est seulement observée au bout de 96 h d'exposition aux élutriats ( $r = -0,334$ ). Pour les autres sections des essais EK1, EK2 et EK3, les valeurs de pH des élutriats étaient toutes comprises entre 5,5 et 8 (Tableau A-4 en Annexe II), suggérant ainsi que les copépodes ne peuvent pas survivre dans un milieu très acide de pH inférieur à 4. En revanche, ils étaient capables de résister à la variation du pH du milieu entre 5,5 et 8 (tolérance au pH) comme rapporté par plusieurs études (Derry et al, 2010; Almén et al, 2016). Cette tolérance au pH ne signifie pas qu'un milieu faiblement acide est totalement confortable pour *E. affinis*, mais il ne provoque pas d'effet toxique aigu pendant 96 h. En effet, un pH de 4,7 affecte l'éclosion des œufs de copépodes (Derry et al, 2010). De plus, un pH supérieur à 8,5 possède aussi des effets négatifs sur le comportement des copépodes (Li et al, 2008).

Le pH des sédiments constitue ainsi un paramètre important dans la remédiation électrocinétique, qui doit être pris en compte non seulement pour l'amélioration de l'abattement des contaminants, mais aussi pour maintenir une gamme de pH acceptable pour les organismes.

#### IV.3.2.3. **Impact de la contamination chimique sur la mortalité d'E. affinis**

Comme mentionné précédemment, les variables choisies dans les différentes modélisations ACP ont seulement expliqué partiellement les observations sur la mortalité des copépodes. Tout d'abord, nous avons montré que le sédiment brut (initial) contaminé n'a pas eu d'impact sévère sur la survie des copépodes, alors que certaines sections traitées, avec des niveaux de contamination plus faibles, ont au contraire fortement affecté la survie des copépodes. Il est donc important de comprendre l'effet propre aux différentes familles de contaminants présents dans le sédiment traité ou non.

##### IV.3.2.3.1. Effet des HAP et des PCB

En excluant les valeurs de la section 1 de l'essai EK2 (Figure IV.7 b), la mortalité des copépodes s'est avérée faiblement et négativement corrélée avec la concentration des HAP et des PCB, particulièrement après 96 h d'exposition ( $r_{\max} = -0,546$  et  $-0,491$ , respectivement) (Tableau A-3 en Annexe II). Ceci indique que la concentration des HAP et des PCB présents dans les sédiments ne pourrait avoir qu'une faible influence sur la mortalité des copépodes, probablement à cause de leurs faibles concentrations en phase dissoute. Ils seraient peu bioaccessibles aux copépodes. Toutefois, il faut remarquer que la mortalité augmente légèrement quand la concentration en HAP et PCB diminue, ce qui peut sembler surprenant. La mortalité des copépodes pour les sédiments traités pourrait être due à la formation de métabolites oxydés de ces contaminants induite par le procédé EK qui n'ont pas été mesurés et qui peuvent s'avérer plus toxiques que les composés parents (Srinivasan et al, 2001; Luo et al, 2014).

##### IV.3.2.3.2. Effet des métaux

La Figure IV.7 b montre que la mortalité des copépodes est plus corrélée à la concentration des ET étudiés qu'à celle des contaminants organiques (si le facteur pH est mis de côté). Par contre, les effets toxiques des métaux ne sont pas très importants, les coefficients de corrélation restant relativement faibles. En effet, les valeurs de corrélation ( $r_{\max}$ ) avec la mortalité pour Cd, Cr, Cu, Pb et Zn sont égales à 0,322, 0,370, 0,447, 0,467 et 0,449, respectivement (Tableau A-3 en

Annexe II). Cependant, si l'on se rapporte à l'ACP de la Figure IV.4, c'est-à-dire en considérant une grande partie des facteurs potentiellement influents sur la mortalité des copépodes, ce sont essentiellement les effets de la concentration en Cu et en Pb qui jouent sur la mortalité, avec des coefficients de corrélation relativement importants pour le Cu ( $r_{\max} = 0,596$ ) et le Pb, mais seulement après 96 h d'exposition ( $r = 0,558$ ) ; les autres métaux ne sont que très peu ou pas corrélés à la mortalité (Tableau A-2 en annexe II).

La différence des effets toxiques dus aux contaminants organiques ou métalliques peut aussi être montrée par une ACP à partir des deux essais EK3 et EK5 (Figure IV.8) où les sédiments initiaux de l'essai EK3 (prélevés dans un bidon ouvert en 2015) étaient plus pollués en métaux, alors que ceux de l'essai EK5 (prélevés dans un bidon ouvert en 2017) l'étaient plus en HAP et PCB (Tableau A-5 en Annexe II). Ainsi, malgré une plus forte teneur initiale en HAP et PCB du sédiment utilisé pour l'essai EK5, c'est pourtant ce sédiment traité qui s'est avéré le moins toxique. La mortalité des copépodes semble ainsi plutôt liée à la concentration en métaux, particulièrement en Cu, Zn et Pb les premières 48 h d'exposition. La toxicité du Cd et du Cr ne se retrouve qu'après 96 h d'exposition.

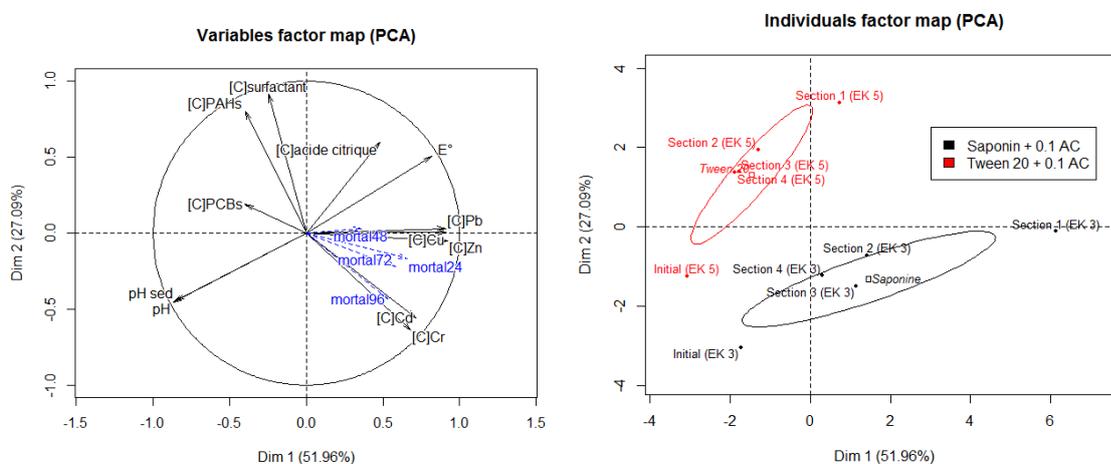


Figure IV-8. Analyse en composantes principales sur les essais EK3 (noir : Saponine + AC) et EK5 (rouge : Tween 20 + AC).

En regardant plus finement les valeurs de concentration des métaux dans la section 3 de l'essai EK3, on se rend compte que celles-ci sont supérieures à celles du sédiment initial. Toutefois, nous avons observé sur la Figure IV.3 d que cette section était significativement moins toxique que le sédiment initial. Par conséquent, il semble que ce ne soit pas directement la concentration totale des métaux présents dans le sédiment qui influe sur la toxicité, mais plutôt la concentration biodisponible. La biodisponibilité dépend des changements minéralogiques qui

surviennent après la mise en œuvre d'un processus d'électroremédiation. Par exemple, certains métaux peuvent changer de spéciation minéralogique et être sous des formes plus extractibles dans les sédiments après les traitements EK (Giannis et al, 2010). C'est probablement le cas dans les sections 1 et 2 proches de l'anode, où l'acidification du sédiment peut rendre les métaux plus mobiles. A l'inverse, on peut supposer que dans la section 3 de l'essai EK3, les métaux sont certes en concentration plus importante mais probablement moins mobiles. Les formes mobiles sont évidemment plus solubles dans les éluviats de sédiments et plus biodisponibles pour les organismes vivants, donc leur potentiel toxique est plus important.

Enfin, il peut exister des effets de synergie entre les différents contaminants. En effet, la co-toxicité des ET et des HAP a été mise en évidence par plusieurs chercheurs (Gauthier et al, 2014). Ainsi, les complexes métaux-composés organiques lipophiles peuvent faciliter la bioaccumulation de métaux dans les organismes (Boullemant et al, 2009; Parthasarathy et al, 2010). Par exemple, les complexes Cd-HAP peuvent provoquer une toxicité plus importante que le Cd et les HAP seuls (PHE et B(a)P) (Gust et Fleeger, 2005 ; Wang et al, 2011). Cependant, on ne peut montrer ce lien dans notre étude ou même dans d'autres études de remédiation sur des sédiments naturels, les HAP et les métaux étant systématiquement présents conjointement dans les sédiments contaminés.

#### IV.3.2.3.3. Effet du temps d'exposition à l'éluviat

Nous avons constaté aussi que l'effet des éluviats sur la mortalité des copépodes variait avec le temps d'exposition. Une dérive de la corrélation a été mise en évidence entre les taux de mortalité et le temps d'exposition ( $r = 0,920$  après 48 h jusqu'à  $r = 0,540$  après 96 h) (Figure IV.4 et Tableau A-2 en Annexe II). Plusieurs facteurs doivent être considérés pour expliquer cette dérive de la corrélation : i) la toxicocinétique des contaminants varie d'un contaminant à l'autre ; ii) les contaminants pourraient être métabolisés en composés plus toxiques entraînant un délai dans la mise en place de l'action toxique (Gauthier et al, 2014) ; iii) le stress provoqué par les contaminants et leurs métabolites prendrait plus ou moins de temps à altérer le système immunitaire (immunosuppresseurs) ou d'une façon plus générale le métabolisme (Grundy et al, 1996 ; Wootton et al, 2003 ; Gauthier et al, 2014) et iv) le stress provoqué par les modifications des paramètres physico-chimiques du milieu (pH, Eh) peut prendre un certain temps pour influencer sur la santé des individus, en relation avec leur capacité d'adaptation aux changements du milieu. Ainsi, la mortalité des copépodes était plutôt corrélée à la concentration en Cr et en

Zn aux premières 24 h et au Cu et au Pb après 72 h (Tableau A-3 en annexe). En fonction du temps, la mortalité semble donc être de plus en plus corrélée à la concentration en ET.

#### **IV.4. Conclusions partielles**

La mesure de la toxicité des sédiments à l'aide d'un bio-essai in vivo chez le copépode est une nouvelle approche qui peut constituer un outil simple et rapide pour évaluer les effets toxicologiques aigus des matrices de sédiments après les traitements EK.

Les copépodes *E. affinis* se sont avérés sensibles à des paramètres physico-chimiques des éluviats de sédiments, particulièrement aux faibles valeurs de pH (pH < 4), et aux conditions oxydantes (potentiel rédox élevé). Ils ont montré également une sensibilité à la présence dans les éluviats de certains ET (plus particulièrement le Cu et le Pb) et probablement à la formation de métabolites oxydés des HAP et des PCB. Certaines sections de sédiments traitées par le procédé électrocinétique se sont avérées statistiquement plus toxiques que les sédiments initiaux non traités, car les métaux ont probablement changé de spéciation minéralogique et sont devenus plus facilement lixiviables. Par conséquent, la biodisponibilité des contaminants apparaît comme un meilleur paramètre que les concentrations totales pour évaluer la toxicité des sédiments.

On peut souligner que certaines sections traitées par électroremédiation se sont avérées moins toxiques que le sédiment initial, ce qui a été possible grâce à l'emploi d'additifs tels l'acide citrique, des biosurfactants ou le Tween 20, qui se sont avérés de faible empreinte environnementale. Toutefois, les biosurfactants ne doivent être employés qu'à des concentrations modérées.

Le modèle de l'analyse statistique (ACP) développé dans cette étude n'a pas été capable d'expliquer entièrement la mortalité des copépodes. Il existe en effet des facteurs non mesurés dans notre étude qui pourraient aussi influencer significativement la mortalité des copépodes, tels que la concentration des métabolites oxydés des HAP et PCB, d'autres métaux très toxiques tels l'Hg, des métalloïdes (As) ou des organométalliques (tributylétain), sans oublier certains pesticides persistants, qui sont des contaminants trouvés fréquemment dans les sédiments dragués (Falciglia et al, 2016; Song et al, 2016).

Les bio-essais in vivo effectués sur les copépodes dans ce chapitre sont informatifs mais ne sont pas suffisants pour évaluer les dangers associés à une exposition aux sédiments après traitement EK puisqu'une seule espèce a été considérée (*E. affinis*) et un seul paramètre a été mesuré

(mortalité). Les recherches ultérieures devront inclure l'évaluation de paramètres sub-létaux tels que la mesure d'activités enzymatiques (stress oxydant, altération du métabolisme, de la reproduction...) ou du comportement. Elles pourront être complétées par des approches expérimentales menées chez d'autres espèces telles que le poisson, ainsi que par des approches in vitro permettant d'évaluer d'autres effets tels que la génotoxicité (test d'Ames...) ou le caractère perturbateur endocrinien (Tests YES/YAS) des matrices traitées.

## Conclusion générale et perspectives

La gestion des sédiments de dragage contaminés pose des problèmes économiques et environnementaux majeurs. Même si actuellement les gestionnaires de sédiments semblent peu soucieux de rechercher des voies de décontamination puis de valorisation de ces matériaux, les réglementations se durcissent et il est très probable qu'à l'avenir, les sites de dépôt de sédiments devront être restaurés. Ainsi, à défaut d'être décontaminés, un projet (à l'horizon 2018) d'arrêté relatif aux installations de stockage de déchets de sédiments prévoit que les sédiments contaminés soient à terme recouverts de matériaux inertes puis de sol, afin de restaurer un écosystème. Il semble donc particulièrement intéressant, dans cette perspective, de trouver des solutions de décontamination in-situ et même de re-création de sols à partir des sédiments décontaminés, ou de les valoriser en matériaux de construction afin d'offrir des solutions alternatives aux gestionnaires des sites de dépôt.

Depuis plusieurs années, la remédiation électrocinétique apparaît comme un procédé prometteur pour décontaminer plusieurs familles de contaminants simultanément, appliquée à des matériaux peu perméables et déployable in-situ à faible coût énergétique. Mais de nombreux points doivent encore être éclaircis ou certaines performances améliorées. Ce travail de thèse a contribué à répondre à ce double objectif : meilleure compréhension des processus et optimisation du procédé, dans le but de l'appliquer à grande échelle, tout en présentant un faible impact environnemental.

Après avoir déterminé leurs caractéristiques physiques et chimiques, les sédiments de dragage prélevés dans l'écluse à proximité de la chambre de dépôt du GPMH à Tancarville (76) se sont avérés être un milieu réducteur, avec une très faible perméabilité hydraulique et une teneur en matière organique et en carbonates particulièrement élevée. Ceci cause une forte sorption des contaminants organiques et des ET, de même qu'une forte capacité tampon qui posent des problèmes lors de la mise en œuvre de l'électroremédiation de ces sédiments. L'ajout d'additifs dans les électrolytes (agent chélatant et surfactant) et une longue durée de traitement se sont donc avérés indispensables pour améliorer l'abattement des contaminants par le procédé EK, à la fois des composés organiques lipophiles neutres (HAP et PCB) et de certains ET ciblés. Toutefois, une des originalités de ces travaux de thèse a été de restreindre le choix des additifs à des agents chélatants ou des agents tensioactifs susceptibles d'avoir un faible impact

toxicologique sur le sédiment traité, ceci afin de permettre une éventuelle réutilisation du matériau traité dans le cadre de projets de restauration de sites.

Les caractéristiques particulières des sédiments prélevés à Tancarville (en particulier leur résistance à l'acidification), ainsi que l'effet de déshydratation pendant l'électroremédiation, ont été responsables de faibles taux d'abattement des ET, que ce soit en utilisant les agents chélatants de type acide citrique ou EDDS. Pourtant, l'acide citrique permet de modifier le potentiel zêta des particules de sédiments et a un effet favorable sur l'intensité du flux électroosmotique et sur l'intensité du courant électrique, qui sont des facteurs propices à l'abattement des ET. Cependant, l'augmentation de la concentration en acide citrique n'a pas permis d'abaisser suffisamment le pH du sédiment pour rendre les métaux plus mobiles.

De même, la désorption et la migration des contaminants organiques lipophiles neutres, tels les HAP et les PCB, s'est avérée relativement limitée. Ces deux phénomènes dépendent non seulement des caractéristiques chimiques des surfactants tels que leur charge, leur CMC et la taille de micelles, mais aussi du pH de l'électrolyte et de la force ionique, qui jouent un rôle sur le flux électroosmotique. D'après nos études, 1) bien que les biosurfactants soient a priori plus éco-compatibles que leurs homologues synthétiques, leur dégradation rapide pendant la remédiation EK peut être un inconvénient important qui limite leur efficacité dans le temps ; 2) les surfactants non-ioniques (tels que saponine et Tween 20) permettent un meilleur abattement des contaminants organiques neutres par rapport aux surfactants anioniques (rhamnolipides) ; 3) le comportement de désorption/migration des contaminants n'est pas identique, non seulement selon qu'ils sont organiques ou inorganiques, mais aussi entre les contaminants du même type : on peut noter le cas particulier du Cr par rapport aux autres ET, qui est moins sensible que les autres métaux à une faible acidification du sédiment durant le traitement EK, ainsi que la différence de mode de migration entre HAP et PCB.

Malgré un taux de décontamination moins important qu'espéré, le procédé EK reste prometteur et il est important de l'adapter à une échelle plus importante que celle d'un pilote de laboratoire, pour de futures applications in-situ. Une autre originalité de ces travaux de thèse a donc été de concevoir un essai à plus grande échelle, ce qui est beaucoup moins décrit dans la littérature. Le passage à plus grande échelle a permis de montrer que malgré l'hétérogénéité spatiale du sédiment, les phénomènes décrits à petite échelle étaient globalement retrouvés et que les taux de décontamination globaux étaient assez proches de ceux retrouvés au sein du petit pilote de laboratoire. Cependant, la comparaison entre les essais EK5 et EK<sub>S</sub> (employant les mêmes additifs d'amélioration) a montré que les résultats n'étaient pas directement transposables. Par

conséquent, l'application in-situ de la méthode électrocinétique ne semble pas être encore envisageable à très court terme, car les effets d'échelle ne sont pas encore bien compris : des études supplémentaires sur le semi-pilote s'avèrent indispensables, avec des combinaisons d'additifs différentes et originales (tout en restant eco-compatibles et de cout non prohibitif), des études sur l'application du champ électrique (intensité, polarités alternées, continu ou non...) et sur le débit d'alimentation en additifs.

Par ailleurs, les résultats de la littérature sur des sédiments dragués provenant d'une chambre de dépôt à Tancarville (Ammami 2013 ; Ammami et al., 2015) ont montré de bien meilleurs abattements en métaux et en HAP que ceux obtenus dans cette étude sur des sédiments frais dragués dans l'ancienne écluse de Tancarville. Il semble que l'état d'oxydation (oxygenation préalable en dépôt) du sédiment soit un paramètre extrêmement influent, à considérer absolument pour la décontamination électrocinétique des métaux. Les sédiments réducteurs (contenant probablement des phases sulfurées importantes) semblent particulièrement réfractaires au processus de mobilisation des métaux. Le conditionnement des sédiments en chambre de dépôt après dragage doit être un paramètre à prendre en compte comme une étape de prétraitement, susceptible de modifier la spéciation minéralogique et chimique des métaux et de les rendre plus mobiles.

Enfin, une autre originalité de ces travaux a été de tenter d'évaluer l'évolution de la toxicité du sédiment avant et après traitement EK, ce qui reste un travail pionnier extrêmement peu développé dans la littérature. L'évaluation de la toxicité aiguë des sédiments avant et après traitement EK a été effectuée à l'aide d'un bio-essai in vivo chez le copépode *E. affinis*, animal test particulièrement adapté à l'étude de la toxicité des sédiments estuariens. Les sédiments traités se sont avérés parfois plus toxiques, parfois moins toxiques que les sédiments non traités. Un critère de toxicité important a été le pH (et donc le potentiel redox) de l'élutriat (et donc du sédiment traité), qui ne doit pas devenir trop acide ( $\text{pH} < 4$ ) et trop oxydant. Cependant, *E. affinis* reste tolérant à des variations de pH relativement importantes ( $5 < \text{pH} < 8$ ). *E. affinis* s'est montré sensible à la présence de certains métaux lourds (Cu, Pb) dans les fractions de sédiment acidifié, où ils devaient donc être plus mobiles et donc biodisponibles. Le copépode s'est montré moins sensible à la présence de HAP et PCB, qui n'étaient certes pas à un niveau très élevé et probablement présents dans des fractions peu biodisponibles (telle la matière organique mature ou d'origine anthropique). Enfin, un résultat important a été de montrer le faible impact toxique des additifs employés pour améliorer le procédé EK, à savoir l'acide

citrique, le rhamnolipide et la saponine (à faible concentration), ainsi que le Tween 20. Un doute subsiste sur l'impact toxicologique de l'EDDS.

Dans de futures recherches, il va s'avérer nécessaire de trouver une solution pour permettre une meilleure acidification des sédiments à fort effet tampon. Si l'acide citrique reste un bon additif pour augmenter le flux électroosmotique et le courant électrique, il est probablement nécessaire de lui ajouter, dans le compartiment cathodique, un autre acide, si possible à faible impact environnemental (comme l'acide acétique par exemple), pour augmenter l'acidification du côté cathodique. On pourrait également envisager une étape de pré-traitement électrocinétique du sédiment, en employant par exemple l'acide acétique du côté cathodique, afin de dissoudre une grande partie des carbonates, diminuer l'effet tampon et ainsi préparer le sédiment au traitement EK permettant de mobiliser les contaminants cibles. Ce pré-traitement pourrait également permettre une élimination préalable des ions métalliques les plus abondants, surtout dans les sédiments salins, afin que l'agent chélatant introduit ensuite soit plus efficace pour mobiliser les métaux toxiques, présents en plus faible teneur. Concernant la décontamination des composés organiques lipophiles neutres, l'utilisation de biosurfactants non ioniques est probablement défavorisée par leur biodégradabilité : il est alors possible d'envisager un traitement EK où la solution des électrolytes serait régulièrement renouvelée. Cependant, il ne s'agit pas de mettre de côté certains surfactants non ioniques synthétiques, dont la CMC est tellement faible qu'ils peuvent être employés à faible concentration et donc sans impact toxicologique (Tween 20, Tween 80). Toutefois, il faudrait les tester à une concentration plus élevée que dans cette étude, car une forte proportion est adsorbée sur les particules de sédiment, particulièrement si la fraction organique est élevée, et donc peu susceptible de former des micelles en solution.

D'un point de vue du procédé EK en lui-même, si un voltage intermittent s'est avéré favorable à une plus faible consommation d'énergie et à la désorption des composés organiques lipophiles, il n'en va pas de même pour l'abattement des métaux. D'autres pistes, telles que l'inversion de polarité des électrodes, ou la géométrie des électrodes sont à explorer. Les essais à l'échelle de gros pilote doivent non seulement être multipliés pour comprendre les effets d'échelle et les problèmes liés à l'hétérogénéité spatiale du sédiment, mais il faut d'ores et déjà aussi envisager des essais sur terrain pour évaluer des prototypes pilotes. Enfin, la combinaison d'autres méthodes de traitement (lessivage, traitement thermique) avec l'EK peut produire des abattements plus importants.

Enfin, d'un point de vue de l'étude écotoxicologique, il existe des facteurs qui n'ont pas été mesurés dans notre étude et qui peuvent s'avérer importants pour expliquer la mortalité des copépodes. En particulier, il faudrait pouvoir relier la mortalité des copépodes à la mobilité des métaux après le traitement EK, en faisant des extractions séquentielles et pas seulement pseudo-totales, afin de mesurer leur concentration dans les différentes fractions minéralogiques. Il en est de même des contaminants organiques lipophiles, dont il faudrait pouvoir estimer la bioaccessibilité avant et après traitement EK. Cela est possible en réalisant des tests chimiques mettant en œuvre des extractions non exhaustives à l'aide de cyclodextrines. Il serait également très intéressant de mesurer d'autres contaminants dans le sédiment, tels que Hg, Sn, ou des métabolites oxygénés des contaminants organiques générés par l'oxydation à l'anode, dont on sait qu'ils peuvent avoir un impact toxique sur les organismes vivants. Enfin, si l'on considère le test écotoxicologique mis en œuvre dans cette étude, un seul paramètre (la mortalité) et une seule espèce d'animal ne sont pas suffisants pour évaluer le danger écotoxique des sédiments. Les paramètres sub-létaux et les tests sur d'autres espèces, ou bien des tests cellulaires sont donc demandés pour les recherches ultérieures.



## Références bibliographiques

- Abramowicz, D. A. (1990). Aerobic and Anaerobic Biodegradation of PCBs: A Review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 10(3), 241–251. <https://doi.org/10.3109/07388559009038210>
- Acar, Y. B., & Alshawabkeh, A. N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2638–2647. <https://doi.org/10.1021/es00049a002>
- Acar, Y. B., Gale, R. J., Putnam, G. A., Hamed, J., & Wong, R. L. (1990). Electrochemical processing of soils: Theory of pH gradient development by diffusion, migration, and linear convection. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 25(6), 687–714. <https://doi.org/10.1080/10934529009375590>
- Acar, Y. B., Galeb, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, W., Brickad, M., & Parkere, R. (1995). Electrokinetic remediation : Basics and technology status, 40.
- Achour, R. (2013). Valorisation et caractérisation de la durabilité d 'un matériau routier et d 'un béton à base de sédiments de dragage. Thèse de Doctorat, Université de Lille, 199.
- Alcántara, M. T., Gómez, J., Pazos, M., & Sanromán, M. a. (2008). Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant-electrochemical degradation. *Chemosphere*, 70(8), 1438–1444. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.070>
- Almeda, R., Wambaugh, Z., Wang, Z., Hyatt, C., Liu, Z., & Buskey, E. J. (2013). Interactions between Zooplankton and Crude Oil: Toxic Effects and Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *PLoS ONE*, 8(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0067212>
- Almén, A.-K., Vehmaa, A., Brutemark, A., Bach, L., Lischka, S., Stuhr, A., ... Engström-Öst, J. (2016). Negligible effects of ocean acidification on *Eurytemora affinis* (Copepoda) offspring production. *Biogeosciences*, 13(4), 1037–1048. <https://doi.org/10.5194/bg-13-1037-2016>
- Alshawabkeh, A. N., Bricka, R. M., & Gent, D. B. (2005). Pilot-Scale Electrokinetic Cleanup of Lead-Contaminated Soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 131(3), 283–291. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2005\)131:3\(283\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:3(283))
- Amer, S. (2012). Treating Citrate-Chelated Metals. Aquachem Inc.
- Amiard-Triquet, C., Amiard, J.-C., & Mouneyrac, C. (2015). *Aquatic Ecotoxicology: Advancing Tools for Dealing with Emerging Risks*. Elsevier Science. Retrieved from <https://books.google.fr/books?id=1-icBAAQBAJ>
- Ammami, M. T. (2013). Contribution à l'étude des processus électrocinétiques appliqués aux sédiments de dragage. Thèse de doctorat, Université du Havre.
- Ammami, M. T., Benamar, A., Wang, H., Bailleul, C., Legras, M., Le Derf, F & Portet-Koltalo, F. (2014). Simultaneous electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and metals from a sediment using mixed enhancing agents, 11(7), 1801–1816. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0395-9>
- Ammami, M. T., Portet-Koltalo, F., Benamar, a., Duclairoir-Poc, C., Wang, H., & Le Derf, F. (2015). Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments. *Chemosphere*, 125, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.087>

- Asadi, A., Huat, B. B. K., Nahazanan, H., & Keykhah, H. a. (2013). Theory of electroosmosis in soil. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(1), 1016–1025.
- Atkinson, A. (1996). Subantarctic copepods in an oceanic, low chlorophyll environment: ciliate predation, food selectivity and impact on prey populations. *Marine Ecology Progress Series*, 130, 85–96. <https://doi.org/10.3354/meps130085>
- Attwood, D., & Florence, a T. (2008). Surfactants. *Physical Pharmacy*, 43–62. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524844>
- Babel, S., & Dacera, M. (2006). Heavy metal removal from contaminated sludge for land application : A review, 26, 988–1004. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.09.017>
- Babu, T. S., Marder, J. B., Tripuranthakam, S., Dixon, D. G., & Greenberg, B. M. (2001). Synergistic effects of a photooxidized polycyclic aromatic hydrocarbon and copper on photosynthesis and plant growth: evidence that in vivo formation of reactive oxygen species is a mechanism of copper toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC*, 20(6), 1351–8. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11392147>
- Banat, I. M., Makkar, R. S., & Cameotra, S. S. (2000). Potential commercial applications of microbial surfactants. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53(5), 495–508. <https://doi.org/10.1007/s002530051648>
- Bang, H. W., Lee, W., & Kwak, I.-S. (2009). Detecting points as developmental delay based on the life-history development and urosome deformity of the harpacticoid copepod, *Tigriopus japonicus sensu lato*, following exposure to benzo(a)pyrene. *Chemosphere*, 76(10), 1435–1439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.06.002>
- Baraud, F., Tellier, S., & Astruc, M. (1997). Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 56(3), 315–332. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00073-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00073-3)
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications 2nd Edition*. WILEY, 864.
- Barker, S. A. (2007). Matrix solid phase dispersion (MSPD). *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70(2), 151–162. <https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2006.06.005>
- Basheva, E. S., Kralchevsky, P. A., Danov, K. D., Ananthapadmanabhan, K. P., & Lips, A. (2007). The colloid structural forces as a tool for particle characterization and control of dispersion stability. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(38), 5183. <https://doi.org/10.1039/b705758j>
- Bassi, R., Prasher, S. O., & Simpson, B. K. (2000). Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environmental Progress*, 19(4), 275–282. <https://doi.org/10.1002/ep.670190415>
- Bellas, J., & Thor, P. (2007). Effects of selected PAHs on reproduction and survival of the calanoid copepod *Acartia tonsa*. *Ecotoxicology*, 16(6), 465–474. <https://doi.org/10.1007/s10646-007-0152-2>
- 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, 24(partie 2), 64.
- Bénard, A., Delplanque, M., & Badreddine, R. (2013). Sédiment de dragage. Retrieved from <http://ofrir2.ifsttar.fr/materiaux/categories-de-materiaux/materiaux-naturels-hspec/sediment-de-dragage/>
- Bengtsson, B.-E., & Tarkpea, M. (1995). A 96-h acute toxicity test with the brackish water crustacean *Nitocra spinipes boeck*: Assessment of chemicals, products, and effluents. *Environmental Toxicology & Water Quality*, 10(2), 147–150. <https://doi.org/10.1002/tox.2530100209>

- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. Sen. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), 114–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Boopathy, R. (2000). Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource Technology*, 74(1), 63–67. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00144-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00144-3)
- Boscut, J. (2005). Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable –Application au gel d’agar-agar. Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MONTPELLIER II, 149.
- Boudet, C. (2016). Les méthodes d’évaluation de l’écotoxicité et de la toxicité des nanoparticules. Retrieved from <http://www.ineris.fr/centredoc/fiche-nano-v5-1476177601.pdf>
- Boullemant, A., Lavoie, M., Fortin, C., & Campbell, P. G. C. (2009). Uptake of Hydrophobic Metal Complexes by Three Freshwater Algae: Unexpected Influence of pH. *Environmental Science & Technology*, 43(9), 3308–3314. <https://doi.org/10.1021/es802832u>
- Bourg, A. C. M. (1988). Metals in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilization. In *Chemistry and biology of solid waste* (pp. 3–32). Springer.
- Bryan, G. W., & Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76(2), 89–131. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90099-V](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90099-V)
- Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Souissi, S., Lardy, S., Augagneur, S., & Budzinski, H. (2007). Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoid, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates. *Chemosphere*, 70(2), 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.012>
- Cameselle, C., Chirakkara, R. A., & Reddy, K. R. (2013). Electrokinetic-enhanced phytoremediation of soils : Status and opportunities. *Chemosphere*, 93(4), 626–636. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.029>
- Cameselle, C., Gouveia, S., Eddine, D., & Belhadj, B. (2013). Advances in Electrokinetic Remediation for the Removal of Organic Contaminants in Soils. *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, 209–229. <https://doi.org/10.5772/54334>
- Cameselle, C., & Pena, A. (2016). Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.002>
- Cao, M., Hu, Y., Sun, Q., Wang, L., Chen, J., & Lu, X. (2013). Enhanced desorption of PCB and trace metal elements (Pb and Cu) from contaminated soils by saponin and EDDS mixed solution. *Environmental Pollution*, 174, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.015>
- Casado-Martínez, M. C., Fernández, N., Forja, J. M., & DelValls, T. A. (2007). Liquid versus solid phase bioassays for dredged material toxicity assessment. *Environment International*, 33(4), 456–462. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.10.008>
- Cavaillès, M. M. (2014). Contribution à l’étude des sédiments marins lors d’opérations de dragage portuaire Re-sédimentation et mobilisation de la pollution organique. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.
- Cerniglia, C. E. (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Pollution Bulletin*, 3, 351–368. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.09.020>
- Cestone, B., Cuypers, A., Vangronsveld, J., Sgherri, C., & Navari-Izzo, F. (2012). The influence of EDDS on the metabolic and transcriptional responses induced by copper in hydroponically grown *Brassica carinata* seedlings. *Plant Physiology and Biochemistry*, 55, 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2012.03.011>

- Chabrierie, O., Poudevigne, I., Bureau, F., Vincelas-Akpa, M., Nebbache, S., Aubert, M., ... Alard, D. (2001). Biodiversity and Ecosystem Functions in Wetlands: A Case Study in the Estuary of the Seine River, France. *Estuaries*, 24(6), 1088. <https://doi.org/10.2307/1353020>
- Chakraborty, P., Babu, P. V. R., & Sarma, V. V. (2012). A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. *Chemical Geology*, 294–295, 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.11.026>
- Champion, J. T., Gilkey, J. C., Lamparski, H., Retterer, J., & Miller, R. M. (1995). Electron Microscopy of Rhamnolipid (Biosurfactant) Morphology: Effects of pH, Cadmium, and Octadecane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 170(2), 569–574. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1136>
- Charrasse, B. (2013). Comportement à long terme , caractérisation opérationnelle et évaluation environnementale des contaminants organiques des sédiments de dragage. Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ d'AIX-MARSEILLE.
- Chauhan, K. R., Kodavanti, P. R. S., & McKinney, J. D. (2000). Assessing the Role of ortho-Substitution on Polychlorinated Biphenyl Binding to Transthyretin, a Thyroxine Transport Protein. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 162(1), 10–21. <https://doi.org/10.1006/taap.1999.8826>
- Chen, J. P., Wang, L. K., Wang, M.-H. S., Hung, Y.-T., & Shammass, N. K. (2016). *Remediation of Heavy Metals in the Environment* (1st ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Chen, M., & Ma, L. Q. (2001). Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65(2), 491. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.652491x>
- Cheng, S. (2003). Effects of Heavy metals on plants and resistance mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(4), 256–264. <https://doi.org/10.1065/espr2002.11.141.2>
- Cherepy, N. J., & Wildenschild, D. (2003). Electrolyte management for effective long-term electro-osmotic transport in low-permeability soils. *Environmental Science & Technology*, 37(13), 3024–3030. <https://doi.org/10.1021/es026095h>
- Chorom, M., & Rengasamy, P. (1995). Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. *European Journal of Soil Science*, 46(4), 657–665. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01362.x>
- Colacicco, A., De Gioannis, G., Muntoni, A., Pettinao, E., Polettini, A., & Pomi, R. (2010). Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs. *Chemosphere*, 81(1), 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.004>
- Committee on Sediment Dredging at Superfund Megsites. (2007). Board on Environmental Studies and Toxicology Division on Earth and Life Studies. Washington, DC.
- Concha-Graña, E., Muniategui-Lorenzo, S., De Nicola, F., Aboal, J. R., Rey-Asensio, A. I., Giordano, S., ... Prada-Rodríguez, D. (2015). Matrix solid phase dispersion method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in moss. *Journal of Chromatography A*, 1406, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.014>
- Costa, N. J. S., Zyngier, S. B., Bombardieri, C. R., Kuribayashi, J. S., Camargo, M. M. de, & Espósito, B. P. (2008). Biological activity of metal-edds (ethylenediaminedisuccinate) complexes in K562 and PBMC cells. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19(1). <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000100018>
- Crampon, M., Bodilis, J., Le Derf, F., & Portet-Koltalo, F. (2016). Alternative techniques to HPCD to evaluate the bioaccessible fraction of soil-associated PAHs and correlation to

- biodegradation efficiency. *Journal of Hazardous Materials*, 314, 220–229.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.059>
- Crampon, M., Bureau, F., Akpa-Vinceslas, M., Bodilis, J., Machour, N., Le Derf, F., & Portet-Koltalo, F. (2014). Correlations between PAH bioavailability, degrading bacteria, and soil characteristics during PAH biodegradation in five diffusely contaminated dissimilar soils. *Environmental Science and Pollution Research*.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-2799-6>
- Crampon, M., Cébron, A., Portet-Koltalo, F., Uroz, S., Le Derf, F., & Bodilis, J. (2017). Low effect of phenanthrene bioaccessibility on its biodegradation in diffusely contaminated soil. *Environmental Pollution*, 225, 663–673.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.053>
- Dayan, A. D., & Paine, A. J. (2001). Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000. *Human & Experimental Toxicology*, 20(9), 439–451. <https://doi.org/10.1191/096032701682693062>
- de Boer, J. (1988). Chlorobiphenyls in bound and non-bound lipids of fishes; comparison of different extraction methods. *Chemosphere*, 17(9), 1803–1810.  
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(88\)90108-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(88)90108-7)
- Derry, A. M., Arnott, S. E., & Boag, P. T. (2010). Evolutionary shifts in copepod acid tolerance in an acid-recovering lake indicated by resurrected resting eggs. *Evolutionary Ecology*, 24(1), 133–145. <https://doi.org/10.1007/s10682-009-9295-3>
- Deslous-Paoli, J.-M. (1991). Cartographie et caractéristiques des sédiments superficiels du secteurs conchylicoles de l'étang de Thau. Rapport IFREMER, Laboratoire Environnement Méditerranéen.
- Devreker, D., & Souissi, S. (2012). Ecologie du copépode *Eurytemora affinis*. Fascicules Seine\_Aval, 2.8, 1–58.
- Devreker, D., Souissi, S., Molinero, J. C., & Nkubito, F. (2008). Trade-offs of the copepod *Eurytemora affinis* in mega-tidal estuaries: insights from high frequency sampling in the Seine estuary. *Journal of Plankton Research*, 30(12), 1329–1342.  
<https://doi.org/10.1093/plankt/fbn086>
- Devreker, D., Souissi, S., Winkler, G., Forget-Leray, J., & Leboulenger, F. (2009). Effects of salinity, temperature and individual variability on the reproduction of *Eurytemora affinis* (Copepoda; Calanoida) from the Seine estuary: A laboratory study. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 368(2), 113–123.  
<https://doi.org/10.1016/j.jembe.2008.10.015>
- Dipinto, L. M., Coull, B. C., & Chandler, G. T. (1993). Lethal and sublethal effects of the sediment-associated PCB aroclor 1254 on a meiobenthic copepod. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(10), 1909–1918. <https://doi.org/10.1002/etc.5620121017>
- Eastmond, D. A., MacGregor, J. T., & Slesinski, R. S. (2008). Trivalent Chromium: Assessing the Genotoxic Risk of an Essential Trace Element and Widely Used Human and Animal Nutritional Supplement. *Critical Reviews in Toxicology*, 38(3), 173–190.  
<https://doi.org/10.1080/10408440701845401>
- Echalier, G., & Nguyen, P. (2013). Copépodes. Retrieved from <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/PetitBuffon/crustaces/copepodes.htm>
- Edwards, C. A., Arancon, N. Q., Vasko-Bennett, M., Little, B., & Askar, A. (2009). The relative toxicity of metaldehyde and iron phosphate-based molluscicides to earthworms. *Crop Protection*, 28(4), 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2008.11.009>
- Edwards, K. R., Lepo, J. E., & Lewis, M. A. (2003). Toxicity comparison of biosurfactants and synthetic surfactants used in oil spill remediation to two estuarine species. *Marine Pollution Bulletin*, 46(10), 1309–1316. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00238-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00238-8)

- El Fadili, M., & Messenger, 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, and Soil Pollution*, 45(3–4). <https://doi.org/10.1007/BF00283464>
- Eykholt R., G., & Daniel E., D. (1994). Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil. *Journal of Geotechnical Engineering*, 120(5), 797–815. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1994\)120:5\(797\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1994)120:5(797))
- Falciglia, P. P., Malarbì, D., & Vagliasindi, F. G. A. (2016). Removal of mercury from marine sediments by the combined application of a biodegradable non-ionic surfactant and complexing agent in enhanced-electrokinetic treatment. *Electrochimica Acta*, 222, 1569–1577. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.142>
- Fan, G., Cang, L., Fang, G., & Zhou, D. (2014). Surfactant and oxidant enhanced electrokinetic remediation of a PCBs polluted soil. *Separation and Purification Technology*, 123, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.035>
- Fan, G., Wang, Y., Fang, G., Zhu, X., & Zhou, D. D.-M. (2016). Review of chemical and electrokinetic remediation of PCBs contaminated soils and sediments. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 18(9), 1140–1156. <https://doi.org/10.1039/C6EM00320F>
- Fanun, M. (2014). *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*. (M. Fanun, Ed.) (1st ed.). Elsevier B.V.
- Farbun, I. a., Romanova, I. V., Terikovskaya, T. E., Dzanashvili, D. I., & Kirillov, S. a. (2007). Complex formation in the course of synthesis of zinc oxide from citrate solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80(11), 1798–1803. <https://doi.org/10.1134/S1070427207110031>
- Fernandes, M. B., Sicre, M.-A., Boireau, A., & Tronczynski, J. (1997). Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 34(11), 857–867. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(97\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00063-5)
- Fisher, N., Stupakoff, I., Sañudo-Wilhelmy, S., Wang, W., Teyssié, J., Fowler, S., & Crusius, J. (2000). Trace metals in marine copepods: a field test of a bioaccumulation model coupled to laboratory uptake kinetics data. *Marine Ecology Progress Series*, 194, 211–218. <https://doi.org/10.3354/meps194211>
- Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A. (2012). Toxicity of lead: a review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, 5(2), 47–58. <https://doi.org/10.2478/v10102-012-0009-2>
- Forget-Leray, J., Landriau, I., Minier, C., & Leboulenger, F. (2005). Impact of endocrine toxicants on survival, development, and reproduction of the estuarine copepod *Eurytemora affinis* (Poppe). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 60(3), 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.06.008>
- Francis, A. J., & Dodge, C. J. (1993). Influence of complex structure on the biodegradation of iron-citrate complexes. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(1), 109–113.
- Francis, G., Kerem, Z., Makkar, H. P. S., & Becker, K. (2002). The biological action of saponins in animal systems: a review. *British Journal of Nutrition*, 88(6), 587. <https://doi.org/10.1079/BJN2002725>
- Fu, R., Wen, D., Xia, X., Zhang, W., & Gu, Y. (2017). Electrokinetic remediation of chromium (Cr)-contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes. *Chemical Engineering Journal*, 316, 601–608. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.092>
- Fulgenzi, A., Vietti, D., & Ferrero, M. E. (2014). Aluminium Involvement in Neurotoxicity. *BioMed Research International*, 2014, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2014/758323>

- Gan, S., Lau, E. V., & Ng, H. K. (2009). Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 532–549. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.118>
- Garza, A., Vega, R., & Soto, E. (2006). Cellular mechanisms of lead neurotoxicity. *Medical Science Monitor : International Medical Journal of Experimental and Clinical Research*, 12(3), RA57-65. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16501435>
- Gauthier, P. T., Norwood, W. P., Prepas, E. E., & Pyle, G. G. (2014). Metal–PAH mixtures in the aquatic environment: A review of co-toxic mechanisms leading to more-than-additive outcomes. *Aquatic Toxicology*, 154(0), 253–269. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166445X14001921>
- Genc, A., Chase, G., & Foos, A. (2009). Electrokinetic removal of manganese from river sediment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 197(1–4), 131–141. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9796-7>
- Ghabbour, E. A., Shaker, M., El-Toukhy, A., Abid, I. M., & Davies, G. (2006). Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil-derived humic acid: Binding of Fe(III), Pb(II), and Cu(II). *Chemosphere*, 63(3), 477–483. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.049>
- Giannis, A., Pentari, D., Wang, J. Y., & Gidarakos, E. (2010). Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.070>
- Gidarakos, E., & Giannis, A. (2006). Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH. *Water, Air, and Soil Pollution*, 172(1–4), 295–312. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9080-7>
- Gill, R. T., Harbottle, M. J., Smith, J. W. N., & Thornton, S. F. (2014). Electrokinetic-enhanced bioremediation of organic contaminants: A review of processes and environmental applications. *Chemosphere*, 107, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.019>
- Giltrap, M., Macken, A., McHugh, B., Hernan, R., O' Rourke, K., McGovern, E., ... Davoren, M. (2009). Bioassay-directed fractionation of marine sediment solvent extracts from the east coast of Ireland. *Chemosphere*, 76(3), 357–364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.041>
- Gomes, H. I., Dias-Ferreira, C., Ottosen, L. M., & Ribeiro, A. B. (2014). Electrodialytic remediation of polychlorinated biphenyls contaminated soil with iron nanoparticles and two different surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 433, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.022>
- Gomes, H. I., Dias-Ferreira, C., & Ribeiro, A. B. (2013). Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application. *Science of the Total Environment*, 445–446, 237–260. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.098>
- Gonzini, O., Plaza, a., Di Palma, L., & Lobo, M. C. (2010). Electrokinetic remediation of gasoil contaminated soil enhanced by rhamnolipid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(6), 1239–1248. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0095-9>
- Grundy, M. M., Ratcliffe, N. A., & Moore, M. N. (1996). Immune inhibition in marine mussels by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Environmental Research*, 42(1–4), 187–190. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(95\)00033-X](https://doi.org/10.1016/0141-1136(95)00033-X)
- Gu, Y.-Y., Yeung, A. T., Koenig, A., & Li, H.-J. (2009). Effects of Chelating Agents on Zeta Potential of Cadmium-Contaminated Natural Clay. *Separation Science and Technology*, 44(10), 2203–2222. <https://doi.org/10.1080/01496390902976731>

- Guo, F., Wang, L., & Wang, W.-X. (2012). Acute and chronic toxicity of polychlorinated biphenyl 126 to *Tigriopus japonicus*: Effects on survival, growth, reproduction, and intrinsic rate of population growth. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(3), 639–645. <https://doi.org/10.1002/etc.1728>
- Gust, K. A., & Fleeger, J. W. (2005). EXPOSURE-RELATED EFFECTS ON Cd BIOACCUMULATION EXPLAIN TOXICITY OF Cd-PHENANTHRENE MIXTURES IN HYALELLA AZTECA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(11), 2918. <https://doi.org/10.1897/05-005R.1>
- Hack, L. A., Tremblay, L. A., Wratten, S. D., Forrester, G., & Keesing, V. (2008). Zinc sulfate and atrazine toxicity to the marine harpacticoid copepod *Robertsonia propinqua*. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 42(1), 93–98. <https://doi.org/10.1080/00288330809509939>
- Hagopian-Schlekat, T., Chandler, G. ., & Shaw, T. . (2001). Acute toxicity of five sediment-associated metals, individually and in a mixture, to the estuarine meiobenthic harpacticoid copepod *Amphiascus tenuiremis*. *Marine Environmental Research*, 51(3), 247–264. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(00\)00102-1](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(00)00102-1)
- Hahladakis, J. N., Calmano, W., & Gidaracos, E. (2013). Use and comparison of the non-ionic surfactants Poloxamer 407 and Nonidet P40 with HP- $\beta$ -CD cyclodextrin, for the enhanced electroremediation of real contaminated sediments from PAHs. *Separation and Purification Technology*, 113, 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.018>
- Haifaa, M., Ahmad, E., Céline, L., & Maurice, M. (2015). DÉVELOPPEMENT DE MÉTHODES D'ANALYSES POUR ÉVALUER LES NIVEAUX DE CONTAMINATION ATMOSPHERIQUE DE OCP, PCB ET HAP. *Lebanese Science Journal*, 16(2), 47–64.
- Hall, L. W., Anderson, R. D., Kilian, J. V., Lewes, B. L., & Traexler, K. (1997). Acute and chronic toxicity of copper to the estuarine copepod *Eurytemora affinis*: Influence of organic complexation and speciation. *Chemosphere*, 35(7), 1567–1597. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00207-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00207-5)
- Hamed, J. T., & Bhadra, A. (1997). Influence of current density and pH on electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 55(1–3), 279–294. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00024-1)
- Hansen, H. K., Ottosen, L. M., Hansen, L., Kliem, B. K., & Villumsen, a. (1999). ELECTRODIALYTIC REMEDIATION OF SOIL POLLUTED WITH HEAVY METALS Key Parameters for Optimization of the Process. *Trans IChemE*, 77(May), 0–4.
- Haritash, A. K., & Kaushik, C. P. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
- Haritash, A., & Kaushik, C. (2009). Seasonal and spatial occurrence and distribution of respirable particulate-bound atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Hisar City (India) and their potential health-risks. *Asian Journal of Water, Environment and Pollution*, 8(1), 73–80. Retrieved from <http://iospress.metapress.com/index/k3u36h7783u5485g.pdf>
- Harvey, P. J., Handley, H. K., & Taylor, M. P. (2015). Identification of the sources of metal (lead) contamination in drinking waters in north-eastern Tasmania using lead isotopic compositions. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(16), 12276–12288. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4349-2>
- He, W., & Li, C. (2006). On Sediment Dredging and Aquatic Environment Restoration. *Journal of EMCC*, 16(1), 70–73.

- Hlavackova, P. (2005). Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de doctorat, INSA-Lyon.
- Hofvander, L. (2006). Polychlorinated biphenyls and their metabolites in human blood. *Environmental Chemistry*.
- Hook, S. E., & Fisher, N. S. (2002). Relating the reproductive toxicity of five ingested metals in calanoid copepods with sulfur affinity. *Marine Environmental Research*, 53(2), 161–174. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(01\)00118-0](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(01)00118-0)
- Hugla, J.-L., Dohet, A., Thys, I., Hoffmann, L., & Thomé, J.-P. (1998). Contamination par les PCBs et les pesticides organochlorés des poissons du Grand-Duché de Luxembourg : incidence possible sur les populations de loutre (*Lutra lutra* L.). *Ann. Limnol. - Int. J. Limn.*, 34(2), 201–209. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1051/limn/1998019>
- Iannelli, R., Masi, M., Ceccarini, A., Ostuni, M. B., Lageman, R., Muntoni, A., ... Pomi, R. (2015). Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. *Electrochimica Acta*, 181, 146–159. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.093>
- IARC and WHO. (2016). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Retrieved from [http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest\\_classif.php](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php)
- Iglesias, O., Sanroman, M. A., & Pazos, M. (2014). Surfactant-enhanced solubilization and simultaneous degradation of phenanthrene in marine sediment by electro-fenton treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(8), 2917–2923. <https://doi.org/10.1021/ie4041115>
- Janson, A.-L., Denis, L., Rauch, M., & Desroy, N. (2012). Macrobenthic biodiversity and oxygen uptake in estuarine systems: the example of the Seine estuary. *Journal of Soils and Sediments*, 12(10), 1568–1580. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0557-2>
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1992). Trace elements in soils and plants (Second). London: CRC Press LLC.
- Kahle, J., & Zauke, G. P. (2002). Bioaccumulation of trace metals in the calanoid copepod *Metridia gerlachei* from the Weddell Sea (Antarctica). *The Science of the Total Environment*, 295(1–3), 1–16. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12186279>
- Katona, S. K. (1973). Evidence for sex pheromones in planktonic copepods. *Limnology and Oceanography*, 18(4), 574–583.
- Kaya, A., & Yukselen, Y. (2005a). Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals. *Canadian Geotechnical Journal*, 42(5), 1280–1289. <https://doi.org/10.1139/t05-048>
- Kaya, A., & Yukselen, Y. (2005b). Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 120(1–3), 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.023>
- Kim, C. (1996). Extraction of lead using EDTA : factors affecting extraction, effects of amorphous iron and recycling of used EDTA. Iowa State University.
- Kim, K. J., Kim, D. H., Yoo, J. C., & Baek, K. (2011). Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Separation and Purification Technology*, 79(2), 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.02.010>
- Koprivanac, N., & Kusic, H. (2007). AOP as an effective tool for the minimization of hazardous organic pollutants in colored wastewater, chemical and photochemical processes. In A. A. Lewinsky (Ed.), *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis* (pp. 149–199). New York.
- Korrick, S. A., & Altshul, L. (1998). High breast milk levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) among four women living adjacent to a PCB-contaminated waste site.

- Environmental Health Perspectives, 106(8), 513–518. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1533214/>
- Kourgiantakis, M., Matzapetakis, M., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., & Salifoglou, A. (2000). Lead–citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead(II)–citrate aqueous complex. *Inorganica Chimica Acta*, 297(1–2), 134–138. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00339-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00339-4)
- Kulkarni, D., Gergs, A., Hommen, U., Ratte, H. T., & Preuss, T. G. (2013). A plea for the use of copepods in freshwater ecotoxicology. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 75–85. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1117-4>
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y. B., Naidu, R., & Megharaj, M. (2017). Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere*, 168, 944–968. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>
- Kwok, K. W. H. H., Souissi, S., Dur, G., Won, E.-J. J., & Lee, J.-S. S. (2015). Copepods as Reference Species in Estuarine and Marine Waters. In *Aquatic Ecotoxicology* (pp. 281–308). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800949-9.00012-7>
- Lambert, W. J., & Middleton, D. L. (1990). pH hysteresis effect with silica capillaries in capillary zone electrophoresis. *Analytical Chemistry*, 62(15), 1585–1587. <https://doi.org/10.1021/ac00214a009>
- 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(6), 659–664. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653511012835>
- Le Guern, C., Conil, P., Clozel, B., Albrecht, M., Levacher, D., Proulhac, N., ... Baticle, P. (2004). Aide à la gestion alternative au rejet en mer de sédiments contaminés provenant du dragage de sites portuaires. Rapport final. Brgm/Rp-53470-Fr.
- Lebron-Paler, A. (2008). Solution and Interfacial Characterization of Rhamnolipid Biosurfactant from *Pseudomonas Aeruginosa* ATCC 9027. University of Arizona. Retrieved from [https://books.google.fr/books?id=pRikiz\\_YSLQC](https://books.google.fr/books?id=pRikiz_YSLQC)
- Lebrón-Paler, A., Pemberton, J. E., Becker, B. A., Otto, W. H., Larive, C. K., & Maier, R. M. (2006). Determination of the Acid Dissociation Constant of the Biosurfactant Monorhamnolipid in Aqueous Solution by Potentiometric and Spectroscopic Methods. *Analytical Chemistry*, 78(22), 7649–7658. <https://doi.org/10.1021/ac0608826>
- Legrand, E., Forget-Leray, J., Duflot, A., Olivier, S., Thomé, J.-P., Danger, J.-M., & Boulangé-Lecomte, C. (2016). Transcriptome analysis of the copepod *Eurytemora affinis* upon exposure to endocrine disruptor pesticides: Focus on reproduction and development. *Aquatic Toxicology*, 176, 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.04.010>
- Leoz-garziandia, E. (2000). Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP). Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. Rapport Ineris.
- Leroy, M. C., Legras, M., Marcotte, S., Moncond'huy, V., Machour, N., Le Derf, F., & Portet-Koltalo, F. (2015). Assessment of PAH dissipation processes in large-scale outdoor mesocosms simulating vegetated road-side swales. *Science of The Total Environment*, 520, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.020>
- Leroy, M. C., Marcotte, S., Legras, M., Moncond'huy, V., Le Derf, F., & Portet-Koltalo, F. (2017). Influence of the vegetative cover on the fate of trace metals in retention systems simulating roadside infiltration swales. *Science of The Total Environment*, 580, 482–490. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.195>

- Lesourd, S. (2000). Processus d'envasement d'un estuaire macrotidal : zoom temporel du siècle à l'heure ; application à l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat, University of Caen.
- Leštan, D., Luo, C., & Li, X. (2008). The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environmental Pollution*, 153(1), 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.11.015>
- Lesueur, T. (2016). Développement d'un nouveau Bio-essai Survie-Croissance-Copépodes « BASIC » Validation et application sur différentes matrices environnementales. Thèse de doctorat, UNIVERSITE DU HAVRE.
- Lesueur, T., Boulangé-Lecomte, C., Restoux, G., Deloffre, J., Xuereb, B., Le Menach, K., ... Forget-Leray, J. (2015). Toxicity of sediment-bound pollutants in the Seine estuary, France, using a *Eurytemora affinis* larval bioassay. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.11.033>
- Lesueur, T., Boulangé-Lecomte, C., Xuereb, B., Budzinski, H., Cachot, J., Vicquelin, L., ... Forget-Leray, J. (2013). Development of a larval bioassay using the calanoid copepod, *Eurytemora affinis* to assess the toxicity of sediment-bound pollutants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 94, 60–66. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.04.025>
- Li, A., Cheung, K. A., & Reddy, K. R. (2000). Cosolvent-Enhanced Electrokinetic Remediation of Soils Contaminated with Phenanthrene. *Journal of Environmental Engineering*, 126(6), 527–533. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:6\(527\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:6(527))
- Li, C., Luo, X., Huang, X., & Gu, B. (2008). Effects of Temperature, Salinity, pH, and Light on Filtering and Grazing Rates of a Calanoid Copepod (*Schmackeria dubia*). *The Scientific World JOURNAL*, 8, 1219–1227. <https://doi.org/10.1100/tsw.2008.153>
- Li, D., Huang, T., & Liu, K. (2015). Near-anode focusing phenomenon caused by the coupling effect of early precipitation and backward electromigration in electrokinetic remediation of MSWI fly ashes. *Environmental Technology*, (September 2015). <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1066873>
- Li, G., Guo, S., Li, S., Zhang, L., & Wang, S. (2012). Comparison of approaching and fixed anodes for avoiding the “focusing” effect during electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil. *Chemical Engineering Journal*, 203, 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.008>
- Li, T., Yuan, S., Wan, J., Lin, L., Long, H., Wu, X., & Lu, X. (2009). Pilot-scale electrokinetic movement of HCB and Zn in real contaminated sediments enhanced with hydroxypropyl-β-cyclodextrin. *Chemosphere*, 76(9), 1226–1232. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.045>
- Liang, Y. (2012). Co-valorisation de sédiments et de sols fins par apport de liants et de fibres. Thèse Université de Caen/Basse Normandie.
- Libralato, G., Losso, C., Arizzi Novelli, A., Citron, M., Della Sala, S., Zanotto, E., ... Volpi Ghirardini, A. (2008). Ecotoxicological evaluation of industrial port of Venice (Italy) sediment samples after a decontamination treatment. *Environmental Pollution*, 156(3), 644–650. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.06.025>
- Lidsky, T. I., & Schneider, J. S. (2003). Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. *Brain : A Journal of Neurology*, 126(Pt 1), 5–19. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12477693>
- Lim, M. W., Lau, E. Von, & Poh, P. E. (2016). A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil - Present works and future directions. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 14–45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.023>

- Lin, J.-G., & Chen, S.-Y. (1998). The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International*, 24(3), 345–352. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(98\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00012-9)
- Lin, L., Li, Q., & Wu, M. (2014). Advance in Research on Harmless Treatment and Resource Utilisation of Dredged Sediment of Rivers and Lakes. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 31(10), 80–88. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-5485.2014.10.01>
- Lofts, S., Tipping, E. W., Sanchez, A. L., & Dodd, B. A. (2002). Modelling the role of humic acid in radiocaesium distribution in a British upland peat soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 61(2), 133–147. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00118-7](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00118-7)
- Lotufo, G. R. (1997). Toxicity of sediment-associated PAHs to an estuarine copepod: Effects on survival, feeding, reproduction and behavior. *Marine Environmental Research*, 44(2), 149–166. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(96\)00108-0](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(96)00108-0)
- Lotufo, G. R. (1998). Lethal and sublethal toxicity of sediment-associated fluoranthene to benthic copepods: application of the critical-body-residue approach. *Aquatic Toxicology*, 44(1–2), 17–30. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(98\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(98)00071-X)
- Luo, Y., Li, S., She, Y., Zhong, R., Zhang, S., & An, X. (2014). Metabolic Transformation of Indeno[1,2,3-cd]pyrene and Toxicities of Its Metabolites. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94(1), 112–117. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1411-6>
- Lyubartseva, S. P., Ivanov, V. A., Bagaev, A. V., Demyshev, S. G., & Zalesny, V. B. (2012). Three-dimensional numerical model of polychlorobiphenyls dynamics in the Black Sea. *Russian Journal of Numerical Analysis and Mathematical Modelling*, 27(1), 53–68. <https://doi.org/10.1515/rnam-2012-0004>
- Ma, X.-H., Zhao, L., Lin, Z.-R., & Dong, Y.-H. (2016). Soil washing in combination with homogeneous Fenton-like oxidation for the removal of 2,4,4'-trichlorodiphenyl from soil contaminated with capacitor oil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(8), 7890–7898. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6037-2>
- Mahmoud, A., Olivier, J., Vaxelaire, J., & Hoadley, A. F. a. (2010). Electrical field: A historical review of its application and contributions in wastewater sludge dewatering. *Water Research*, 44(8), 2381–2407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.033>
- Maini, G., Sharman, a K., Knowles, C. J., Sunderland, G., & Jackman, S. a. (2000). Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil. *J Chem. Technol. Biotechnol.*, 75(March), 657–664. [https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200008\)75:8<657::AID-JCTB263>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200008)75:8<657::AID-JCTB263>3.0.CO;2-5)
- Mamindy-Pajany, Y., Libralato, G., Roméo, M., Hurel, C., Losso, C., Ghirardini, A. V., & Marmier, N. (2010). Ecotoxicological evaluation of Mediterranean dredged sediment ports based on elutriates with oyster embryotoxicity tests after composting process. *Water Research*, 44(6), 1986–1994. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.056>
- Masi, M., Ceccarini, A., & Iannelli, R. (2017). Multispecies reactive transport modelling of electrokinetic remediation of harbour sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 326, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.032>
- Maturi, K., & Reddy, K. R. (2008). Cosolvent-enhanced Desorption and Transport of Heavy Metals and Organic Contaminants in Soils during Electrokinetic Remediation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 189(1–4), 199–211. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9568-9>
- Mena, E., Villaseñor, J., Rodrigo, M. A., & Cañizares, P. (2013). Electrokinetic remediation of soil polluted with insoluble organics using biological permeable reactive barriers: Effect of periodic polarity reversal and voltage gradient. In *Intergovernmental Panel on Climate Change (Ed.), Climate Change 2013 - The Physical Science Basis (Vol. 53, pp. 1–30)*. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Méndez, E., Pérez, M., Romero, O., Beltrán, E. D., Castro, S., Corona, J. L., ... Bustos, E. (2012). Effects of electrode material on the efficiency of hydrocarbon removal by an electrokinetic remediation process. *Electrochimica Acta*, 86, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.042>
- Meyers, P. A., & Ishiwatari, R. (1993). Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 20(7), 867–900. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90100-P](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-P)
- Mitra, S., & Dungan, S. R. (1997). Micellar Properties of Quillaja Saponin. 1. Effects of Temperature, Salt, and pH on Solution Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(5), 1587–1595. <https://doi.org/10.1021/jf960349z>
- Monica, S. B. M., Stroe, V. M., Rizea, N., & Muşat, M. (2015). Comparison of digestion methods for total content of microelements in soil samples by HG-AAS. *Romanian Biotechnological Letters*, 20(1), 10107–10113.
- Moraitou-Apostolopoulou, M. (1978). Acute toxicity of copper to a copepod. *Marine Pollution Bulletin*, 9(10), 278–280. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(78\)90612-4](https://doi.org/10.1016/0025-326X(78)90612-4)
- Moraitou-Apostolopoulou, M., & Verriopoulos, G. (1982). Toxicity of chromium to the marine planktonic copepod *Acartia clausi*, Giesbrecht. *Hydrobiologia*, 96(2), 121–127. <https://doi.org/10.1007/BF02185427>
- Mosavat, N., Oh, E., & Chai, G. (2012). A Review of Electrokinetic Treatment Technique for Improving the Engineering Characteristics of Low Permeable Problematic Soils. *International Journal of GEOMATE*, 2(2), 266–272.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M. J., Blanchard, M., & Chevreuil, M. (2004). Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere*, 55(4), 555–565. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.054>
- Mouny, P., Claude Dauvin, J., Bessineton, C., Elkaim, B., & Simon, S. (1998). Biological components from the Seine estuary: first results. *Hydrobiologia*, 373/374, 333–347. <https://doi.org/10.1023/A:1017007319127>
- Mouny, P., & Dauvin, J. (2002a). Environmental control of mesozooplankton community structure in the Seine estuary ( English Channel ) Influence des paramètres environnementaux sur la répartition spatio-temporelle du mésozooplancton de l ' estuaire de la Seine, 25, 13–22.
- Mouny, P., & Dauvin, J. C. (2002b). Environmental control of mesozooplankton community structure in the seine estuary (English Channel). *Oceanologica Acta*, 25(1), 13–22. [https://doi.org/10.1016/S0399-1784\(01\)01177-X](https://doi.org/10.1016/S0399-1784(01)01177-X)
- Moussard, S. (2009). *Usages et aménités : Dragages dans l ' estuaire de la Seine Dragages*.
- Mouvet, C. (2013). *Test du protocole d'écotoxicologie (critère H14) pour l'évaluation du caractère dangereux de sédiments destinés à une gestion à terre*.
- Müller, J. P., & Bruinink, A. (1994). Neurotoxic effects of aluminium on embryonic chick brain cultures. *Acta Neuropathologica*, 88(4), 359–366. <https://doi.org/10.1007/BF00310380>
- Mulligan, C. N. (2005). Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 133(2), 183–98. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.06.009>
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (2001a). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 85(1–2), 145–163. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00226-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00226-6)
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (2001b). Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 85(1–2), 111–125. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00224-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00224-2)

- Murray, W. (1994). SANTÉ HUMAINE ET ENVIRONNEMENT : LES RISQUES POSÉS PAR LES BPC. Retrieved from [http://publications.gc.ca/collections/Collection-R/LoPBdP/BP/bp392-f.htm#LES\\_ORIGINES-t](http://publications.gc.ca/collections/Collection-R/LoPBdP/BP/bp392-f.htm#LES_ORIGINES-t)
- Muyzer, G., & Stams, A. J. M. (2008). The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews - Microbiology*, 6(6), 441–454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- Nassar, N. N. (2012). Iron Oxide Nanoadsorbents for Removal of Various Pollutants from Wastewater: An Overview. In *Application of Adsorbents for Water Pollution Control* (pp. 81–118). BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS. <https://doi.org/10.2174/978160805269111201010081>
- Neumeier, G. (1998). The technical life-cycle of PCBs. In *Subregional Awareness Raising Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs)*. Kranjska Gora, Slovenia.
- Niepceron, M., Portet-Koltalo, F., Merlin, C., Motelay-Massei, A., Barry, S., & Bodilis, J. (2010). Both *Cycloclasticus* spp. and *Pseudomonas* spp. as PAH-degrading bacteria in the Seine estuary (France). *FEMS Microbiology Ecology*, 71(1), 137–147. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2009.00788.x>
- Niqui-Arroyo, J.-L., & Ortega-Calvo, J.-J. (2010). Effect of Electrokinetics on the Bioaccessibility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polluted Soils All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photo. *Journal of Environmental Quality*, 39, 1993–1998. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0101>
- Oberdörster, E., Brouwer, M., Hoexum-Brouwer, T., Manning, S., & McLachlan, J. A. (2000). Long-term pyrene exposure of grass shrimp, *Palaemonetes pugio*, affects molting and reproduction of exposed males and offspring of exposed females. *Environmental Health Perspectives*, 108(7), 641–646. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1638200/>
- Oberdörster, E., & Cheek, A. O. (2001). Gender benders at the beach: endocrine disruption in marine and estuarine organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(1), 23–36. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11351412>
- Orama, M., Hyvonen, H., Saarinen, H., & Aksela, R. (2002). Complexation of [S,S] and mixed stereoisomers of N,N'-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) with Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) ions in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (24), 4644–4648. <https://doi.org/10.1039/b207777a>
- Ouertani, N., Hamouda, R., & Belayouni, H. (2006). Study of the organic matter buried in recent sediments of an increasing anoxic environment surrounded by an urban area : the « Lac sud de Tunis ». *Geo-Eco-Trop*, 30(2), 21–34.
- Oukebdane, K., Portet-Koltalo, F., Machour, N., Dionnet, F., & Desbène, P. L. (2010). Comparison of hot Soxhlet and accelerated solvent extractions with microwave and supercritical fluid extractions for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated derivatives strongly adsorbed on soot collected inside a diesel particu. *Talanta*, 82(1), 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.027>
- Page, M. M., & Page, C. L. (2002). Electroremediation of Contaminated Soils. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 208–219. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:3\(208\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(208))
- Pamukcu, S., Weeks, A., & Wittle, J. K. (2004). Enhanced Reduction of Cr(VI) by Direct Electric Current in a Contaminated Clay. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1236–1241. <https://doi.org/10.1021/es034578v>
- Park, J.-Y., Lee, H.-H., Kim, S.-J., Lee, Y.-J., & Yang, J.-W. (2007). Surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1–2), 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.140>

- Parthasarathy, N., Pelletier, M., & Buffle, J. (2010). Transport of lipophilic metal complexes through permeation liquid membrane, in relation to natural water analysis: Cu(II)–8-hydroxyquinoline complex as a model compound. *Journal of Membrane Science*, 355(1–2), 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.03.008>
- Pazos, M., Alcántara, M. T., Rosales, E., & Sanromán, M. A. (2011). Hybrid technologies for the remediation of diesel fuel polluted soil. *Chemical Engineering and Technology*, 34(12), 2077–2082. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100192>
- Pazos, M., Iglesias, O., Gómez, J., Rosales, E., & Sanromán, M. a. (2013). Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), 932–937. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.11.010>
- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., & Sanromán, M. A. (2010). Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.055>
- Pedebos, C., Pol-Fachin, L., Pons, R., Teixeira, C., & Verli, H. (2014). Atomic Model and Micelle Dynamics of QS-21 Saponin. *Molecules*, 19(3), 3744–3760. <https://doi.org/10.3390/molecules19033744>
- Peng, S., Wu, W., & Chen, J. (2011). Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness. *Chemosphere*, 82(8), 1173–1177. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.076>
- Perez-Landa, V., & Simpson, S. L. (2011). A short life-cycle test with the epibenthic copepod *Nitocra spinipes* for sediment toxicity assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(6), 1430–1439. <https://doi.org/10.1002/etc.513>
- Perrodin, Y., Donguy, G., Bazin, C., Volatier, L., Durrieu, C., Bony, S., ... Moretto, R. (2012). Ecotoxicological risk assessment linked to infilling quarries with treated dredged seaport sediments. *Science of The Total Environment*, 431, 375–384. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.069>
- Piou, S., Bataillard, P., Laboudigue, A., Férard, J.-F., & Masfarau, J.-F. (2009). Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. *Environmental Research*, 109(6), 712–720. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2009.04.009>
- Pivato, A., Cristina, M., Manachini, B., & Vanin, S. (2017). Ecological risk assessment of agricultural soils for the definition of soil screening values : A comparison between substance-based and matrix-based approaches. *Heliyon*, (September 2016), e00284. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00284>
- Portet-Koltalo, F., Ammami, M. T., Benamar, a., Wang, H., Le Derf, F., & Duclairoir-Poc, C. (2013). Investigation of the release of PAHs from artificially contaminated sediments using cyclolipopeptidic biosurfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.062>
- Quensen, J. F., Tiedje, J. M., & Boyd, S. A. (1988). Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by Anaerobic Microorganisms from Sediments. *Science*, 242(4879), 752–754. <https://doi.org/10.1126/science.242.4879.752>
- Quina, M. J., Bordado, J. C. M., & Quinta-Ferreira, R. M. (2009). The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. *Waste Management*, 29(9), 2483–2493. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.05.012>
- Raisuddin, S., Kwok, K. W. H., Leung, K. M. Y., Schlenk, D., & Lee, J.-S. (2007). The copepod *Tigriopus*: A promising marine model organism for ecotoxicology and environmental genomics. *Aquatic Toxicology*, 83(3), 161–173. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.04.005>

- Ramírez, E. M., Camacho, J. V., Rodrigo, M. A., & Cañizares, P. (2015). Combination of bioremediation and electrokinetics for the in-situ treatment of diesel polluted soil: A comparison of strategies. *Science of the Total Environment*, 533, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.127>
- Reddy, K. (2013). Electrokinetic remediation of soils at complex contaminated sites: Technology status, challenges, and opportunities. In *Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics* (pp. 131–147). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b15004-14>
- Reddy, K. R., & Cameselle, C. (2009). *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater*. John Wiley & Sons (9th ed.). John Wiley & Sons.
- Reddy, K. R., & Chinthamreddy, S. (2004). Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals in Glacial Till Soils Using Different Electrolyte Solutions. *Journal of Environmental Engineering*, 130(4), 442–455. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2004\)130:4\(442\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:4(442))
- Reddy, K. R., & Parupudi, U. S. (1997). Removal of chromium, nickel and cadmium from clays by in-situ electrokinetic remediation. *Soil and Sediment Contamination*, 6(June 2013), 391–407. <https://doi.org/10.1080/15320389709383574>
- Reddy, K. R., & Saichek, R. E. (2003). Effect of Soil Type on Electrokinetic Removal of Phenanthrene Using Surfactants and Cosolvents. *Journal of Environmental Engineering*, 129(4), 336–346. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2003\)129:4\(336\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:4(336))
- Reddy, K. R., Urbanek, A., & Khodadoust, A. P. (2006). Electroosmotic dewatering of dredged sediments: Bench-scale investigation. *Journal of Environmental Management*, 78(2), 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.04.018>
- Reed, B. E., Berg, M. T., Thompson, J. C., & Hatfield, J. H. (1995). Chemical Conditioning of Electrode Reservoirs during Electrokinetic Soil Flushing of Pb-Contaminated Silt Loam. *Journal of Environmental Engineering*, 121(11), 805–815. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1995\)121:11\(805\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:11(805))
- Rozas, F., & Castellote, M. (2012). Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes. *Electrochimica Acta*, 86, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.068>
- Ruggaber, G. J. (2000). Dynamics of particle clouds related to open-water sediment disposal. Massachusetts Institute Of Technology. Massachusetts Institute Of Technology.
- Ryu, B. G., Park, G. Y., Yang, J. W., & Baek, K. (2011). Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil. *Separation and Purification Technology*, 79(2), 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.02.025>
- Safe, S., Bandiera, S., Sawyer, T., Robertson, L., Safe, L., Parkinson, A., ... Fujita, T. (1985). PCBs: structure–function relationships and mechanism of action. *Environmental Health Perspectives*, 60, 47–56. <https://doi.org/10.1289/ehp.856047>
- Safe, S., & Hutzinger, O. (1984). Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs): Biochemistry, Toxicology, and Mechanism of Action. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 13(4), 319–395. <https://doi.org/10.3109/10408448409023762>
- Saichek, R. E., & Reddy, K. R. (2003). Effects of system variables on surfactant enhanced electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from clayey soils. *Environmental Technology*, 24(4), 503–515. <https://doi.org/10.1080/09593330309385585>
- Saichek, R. E., & Reddy, K. R. (2005). Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(2), 115–192. <https://doi.org/10.1080/10643380590900237>

- Saichek, R. E., & Reddy, K. R. (2005). Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in heterogeneous subsurface environments. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 4(5), 327–339. <https://doi.org/10.1139/s04-064>
- Samai, H. C., Rioult, D., & Haudrechy, A. Développement de bioessais in vitro pour l'évaluation a priori des risques immunotoxiques associés aux composés biosourcés d'origines microbiennes (2017). Retrieved from [http://sfr-condorcet.fr/IMG/pdf/6\\_-\\_stephane\\_betouille\\_v2.pdf](http://sfr-condorcet.fr/IMG/pdf/6_-_stephane_betouille_v2.pdf)
- Samson, S., Berreville, C., & Lafite, R. (2007). Etude des possibilités de valorisation des *sédiments de dragage d'entretien*. Université de Rouen.
- Sandstead, H. H. (1995). Requirements and toxicity of essential trace elements, illustrated by zinc and copper. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 61(3 Suppl), 621S–624S. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7879727>
- Schmitt, D., Taylor, H. E., Aiken, G. R., Roth, D. A., & Frimmel, F. H. (2002). Influence of Natural Organic Matter on the Adsorption of Metal Ions onto Clay Minerals. *Environmental Science & Technology*, 36(13), 2932–2938. <https://doi.org/10.1021/es010271p>
- Schmitt, F. G., Devreker, D., Dur, G., & Souissi, S. (2011). Direct evidence of tidally oriented behavior of the copepod *Eurytemora affinis* in the Seine estuary. *Ecological Research*, 26(4), 773–780. <https://doi.org/10.1007/s11284-011-0841-4>
- Schneider, G. (2001). Le curage des sédiments des cours d'eau.
- Schoemaker, F. C., Grobbe, N., Schakel, M. D., de Ridder, S. A. L., Slob, E. C., & Smeulders, D. M. J. (2012). Experimental Validation of the Electrokinetic Theory and Development of Seismoelectric Interferometry by Cross-Correlation. *International Journal of Geophysics*, 2012, 1–23. <https://doi.org/10.1155/2012/514242>
- Shin, K.-H., Ahn, Y., & Kim, K.-W. (2005). TOXIC EFFECT OF BIOSURFACTANT ADDITION ON THE BIODEGRADATION OF PHENANTHRENE. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(11), 2768. <https://doi.org/10.1897/05-071R1.1>
- Simon, T., Britt, J. K., & James, R. C. (2007). Development of a neurotoxic equivalence scheme of relative potency for assessing the risk of PCB mixtures. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 48(2), 148–170. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2007.03.005>
- Sinistro, R., Sánchez, M. L., Marinone, M. C., & Izaguirre, I. (2007). Experimental study of the zooplankton impact on the trophic structure of phytoplankton and the microbial assemblages in a temperate wetland (Argentina). *Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters*, 37(1), 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2006.09.001>
- Sommers, L. E., & Lindsay, W. L. (1979). Effect of pH and Redox on Predicted Heavy Metal-Chelate Equilibria in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 43(1), 39. <https://doi.org/10.2136/sssaj1979.03615995004300010007x>
- Song, S., Zhu, L., & Zhou, W. (2008). Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant. *Environmental Pollution*, 156(3), 1368–1370. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.06.018>
- Song, Y. (2016). Traitement électrocinétique des sédiments de dragage et valorisation par solidification / stabilisation. Thèse de doctorat, Université du Havre.
- Song, Y., Ammami, M.-T., Benamar, A., Mezazigh, S., & Wang, H. (2016). Effect of EDTA, EDDS, NTA and citric acid on electrokinetic remediation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn contaminated dredged marine sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(11), 10577–10586. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5966-5>

- Sosnowski, S. L., & Gentile, J. H. (1978). Toxicological Comparison of Natural and Cultured Populations of *Acartia tonsa* to Cadmium, Copper, and Mercury. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 35(10), 1366–1369. <https://doi.org/10.1139/f78-214>
- Souhila, K. (2005). Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage Introduction générale. *Interactions*, 224.
- Sposito, G. (1989). *The chemistry of soil*. New York: Oxford University Press Inc.
- Sposito, G. (1998). On Points of Zero Charge. *Environmental Science & Technology*, 32(19), 2815–2819. <https://doi.org/10.1021/es9802347>
- Srinivasan, A., Lehmler, H.-J., Robertson, L. W., & Ludewig, G. (2001). Production of DNA Strand Breaks in Vitro and Reactive Oxygen Species in Vitro and in HL-60 Cells by PCB Metabolites. *Toxicological Sciences*, 60(1), 92–102. <https://doi.org/10.1093/toxsci/60.1.92>
- Sturm, G., Weigand, H., Marb, C., Weiß, W., & Huwe, B. (2010). Electrokinetic phosphorus recovery from packed beds of sewage sludge ash: Yield and energy demand. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(6), 1069–1078. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-0061-6>
- Suzuki, T., Niinae, M., Koga, T., Akita, T., Ohta, M., & Choso, T. (2014). EDDS-enhanced electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated clay soils under neutral pH conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 440, 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.09.050>
- Tabak, H. H., Lens, P., Van Hullebusch, E. D., & 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. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4(3), 115–156. <https://doi.org/10.1007/s11157-005-2169-4>
- Tack, F., & Verloo, M. (1995). Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *International Journal of Environmental ...*, (February 2013), 37–41. Retrieved from <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319508041330>
- Tandy, S., Bossart, K., Mueller, R., Ritschel, J., Hauser, L., Schulin, R., & Nowack, B. (2004). Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environmental Science & Technology*, 38(3), 937–944. <https://doi.org/10.1021/es0348750>
- TAPIE, N. (2006). Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE : Application à l'estuaire de la Gironde. Thèse Université Bordeaux I.
- Tiedje, J. M., Quensen, J. F., Chee-Sanford, J., Schimel, J. P., & Boyd, S. a. (1994). Microbial reductive dechlorination of PCBs. *Biodegradation*, 4(4), 231–240. <https://doi.org/10.1007/BF00695971>
- Tobiszewski, M., & Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Tsai, T.-T., Sah, J., & Kao, C.-M. (2010). Application of iron electrode corrosion enhanced electrokinetic-Fenton oxidation to remediate diesel contaminated soils: A laboratory feasibility study. *Journal of Hydrology*, 380(1–2), 4–13. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.09.010>
- UNEP. (1999). *Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs*. United Nations Environmental Programme. Geneva, Switzerland.
- USEPA. (1986). *Test Methods For Evaluating Solid Waste Volume 1a - Laboratory Manual Physical-chemical Methods*. Retrieved from <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/2000FROD.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1995 Thru>

- 1999&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=
- Verza, S. G., De Resende, P. E., Kaiser, S., Quirici, L., Teixeira, H. F., Gosmann, G., ... Ortega, G. G. (2012). Micellar aggregates of saponins from *Chenopodium quinoa*: Characterization by dynamic light scattering and transmission electron microscopy. *Pharmazie*, 67(4), 288–292. <https://doi.org/10.1691/ph.2012.1102>
- Wan, J., Meng, D., Long, T., Ying, R., Ye, M., Zhang, S., ... Lin, Y. (2015). Simultaneous removal of lindane, lead and cadmium from soils by rhamnolipids combined with citric acid. *PLoS ONE*, 10(6), 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129978>
- Wang, L., Pan, L., Liu, N., Liu, D., Xu, C., & Miao, J. (2011). Biomarkers and bioaccumulation of clam *Ruditapes philippinarum* in response to combined cadmium and benzo[*a*]pyrene exposure. *Food and Chemical Toxicology*, 49(12), 3407–3417. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.06.015>
- Wang, Q. Y., Zhou, D. M., Cang, L., Li, L. Z., & Wang, P. (2009). Solid/solution Cu fractionations/speciation of a Cu contaminated soil after pilot-scale electrokinetic remediation and their relationships with soil microbial and enzyme activities. *Environmental Pollution*, 157(8–9), 2203–2208. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.013>
- Wang, Q. Y., Zhou, D. M., Cang, L., & Sun, T. R. (2009). Application of bioassays to evaluate a copper contaminated soil before and after a pilot-scale electrokinetic remediation. *Environmental Pollution*, 157(2), 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.036>
- Wang, W.-X., & Fisher, N. S. (1998). Accumulation of trace elements in a marine copepod. *Limnology and Oceanography*, 43(2), 273–283. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.2.0273>
- Warrick, J. A., & Storlazzi, C. D. (2013). Fine-Grained Sediment Dispersal Along the California Coast. California. Retrieved from <http://pubs.usgs.gov/fs/2013/3023/>
- Wild, S. R., & Jones, K. C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88(1), 91–108. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)91052-M](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)91052-M)
- Wirth, E. F., Fulton, M. H., Chandler, G. T., Key, P. B., & Scott, G. I. (1998). Toxicity of sediment associated PAHs to the estuarine crustaceans, *Palaemonetes pugio* and *Amphiascus tenuiremis*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 61(5), 637–44. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9841724>
- Wootton, E. ., Dyrinda, E. ., Pipe, R. ., & Ratcliffe, N. . (2003). Comparisons of PAH-induced immunomodulation in three bivalve molluscs. *Aquatic Toxicology*, 65(1), 13–25. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(03\)00098-5](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(03)00098-5)
- Xu, W., Wang, C., Liu, H., Zhang, Z., & Sun, H. (2010). A laboratory feasibility study on a new electrokinetic nutrient injection pattern and bioremediation of phenanthrene in a clayey soil. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 798–804. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.111>
- Yeung, A. T. (2006). Contaminant Extractability by Electrokinetics. *Environmental Engineering Science*, 23(1), 202–224. <https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.202>
- Yeung, A. T., & Gu, Y.-Y. (2012). Use of Chelating Agents in Electrochemical Remediation of Contaminated Soil. In *Chelating Agents for Land Decontamination Technologies* (pp. 212–280). Reston, VA: American Society of Civil Engineers. <https://doi.org/10.1061/9780784412183.ch09>

- Yeung, A. T., & Gu, Y. Y. (2011). A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 11–29. <https://doi.org/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. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(13), 9912–9921. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4155-x>
- Yuan, C., & Chiang, T. S. (2008). Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.099>
- Yuan, C., & Weng, C.-H. (2006). Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge. *Chemosphere*, 65(1), 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.050>
- Zhou, D. M., Cang, L., Alshawabkeh, A. N., Wang, Y. J., & Hao, X. Z. (2006). Pilot-scale electrokinetic treatment of a Cu contaminated red soil. *Chemosphere*, 63(6), 964–971. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.059>
- Zhou, D. M., Deng, C. F., & Cang, L. (2004). Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents. *Chemosphere*, 56(3), 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.033>
- Zhou, D. M., Deng, C. F., Cang, L., & Alshawabkeh, A. N. (2005). Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH. *Chemosphere*, 61(4), 519–527. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.055>

# Liste des Figures

Figure I-1. Chambre de dépôt de Tancarville, écluses, zone de décantation et lieu de prélèvement des sédiments pour les études (entouré en rouge). .....	13
Figure I-2. Structure moléculaire des PCB. Les chlores peuvent substituer les hydrogènes dans les positions 2 à 6 et 2' à 6' .....	19
Figure I-3. Vue du dispositif de la méthode MAE. ....	24
Figure I-4. Schéma du procédé MSPD. ....	25
Figure I-5. Schématisation des mécanismes de transport électrocinétique pendant l'électroremédiation (Cameselle et al, 2013b). ....	34
Figure I-6. Modèle de la double couche électrique : la particule au centre possède une surface négativement chargée (Nassar, 2012). ....	36
Figure I-7. Variation du potentiel zêta d'un capillaire de silice en fonction du pH. ....	38
Figure I-8. Diagramme de classification des techniques d'amélioration de la remédiation électrocinétique. ....	41
Figure I-9. Exemples de la structure moléculaire des chélateurs avec un atome au centre : a) EDDS ; b) EDTA .....	43
Figure I-10. Exemple d'un complexe de $Cu^{2+}$ avec des chlorures. ....	44
Figure I-11. a) Structure des 4 types de surfactants : non-ionique, anionique, cationique et amphotère ; b) schéma d'une micelle formée en milieu aqueux par plusieurs molécules de surfactant, avec les contaminants lipophiles incorporés à l'intérieur du cœur hydrophobe de la micelle. ....	45
Figure I-12. Protocole établi par le groupe de travail « dangerosité des sédiments » du MEEDDM (Ministère de l'Ecologie de l'Energie du Développement Durable et de la Mer) pour la mesure de l'écotoxicité (paramètre H14) des sédiments marins et continentaux destinés à une gestion à terre (1er octobre 2009) (Mouvet, 2013). ....	52
Figure I-13. Répartition géographique d'E. affinis présente à travers l'hémisphère Nord (Devreker et Souissi, 2012). ....	56
Figure I-14. Développement larvaire d'E. affinis. Adapté de Katona et al, 1971 par Souissi. ....	57

Figure II-1. Prélèvement des sédiments dragués au fond de l'ancienne écluse de Tancarville. .....	64
Figure II-2. Distribution granulométrique du sédiment de Tancarville. ....	66
Figure II-3. Distribution relative de la minéralogie des argiles dans les sédiments de Rouen au Parfond (Lesourd, 2000). ....	68
Figure II-4. Gamme étalon pour le Cd à 226,5 nm avec les paramètres d'ajustement (régression linéaire). ....	73
Figure II-5. Evolution de la quantité de HAP totaux et PCB totaux dans le sédiment de Tancarville pendant 14 mois. ....	83
Figure II-6. Mise en cartouche SPE des sédiments préparés avant l'étape d'élution .....	86
Figure II-7. Rendements d'extraction des polluants en utilisant différents solvants d'élution (V=10 mL). H : Hexane ; A : Acétone ; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : Dichlorométhane. (Adsorbant : 1g Florisil, temps de broyage : 5 min) .....	88
Figure II-8. Quantité de HAP et PCB totaux extraits par MSPD en fonction du volume de solvant d'élution acétone / hexane 50/50. ....	89
Figure II-9. Rendements d'extraction des HAP et PCB par MSPD en utilisant différentes combinaisons de dispersants. V=10 mL acetone/hexane 50/50, temps de broyage : 5 min .....	90
Figure II-10. Evolution des quantités de HAP et PCB totaux extraites en fonction du temps de broyage. ....	91
Figure II-11. Rendements d'extraction moyens (%) des deux méthodes d'extraction (MSPD et MAE) pour les HAP et les PCB totaux, comparés aux valeurs moyennes du certificat d'analyse des HAP et PCB (sédiment certifié CNS391). ....	92
Figure III-1. Schéma du dispositif expérimental d'électroremédiation en cellule (Ammami, 2013). ....	100
Figure III-2. Structure chimique des deux biosurfactants étudiés : a) exemple d'un di- rhamnolipide ; b) exemple d'une saponine : la solanine. ....	103
Figure III-3. Structure chimique du Tween 20, un surfactant synthétique non ionique. ....	103
Figure III-4. Schéma du dispositif expérimental d'électroremédiation en semi-pilote (a) et disposition des 48 sections de l'échantillon découpé (b) après l'essai EK <sub>S</sub> . ....	105
Figure III-5. Variation du pH dans les différentes sections des sédiments à la fin des 3 essais préliminaires EK <sub>p</sub> . ....	109

Figure III-6. Valeurs de la conductivité électrique (CE) des sédiments dans les différentes sections pour les 3 essais préliminaires EKp. ....	110
Figure III-7. Évolution de l'intensité du courant électrique pendant l'essai EK 0.....	113
Figure III-8. Flux électroosmotique cumulé mesuré dans les compartiments d'électrodes pendant l'essai EK 0.....	114
Figure III-9. Variation du pH (a) et de la conductivité électrique (CE) (b) après l'essai EK 0. ....	115
Figure III-10. Concentration des 5 métaux dans chaque section après l'essai EK0. ....	117
Figure III-11. Distribution en masse relative des ET dans chaque section après traitement EK0.....	118
Figure III-12. Concentration des HAP et PCB dans les 4 sections des sédiments après l'essai EK 0 (a) et distribution en masse relative par rapport aux valeurs initiales (b).....	119
Figure III-13. Evolution de l'intensité du courant électrique pendant les essais EK 1, EK 2 et EK 3.....	121
Figure III-14. Flux électroosmotiques cumulés des essais EK 1 (a), EK 2 (b) et EK 3 (c) ; Récapitulatif des résultats obtenus à la cathode pour ces trois essais (d). ....	122
Figure III-15. Variation du pH des sédiments de l'anode à la cathode après les essais de remédiation EK 1, EK 2 et EK 3. ....	124
Figure III-16. Variation de la conductivité électrique des sédiments de l'anode à la cathode après les traitements EK1, EK 2 et EK 3. ....	125
Figure III-17. Répartition en concentration des 5 ET dans les différentes sections de sédiments, après les traitements de l'EK 1 (a), EK 2 (b) et EK 3 (c).....	130
Figure III-18. Concentration relative (gauche) et masse relative (droite) résiduelles des HAP et PCB dans les sédiments, dans les différentes sections de l'anode à la cathode après les essais EK 1 (a), EK 2 (b) et EK 3 (c). ....	134
Figure III-19. Evolution de l'intensité de courant électrique pendant l'essai EK 4.....	135
Figure III-20. Flux électroosmotique cumulé à l'anode et à la cathode pendant l'essai EK 4. ....	137
Figure III-21. Variation du pH du sédiment de l'anode à la cathode après l'essai EK 4. ....	138
Figure III-22. Variation de la conductivité électrique des sédiments de l'anode à la cathode après l'essai EK4. ....	138
Figure III-23. Concentration des ET dans les 4 sections du sédiment après l'essai EK4. ....	141
Figure III-24. Concentrations (a) et masses (b) relatives des HAP et PCB par rapport aux valeurs initiales dans le sédiment après l'essai EK 4. ....	142

Figure III-25. Evolution de l'intensité du courant électrique pendant l'essai EK 5.....	143
Figure III-26. Evolution du FEO cumulé à l'anode et à la cathode pendant l'essai EK5. ....	144
Figure III-27. Variation du pH des sédiments de l'anode à la cathode après l'essai EK5. ....	145
Figure III-28. Variation de la conductivité électrique des sédiments de l'anode à la cathode après l'essai EK5. ....	146
Figure III-29. Concentration a) et masse b) des ET dans les 4 sections du sédiment après l'essai EK5. ....	147
Figure III-30. Concentration relative (a) et masse relative (b) par rapport aux données initiales des HAP et PCB dans les sédiments, dans les différentes sections de l'anode à la cathode après l'essai EK5. ....	148
Figure III-33. Variation du pH des sédiments de la couche supérieure a) et de la couche inférieure b) après l'essai EK <sub>s</sub> . La valeur du pH initial est de 8,7 (visible par le trait rouge). ....	152
Figure III-34. Variation de la teneur en eau des sédiments dans les sections des couches inférieures et supérieures, de l'anode vers la cathode après l'essai EK <sub>s</sub> . ....	153
Figure III-35. Variation de la conductivité électrique (CE) des sédiments de la couche supérieure a) et de la couche inférieure b) après l'essai EK <sub>s</sub> . La CE initiale est de 1167 $\mu\text{S cm}^{-1}$ . ....	154
Figure III-36. Distribution spatiale de la concentration des 5 ET dans les sédiments après l'essai EK <sub>s</sub> , avec Cd (a, b), Cr (c, d), Cu (e, f), Pb (g, h) et Zn (i, j). Les traits rouges indiquent la concentration initiale de 5 ET : 2,5 $\text{mg kg}^{-1}$ pour Cd ; 53,0 $\text{mg kg}^{-1}$ pour Cr ; 21,8 $\text{mg kg}^{-1}$ pour Cu ; 37,6 $\text{mg kg}^{-1}$ pour Pb ; 99,6 $\text{mg kg}^{-1}$ pour Zn. ....	158
Figure III-37. Photographie de la surface des sédiments après l'essai EK <sub>s</sub> , recouverte par une couche de croûte de métaux (en jaune) et une couche de moisissure (blanche). ....	159
Figure III-38. Distribution de la concentration des HAP (a et b) et PCB (c et d) dans les sédiments après l'essai EK <sub>s</sub> . Les traits rouges indiquent la concentration initiale des HAP et PCB : 1404,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; 34,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ respectivement. ....	161
Figure IV-1. a) Filet à plancton (pores de 200 $\mu\text{m}$ ) utilisé pour le prélèvement des copépodes. b) culture des algues <i>Isochrysis galbana</i> pour l'alimentation des copépodes.....	168
Figure IV-2. a) <i>E. affinis</i> mâle. b) Exemple du test d'exposition in vivo réalisé sur des copépodes exposés à de l'eau de salinité 10 (témoin) ou à différents éluats du sédiment non traité (initial) ou traité, découpé en 4 sections.....	169

Figure IV-3. Mortalité des copépodes <i>E. affinis</i> exposés pendant 96 h à des éluviats de sédiments naturels avant et après traitement électrocinétique. Les étoiles représentent les effets toxiques significatifs par rapport au sédiment initial non traité (Test de Fisher, $p < 0,05$ ).....	172
Figure IV-4. Analyse en composantes principales de la corrélation entre la mortalité relative après 24 h, 48 h, 72 h et 96 h d'exposition et les propriétés du sédiment i.e. pH des éluviats, quantité d'additifs (biosurfactants, AC) et niveau de contamination (métaux individuels, HAP totaux et PCB totaux) (essais EK0, EK1, EK2 et EK3). .....	174
Figure IV-5. Matrice des variables de l'ACP (Figure IV-4) superposée à la matrice des observations pour les essais EK0 à EK3. ....	174
Figure IV-6. Matrice des variables superposée à la matrice des observations pour les essais EK0, EK2, EK3 et EK4 (« INIT » : sédiments non traités ; sections après traitement : S1 à S4, l'indice « 0 » étant dédié à l'essai EK0, l'indice « b » à l'essai EK2, l'indice « c » à l'essai EK3 et l'indice « d » à l'essai EK4).....	176
Figure IV-7. Analyse en composantes principales incluant (a) ou non (b) les données de la section 1 de l'essai EK2 ( $pH_{\text{élutriat}} = 3,75$ ). Le facteur 1 (axe horizontal) représente la concentration des métaux ce qui explique 40,35% de la mortalité des copépodes, alors que le deuxième facteur (axe vertical) représente le pH et les contaminants organiques ce qui explique 22,64% de la mortalité.....	178
Figure IV-8. Analyse en composantes principales sur les essais EK3 (noir : Saponine + AC) et EK5 (rouge : Tween 20 + AC). .....	180



# Liste des Tableaux

Tableau I-1. Valeurs seuils des niveaux 1 et 2 pour les 16 HAP prioritaires définis par l'US-EPA, les 7 PCB indicateurs et certains ET cibles (GEODE, 2013) .....	10
Tableau I-2. Extrait des valeurs limites pour l'admission des sédiments de dragage en CSD (tests de lixiviation sur la base d'un ratio liquide-solide de 10 L kg <sup>-1</sup> ) .....	11
Tableau I-3. Teneurs maximales admissibles de certains contaminants pour l'épandage de boues de stations d'épuration (STEP) sur sol cultivé ou non cultivé .....	12
Tableau I-4. 16 HAP prioritaires selon l'US-EPA (Pazos et al, 2010) .....	16
Tableau I-5. Toxicité des HAP prioritaires selon l'US-EPA (Leoz-Garziandia, 2000) .....	18
Tableau I-6. Récapitulatif d'études marquantes d'électroremédiation, effectuées à différentes échelles, pour éliminer les métaux traces, les HAP ou les PCB. ....	49
Tableau I-7. CL <sub>50</sub> relevées dans la littérature chez différents organismes aquatiques lors d'exposition aux HAP (a : 24 h, b : 48 h, c : 72 h, d : 96 h) (Lesueur, 2016) .....	60
Tableau II-1. Classification des sols selon la norme NF EN ISO 14688-2 (Liang, 2012) .....	66
Tableau II-2. Principaux composants des sédiments de l'estuaire de la Seine en juin 1997 (Lesourd, 2000) .....	67
Tableau II-3. Classification des sols selon la teneur en matière organique (exprimée en ‰). ....	69
Tableau II-4. Composition physico-chimique du sédiment brut de Tancarville (sédiment initial non traité) .....	70
Tableau II-5. Choix des longueurs d'ondes optimales pour les 5 métaux analysés en ICP-AES. ....	72
Tableau II-6. Comparaison des valeurs de concentration mesurées pour 5 métaux avec celles certifiées d'un sédiment d'estuaire standard (BCR-227R) .....	73
Tableau II-7. Concentration des cinq métaux cibles dans le sédiment de Tancarville .....	74
Tableau II-8. Masses molaires sélectionnées en mode SIM pour détecter les HAP et PCB....	75
Tableau II-9. Valeurs de LOD et LOQ pour les HAP et PCB ciblés (en µg L <sup>-1</sup> ) .....	78
Tableau II-10. Comparaison des concentrations mesurées des HAP et PCB avec celles certifiées de deux sédiments standards .....	80

Tableau II-11. Teneurs en HAP et PCB dans le sédiment de Tancarville, suite à deux campagnes de prélèvement en 2015 et 2017. ....	81
Tableau II-12. Valeurs moyennes et écarts types des 16 HAP extraits par MAE et MSPD....	93
Tableau II-13. Valeurs moyennes et écarts types des 7 PCB extraits par MAE et MSPD .....	94
Tableau III-1. Paramètres des différents essais réalisés sur les sédiments contaminés reconstitués et naturels .....	108
Tableau III-2. Taux d'abattement moyen des contaminants organiques neutres (HAP et PCB) après remédiation EK (essais EKp).....	110
Tableau III-3. Abattement moyen des 5 ET (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) après remédiation EK (essais EKp). ....	112
Tableau III-4. Abattement global des ET après traitement EK0.....	118
Tableau III-5. Pourcentage d'abattement des 5 métaux lourds après les traitements électrocinétiques EK 1 (a), EK 2 (b) et EK 3 (c). ....	126
Tableau III-6. Taux d'abattement des HAP et PCB après les traitements EK 1, EK 2 et EK 3. ....	131
Tableau III-7. Taux d'abattement en la masse des 5 ET après l'essai EK 4.....	139
Tableau III-8. Taux d'abattement des HAP et PCB après le traitement EK4.....	141
Tableau III-9. Taux d'abattement en masse des 5 ET après l'essai EK5.....	146
Tableau III-10. Taux d'abattement des HAP et PCB après le traitement EK5.....	148
Tableau III-11. Taux d'abattement total en la masse des 5 ET ciblés après l'essai EK <sub>S</sub> . ....	155
Tableau III-12. Taux d'abattement des HAP et PCB après les traitements EK S.....	161

# Annexe I

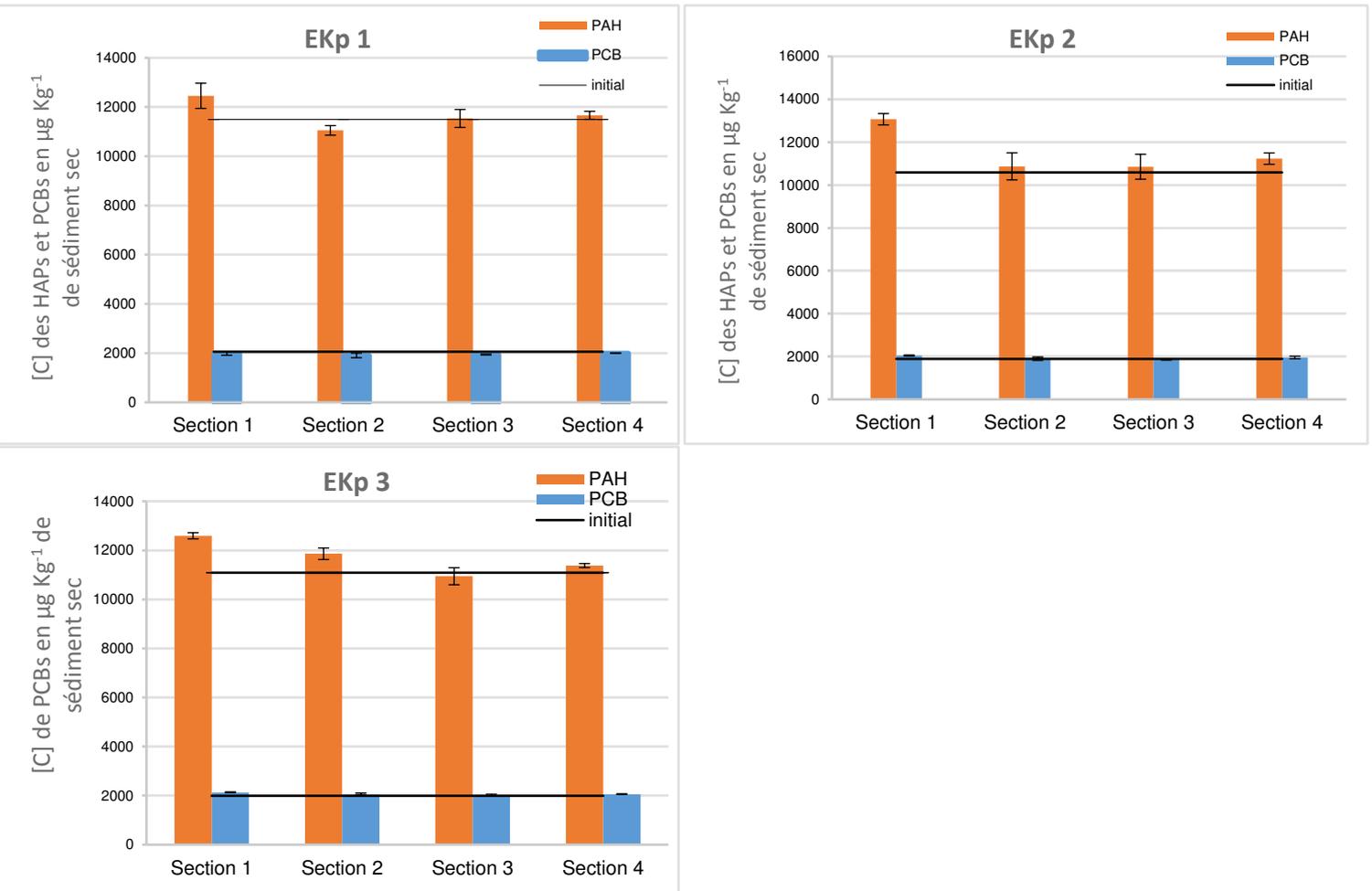


Figure A-1. Concentration des HAP et PCB dans chaque section de sédiment après les traitements préliminaires (EKp 1-3).

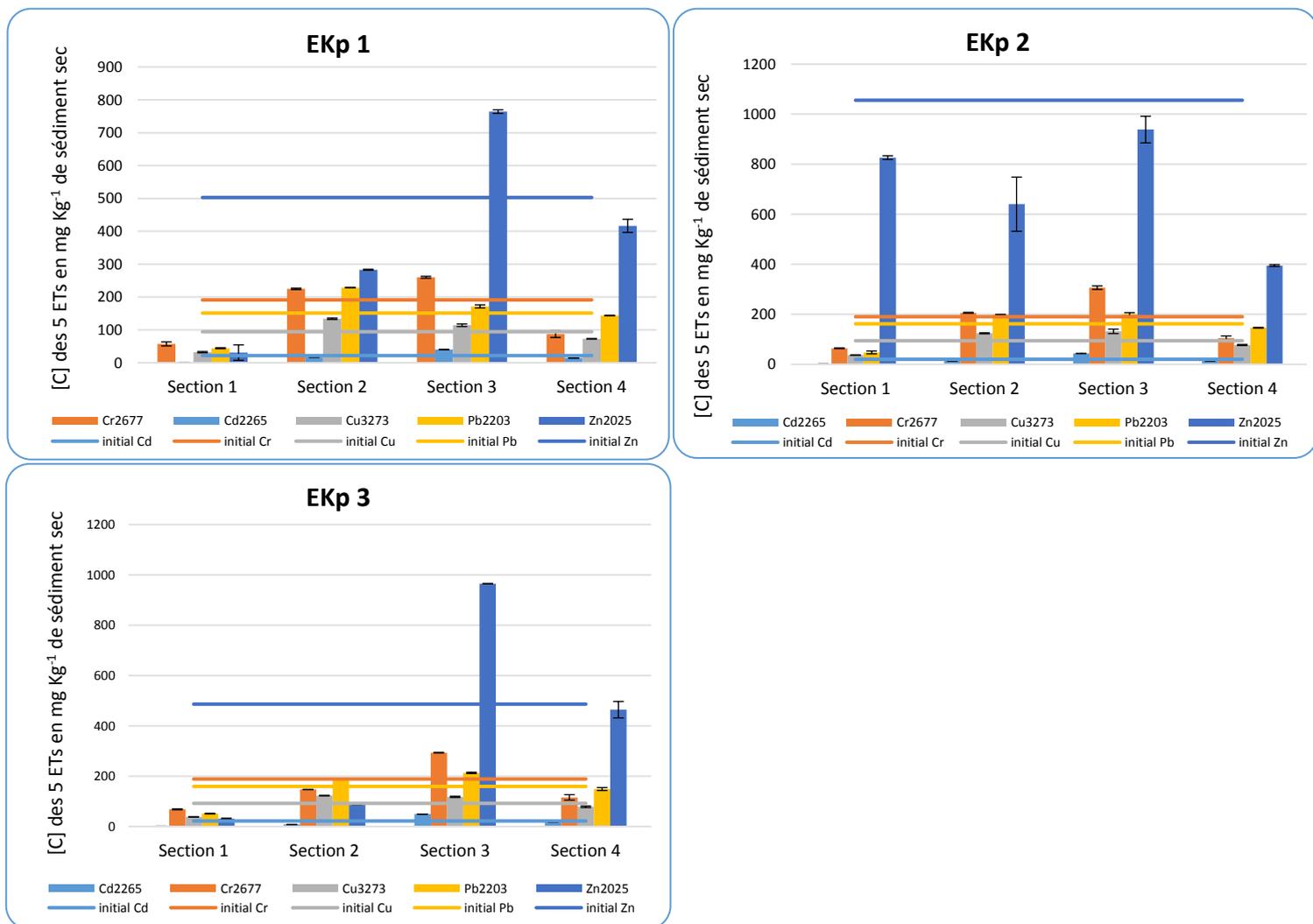


Figure A-2. Concentration des 5 ET dans chaque section de sédiment après les traitements préliminaires (EKp 1-3).

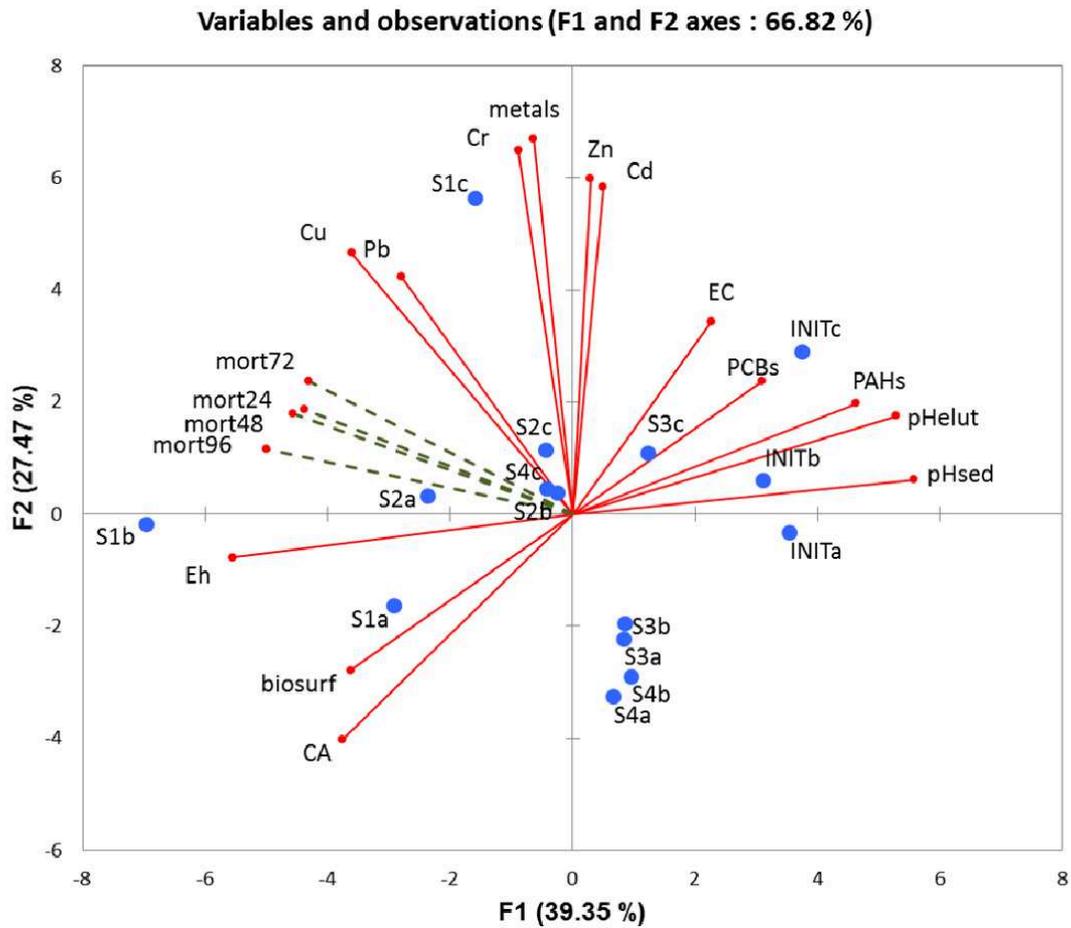


Figure A-3. Analyse en composantes principales pour examiner (i) les observations (sections S1, S2, S3, S4) après les traitements EK1 (indice (a), EK2 (indice (b) et EK3 (indice cc)) et (ii) les corrélations entre la mortalité relative après 24 h, 48 h, 72 h et 96 h d'exposition, certains paramètres des sédiments (pH des sédiments ou éluviats, Eh, EC), la quantité d'additifs d'amélioration (biosurfactants, CA) et le niveau de contamination (concentration des métaux totaux, des métaux individuels, des HAP totaux et des PCB totaux ).

## Annexe II

Tableau A-1: Masse sèche de chaque section des traitements EK0 à EK5 en cellule de laboratoire.

	Section 1	Section 2	Section 3	Section 4
EK 0	7,66	24,04	48,21	27,11
EK 1	20,4	31,36	38,50	33,50
EK 2	16,5	31,10	30,00	36,80
EK 3	15,02	24,25	31,16	19,96
EK 4	24,90	29,42	26,43	34,68
EK 5	24,27	27,90	32,01	30,57

Tableau A-2: Coefficients de corrélation de Pearson (r) entre les facteurs physico-chimiques et la mortalité des copépodes pendant les tests d'exposition des sédiments des essais EK1 à EK3 (comprenant les valeurs des témoins et de la section 1 de l'essai EK 2).

Variables	pH elut	pH sed	EC	Eh	PAHs	PCBs	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	biosurf	CA	mort24	mort48	mort72	mort96
pH elut	1	0.871	0.275	-0.871	0.433	0.172	0.142	0.034	-0.385	-0.094	0.280	-0.660	-0.756	-0.494	-0.377	-0.401	-0.405
pH sed	0.871	1	0.074	-1.000	0.298	-0.009	0.027	-0.167	-0.447	-0.057	0.278	-0.543	-0.568	-0.557	-0.561	-0.598	-0.524
EC	0.275	0.074	1	-0.075	-0.287	-0.042	0.163	0.196	-0.219	-0.110	0.145	-0.093	-0.073	0.052	-0.019	0.009	-0.317
Eh	-0.871	-1.000	-0.075	1	-0.294	0.012	-0.050	0.157	0.433	0.051	-0.298	0.537	0.568	0.558	0.564	0.593	0.519
PAHs	0.433	0.298	-0.287	-0.294	1	0.795	-0.088	0.311	0.079	0.300	0.042	-0.696	-0.737	-0.190	0.016	0.026	0.046
PCBs	0.172	-0.009	-0.042	0.012	0.795	1	-0.014	0.377	0.126	0.253	-0.015	-0.491	-0.466	0.066	0.244	0.300	0.062
Cd	0.142	0.027	0.163	-0.050	-0.088	-0.014	1	0.621	0.452	0.081	0.669	0.060	-0.161	0.025	0.004	0.155	0.027
Cr	0.034	-0.167	0.196	0.157	0.311	0.377	0.621	1	0.636	0.397	0.453	-0.336	-0.405	0.255	0.296	0.309	0.166
Cu	-0.385	-0.447	-0.219	0.433	0.079	0.126	0.452	0.636	1	0.596	0.475	0.033	-0.067	0.587	0.563	0.553	0.596
Pb	-0.094	-0.057	-0.110	0.051	0.300	0.253	0.081	0.397	0.596	1	0.644	-0.178	-0.168	0.365	0.437	0.404	0.558
Zn	0.280	0.278	0.145	-0.298	0.042	-0.015	0.669	0.453	0.475	0.644	1	-0.046	-0.210	-0.002	0.026	0.091	0.164
biosurf	-0.660	-0.543	-0.093	0.537	-0.696	-0.491	0.060	-0.336	0.033	-0.178	-0.046	1	0.931	0.055	-0.013	0.069	0.156
CA	-0.756	-0.568	-0.073	0.568	-0.737	-0.466	-0.161	-0.405	-0.067	-0.168	-0.210	0.931	1	0.115	0.007	0.044	0.114
mort24	-0.494	-0.557	0.052	0.558	-0.190	0.066	0.025	0.255	0.587	0.365	-0.002	0.055	0.115	1	0.920	0.773	0.540
mort48	-0.377	-0.561	-0.019	0.564	0.016	0.244	0.004	0.296	0.563	0.437	0.026	-0.013	0.007	0.920	1	0.865	0.704
mort72	-0.401	-0.598	0.009	0.593	0.026	0.300	0.155	0.309	0.553	0.404	0.091	0.069	0.044	0.773	0.865	1	0.736
mort96	-0.405	-0.524	-0.317	0.519	0.046	0.062	0.027	0.166	0.596	0.558	0.164	0.156	0.114	0.540	0.704	0.736	1

Tableau A-3: Coefficients de corrélation de Pearson (r) entre les contaminants et la mortalité des copépodes pour l'ACP des tests d'exposition des sédiments des essais EK0 à EK3 (sans les valeurs des témoins et de la section 1 de l'essai EK 2).

Variables	pH elut	PAHs	PCBs	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	mort24	mort48	mort72	mort96
pH elut	1	0,467	0,349	0,243	0,207	-0,169	-0,353	-0,033	0,139	0,054	-0,071	-0,334
PAHs	0,467	1	0,657	0,149	0,220	0,076	-0,131	-0,011	0,023	-0,227	-0,185	-0,546
PCBs	0,349	0,657	1	0,083	0,245	-0,063	-0,010	0,029	0,218	0,035	0,024	-0,491
Cd	0,243	0,149	0,083	1	0,848	0,662	0,273	0,764	0,272	0,203	0,322	0,176
Cr	0,207	0,220	0,245	0,848	1	0,688	0,476	0,804	0,370	0,264	0,259	0,049
Cu	-0,169	0,076	-0,063	0,662	0,688	1	0,628	0,835	0,392	0,293	0,334	0,447
Pb	-0,353	-0,131	-0,010	0,273	0,476	0,628	1	0,809	0,398	0,273	0,309	0,467
Zn	-0,033	-0,011	0,029	0,764	0,804	0,835	0,809	1	0,449	0,303	0,353	0,390
mort24	0,139	0,023	0,218	0,272	0,370	0,392	0,398	0,449	1	0,915	0,666	0,375
mort48	0,054	-0,227	0,035	0,203	0,264	0,293	0,273	0,303	0,915	1	0,741	0,563
mort72	-0,071	-0,185	0,024	0,322	0,259	0,334	0,309	0,353	0,666	0,741	1	0,655
mort96	-0,334	-0,546	-0,491	0,176	0,049	0,447	0,467	0,390	0,375	0,563	0,655	1

Tableau A-4: Valeurs de pH des sédiments et des éluviats correspondants

		pH éluviats	pH sédiments
	CONTROL	7.23	7.23
	INITIAL	7.96	8.21
EK 1	S1	5.5	3.56
Rham+CA0.2	S2	6.5	6.19
	S3	6.5	7.34
	S4	6	7.06
	CONTROL	7.23	7.23
	INITIAL	7.96	8.3
EK 2	S1	3.75	2.8
Sapo+CA0.2	S2	6.5	7.25
	S3	6.5	7.48
	S4	6	7.26
	CONTROL	7.23	7.23
	INITIAL	7.96	8.3
EK 3	S1	6	6.27
Sapo+CA0.1	S2	7	6.83
	S3	7	7.58
	S4	7.5	7.64

Tableau A-5: Données pour établir l'ACP sur les essais EK3 et EK5.

Sédiment	pH	pH sed	E°	[C]PAHs	[C]PCBs	[C]Cd	[C]Cr	[C]Cu	[C]Pb	[C]Zn	[C]surfactant	[C]AC	mortal24	mortal48	mortal72	mortal96
Initial (EK 3)	7.96	8.36	-80.9	1871.56	156.16	4.02	136.68	32.91	49.62	170.72	0.00	0.00	2.00	3.33	5.33	8.67
Section 1 (EK 3)	6	6.27	33	1818.56	92.88	4.49	150.63	49.97	75.27	288.92	0.86	0.10	2.67	3.33	6.67	8.33
Section 2 (EK 3)	7	6.83	2	1574.76	63.76	4.46	99.47	34.01	51.50	177.68	0.86	0.10	1.00	3.33	8.33	9.33
Section 3 (EK 3)	7	7.58	-37	1692.96	29.40	4.26	128.77	35.30	52.91	186.60	0.86	0.10	0.33	1.33	3.33	5.00
Section 4 (EK 3)	7.5	7.64	-41	1443.27	27.94	3.41	94.84	39.91	50.53	174.89	0.86	0.10	1.67	4.00	6.00	8.67
Initial (EK 5)	7.96	8.25	-72.5	2319.00	136.00	2.91	58.54	30.88	48.62	159.50	0.00	0.00	0.33	1.00	1.67	3.00
Section 1 (EK 5)	6.5	6.62	22.6	2987	127.00	3.05	67.73	37.86	55.03	182.89	5.00	0.10	2.00	3.33	4.33	5.00
Section 2 (EK 5)	7	7.45	-25.7	2576	129.00	3.09	58.25	31.84	48.40	162.40	5.00	0.10	0.33	3.67	4.00	5.67
Section 3 (EK 5)	7.5	7.85	-48.9	2591	111.00	3.00	60.29	32.94	49.84	166.36	5.00	0.10	0.33	3.00	5.00	5.33
Section 4 (EK 5)	7.5	7.78	-45.4	2421	87.00	2.78	57.80	32.34	48.39	157.84	5.00	0.10	0.00	0.00	0.00	3.33

Tableau A-6 : a/ Prix unitaire (en grande quantité) des additifs employés pendant les essais électrocinétiques et b/ Cout des traitements EK (en tenant compte du cout énergétique et des additifs).

a/	Acide citrique	EDDS	Rhamnolipide	Saponine	Tween 20
Prix unitaire	0,4 euros/kg	400 euros/L	17,5 euros/kg	35 euros/kg	4 euros/kg

b/

Essais	Additifs					Énergie	
	Chélatant/ tonne	Prix (euros)	Surfactant/t onne	Prix (euros)	$\Sigma$ (euro/to nne)	Électricité (kWh/tonne)	Prix (euros/tonne)
EK 0						200	32
EK 1	1120 kg AC	448	32 kg Rhamno	560	1008	298,9	47,8
EK 2	1120 kg AC	448	22,67 kg Saponine	793,5	1241,5	331	53
EK 3	560 kg AC	224	22,67 kg Saponine	793,5	1017,5	232,8	37,2
EK 4	3620 L EDDS	Trop cher; Production faible	133,33 kg Saponine	4666,6		601	96
EK 5	560 kg AC	224	133,33 kg Tween 20	533,32	757,32	157	25
EK 5	50,4 kg AC	20,16	12 kg Tween 20	48	68,16	236,8	37,9

## **Annexe III**

### **Analyse en composantes principales (ACP) :**

L'analyse en composantes principales (ACP ou PCA en anglais), ou selon le domaine d'application la transformation de Karhunen–Loève (KLT), est une méthode de la famille de l'analyse des données et plus généralement de la statistique multivariée, qui consiste à transformer des variables liées entre elles (dites « corrélées » en statistique) en nouvelles variables décorréées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées « composantes principales », ou axes principaux. Elle permet au praticien de réduire le nombre de variables et de rendre l'information moins redondante.

Il s'agit d'une approche à la fois géométrique (les variables étant représentées dans un nouvel espace, selon des directions d'inertie maximale) et statistique (la recherche portant sur des axes indépendants expliquant au mieux la variabilité — la variance — des données). Lorsqu'on veut compresser un ensemble de  $N$  variables aléatoires, les  $n$  premiers axes de l'analyse en composantes principales sont un meilleur choix, du point de vue de l'inertie ou de la variance.

Pour les calculs détaillés, voir :

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse\\_en\\_composantes\\_principales](https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_en_composantes_principales)



# Résumé

Les travaux de cette thèse sont consacrés principalement à l'optimisation d'une méthode de remédiation électrocinétique (EK) comme une technologie appropriée pour le traitement de sédiments de dragage de faible perméabilité hydraulique et multi-contaminés (en éléments traces (ET), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et polychlorobiphényles (PCB)). Cette étude porte également sur l'effet du traitement EK sur l'évolution de la toxicité des sédiments. Après une revue bibliographique, une seconde partie a été dédiée aux méthodes d'analyse des contaminants, avec un focus sur leur extraction de la matrice sédimentaire ; ainsi, une nouvelle méthode d'extraction par dispersion de la matrice solide (MSPD) a été développée, pour une extraction rapide et simultanée des HAP et de PCB et une purification de l'échantillon, qui s'est avérée plus efficace que la méthode d'extraction assistée par micro-ondes (MAE). Plusieurs études expérimentales (à différentes échelles) de remédiation électrocinétique ont été décrites dans une troisième partie ; ces études ont été menées sur un sédiment reconstitué ou des sédiments de dragage portuaire. De nombreuses combinaisons de tensioactifs et d'agents chélatants ont été testées comme agents d'amélioration pour abaisser simultanément la concentration en métaux (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) et des HAP/PCB. Le choix a été effectué en raison notamment de leur faible toxicité potentielle, en vue de pouvoir les appliquer ultérieurement pour une restauration sur site : (bio)surfactants (Rhamnolipides, Saponine et Tween 20) combinés avec des agents chélatants (acide citrique (CA) et EDDS). Les résultats obtenus montrent que les métaux (à l'exception de Cr) sont difficiles à extraire de ces sédiments de dragage portuaire à caractère réducteur, qui présentent une capacité tampon élevée, une perméabilité hydraulique très faible et une teneur en matière organique élevée. En revanche, les HAP et les PCB fournissent de meilleurs taux d'abattement (29,2% et 50,2%, respectivement). Dans une quatrième partie, l'efficacité du procédé EK a également été évaluée à travers l'évolution de la toxicité aiguë des sédiments traités sur les copépodes *E. affinis* exposés aux éluviats de sédiments. Les résultats ont montré que l'utilisation de CA, des biosurfactants et du Tween 20 n'a pas eu d'impact significatif sur la toxicité des sédiments traités. Cependant, les copépodes *E. affinis* étaient sensibles aux faibles valeurs de pH et aux conditions très oxydantes, ainsi qu'à la présence de Cu et, dans une moindre mesure, de Pb, à condition toutefois qu'ils soient rendus plus mobiles et bio disponibles. En revanche, la toxicité a été peu et même négativement corrélée aux concentrations des HAP et des PCB après le traitement EK, probablement en raison de la production de métabolites oxydés des HAP et des PCB, plus toxiques que les composés natifs.

**Mots clés :** Remédiation électrocinétique, Sédiment, Eléments traces, HAP, PCB, Biosurfactants, Agents chélatants, *E. affinis*, Toxicité aiguë, Analyse en composantes principales.

# Abstract

This thesis research is mainly devoted to the optimization of an electrokinetic (EK) remediation process as a promising technology for treating multi-contaminated (trace metals, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyles (PCBs)) dredged harbor sediments of low permeability. This study is also investigating the effect of the EK treatment on the evolution of sediment toxicity. After a bibliographic review, a second part of this study was dedicated to the analytical methods carried out for the characterization of the sediment and its contaminants, particularly to their extraction from the sediment matrix; thus a new extraction method, through matrix solid phase dispersion (MSPD) was developed, for a fast and simultaneous extraction of both PAHs and PCBs, and a sample purification. MSPD appeared more efficient than the microwave assisted extraction (MAE) method. Thereafter many EK experiments (at different scales) were described in a third part. EK remediation tests were performed using a spiked model sediment or natural harbor dredged sediments. Many combinations of surfactants and chelators were tested as EK enhancing agents for decreasing simultaneously metal (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) and PAH/PCB levels. Their choice was done because of their possible low toxicity with a view to use them for future site restoration: (bio)surfactants (rhamnolipids, saponin and Tween 20) combined with chelators (citric acid (CA) and EDDS). The results showed that metals (except Cr) were difficult to remove from this kind of dredged sediment owing to its reductive character, to its high buffering capacity, to its very low hydraulic permeability and to its high organic matter content. However PAHs and PCBs showed better removal levels (29.2% and 50.2%, respectively). In a fourth part, the efficiency of the EK process was also assessed by measuring the evolution of the acute toxicity of the treated sediment on *E. affinis* copepods exposed to sediment elutriates. The results showed that using CA, biosurfactants or Tween 20 as enhancing agents did not significantly impact the toxicity of the treated sediment. However, *E. affinis* copepods were significantly sensitive to low pH values and oxidative conditions, to Cu, and to a lesser extent to Pb amounts, if they were transformed in more mobile and bioavailable forms. In contrast, acute toxicity was only slightly and even negatively correlated to PAH and PCB amounts after EK treatment, probably due to the production of oxidized metabolites of PAHs and PCBs, more toxic than the parent compounds.

**Key words:** Electrokinetic remediation, Sediment, Trace metals, PAHs, PCBs, Biosurfactants, Chelators, *E. affinis*, Acute toxicity, Principal component analysis.