



Interreg



UNIONE EUROPEA

MARITTIMO-IT FR-MARITIME



Composante T3 - Élaboration de stratégies de gestion et de traitement des sédiments de dragage contaminés

Produit T3.2.2 -

Rapport sur les résultats préliminaires de laboratoire

Acronyme du projet	Grrinport
Titre du projet	Gestion durable des déchets et des déchets dans les ports
N. Convention	Unico - Prot. N. 0082843 del 09/05/2018 - [Classif. III/19]
CUP	
Programme	INTERREG ITALIE-FRANCE MARITIME 2014-2020
Axe prioritaire	2
Objectif Spécifique	6C2
Date de démarrage Projet	01.04.2018
Durée	36 mois
Prodotto No.	T3.2.2
Nom du document	Rapport sur les résultats préliminaires de laboratoire
Révision/Approbation du (date)	
Composant	
Date de soumission du projet approuvé	T3 - DÉVELOPPEMENT DE STRATÉGIES DE GESTION ET DE TRAITEMENT DES SÉDIMENTS DE DRAGAGE CONTAMINÉS
Date de soumission effective	
Auteur Principal	
Institution	
E-mail	
Abstract	Université de Pise
Keywords	

Auteurs

Nom	Institution	Contact
Isabella Pecorini	UNIPi	isabella.pecorini@unipi.fr
Renato Iannelli	UNIPi	renato.iannelli@unipi.fr
Alessio Ceccarini	UNIPi	alessio.ceccarini@unipi.fr
Simona Di Gregorio	UNIPi	simona.digregorio@unipi.fr
Fabiano Pilato	ISPRA	fabiano.pilato@isprambiente.fr
Andrea La Camera	ISPRA	andrea.lacamera@isprambiente.it
Simona Macchia	ISPRA	simona.macchia@isprambiente.fr

Réviseur

Nom	Institution	Contact

Index

Auteurs	2
Réviser	2
Index.....	3
1 Prémisse	5
2 Aire aménagée pour le traitement de sédiments de dragage contaminés	6
3 Description des essais de Soil washing et principaux résultats.....	6
3.1 L'installation pilote	6
4 Description des essais de washing sol et principaux résultats	11
4.1 Matériaux et méthodes	11
4.2 Discussion des résultats obtenus	15
4.3 Conclusions et perspectives	21
5 Description des essais d'électro-kinésie et principaux résultats	24
5.1 Échantillonnage	24
5.2 Méthodes d'analyse.....	27
5.3 Caractérisation SIN de Piombino.....	29
5.4 Configuration expérimentale	36
5.5 Caractérisation chimique	41
5.6 Résultats et discussions	42
5.6.1 Caractérisation chimique de l'échantillon P84	42
5.6.2 Comparaison avec les Concentrations Seuil de Contamination	44
5.7 Test de laboratoire EKR	46
5.7.1 Absorptions contaminantes.....	50
5.7.2 Contaminants inorganiques	62
5.7.3 Contaminants organiques	67
5.7.4 Composants organiques	72
5.8 Métaux lourds : une comparaison avec la littérature	72
5.8.1 Enlèvement des métaux lourds.....	74
5.9 Analyse de l'électrolyte : bilan massique	79
6 Description des essais de Landfarming et principaux résultats	82

6.1	Matériaux et méthodes	82
6.2	Résultats	85
6.2.1	Poichlorobiphényles (PCB)	88
6.2.2	Pyrène	89
6.3	Analyse de la composition de la communauté microbienne par NGS	90
6.3.1	Alpha diversity	90
6.3.2	Beta diversity	92
6.4	Analyse de la composition de la communauté microbienne	94
6.4.1	Analyse détaillée de la communauté microbienne	95
6.5	Communauté fongique	105
6.6	Conclusions	109
7	Biobliographie	110
7.1	Réglementation	112
8	Appendice - Autres tests préliminaires d'électrokinésie	113
8.1	Résultats des tests de laboratoire d'EK	113
8.2	Analyses chimiques post-K pour la détermination de la teneur en polluants	124

1 Prémisses

Le présent rapport contient une description des configurations expérimentales, des conditions opératoires adoptées et une discussion critique des résultats des essais de laboratoire permettant d'évaluer les implications pour le traitement à pleine échelle et/ou à l'échelle pilote.

2 Aire aménagée pour le traitement de sédiments de dragage contaminés

La zone équipée a été développée pour appliquer un schéma de traitement basé sur un procédé préliminaire de lavage et de séparation granulométrique suivi de l'application d'électrochinois et landfarming sur des fractions granulométriques spécifiques provenant de la première phase de traitement. La zone constituera un instrument/ressource de grande utilité pour l'étude de schémas de traitement à appliquer, même selon des combinaisons différentes, à des sédiments produits de futures activités de dragage.

Les aires équipées sont physiquement placées dans deux sites distincts :

- l'installation pilote de *Soil washing* de Livourne, géré d'ISPRA
- les installations pilotes d'*Électrokinésie et Landfarming* de Pise, exploitées par UNIP.

3 Description des essais de Soil washing et principaux résultats

3.1 L'installation pilote

L'installation de lavage et de séparation granulométrique à caractère expérimental de propriété d'ISPRA est situé à l'intérieur de l'aire portuaire de Livourne. L'installation a été autorisée en vertu de l'art.211 du D.lgs. 152/2006 par la Région Toscane par Decreto Dirigenziale N.8493 du 30/05/2018.

Le premier noyau de cette installation, utilisé pour le projet LIFE *Coast-Best ("Sediment treatment and beneficial reuse in small harbours networks")* a été installé à l'intérieur du Port de Livourne entre décembre 2012 et janvier 2013 ; Récemment (octobre - novembre 2018) une section de criblage supplémentaire, constituée d'un Rotocrible, a été ajoutée à l'installation et les autres sections déjà présentes ont été révisées pour l'adapter aux exigences du projet.

Les caractéristiques granulométriques des sédiments sélectionnés (fraction sableuse prépondérante par rapport aux autres composants granulométriques) sont telles qu'elles les rendent aptes au traitement de lavage et de séparation granulométrique effectué avec l'installation pilote, traitement visant à la récupération des différentes fractions sableuses/pélagiques présentes dans les sédiments faisant l'objet des opérations de dragage.



Figures 1 Installation de lavage et de séparation granulométrique



Figure 2 Localisation de l'installation de lavage et de séparation granulométrique

L'objectif principal du procédé mis en oeuvre par l'installation est de séparer des quantités expérimentales de sédiment marin dans les différentes fractions granulométriques qui le constituent, de manière à récupérer à la fois la composante sableuse, soit la partie du sédiment considérée comme moins contaminée et plus réutilisable, soit la partie fine (fractions pélagiques), considérée comme plus contaminée et plus difficile à réutiliser.

La séparation du sable s'effectue par une classification humide du sédiment, basée sur la vitesse limite de déplacement des grains dans un champ de forces gravitationnelles (classificateurs à *sédimentation*) et/ou dans un champ de forces centrifuges (hydrocyclones). La fraction fine du sédiment est initiée en dernier lieu à la *phase* de dewatering, tandis que les eaux de procédé sont collectées dans des conteneurs et convenablement éliminées.

L'installation expérimentale se compose des sections/modules suivants :

- a) **trémie de charge** de 1 mc, pour l'alimentation du sédiment en l'état (2,40x1,30 m). La trémie de chargement sert à alimenter le lit de criblage permettant la régularisation du débit du matériel entrant dans l'installation;
- b) **module by-passable pour l'élimination de la posidonie/fractions de matière plastique** dispersées dans le sédiment à traiter. Si le sédiment entrant contient un *pourcentage élevé de matières végétales telles que des fibres et/ou des fragments d'algues et de plantes aquatiques*, telles que la posidonie océanique, et de fragments de matières plastiques, il est soumis à une phase spécifique de criblage, au moyen d'un tamis rotatif, en vue de leur retrait. Ce module est placé entre les sections d'homogénéisation (caisson scarrable) et le vibrovail. Le module est constitué d'un tambour tournant perforé avec des trous de diamètre différencié permettant le lavage et la séparation du sédiment des matériaux les plus grossiers;



Figure 3 Tamis rotatif

- c) **Vibreux** avec toile tamiseur de 2 mm de diamètre (dimensions : 2,40x1,60 m). Le vibrovail sépare le matériau grossier du plus fin. La séparation se fait par le passage du matériau le plus fin sur une grille vibrante. Le mouvement de vibration de la grille est assuré par deux moteurs, fixés à la structure du crible, auxquels sont reliées des masses excentriques en rotation. Le sédiment est simultanément aspergé avec 4 jets d'eau à haute pression pour faciliter la séparation tissulaire et permettre la manutention de ce dernier à travers les sections successives de l'installation;



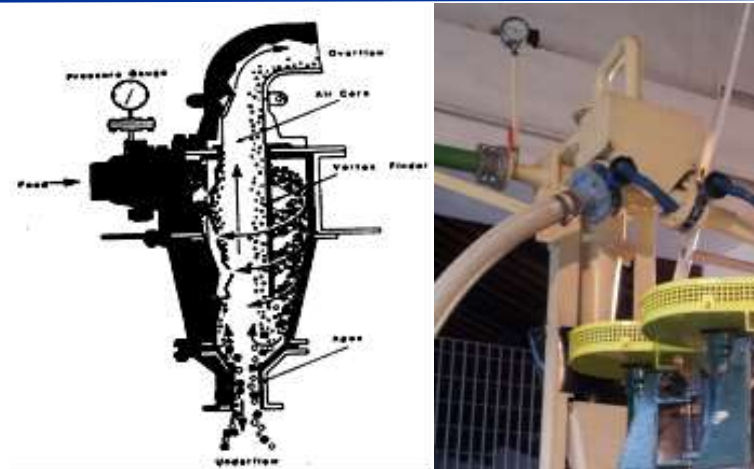
Figure 4 Vibreur et pompe d'homogénéisation

- d) n. 2 **capteurs de frottement**, (dimensions : 1,20x0,70 m - vol. 0,125 mc cad.). La turbidité (eau et sédiment) à la sortie du classeur à spirale est acheminée, dans des conditions de forte turbulence, à l'intérieur de deux cellules de friction du volume de 125 litri ce qui entraîne la désagrégation d'agglomérats boueux éventuellement encore présents;



Figures 5 Capteurs de frottement

- e) **unités d'hydrocyclonage (dimensions : 3,50x1,3 m)**. Elle est constituée de 2 hydrocyclones distincts (dont un by-passable). L'hydrocyclone opère la séparation entre le sable fin et la fraction limono-argileuse par l'action de la force centrifuge. Il est constitué d'un cylindre à fond conique, muni d'une tige latérale pour l'alimentation du mélange sédiment/eau, d'une section de sortie des particules fines entraînées par le fluide, ainsi que d'une section de sortie des matériaux à granulométrie plus élevée placée au sommet du cône;



Figures 6 hydrocyclone

- f) **classeur à spirale** (dimensions : 2,90x1,00 m - diam.300 mm). Le classeur spiralé est utilisé comme unité de classement. Le principe de fonctionnement dépend de la différence de vitesse de dépôt des particules solides par différence de densité.



Figure 7 Classeur à spirale

4 Description des essais de washing sol et principaux résultats

4.1 Matériaux et méthodes

On trouvera ci-après un schéma simplifié des sections de l'installation (Figure 8) et la documentation photographique (Figures 9 et 10) relative à certaines activités menées avec l'installation pilote de lavage et de séparation granulométrique.

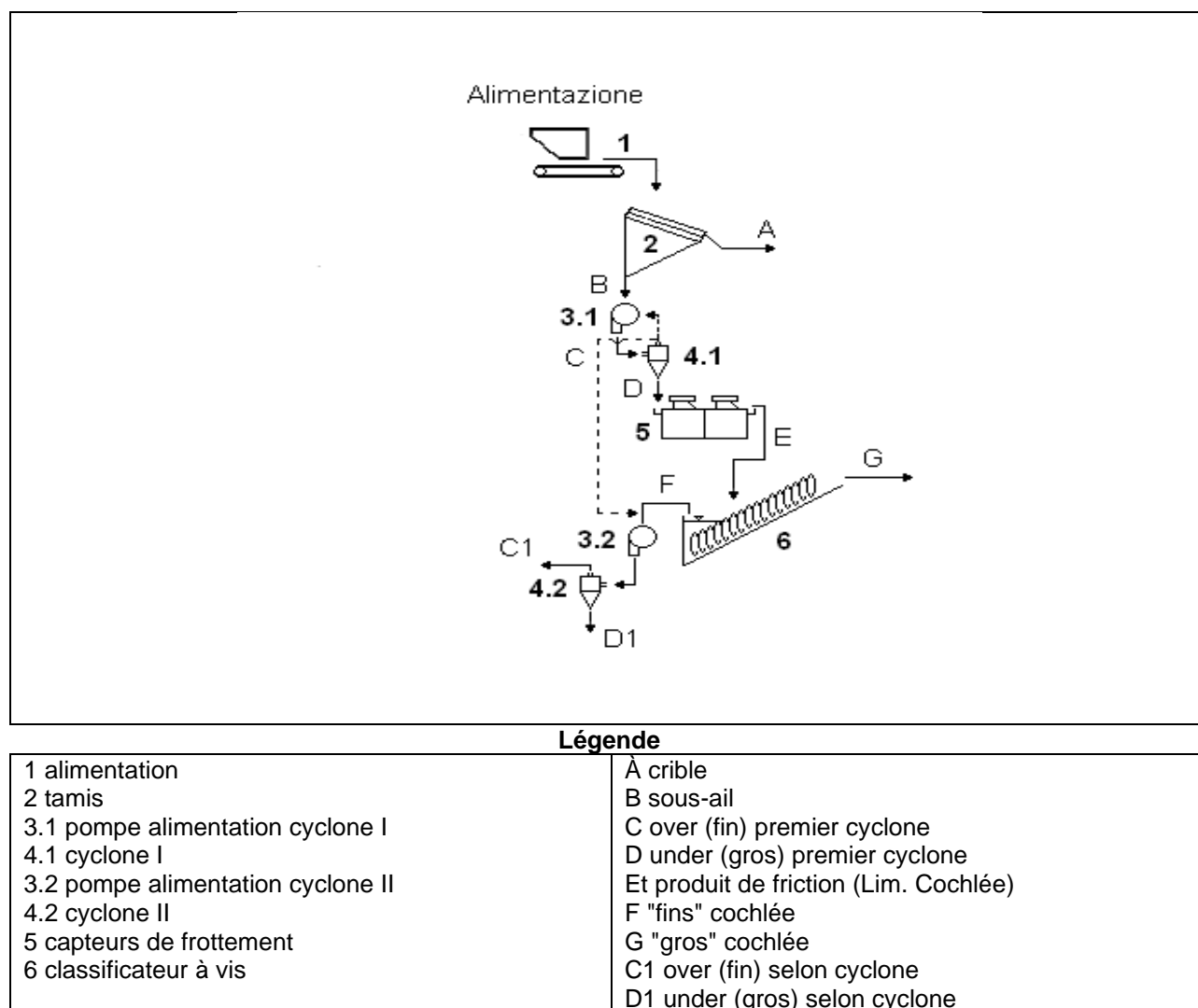


Figure 8 Disposition simplifiée de l'installation de séparation granulométrique

Le processus de *washing de sol* peut être décrit et schématisé comme suit :

- Le sédiment dragé *in situ* à l'aide d'une pelle à mouvement, conféré à l'installation par une benne, a été soumis à un prétraitement d'homogénéisation à l'intérieur de la même benne, au moyen d'une mini-pelle, en effectuant en même temps un macrocriblage ayant pour but d'enlever les troubadours et les fractions lapidées les plus grossières;
- le sédiment provenant du caisson d'homogénéisation, dénommé SÉDIMENT TEL (TQ), est chargé dans la trémie de chargement pour l'alimentation de l'installation (1);

- c) les fractions grossières (A) (déversoir), généralement constituées de coquilles et de résidus d'origine organique et anthropique, sont séparées de la fraction solide sablonneuse, comprenant encore la fraction argileuse et pélagique;
- d) le sous-ail (B) à l'aide d'une pompe à axe vertical à caisse intégrée (3.1) constitue l'alimentation du cyclone I (4.1), qui a pour mission de classer le matériau en envoyant au débordement les fractions les plus fines (C) et, en même temps, de densifier à l'écoulement souterrain la turbide contenant le matériau le plus grossier (D), qui constitue l'alimentation aux chambres de frottement (5). En modifiant les flux de turbidité et la séquence de certains composants, il est possible d'adapter l'installation aux caractéristiques des matériaux à traiter et aux objectifs à atteindre;
- e) le matériau (D) alimente le classeur à vis (6) qui sépare et déshydrate le matériau d'un calibre 200µm 2 mm (G), ci-après dénommé "SABBIE GROSSOLANE" (SG), de la turbidité contenant encore des solides d'un calibre < 200 µm (F);
- f) la cellule de frottement a pour fonction de désagréger le matériau et de séparer le matériau fin et le contaminant venant du sable; cette opération est plus efficace si elle est effectuée sur une visqueuse trouble avec une forte concentration de solides, c'est pourquoi l'opération de densification du cyclone est déterminante;
- g) à la sortie du débordement du cyclone I se trouve une vanne permettant d'envoyer le flux à la caisse de la pompe (3.2) qui alimente le cyclone II (4.2) et/ou de le recycler partiellement à la pompe (3.1) en fonction des besoins de l'essai;
- h) le matériau (F) est envoyé à la pompe à axe vertical avec caisse intégrée (3.2) et, avec le débordement provenant du cyclone (4.1), constitue l'alimentation du cyclone (4.2) qui a pour mission de récupérer en sortie du sous-flux (D1) la fraction sableuse résiduelle fine (matériau d'un calibre >63 µm) ci-après dénommé "SABBIE FINI" (SF) et d'éliminer par débordement les argiles et les limons (C1), c'est-à-dire les matériaux d'un calibre inférieur à 63 µm, ci-après dénommé "PELITI" (PE);
- i) la fraction solide traitée est alors totalement séparée de l'eau de procédé au moyen de filtres en sac et acheminée vers un réservoir de stockage;
- j) Les fractions sortantes de l'installation (solides et liquides) sont échantillonnées en mélangeant plusieurs aliquotes recueillies pendant le fonctionnement de l'installation et engagées dans des activités analytiques, les sigles suivants étant attribués aux échantillons :

TQ = SÉDIMENT EN L'ÉTAT

SG = SABLES GROSSIERS

SF = SABLES FINS

PE = POILS

Enfin, toutes les matières résiduelles, solides et liquides, sont acheminées à l'élimination appropriée conformément à la réglementation en vigueur en la matière.

Malgré la potentialité maximale de la seule unité d'hydrocyclonature soit supérieure aux quantitatifs nécessaires à l'expérimentation proposée, l'équipement contextuel aux autres unités de l'appareil

impiantistico, a réduit le potentiel global de traitement à des quantités de sédiment de l'ordre de quelques unités de mètres cubes (2 - 3 mc) pour une heure de fonctionnement.

Outre les limites technico-d'installation, dues à la trémie de chargement et à l'unité de déshydratation, l'activité expérimentale a été finalisée à l'optimisation de la gestion du sédiment traité et prévoit donc, toutefois, l'utilisation de petites quantités de sédiment à cadencer en un temps de traitement assez long (environ 60 - 90 minutes pour chaque essai expérimental).



Figures 9 Phases de traitement des sédiments avec installation de lavage et séparation granulométrique.



Figures 10 Échantillons des phases de traitement des sédiments avec installation de lavage

Successivement au traitement de lavage et à la séparation granulométrique (LSG) les échantillons provenant du Bassin de Colmata du Port de Livourne ont été transportés du personnel ISPRA jusqu'au laboratoire de DESTEC UNIPI, où ils ont été ultérieurement homogénéisés, échantillonnés et envoyés à un laboratoire externe (Geochim di Rosi et C. s.a.s. - Gualdo Tadino (PG)) pour être caractérisés du point de vue chimique.

Les échantillons arrivés au Laboratoire pour le traitement expérimental des sédiments d'ISPRA sont composés comme suit :

- **tel quel** : résultat de l'homogénéisation des différents échantillons provenant des 3 points de prélèvement et non traités physiquement par LSG;
- **sableux post-traitement** : fin et grossier;
- **pélagique après traitement** : en phase aqueuse pour éviter le séchage.

On trouvera ci-après une image (figure 11) des différents types d'échantillons énumérés ci-dessus et les résultats des analyses chimiques des échantillons, comparés aux valeurs limites exprimées dans le décret législatif n° 152/2006 en ce qui concerne la réutilisation pour "A-Sites à usage vert public, privé et résidentiel" et pour "B-Sites à usage commercial et industriel".



Figure 11 Échantillon en l'état - sable grossier - sable fin - poils en phase aqueuse

4.2 Discussion des résultats obtenus

Le présent chapitre présente quelques développements et considérations relatifs aux éléments physico-chimiques qui se sont révélés les plus "différents" des intervalles de concentration propres aux sédiments marins appartenant à des aires marines analogues côtières avec faible/absence d'impact anthropique (Cahier ISPRA : Aspects technico-scientifiques pour la sauvegarde ambiante dans les activités de movimentazione des fonds marins : dragages portuaires ; Pellegrini et al 2002). L'évaluation des résultats obtenus a également tenu compte des valeurs "L1" et "L2" telles que définies dans le D.M. 173/2016, relatives à la gestion des sédiments en milieu marin-côtier.

Le sédiment tel sur lequel elle a été exécutée l'épreuve de soil *washing* est celui prélevé du site de dépôt portuaire du port de Livourne.

La composition granulométrique du sédiment traité montre une teneur élevée en sable grossier, avec une fraction pélagique inférieure à 20 % du total, comme le montre le graphique ci-dessous (Fig. 12)

Dans le processus de séparation mécanique du sédiment tel quel (TQ) par installation pilote, on remarque qu'une fraction résiduelle de sables fins (SF) se trouve de toute façon à l'intérieur de la fraction de sables grossiers (SG). Cela est dû aux différentes tailles de particules appliquées au sédiment tel quel (TQ) dans le processus de traitement à l'échelle pilote (hydrocyclonature avec coupe égale à 200 µm entre sables grossiers et sables fins) par rapport à la méthode utilisée pour effectuer les analyses granulométriques en laboratoire avec tamisage et séparation à 250 µm. La fraction de sable fin comprise entre 200 et 250 µm est comptée comme sable grossier. D'après les résultats du laboratoire, il est évident, au contraire, que la fraction pélagique est séparée de manière optimale, en effet dans les fractions sableuses nous en retrouvons des pourcentages très bas.

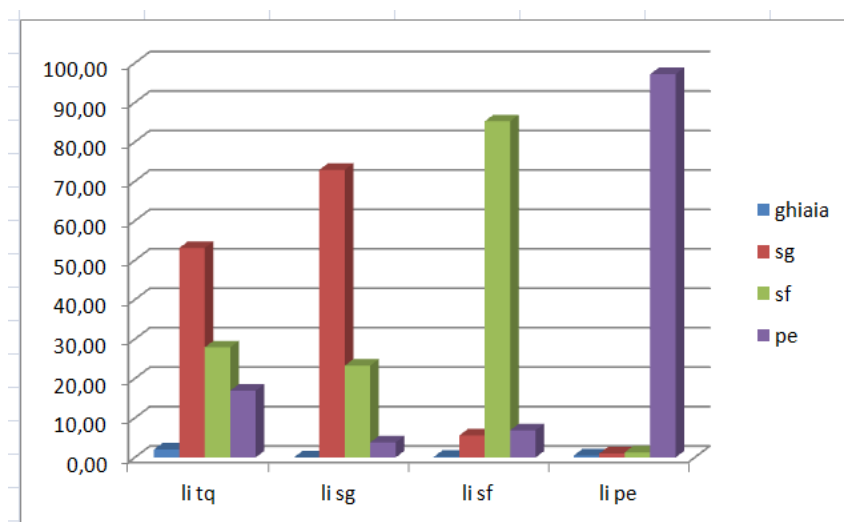


Figure 12 Composition granulométrique en pourcentage du sédiment de Livourne en l'état et des fractions obtenues par le traitement de séparation.

Par rapport aux valeurs chimiques des zones limitrophes de faible contamination, assimilables à des milieux marins côtiers non contaminés exprimant bien les valeurs de fond ambiantes, et à la fraction pélagique comparable, le zinc dans le sédiment tel quel (TQ) est le seul élément qui montre une concentration moyenne calculée sur 3 échantillons différents (ligne céleste en Fig. 13) avec des valeurs relativement élevées, mais toujours inférieure à la valeur "L1" (ligne rouge en Fig. 13) telle que définie dans le D.M.173/2016.

Le zinc contenu en TQ nous le retrouvons, après le processus de séparation, plus présent dans la fraction pélagique (PE), où il dépasse largement la valeur "L2" (ligne verte en Fig 13) du D.M.173/2016 .

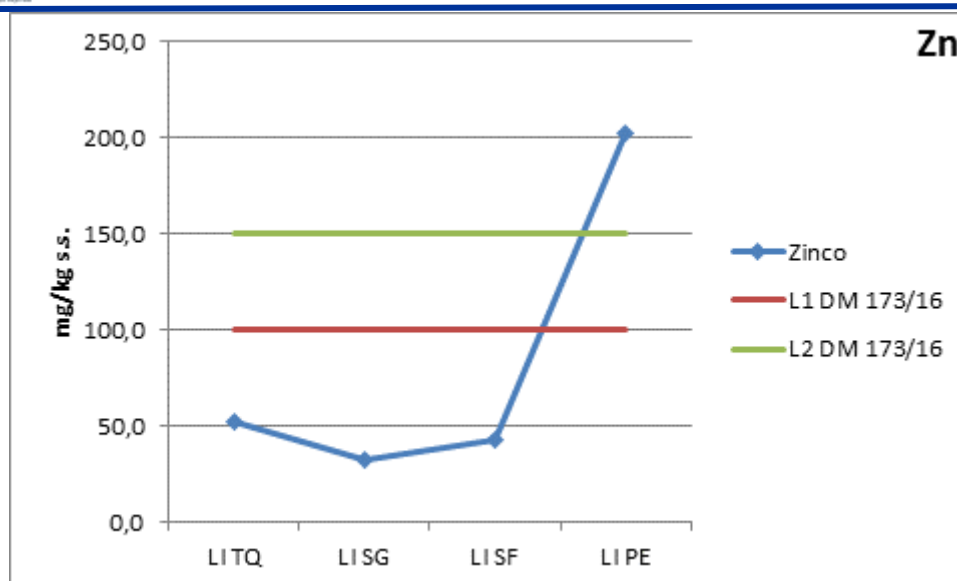


Figure 13 Evolution de la concentration du zinc (sédiments Livourne).

Les concentrations de zinc anormales ne se retrouvent cependant pas dans les eaux de procédé, ce qui fait apparaître une faible solubilité du métal, qui est donc principalement associée à la fraction solide.

Outre le zinc, les concentrations de cuivre et de nickel ne sont pas significatives dans les sédiments de départ (TQ); en particulier, la fraction PE présente des concentrations supérieures à la valeur "L2" définie dans le D.M.173/2016 (Figg. 14; 15).

En outre, pour les deux métaux, on note un enrichissement des concentrations dans les eaux de procédé en sortie de l'installation par rapport à celles enregistrées à l'entrée (Fig. 16).

En ce qui concerne la présence de métaux traces dans les sédiments de Livourne, nous pouvons conclure que, bien qu'elles n'aient pas été détectées des évidentes contaminations dans le sédiment traité, le procès de séparation mécanique (et de re-mobilisation des divers métaux) détermine la mobilisation, C'est-à-dire un processus mécanique de déplacement des sédiments auquel certains métaux sont liés, et donc une augmentation de la concentration de certains d'entre eux à surveiller en fonction de la gestion ultérieure des sédiments à détecter. Toutefois, il faut aussi tenir compte de la variabilité de l'alcalinité, de la salinité, de la conductivité et de l'introduction de l'eau, qui entraîne des variations au niveau atomique impliquant différents nombres de valence des espèces métalliques

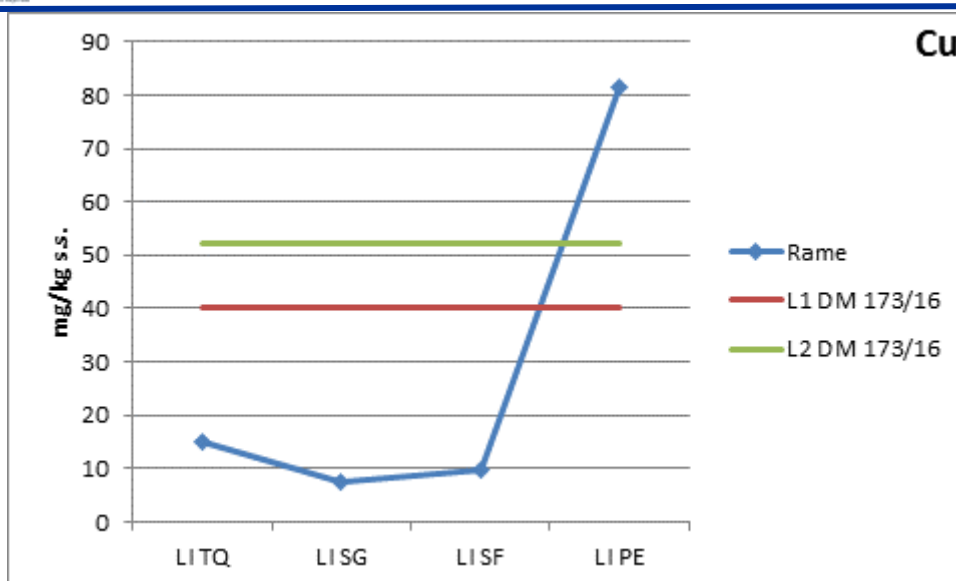


Figure 14 Évolution de la concentration du cuivre (sédiments Livourne).

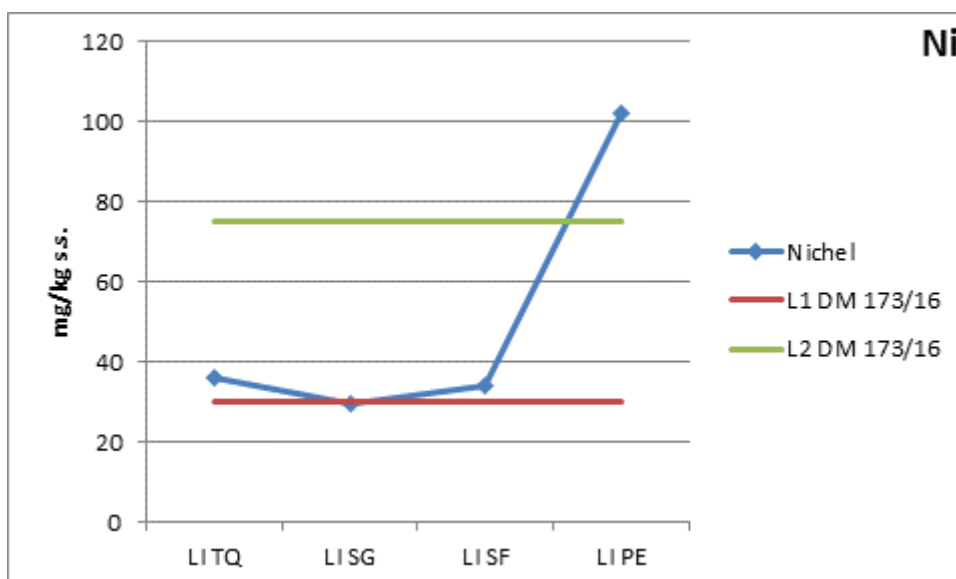


Figure 15 Évolution de la concentration de nickel (sédiments Livourne).

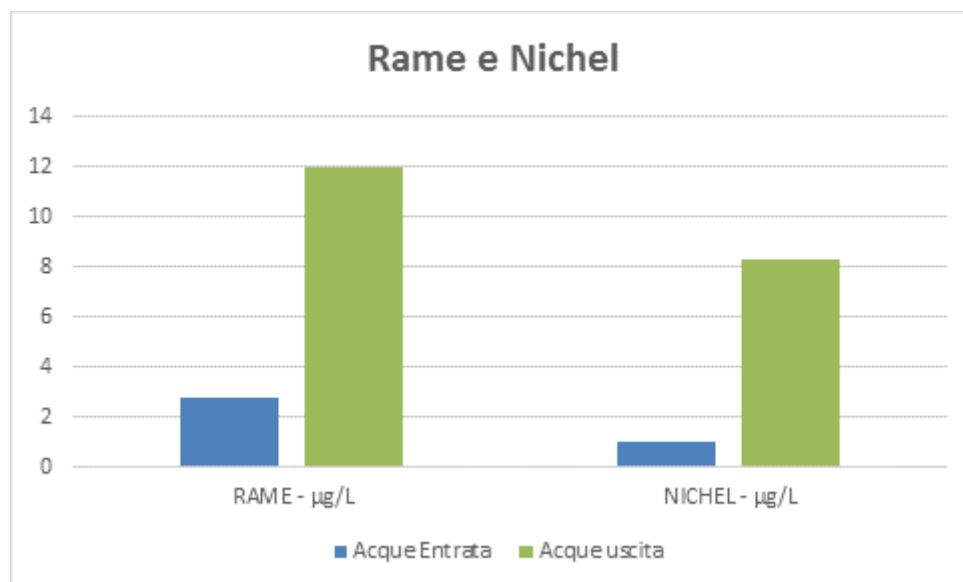


Figure 16 Concentration de cuivre et de nickel dans les eaux de procédé (sédiments Livourne).

En ce qui concerne la contamination par des polluants organiques, les concentrations **des composés** organostanniques (TBT) dans le sédiment TQ sont supérieures aux valeurs de "L1" définies dans le D.M.173/2016 bien qu'il soit mis en évidence que la somme des MBT, DBT ET TBT ne dépasse pas la valeur "L2" (Figg. 17; 18). La prépondérance du MBT par rapport au DBT et, à leur tour, du DBT par rapport au TBT, indiquerait une contamination non attribuable à des phénomènes récents.

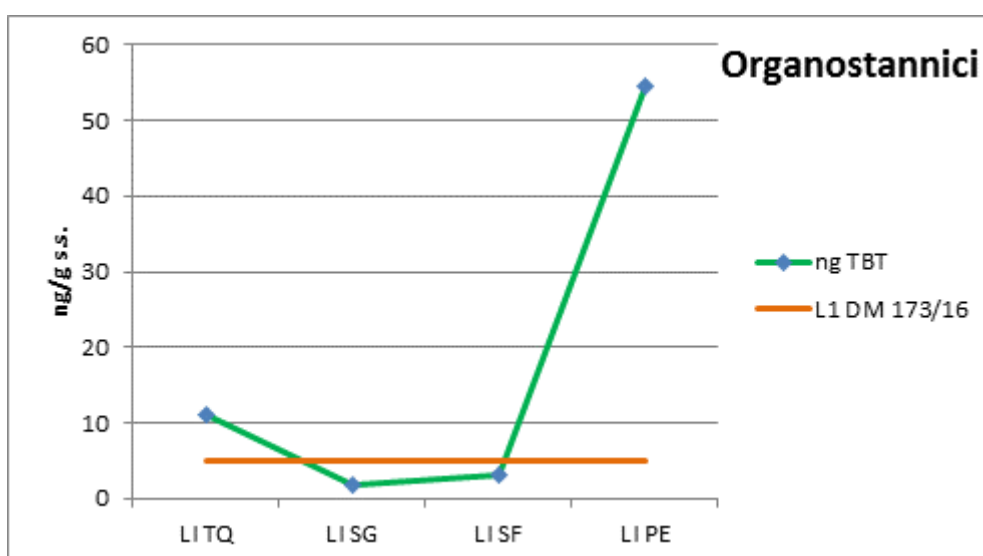


Figure 17 Évolution de la concentration du TBT (sédiments Livourne).

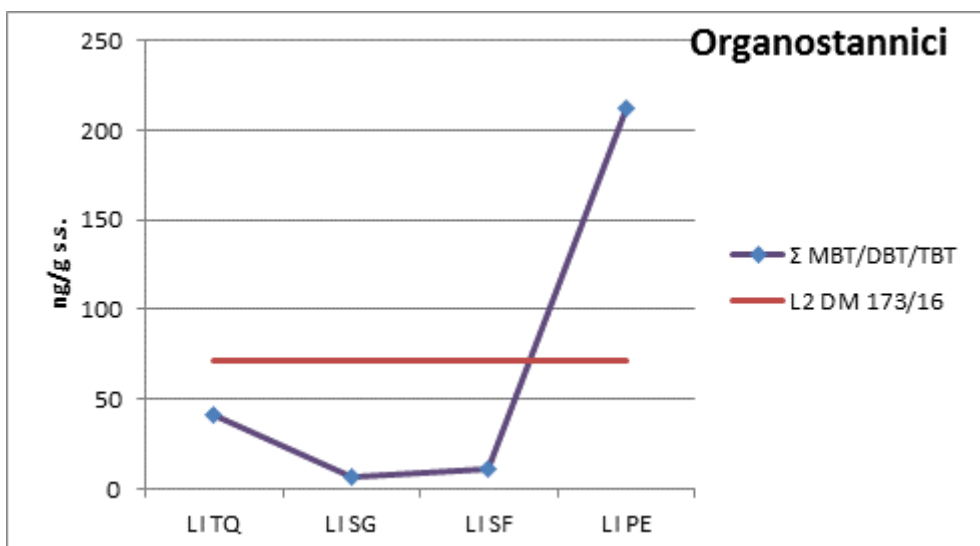


Figure 18 Évolution de la concentration de la MBT/DBT/TBT (sédiments Livourne).

Les concentrations d'**hydrocarbures lourds** (C>12) sont supérieures à la limite "L2" définie dans le D.M.173/2016 pour toutes les fractions à l'exclusion des SG, avec une valeur maximale enregistrée dans la fraction PE (Fig. 19). Cette contamination n'a pas été détectée dans les eaux sortant du procès, ce qui montre que ce procédé ne permet pas de séparer facilement les hydrocarbures présents de la matrice dans laquelle ils se trouvent. La nature de la matrice environnementale traitée était telle qu'elle ne présentait pas de concentrations HAP particulières notables.

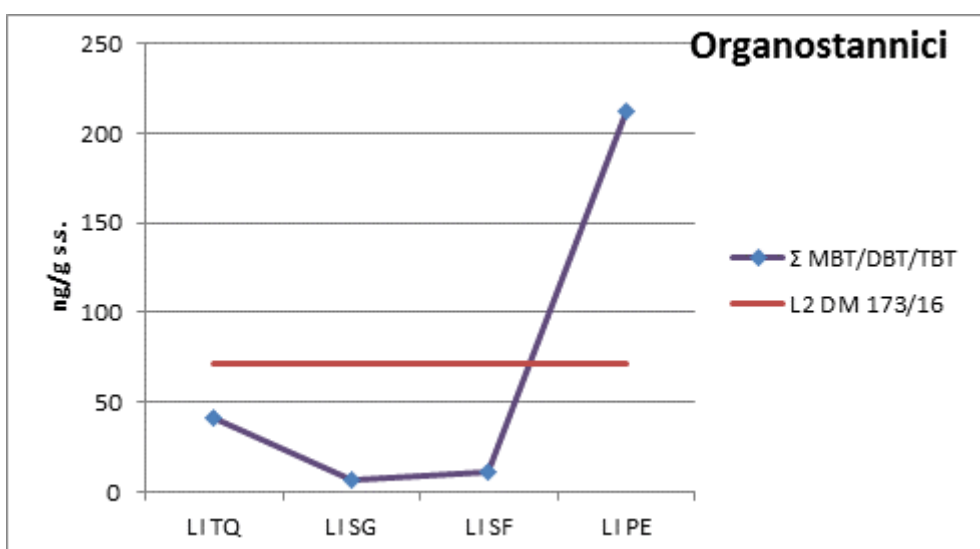


Figure 19 Évolution de la concentration en hydrocarbures C>12 (sédiments Livourne).

En ce qui concerne les contaminations par les PCB (Fig. 20), il n'y a une concentration comprise entre L1 et L2 que pour le composant PE capable, comme on le sait, d'attirer ce type de polluants en raison de la plus grande surface d'échange disponible par unité de volume.

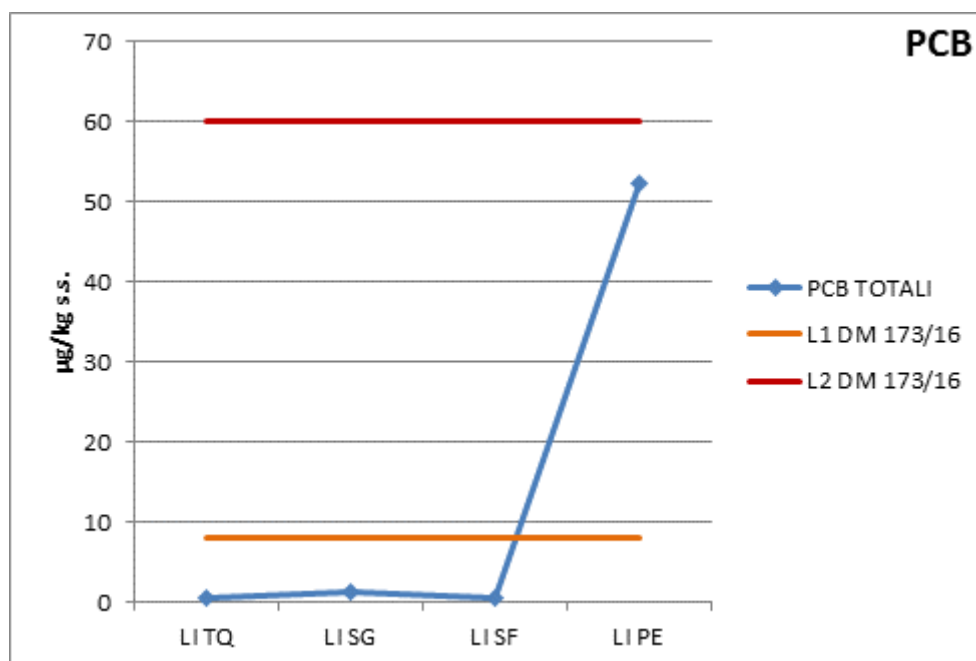


Figure 20 Évolution de la concentration des PCB (sédiments Livourne).

4.3 Conclusions et perspectives

L'installation pilote a rempli de manière satisfaisante et efficace sa fonction de séparation mécanique des sédiments dans les différentes classes granulométriques dont elle se compose.

Les résultats obtenus indiquent que les sédiments portuaires traités à travers l'installation pilote peuvent fournir des matériels appropriés et de bonne qualité chimique-physique, en permettant ainsi possibles interventions de réutilisation des fractions sableuses SG récupérées.

En présence d'un matériau de départ TQ de bonne qualité environnementale, on peut supposer que même la fraction sableuse fine SF pourrait être réutilisée, avec des avantages économiques et environnementaux évidents, et la fraction pélagique résiduelle représenterait certainement un faible volume de sédiment à éliminer par rapport à la totalité du sédiment en l'état.

Après l'achèvement des essais expérimentaux de *lavage de sol*, les principales considérations découlant des procédures tant techniques que administratives qui ont conduit à la réalisation des essais de traitement des sédiments contaminés peuvent être résumées comme suit :

- le *soil washing* exploite la tendance des polluants à se concentrer davantage dans la fraction fine, en raison de sa plus grande surface spécifique, donc plus intéressée par les phénomènes d'adsorption concernant tant la substance organique que les contaminants eux-mêmes.
- Par rapport à la matrice sableuse, constituée principalement de silice et de carbonates, la fraction limono-argileuse a tendance à se caractériser par des minéraux argileux, des oxydes et des hydroxydes de fer et d'aluminium et des matières organiques, toutes les espèces chimiques très actives dans les processus d'échange d'ions et de complexation.
- Le processus de séparation mécanique et *les washing de sol* ont permis d'obtenir une fraction fine, minoritaire, comme principal lieu de destination dans la migration des contaminants et un sable caractérisé par une bonne qualité environnementale, apte pour beaucoup d'activités de réutilisation et de beneficial use, comme par exemple la réalisation de places et des sottofondi routiers, des ripascimenti de arenili, utilisation comme matériels de bâtiment, des remplissages de quais et d'infrastructures portuaires, oeuvres d'études d'études ambiantes, etc;
- la réalisation **d'essais de rejet sur les eaux de procédé et sur l'éluat des sédiments a été jugée utile pour analyser la mobilité des polluants dans des matrices complexes telles que les sédiments marins, afin de comprendre comment le rejet de ces éléments dans le milieu marin côtier ou terrestre peut varier. Cet essai en particulier a également la double valeur d'être un premier indicateur en matière de caractérisation des déchets aux fins de l'éventuelle attribution de dangerosité. Ce qui en résulte, c'est sans doute l'indication de pouvoir procéder, lorsque les normes le permettront, à une réutilisation judicieuse des fractions qui se sont avérées appropriées au regard des considérations ci-dessus. En plus de l'évaluation qualitative des sédiments, ces tests ont également été utiles pour évaluer la capacité de transfert des contaminants du sédiment aux eaux de procédé, en simulant les impacts potentiels que les différentes options de gestion et de réutilisation pourraient avoir sur l'environnement;**
- outre la concentration de départ des éléments chimiques recherchés dans les sédiments et la grande variabilité environnementale du site de prélèvement des sédiments traités, certains facteurs physico-chimiques (tels que pH, potentiel redox, solubilité, température, concentrations d'oxygène et de carbone organique) Les interactions entre elles pourraient avoir une incidence sur les processus de mobilité des polluants en créant des difficultés dans l'évaluation qualitative des différents paramètres recherchés et donc dans le processus de traitement utilisé. Le rôle de ces facteurs interférents devrait faire l'objet d'essais ultérieurs.

En conclusion, il est nécessaire et souhaitable d'acquérir des expériences similaires, afin de réduire les incidences sur l'environnement des sédiments contaminés afin de mettre en œuvre et de favoriser les activités de récupération et d'utilisation des matériaux traités dans des œuvres de *bienfaisance*.

Il est souhaitable de continuer à approfondir les expérimentations menées, y compris le développement et l'application de techniques supplémentaires intégrées et innovantes, appliquées

à des sédiments marins dont les niveaux de contamination de départ sont plus élevés que ceux testés dans le cadre de ce projet.

5 Description des essais d'électro-kinésie et principaux résultats

La partie expérimentale de laboratoire a été réalisée au Département d'Ingénierie de l'Energie, des Systèmes, du Territoire et des Constructions, en s'insérant dans les activités prévues des tests de laboratoire sur les desimenti, parmi lesquels des essais électrocinétiques d'une durée de six mois ont été réalisés à l'échelle du laboratoire. Les analyses chimiques destinées à déterminer l'efficacité du traitement ont été effectuées dans le laboratoire externe "Geochim di Rosi e C. s.a.s. - Gualdo Tadino (PG)".

5.1 Échantillonnage

Comme déjà décrit dans le chapitre précédent, les échantillonnages de sédiments marins en territoire italien ont comme point de référence les directives rédigées par ISPRA et APAT "Manuel pour la manutention des sédiments marins". Le manuel décrit les critères d'échantillonnage à appliquer, les variables en fonction des conditions et paramètres, y compris la variabilité qualitative des sédiments, l'hétérogénéité bathymétrique des fonds marins et l'articulation structurelle interne des ports. Le manuel identifie trois types de zones portuaires différentes en cas d'échantillonnage de sédiments, en utilisant une stratégie d'échantillonnage pour laquelle le matériau à déplacer est correctement caractérisé en termes de surface et de volume.

À l'intérieur des aires portuaires elles sont identifiées trois typologies de aires différentes (APAT, 2007) :

- a) Typologie 1 (Ports), représente l'aire adjacente à la périmètre interne caractérisée de la présence de produits manufacturés, qui doit être subdivisée en une maille carrée de 50 m x 50 m. Les éventuelles surfaces résiduelles ne peuvent être négligées que si elles ont une surface inférieure à 1500 m² (Figg. 21, 22).
- b) Typologie 2 (ports), représente l'aire interne aux structures portuaires, avec distance des articles supérieure à 50 m, à subdiviser à travers une maille carrée de 100 m x 100 m; elle doit être contiguë aux surfaces de type 1 et de type 3. Les éventuelles surfaces résiduelles ne peuvent être négligées que si elles ont une superficie inférieure à 5000 m² (Figg. 21 et 22).
- c) Typologie 3 (Ports et zones adjacentes), représente l'aire "dans le domaine des embouchures portuaires, des zones extérieures au port à lui adjacentes, le long des barrages de protection externe et des barrières brise-lames, ainsi que d'autres aires adjacentes à la ligne de côte" qui doit être subdivisée en une grille à mailles carrées de 200 m sur 200 m; Elle doit également être contiguë aux deux autres types de zones. Les éventuelles surfaces résiduelles ne peuvent être négligées que si elles ont une surface inférieure à 10000 m² (Fig. 22).

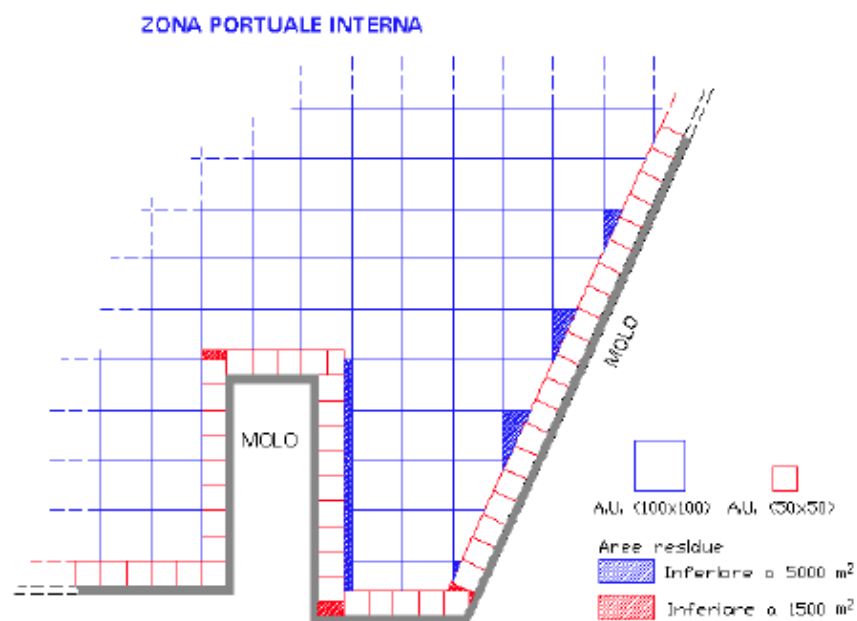


Figure 21 Exemple de positionnement des aires unitaires de types 1 et 2

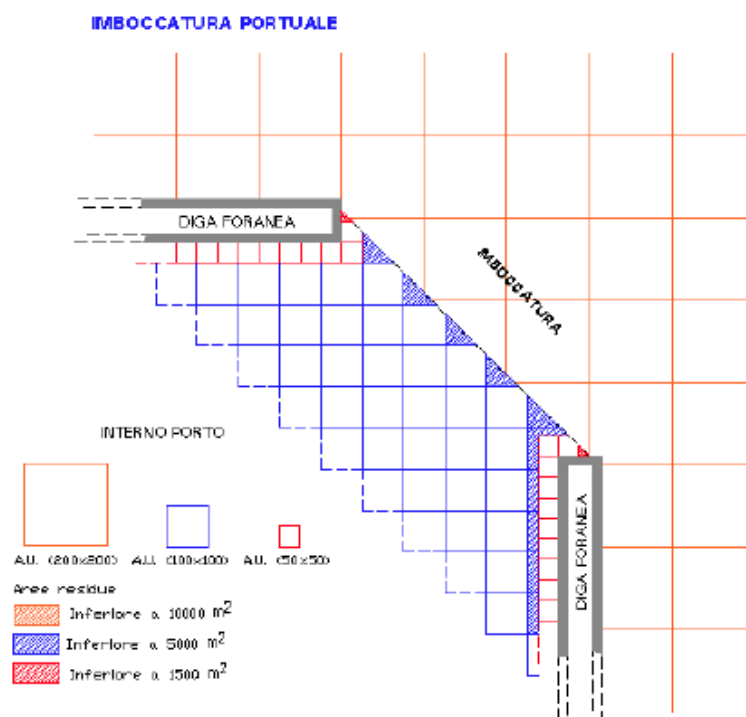


Figure 22 Exemple de positionnement des zones unitaires de types 1, 2 et 3

Les échantillons nécessaires au test ont été prélevés le 22 mars 2019, dans le bassin de pêche du port de Piombino, comme indiqué à la figure 23. Dans les expériences précédentes menées dans le cadre du projet ont été échantillonnés les sédiments des bassins "Piccolo Vasca" et "Darsena Lucchini", les deux du Port de Piombino. Le choix s'est porté sur Piombino car il est caractérisé, comme décrit ci-après, par une matrice à granulométrie très fine, particulièrement adaptée à l'évaluation de l'efficacité du traitement électrocinétique.

L'échantillonnage a été effectué par les plongeurs de la société portuaire STMP de Piombino, à travers des échantillonneurs à carotte manuels, avec lesquels a été extrait matériel pour environ 50 cm de profondeur, représentant la couche la plus contaminée du bassin. Pour un échantillonnage à cette profondeur, le prélèvement du sédiment *"peut être réalisé au moyen d'un godet, d'une boîte corer ou d'opérateurs sous-marins munis de liners ayant des caractéristiques propres à prélever toute l'épaisseur de matériau et chaque échantillon doit ensuite être homogénéisé et conservé dans des conteneurs appropriés, étiquetés et datés"* (APAT, 2007). Les points d'échantillonnage ont été identifiés comme prévu dans le manuel, en divisant le bassin en une grille à maille carrée (Fig. 23), en prélevant 15 échantillons à différents endroits pour chaque carré, à l'intérieur des carrés P84, P87 et P91. Voici le plan des rapports d'échantillonnage et quelques documents photographiques relatifs aux prélèvements effectués.

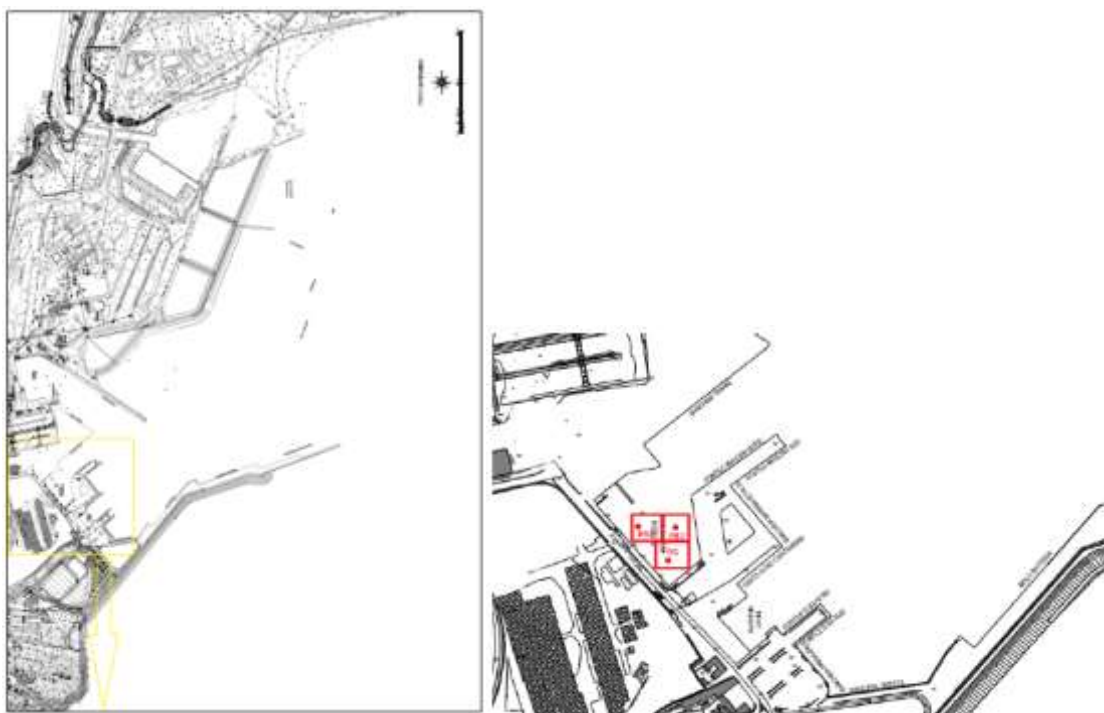


Figure 23 Plan des rapports d'échantillonnage



Figure 24 Prélèvement d'échantillons au port de Piombino

Le matériel recueilli a été transporté au laboratoire du Département, où une partie a été placée dans un congélateur spécial afin de le préserver pour des tests de landfarming effectués ensuite au Département de Biologie. Le matériel restant a été homogénéisé, divisé en récipients hermétiques et conservé à une température de 4-5 dB C. Une partie de ce matériel a été placée dans des récipients de 0,5 litres, afin de pouvoir l'envoyer à la société d'analyse chimique et obtenir les concentrations des contaminants prétraitement.

5.2 Méthodes d'analyse

Une fois prélevés, les échantillons doivent être analysés et caractérisés conformément aux lignes directrices du manuel. Dans ce dernier sont prévus des paramètres à analyser, divisés en fonction de leur nature comme *physiques*, *chimiques* et *microbiologiques*, en prévoyant en outre que les analyses écotoxicologiques soient effectuées en parallèle.

Tableau 1 Paramètres analytiques des sédiments des zones portuaires physiques, chimiques et microbiologiques

	Paramètre	Spécifications
Analyses physiques	Description macroscopique	Couleur, odeur, concrétions, résidus d'origine naturelle ou anthropique
	Granulométrie	Fractions granulométriques au $1/2 \phi = \log 2$ (diamètre en mm/diamètre unitaire en mm)
	Minéralogie ⁽²⁾	Principales caractéristiques minéralogiques
	Composés organostanniques ⁽¹⁾	Sommation : monobutyl, dibutyl et tributylétain
	Métaux	Al, As, Cd, Cr total, Pb, Hg, Ni, Cu, V, Zn
	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	HAP totaux : [Fluoranthène, Naphtalène, Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(g,h,i)périlène, Indopyrène, Acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Dibenzo(a,h)anthracène, Indeno(1,2,3,c-d)pyrène]
	Hydrocarbures Totaux	Si possible séparés en C<12 et C>12
	Pesticides organochlorés	Aldrine, dieldrine, -ηεξαχλωροχψχλοηεξανε, -ηεξαχλωροχψχλοηεξανε, -ηεξαχλωροχψχλοηεξανε (Lindane, DDD, DDT, DDE (pour chaque substance : somme des isomères 2,4 et 4,4), HCB, heptachlore, heptachlore époxyde, oxychlore, cis-chlordane, trans-chlordane, trans-nonaclor, cis-nonaclor, eldrin, mirex, méthoxychlore
Analyses chimiques	Polychlorobiphényles	Congénères : PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180 et leur cumul)
	Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène
	Carbone organique total ou matière organique totale	
	Azote total	
	Phosphore total	
	Coliformes	<i>Escherichia coli</i>
Analyses microbiologiques	Entérocoques	Fécaux
	Salmonelle	
	Clostridies	Spoires de clostrides sulfite-réducteurs
	Staphylocoques	
	Mycètes ⁽²⁾	

1) Paramètre à rechercher sur 1/3 des échantillons, choisis de manière à avoir une répartition homogène par rapport au volume de matériel à caractériser.

2) Paramètre à rechercher sur au moins trois échantillons, choisis de manière à avoir une répartition homogène par rapport au volume de matériau à caractériser, dans le cas de sédiments dont l'utilisation est demandée pour des débordements. Le nombre d'échantillons à prendre en considération doit être supérieur dans les cas d'hétérogénéité géochimique élevée des matériaux.

5.3 Caractérisation SIN de Piombino

Dans le cadre du Projet Grrinport a été effectuée par ISPRA la caractérisation des aires "Darse Lucchini" et "Darse des Bateaux de pêche", à travers le prélèvement ciblé de petites quantités de sédiment de la couche superficielle marine (niveau 0-50 cm) de l'ordre de 2 ou 3 kg en 10 points différents. Les opérations ont été effectuées par bateau et sous-marin, le 22 mars 2019, selon le schéma à mailles carrées indiqué à la fig. 25.

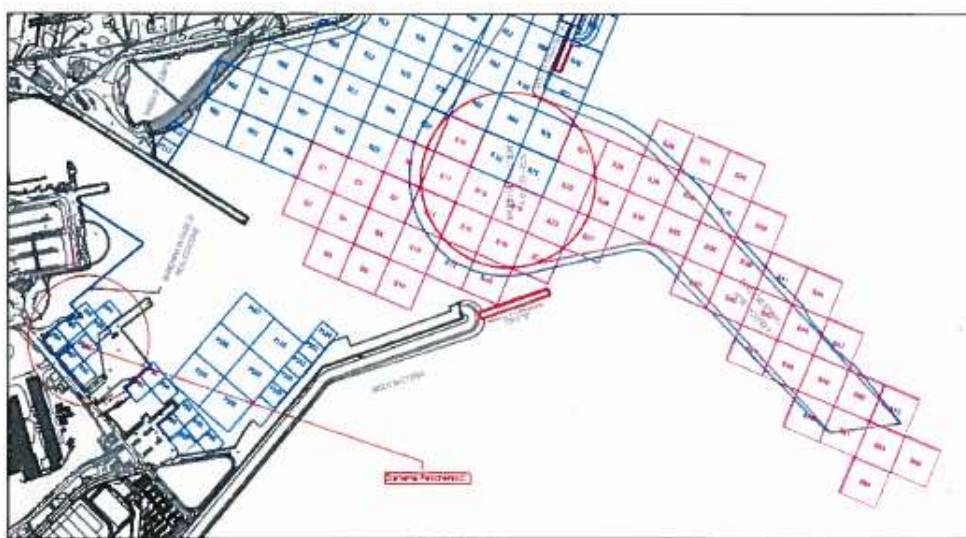


Figure 25 Plan d'échantillonnage adopté dans le port de Piombino

La caractérisation de la Darse de pêche a été effectuée, comme prévu, selon les lignes directrices du Manuel.

Voici la caractérisation granulométrique de la Darse et la caractérisation des métaux lourds, cible de l'expérience effectuée et décrite dans cette thèse.

Tableau 2 Caractérisation granulométrique échantillon de surface.

Échantillons 0-10	Graviers (> 2 mm) (%)	Sable (2 > x > 0,063 mm) (%)	Silt (0,063 > x > 0,004) (%)	Argile (< 0,004) (%)
P84	0,0	29,3	60,5	10,2
P85	0,0	55,5	41,6	2,9
P86	0,0	44,6	51,4	4,0
P87	0,0	37,4	55,5	7,1
P88	0,0	23,4	66,8	9,8
P89	0,0	32,3	59,6	8,1
P90	0,0	46,4	52,1	1,5
P91	0,0	23,9	75,2	0,9
P92	0,0	89,0	7,4	3,6
P93	0,0	80,6	13,6	5,8
P94	55,2	41,0	2,5	1,3
P95	0,0	92,6	5,3	2,1
P96	79,1	19,4	1,0	0,5
P97	0,0	81,8	14,4	3,8
P98	0,0	79,6	15,0	5,4
P99	0,0	54,2	38,5	7,3
P100	0,0	73,4	20,8	5,8
P101	0,0	15,0	60,7	24,3
P102	6,7	14,6	57,9	20,5
P103	0,0	16,6	71,6	11,8
P104	21,0	49,5	22,4	7,2
P105	0,0	98,3	0,6	1,1
P106	0,0	62,4	31,2	6,4
P107	0,0	9,6	72,1	18,3
P108	9,7	74,8	12,1	3,2
P109	0,0	4,6	78,7	16,7
P110	0,0	71,3	22,9	5,8
P111	0,0	48,0	45,3	6,7

P112	0,0	96,2	0,1	3,7
------	-----	------	-----	-----

Tableau 3 Caractérisation granulométrique de l'échantillon profond

Échantillons 30-50	Graviers (> 2 mm) (%)	Sable (2 > x > 0,063 mm) (%)	Silt (0,063 > x > 0,004) (%)	Argile (< 0,004) (%)
P84	0,0	24,9	64,5	10,6
P85	0,0	62,1	35,1	2,8
P86	0,0	49,8	46,0	4,2
P87	0,0	59,8	36,0	4,2
P88	0,0	30,4	60,9	8,7
P89	0,0	37,0	56,0	7,0
P90	0,0	48,9	40,6	10,5
P91	33	40,3	24,1	2,7
P92	0,8	91,9	4,7	1,7
P93	0,0	79,9	15,0	5,1
P94	52,8	43,5	1,9	1,6
P95	0,0	68,7	22,4	8,9
P96	38,6	51,9	5,6	3,4
P97	21,9	47,3	13,9	2,9
P98	0,0	70,0	23,9	6,1
P99	0,0	46,1	46,9	7,0
P100	0,0	86,6	11,2	2,2
P101	0,0	1,3	60,7	38,0
P102	0,0	0,8	77,8	21,4
P103	0,0	28,3	57,8	13,9
P104	51,1	28,5	14,9	5,6
P105	7,9	83,2	7,0	1,9
P106	0,0	65,7	27,2	7,1
P107	0,0	3,2	68,0	28,8
P108	0,0	70,8	24,7	4,5
P109	0,0	76,3	19,9	3,8
P110	0,0	68,9	22,7	8,4
P111	0,0	41,9	47,0	11,1

P112	5,8	90,1	0,0	4,1
------	-----	------	-----	-----

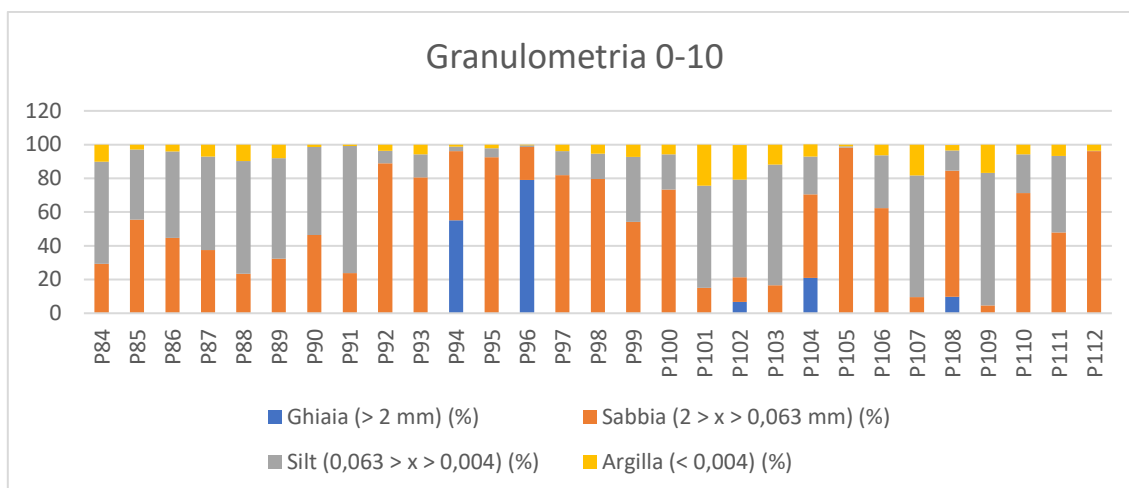


Figure 26 Granulométrie de surface

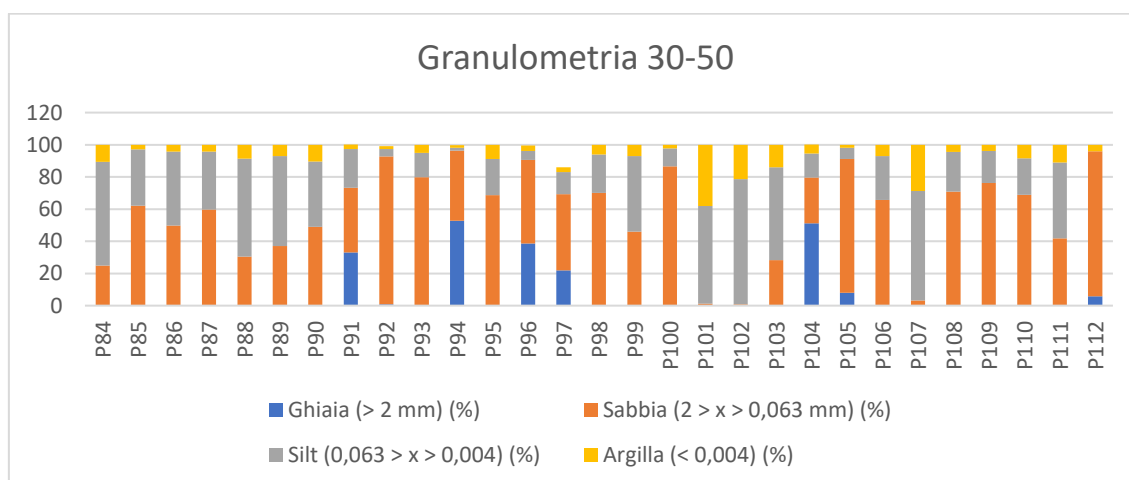


Figure 27 Granulométrie profonde

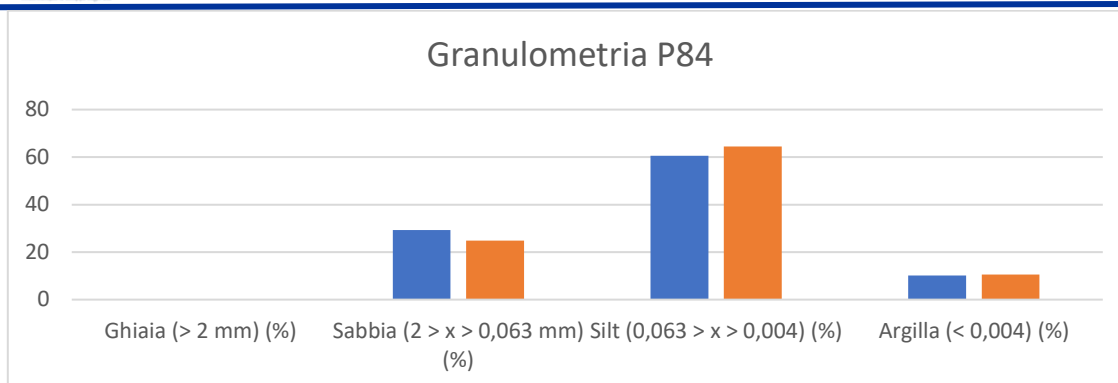


Figure 28 Granulométrie d'échantillon P84

Tableau4 chimique échantillon de surface

Échantillons 10-20	Arsenic (As) (mg/kg s.s.s.)	Cadmium (Cd) (mg/kg s.s.s.)	Chrome (Cr) (mg/kg s.s.)	Nickel (Ni) (mg/kg s.s.s.)	Cuivre (Cu) (mg/kg s.s.s.)	Plomb (Pb) (mg/kg s.s.s.)	Étain (Sn) (mg/kg s.s.s.)	Zinc (Zn) (mg/kg s.s.)	Vanadium (V) (mg/kg s.s.s.)
P84	16,9	0,05	32,4	24,4	1,0	4,6	0,5	45,7	43,4
P85	29,5	0,05	38,3	36,1	23,5	27,5	0,5	107,2	49,5
P86	35,3	0,05	46,5	34,6	37,6	45,5	26,7	163,7	50,7
P87	41,5	2,64	80,1	23,3	30,6	1062,0	102,4	2064,0	75,6
P88	181,9	0,05	39,4	31,6	47,0	241,8	30,6	433,2	26,8
P89	39,3	0,05	45,6	30,7	3,3	7,5	1,1	62,0	45,1
P90	37,2	0,05	35,1	29,3	5,4	7,0	0,6	58,1	43,4
P91	32,0	0,06	31,4	42,6	22,5	27,1	0,8	85,7	28,8
P92	50,5	0,44	35,5	23,2	22,2	174	13,2	549,3	43,2
P93	25,1	0,05	42,5	38,3	20,4	28,1	0,6	87,9	54,8
P94	19,1	0,05	32,8	26,0	3,6	6,7	27,7	60,3	41,2
P95	44,3	0,05	54,7	42,8	44,3	115,9	27,3	457,1	37,1
P96	19,5	0,05	20,8	20,8	1,0	7,3	4,5	33,9	11,1
P97	75,1	2,96	101,3	57,2	89,6	639,3	746	2305	59,4
P98	97,0	10,15	169,5	16,6	91,3	1351	3958	5397	34,9
P99	76,3	10,64	115,4	21,6	78,1	1283	3463	4806	38,5
P100	73,2	4,43	148,4	48,1	148,4	1054	854,8	3954	53,9
P101	64,5	2,22	91,3	47,3	94	478,7	335,2	21172,2	52,7
P102	50,5	3,15	132,4	50,1	84,4	641,5	493,3	3973,8	53,5
P103	72,7	14,06	114,5	25,9	70,9	1238	3346	4680	34,9
P104	62,0	2,65	106,7	59,3	118,3	527,2	403,1	2430	55,8
P105	38,1	0,05	55,6	32,4	17,7	58,3	7,1	162	50,5
P106	38,0	0,05	55,4	34,1	4,7	6,5	1,5	71,8	52,8
P107	54,6	0,05	59,3	48,3	6,9	42,6	4,6	151	50,4

P108	38,0	0,09	46,7	28,1	25,9	63,7	9,3	170,8	44,5
P109	46,8	0,05	43,4	31,6	149,9	38,6	9,5	149,6	50,8
P110	37,0	0,42	49,4	26,6	27,7	135,9	19,6	605,4	46,2
P111	26,0	0,05	48,5	31,5	5,4	11,3	6,9	104,5	55,2
P112	44,5	3,18	129,2	15,6	126,6	1766	164,8	4191	88,1

Tableau 5 Caractérisation chimique des échantillons profonds

Échantillons 30-50	Arsenic (As) (mg/kg s.s.s.)	Cadmium (Cd) (mg/kg s.s.s.)	Chrome (Cr) (mg/kg s.s.s.)	Nickel (Ni) (mg/kg s.s.s.)	Cuivre (Cu) (mg/kg s.s.s.)	Plomb (Pb) (mg/kg s.s.s.)	Étain (Sn) (mg/kg s.s.s.)	Zinc (Zn) (mg/kg s.s.s.)	Vanadium (V) (mg/kg s.s.s.)
P84	16,3	0,05	35,1	24,3	1,0	3,2	0,5	51,7	42,2
P85	32,5	0,05	83,9	84,9	23,8	27	1,96	107,6	54,9
P86	20,1	0,05	39,2	36,8	18,8	26,7	16,87	81,7	43,9
P87	30,7	0,27	47	35,6	25,1	151,8	36,2	426,7	59,6
P88	194,4	0,63	45,4	37	53,8	268,8	41,32	651,5	33,8
P89	37,6	0,05	47,7	33,8	1,1	4,6	0,5	37,5	47,1
P90	40,3	0,05	68	47,2	5,9	7,8	1,79	60,8	58,8
P91	34,9	0,08	33,7	49,3	29,4	31,3	0,81	101,3	33,3
P92	23,6	0,05	40,8	29,7	4,9	28,5	1,77	154,4	48,6
P93	20,1	0,05	32,2	27,7	5,4	9,5	57,45	61,7	37
P94	19,3	0,05	32,5	26,3	3,8	6,2	15,02	59,7	40,1
P95	70	0,05	61,8	43,6	46,6	147	33,68	465,8	40,2
P96	21,1	0,08	26,3	23,5	3,5	10,2	0,5	55	11,9
P97	74,4	3,35	103,7	56,6	85,9	582,6	237	2317	52,8
P98	70,8	9,23	133,5	13,5	69,9	1243	3878	4737	29,3
P99	46,4	0,16	44,8	49,9	25,1	19,6	4,69	81,2	69,6
P100	142,4	7,16	167,2	24,7	151,3	2735,6	1394	2225	38
P101	85	3,64	118,9	56,2	104,4	734,1	481,1	29686,4	58,3

P102	57,1	4,67	201	51,2	100,8	1067	568,7	5229,5	54,9
P103	43,9	0,1	45,7	45,8	20,9	16,6	4,27	78,1	67
P104	87	10,23	548,5	42,4	144,3	2500	1630	3758	50,4
P105	37	0,05	59,5	33,8	7,4	51,2	4,78	113,6	43,6
P106	33,5	0,05	38,7	28,1	3	4,8	1,06	45,1	47,1
P107	54	0,05	96,9	109,3	1	6,3	0,74	40,9	43,5
P108	30,7	0,29	48,4	31,7	11,9	197,3	15,04	472	55,4
P109	28,7	0,05	116,1	155	1	7,5	0,56	60,9	52
P110	44,6	0,87	41,5	22,5	45,6	434,1	27,88	869	57,1
P111	47,2	0,06	69,3	42,5	13,9	54,9	8,7	155,1	64,9
P112	43,1	2,44	98,5	15,1	86,2	1906	115,4	4478	95

5.4 Configuration expérimentale

Le test électrocinétique en laboratoire a été effectué dans une cellule rectangulaire en plexiglas mesurant 50 cm x 7 cm x 9 cm, capable de contenir environ 3,5 kg de matrice. La cellule est divisée en trois sections : la chambre centrale, longue de 30 cm, et deux chambres latérales, longues de 10 cm (Fig. 29).

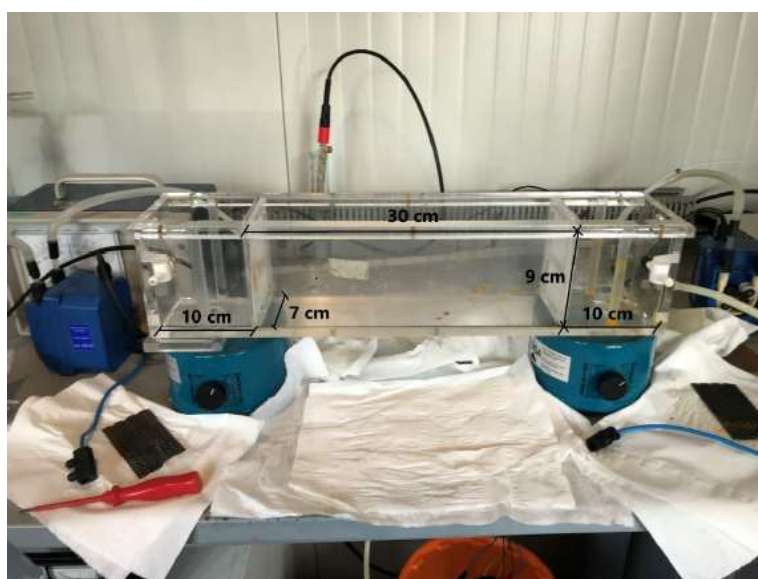


Figure 29 Dimensions de la cellule électrocinétique à l'échelle du laboratoire

A l'intérieur de la chambre centrale se trouve la matrice à traiter (Fig. 30), tandis qu'à l'intérieur des deux chambres latérales sont placés les électrodes en titane ennobli (Fig. 31) et les solutions électrolytiques. Les chambres extérieures sont séparées de la chambre centrale par des septums poreux.



Figure 30 Composition des cellules électrocinétiques



Figure 31 Électrode en titane

Pour créer un champ électrique permettant la séparation électrocinétique, on a appliqué aux électrodes une intensité de courant constante de 0,5 A, avec une tension variable dans le temps et donc une densité de courant de 80 A/m² (pour plus de détails voir le chapitre "Décontamination électrocinétique"). Une densité de courant constante a été appliquée parce qu'une installation à

échelle réelle utilise une densité de courant spécifique de 5 A/m², non supérieure pour des raisons économiques et de sécurité (Iannelli et al., 2015).

Les cellules électrolytiques sont initialement remplies avec de l'eau désionisée, avec un débit constant (4 litres/heure) afin de compenser les pertes dues à l'électrolyse et à l'évaporation, laquelle, à la suite du processus électrolytique, s'enrichira naturellement d'ions H₃O⁺. Comme indiqué au chapitre précédent, pour assurer un pH stable de la solution cathodique, il est nécessaire d'ajouter en continu une solution d'acide nitrique 3,7 M afin de contrôler le pH à une valeur de 3 (0,1). Le choix du HNO₃ comme agent de conditionnement est dû au fait qu'il est l'agent permettant une meilleure réduction du pH (3,5 proche de l'anode, 6-6,5 dans les sections centrales), démontrant ainsi que, pour le sédiment en question, la réduction du pH était le paramètre clé pour l'élimination de tous les métaux sauf le Cr (Iannelli et al., 2015). Kim et al. (2011) ont également atteint l'effet de réduction du pH le plus élevé avec HNO₃ mais, contrairement aux résultats obtenus par Masi et al. (2015), ils ont obtenu un meilleur retrait avec HCl malgré le pH plus élevé atteint. Les résultats de cette étude montrent que, malgré le pH initial élevé (8,05) et l'ANC, la meilleure stratégie d'élimination a été l'utilisation d'acides forts, et en particulier HNO₃, si possible par rapport à la faible teneur en organique. Le dosage du pH est automatisé, car sans intervention extérieure à la cathodicité, il y aurait des conditions d'alcalinité nette.

Une électrode en verre permet la mesure continue du pH dans la cellule cathodique, enregistrée par un logiciel spécifique à l'intérieur de l'ordinateur (Fig. 33) qui, par suite de variations au-delà de la plage prédéterminée, régule une pompe péristaltique reliée à la bouteille d'acide qui permet un contrôle rapide et précis du pH dans le temps. Pour obtenir une homogénéité correcte de la solution électrolytique, deux agitateurs magnétiques sont appliqués au fond des cellules.

Tableau 6 Instrumentation utilisée pendant l'expérience

Instrument	Marque	Modèle	Caractéristiques
Pompe péristaltique	General Valve Corporation	Part. n. €. 18-75-901 VAC-20PSI0 N. de série 1701	Tension de travail : 12VDC
pH-mètre	Delta Acque	Université de Pise. 662	
Alimentateur stabilisé		EA-PS 2084-03 B, Université de Pise, DESTEC N# inv. 6369-0	
Ordinateur		Unipi, DESTEC, N# inv. 301-2	
Digital Converter (DAC)	Analog Digital Instruments	IN-USB-6008	8 inputs 12 bits, 10 KS/s Multifunction E/S

Le schéma de configuration en laboratoire pour les tests électrocinétiques est présenté ci-dessous.

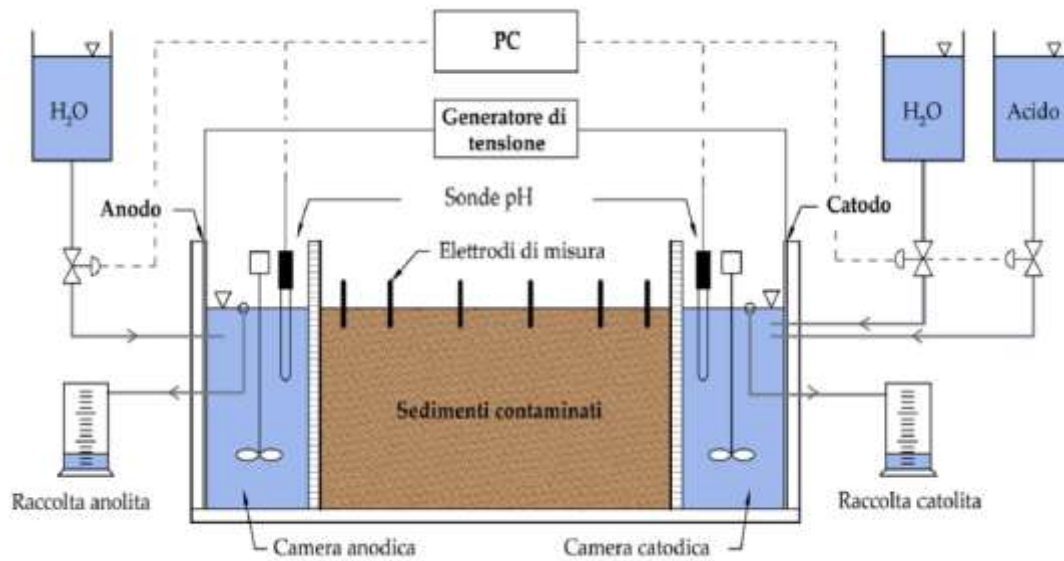


Figure 32 Diagramme schématique de la configuration de laboratoire pour les tests de décontamination électrocinétique



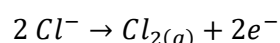
Figure 33 Interface du logiciel de contrôle du pH

Pour le bon déroulement du test électrocinétique, il est nécessaire d'homogénéiser la matrice prélevée, puis de la poser à l'intérieur de la cellule centrale. Pour éliminer les vides à l'intérieur de la matrice, celle-ci a été soumise à une pression d'environ 40 g/cm³ pendant au moins ³ jours (Fig. 34).



Figure 34 Poids appliqué au sédiment

Au début de l'expérience, les cellules latérales sont remplies avec de l'eau désionisée, puis un contrôle du pH est effectué afin de pouvoir étalonner le pH-mètre présent à l'intérieur de la cellule cathodique. Une fois étalonné, à l'aide d'un alimentateur stabilisé, une intensité de courant de 0,5 A est appliquée aux électrodes, ce qui donne une différence de potentiel initial de 22,90 V. La concentration de chlorures présents à l'intérieur de la matrice est très élevée, en raison de la teneur en sel de l'eau de mer; l'application du champ électrique au sédiment amène les ions chlorures (Cl⁻) présents à l'intérieur du sédiment à se transformer en gaz, selon la réaction suivante :



C'est pourquoi le laboratoire a toujours été bien aéré par un système de recirculation de l'air.

L'appareil décrit a été utilisé pour trois expériences :

- Expérience n° 1 - concernant les sédiments provenant de l'Aire Darse Lucchini du Port de Piombino, commencé dans la nuit du 11 février 2019 et avec une durée de 30 jours (REPORTÉS EN APPENDICE) ;
- Expérience n° 2 - concernant les sédiments provenant de l'Aire Petit du Bassin du Port de Piombino, commencé dans la nuit du 19 mars 2019 et avec une durée de 30 jours (REPORTÉS EN APPENDICE) ;
- Il s'agit de l'expérience n° 3 (dont les résultats sont décrits et discutés dans le cadre de cette thèse) - concernant les

sédiments provenant de la Zone Darse Bateaux de pêche du Port de Piombino, qui a commencé le 14 mai 2019 et a duré 53 jours (DÉCRIT CI-DESSOUS).

Au cours du développement de l'essai, outre le pH, d'autres paramètres ont été mesurés, à savoir : tension appliquée aux électrodes, volume de liquide traversant les deux cellules (EOF - Electrosmotic Flow) et le volume d'acide consommé pour maintenir le pH de la cellule cathodique à sa valeur prédéterminée.

Tableau 7 Paramètres retenus pour l'expérience

Provenance Matrice	Date début	de	Durée	Poids initial de la matrice	Courant appliqué	Densité courant	de	Anolita	Catolita	Volume HNO3
Darse Pescherecci	14/05/2019		53 jours	3,5 kg	0,5 A	80 A/m2		H ₂ O	H ₂ O + HNO ₃	5,5 L

5.5 Caractérisation chimique

Les échantillons destinés au traitement ont été envoyés à un laboratoire externe afin de procéder à la caractérisation chimique de la matrice. Pour les métaux lourds (à l'exclusion du mercure), cibles de cette expérience, la méthode d'analyse "EPA 3050B 1996 + EPA 6010D 2014" a été utilisée, et la description des deux méthodes fournie par l'EPA est donnée ci-dessous.

La première est une méthode de digestion acide des sédiments, des boues et des sols, écrite de manière à fournir deux procédures de digestion séparées, l'une pour la préparation des sédiments, des boues et des échantillons de sol pour l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (FLAA) ou spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et une pour la préparation de sédiments, boues et échantillons de sol pour l'analyse d'échantillons par spectrométrie d'absorption atomique en four de graphite (GFAA) ou spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). Les extraits de ces deux procédures ne sont pas interchangeables et ne doivent être utilisés qu'avec les déterminations analytiques décrites dans la présente section. Les échantillons préparés selon cette méthode peuvent être analysés à l'aide d'ICP-AES ou de GFAA pour tous les métaux énumérés, à condition que les limites de détection soient adaptées à l'utilisation finale requise des données. Cette méthode n'est pas une technique de digestion totale pour la plupart des échantillons. Il s'agit d'une digestion acide très forte qui conduit à la dissolution de presque tous les éléments qui pourraient devenir "disponibles pour l'environnement". En raison de leur structure, les éléments liés dans des structures de silicate ne sont normalement pas dissous par cette procédure, car ils ne sont généralement pas mobiles dans l'environnement. Pour la digestion des échantillons, un échantillon représentatif de 1 à 2 grammes (poids humide) ou 1 gramme (poids sec) est digéré par adjonction répétée d'acide nitrique (HNO₃) et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Pour l'analyse GFAA ou ICP-MS, le digestat résultant est réduit en volume pendant le chauffage, puis dilué jusqu'à un volume final de 100 ml.

Pour les analyses ICP-AES ou FLAA, l'acide chlorhydrique (HCl) est ajouté au digestat initial et l'échantillon est reflué. Dans une phase optionnelle pour augmenter la solubilité de certains métaux,

ce digestat est filtré et le papier filtre et les résidus sont rincés, d'abord avec du Hcl chaud, puis avec de l'eau chaude réactif. Le papier-filtre et les résidus sont remis dans le ballon de digestion, avec Hcl supplémentaire, puis filtrés à nouveau. Le digestat est ensuite dilué jusqu'à un volume final de 100 ml. Si nécessaire, une partie aliquote de l'échantillon séparée est séchée pour la détermination du pourcentage de matières solides totales.

Le second est une technique analytique appelée spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), une technique spectrométrique utilisée pour déterminer les oligo-éléments dans des solutions aqueuses. Dans ICP-AES, une solution étalon est aspirée (c'est-à-dire pulvérisée) en continu dans une décharge de plasma à argon couplé par induction, où les analytes d'intérêt sont convertis en atomes ou ions d'état excité, en phase gazeuse. Lorsque les atomes ou ions à l'état excité retournent à l'état de terre, ils émettent de l'énergie sous forme de lumière à des longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément spécifique. L'intensité de l'énergie émise à la longueur d'onde choisie est proportionnelle à la quantité (concentration) de cet élément dans l'échantillon analysé. Par conséquent, en déterminant les longueurs d'onde émises par un échantillon et leurs intensités respectives, il est possible de quantifier la composition élémentaire de l'échantillon donné par rapport à un étalon de référence. Pour des résultats précis, l'analyse directe ICP-AES ne doit être effectuée que sur des matrices aqueuses relativement propres (par exemple, des échantillons d'eau souterraine pré-filtrée). D'autres échantillons aqueux et/ou solides plus complexes nécessitent une digestion acide avant analyse; l'analyste s'assure qu'une méthode de digestion de l'échantillon appropriée est choisie pour chaque analyte et pour l'utilisation prévue des données.

5.6 Résultats et discussions

5.6.1 Caractérisation chimique de l'échantillon P84

Des parties aliquotes ont été prélevées sur l'échantillon homogénéisé et envoyées à la ferme "Geochim s.a.s." afin de procéder à la caractérisation chimique (Tab. 9) de l'échantillon utilisé pour le test.

Tableau 8 Caractérisation chimique P84 - entrées

Paramètre	Méthode d'analyse		Unité de mesure		Mesure	Incertitude ()	LDQ
Humidité	UNI 9903/7 1992		% m/m		43,1	2,6	0,01
Antimoine	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	7,5	0,7	1
Arsenic	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	68,6	6,9	1
Béryllium	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	0,74	0,09	0,5

Cadmium	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	4,4	0,7	0,5
Cobalt	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1
Chrome total	EPA 3050B EPA 6010D 2019	1996	+	mg/kg s.s.s.	169	36	0,2
Mercure	EPA 245-1 1994			mg/kg s.s.s.	N.R.	-	0,1
Nickel	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	91,7	10,8	1
Plomb	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	478	60	2
Cuivre	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	180	23	2
Sélénium	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1
Étang	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	230	23	1
Thallium	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	2
Vanadium	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	50,7	6,2	2
Zinc	EPA 3050B EPA 6010D 2014	1996	+	mg/kg s.s.s.	2006	244	1
Benzo (a) anthracène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	7,1	1,1	0,01
Benzo (a) pyrène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	6	1,0	0,01
Benzo (b) fluoranthène - s	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	9,1	1,5	0,01
Benzo (k) fluoranthène - s	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	2,7	0,4	0,01
Benzo (g,h,i) périlène -s	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	3,4	0,5	0,01
Crisène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	0,05	0,01	0,01
Dibenzo (a,e) pyrène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	0,02	0,00	0,01
Dibenzo (a,l) pyrène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01

Dibenzo (a,i) pyrène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	0,04	0,1	0,01
Dibenzo (a,h) pyrène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01
Dibenzo (a,h) anthracène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	0,9	0,1	0,01
Indeno(1,2,3)pyrène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	1,4	0,2	0,01
Pyrène	EPA 3550B EPA 8100:1986	1996	+	mg/kg s.s.s.	11,8	1,9	0,01
PCB totaux	EPA 3550C EPA 8100 1996	1996	+	mg/kg s.s.s.	0,84	0,15	0,001
Hydrocarbures C < 12	ST Manuel EPA 8260 C 2006		+	mg/kg s.s.s.	< 0,5	-	0,5
Hydrocarbures C12	ISO 16703 2004			mg/kg s.s.s.	3882	621	3
Matière organique totale (C x 1,724)	D.M. 185 13/09/1999			% m/m s.s.	8,6	1,4	0,15
Azote disponible	D.M. 185 13/09/1999 met XV			% m/m	0,012	0,001	0,0005
Phosphore disponible	D.M. 185 13/09/1999 met VII			% m/m	0,0007	0,0001	0,0005
Carbone organique	D.M. 185 13/09/1999 met XIV			% m/m	2,8	0,5	0,05
Acides humiques	IPLA-TO Met. A28 1984 Engrais/Compost/Boues stations d'épuration/			% m/m	1,1	0,20	0,05
Acides fulviques	IPLA-TO Met. A28 1984 Engrais/Compost/Boues stations d'épuration/			% m/m	0,15	0,03	0,05

Ces données ont ensuite été comparées aux données obtenues à partir des analyses effectuées sur l'échantillon post-traitement, afin d'évaluer l'élimination des contaminants présents.

5.6.2 Comparaison avec les Concentrations Seuil de Contamination

Les résultats obtenus par la caractérisation chimique du sédiment ont d'abord été comparés aux limites "Concentration Seuil de Contamination" figurant dans les Tableaux A et B, Annexe 5, partie V, d.lgs. 152/2006.

Tableau 9 Concentration des contaminants dans la matrice de prétraitement par rapport aux CSC

Paramètre	Unité de mesure	Mesure	Incertité ¹	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Antimoine	mg/kg s.s.s.	7,5	0,7	1	10	30
Arsenic	mg/kg s.s.s.	68,6	6,9	1	20	50
Béryllium	mg/kg s.s.s.	0,74	0,09	0,5	2	10
Cadmium	mg/kg s.s.s.	4,4	0,7	0,5	2	15
Cobalt	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	20	250
Chrome total	mg/kg s.s.s.	169	36	0,2	150	800
Mercure	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nickel	mg/kg s.s.s.	91,7	10,8	1	120	500
Plomb	mg/kgs. .	478	60	2	100	1000
Cuivre	mg/kgs. .	180	23	2	120	600
Sélénium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	3	15
Étang	mg/kg s.s.s.	230	23	1	1	350
Thallium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadium	mg/kg s.s.s.	50,7	56,2	2	90	250
Zinc	mg/kg s.s.s.	2006	244	1	150	1500
Benzo (a) anthracène	mg/kg s.s.s.	7,1	1,1	0,01	0,5	10
Benzo (a) pyrène	mg/kg s.s.s.	6	1,0	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	9,1	1,5	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	2,7	0,4	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) périlène -s	mg/kg s.s.s.	3,4	0,5	0,01	0,1	10
Crisène	mg/kg s.s.s.	0,05	0,01	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg s.s.s.	0,02	0,00	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg s.s.s.	0,04	0,1	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg s.s.s.	0,9	0,1	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pyrène	mg/kg s.s.s.	1,4	0,2	0,01	0,1	5

Pyrène	mg/kg s.s.s.	11,8	1,9	0,01	5	50
PCB totaux	mg/kg s.s.s.	0,84	0,15	0,001	0,06	5
Hydrocarbures C < 12	mg/kg s.s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Hydrocarbures C12	mg/kg s.s.s.	3882	621	3	50	750
Matière organique totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	8,6	1,4	0,15	-	-

1) Si elle est exprimée, l'incertitude élargie est calculée en multipliant l'incertitude composée par le facteur de couverture $k = 2$ qui, dans une distribution normale, correspond à un niveau de confiance de 95 %, et qui est utilisée pour déterminer les limites de confiance inférieures et supérieures.

2) D.lgs. 152/2006 : concentration seuil de contamination dans le sol et le sous-sol par rapport à l'utilisation spécifique des sites à assainir. Mise en évidence en jaune si la concentration de contaminants mesurée est supérieure au seuil prévu par le décret.

Un grand nombre de contaminants empêche, en raison de la concentration au-delà des limites, l'utilisation de la matrice pour "Sites à usage vert public, privé et résidentiel", tandis que pour "Sites à usage Commercial et Industriel" les seuls arsenic, zinc et hydrocarbures C>12 en empêchent l'utilisation.

5.7 Test de laboratoire EKR

Au cours de l'avancement de l'essai, on peut observer à l'œil nu les phénomènes chimiques possibles qui s'établissent à la suite des conditions créées pour obtenir la décontamination. Comme on peut le voir à la fig. 35, il y a dès le départ un net changement de couleur du sédiment, dû à l'avance du front acide à l'intérieur du compartiment central, lequel, avec le champ électrique induit, provoque des conditions oxydantes nettes pour la matière organique (couleur noire), qui a tendance à se dégrader immédiatement, ce qui entraîne une couleur plus claire de la matrice. Avec l'avancée du front acide on trouve une grande zone rouge/orange, signe d'une grande quantité d'oxydes de fer (Fe^{3+}) présents à l'intérieur de la matrice; Au fur et à mesure que l'expérience se poursuit, le front acide avancera en apportant en solution les oxydes qui seront transportés grâce à l'électromigration vers la cellule cathodique, en s'accumulant à l'intérieur du récipient cathodique. Vers le milieu de l'expérience la zone rougeâtre est complètement absente, ceci dû au fait que tous les oxydes de fer ont été éliminés ; Toutefois, des zones plus sombres, dues à la présence d'hydroxydes de fer provenant des oxydes précédents, peuvent être identifiées.

L'évolution de la coloration décrite est visible dans la figure ci-dessous, composition d'une série de photographies prises pendant le déroulement de l'expérience.



Figure 35 Test de décontamination en laps de temps

Par contre, la fig. 36 présente les tendances de la résistivité de la matrice et de la tension appliquée pendant le déroulement du traitement électrocinétique.

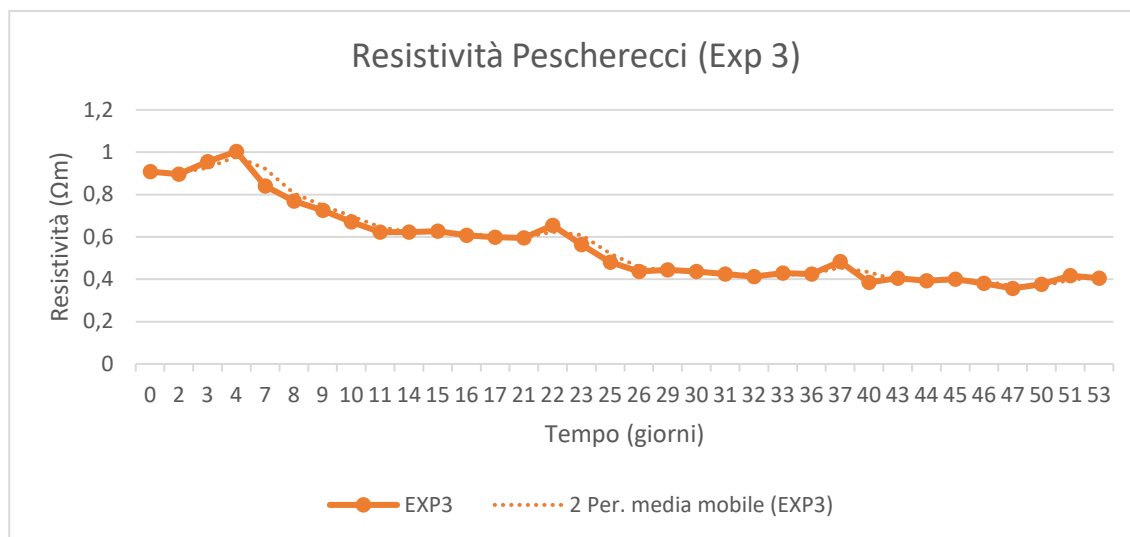


Figure 36 Évolution dans le temps de la résistivité de la matrice

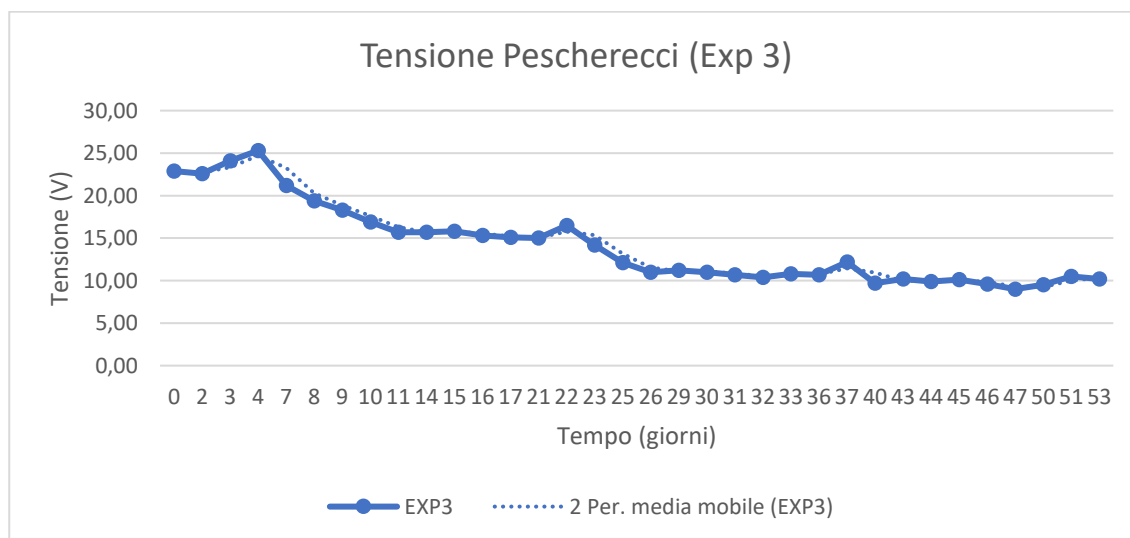


Figure 37 Évolution dans le temps de la tension appliquée à la matrice

L'augmentation initiale de la résistivité et l'augmentation consécutive de la tension peuvent être dues à l'élimination progressive des chlorures présents à l'intérieur de la matrice marine; confirmé par le dégagement élevé de chlore gazeux dans la cellule d'anode au cours de la première période d'exploitation de l'installation, qui s'est essentiellement achevée après environ 6 à 7 jours. L'évolution de la résistivité est par la suite descendante, jusqu'à une valeur de 0,4 m, $\pi\upsilon\iota\sigma\ \sigma\tau\alpha\beta\iota\lambda\iota\sigma\tau\epsilon$ pendant les 20 à 25 derniers jours, valeur confirmée même dans les expériences effectuées précédemment. Cette variation est principalement due à deux phénomènes : le tassement et l'acidification de la matrice. La première réduit la surface utile au passage des ions porteurs de charge, ce qui augmente la tension et donc la résistivité; la seconde influence

directement la résistivité, augmentant la concentration d'ions H_3O^+ à l'anode, qui sont porteurs de charge plus efficaces.

Au cours de l'essai, le volume de solution électrolytique stocké à l'intérieur des deux récipients a également été mesuré (Fig. 38), ce qui a permis d'établir l'évolution du flux électrolytique (EOF) avec construction de la courbe correspondante (Fig. 39).

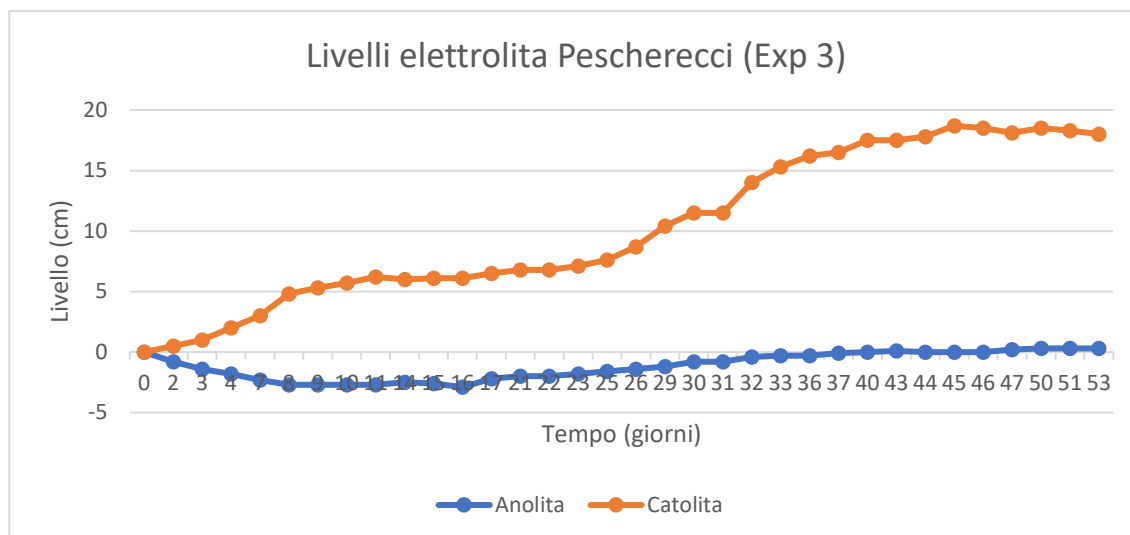


Figure 38 Variation dans le temps des niveaux de catholicité et d'anolyte accumulés

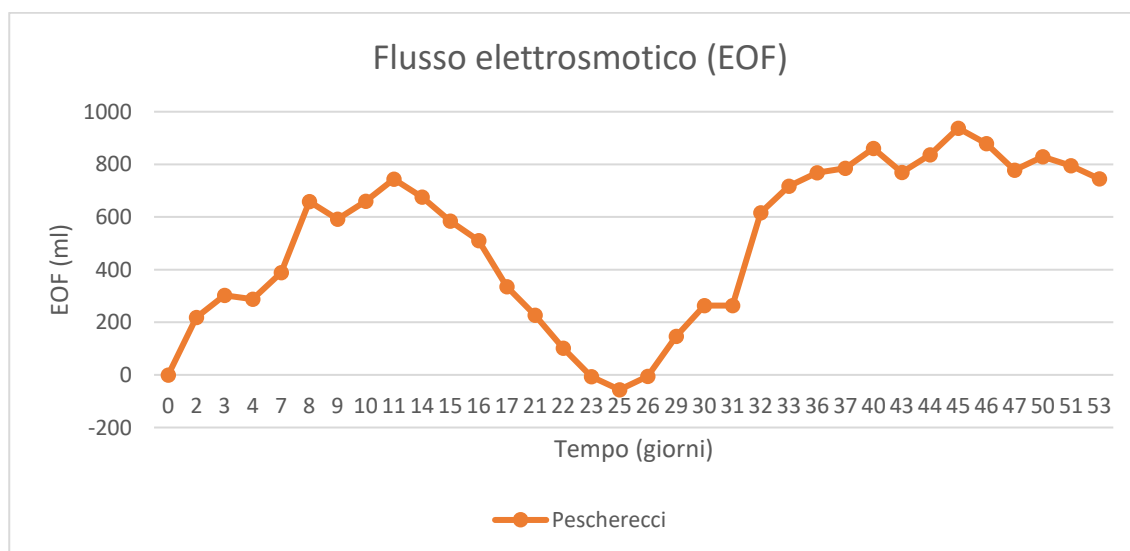


Figure 39 Évolution dans le temps du flux électrolytique

Le graphique de l'EOF fait apparaître un flux très variable. Dans les premiers jours on assiste à une augmentation du flux électrosmotique, en accord avec l'augmentation de résistivité précédemment constatée, qui entraîne une augmentation de la tension appliquée à l'expérience et, étant donné le courant constant, le flux dépendra exclusivement de V ; Après environ 10 jours, on assiste à une inversion du flux osmotique, suivie d'une inversion supplémentaire après environ 25 jours, où celle-

ci se poursuit jusqu'à un point d'ajustement atteint vers le 35ème jour, resté pratiquement constant jusqu'à la fin de l'essai.

La figure suivante montre la consommation d'acide dans le temps.

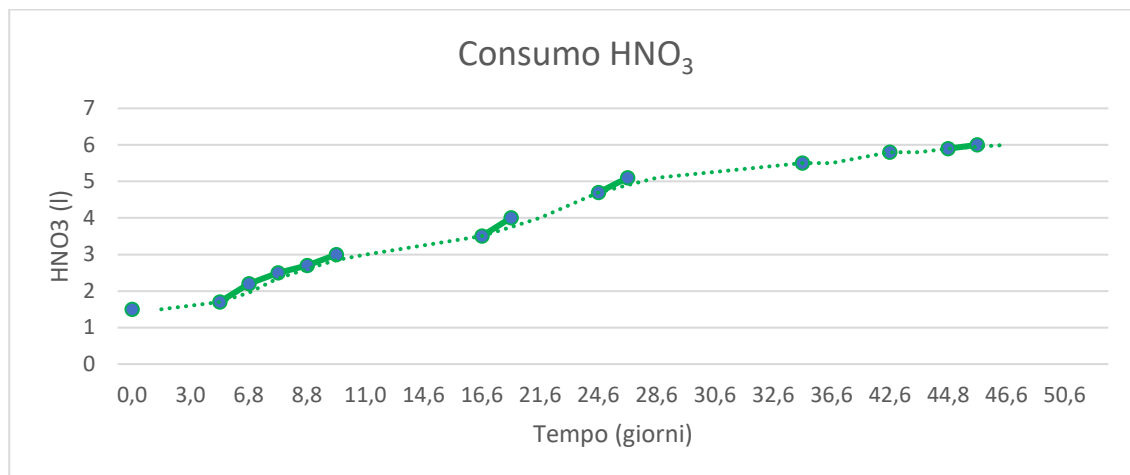


Figure 40 Consommation d'acide nitrique au cours de l'expérience

5.7.1 Absorptions contaminantes

À la fin du traitement électrocinétique, le sédiment a été sectionné dans sa longueur en 5 parties aussi égales que possible en volume. Elles ont été placées à l'intérieur de pots d'échantillonnage qui ont ensuite été scellés et envoyés au laboratoire externe pour effectuer la caractérisation chimique. La première opération effectuée par le laboratoire est la détermination de la teneur en eau pour la perte de poids obtenue par le chauffage au four à 105 dB C pendant 8 heures, dont les résultats sont donnés ci-dessous (Fig. 41).

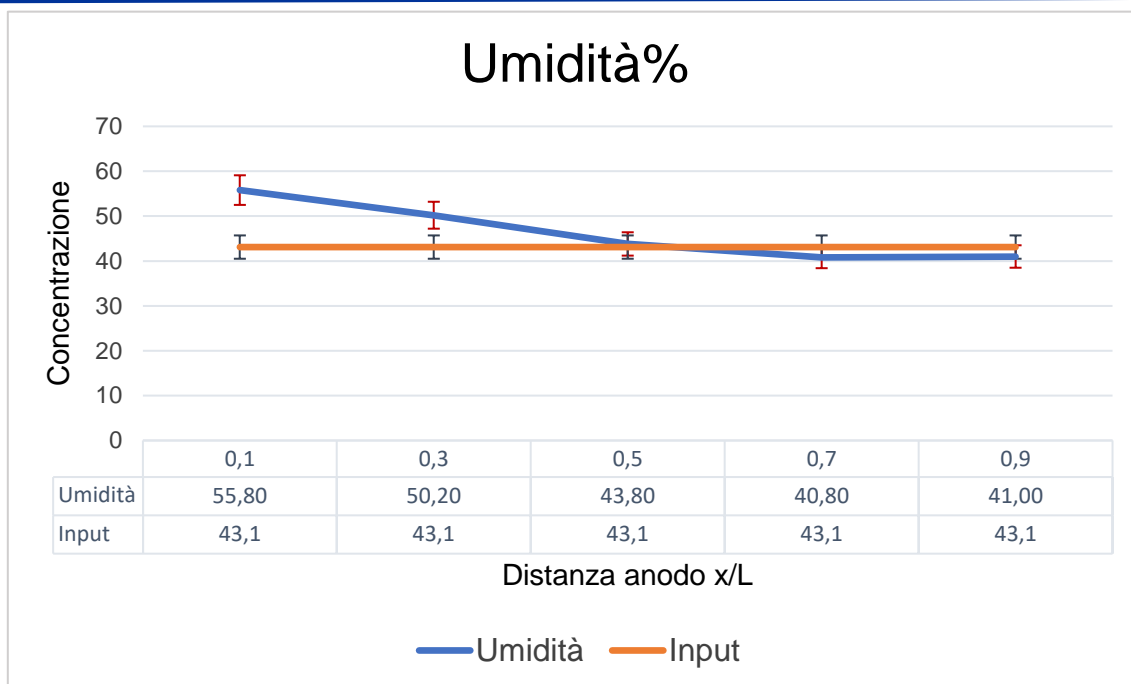


Figure 41 Teneur en eau des 5 sections analysées comparée à l'humidité présente dans la matrice avant traitement

Les résultats des analyses effectuées par le laboratoire ont été comparés aux valeurs des CSC prévues par la réglementation et reprises dans les tableaux ci-dessous (avec les limites dépassées en jaune).

Tableau 10 Concentration des contaminants dans la section 1 comparée aux CSC

Paramètre	Unité de mesure	Mesure	Incertitude	LDQ	CSC Onglet. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Humidité	% m/m	55,8	3,3	0,01	-	-
Antimoine	mg/kg s.s.s.	3,4	0,3	1	10	30
Arsenic	mg/kg s.s.s.	53,8	5,4	1	20	50
Béryllium	mg/kg s.s.s.	0,35	0,04	0,5	2	10
Cadmium	mg/kg s.s.s.	1,4	0,2	0,5	2	15
Cobalt	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	20	250
Chrome total	mg/kg s.s.s.	66	8	0,2	150	800
Mercur	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nickel	mg/kg s.s.s.	19,9	2,3	1	120	500
Plomb	mg/kg s.s.s.	177	22	2	100	1000
Cuivre	mg/kg s.s.s.	44,4	5,8	2	120	600
Sélénium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	3	15
Étang	mg/kg s.s.s.	282	28	1	1	350
Thallium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadium	mg/kg s.s.s.	31,3	3,8	2	90	250
Zinc	mg/kg s.s.s.	393	48	1	150	1500
Benzo (a) anthracène	mg/kg s.s.s.	1,42	0,23	0,01	0,5	10
Benzo (a) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	2,9	0,5	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) périlène -s	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisène	mg/kg s.s.s.	1,42	0,23	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10

Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pyrène	mg/kg s.s.s.	0,029	0,005	0,01	5	50
PCB totaux	mg/kg s.s.s.	0,21	0,03	0,001	0,06	5
Hydrocarbures C < 12	mg/kg s.s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Hydrocarbures C12	mg/kg s.s.s.	633	101	3	50	750
Matière organique totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	3,8	0,6	0,15	-	-
Acides humiques	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acides fulviques	% m/m	0,44	0,08	0,05	-	-

Tableau 11 Concentration des contaminants dans la section 2 par rapport aux CSC

Paramètre	Unité de mesure	Mesure	Incertitude	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Humidité	% m/m	50,2	3,0	0,01	-	-
Antimoine	mg/kg s.s.s.	3,4	0,3	1	10	30
Arsenic	mg/kg s.s.s.	63,5	6,4	1	20	50
Béryllium	mg/kg s.s.s.	0,47	0,06	0,5	2	10
Cadmium	mg/kg s.s.s.	1,8	0,3	0,5	2	15
Cobalt	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	20	250
Chrome total	mg/kg s.s.s.	88	10	0,2	150	800
Mercure	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nickel	mg/kg s.s.s.	29,4	3,5	1	120	500
Plomb	mg/kg s.s.s.	210	27	2	100	1000
Cuivre	mg/kg s.s.s.	65	8,5	2	120	600
Sélénium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	3	15
Étang	mg/kg s.s.s.	324	32	1	1	350
Thallium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadium	mg/kg s.s.s.	44,7	5,4	2	90	250
Zinc	mg/kg s.s.s.	696	85	1	150	1500
Benzo (a) anthracène	mg/kg s.s.s.	0,56	0,09	0,01	0,5	10
Benzo (a) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	1,2	0,2	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) périlène -s	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisène	mg/kg s.s.s.	0,56	0,09	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10

Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pyrène	mg/kgs. .	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pyrène	mg/kgs. .	< 0,01	-	0,01	5	50
PCB totaux	mg/kg s.s.s.	< 0,001	-	0,001	0,06	5
Hydrocarbures C < 12	mg/kg s.s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Hydrocarbures C12	mg/kg s.s.s.	552	88	3	50	750
Matière organique totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	4,3	0,7	0,15	-	-
Acides humiques	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acides fulviques	% m/m	0,36	0,06	0,05	-	-

Tableau 12 Concentration des contaminants dans la section 3 par rapport aux CSC

Paramètre	Unité de mesure	Mesure	Incertitude	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Humidité	% m/m	43,8	2,6	0,01	-	-
Antimoine	mg/kg s.s.s.	6,8	0,7	1	10	30
Arsenic	mg/kg s.s.s.	75,6	7,6	1	20	50
Béryllium	mg/kg s.s.s.	0,73	0,09	0,5	2	10
Cadmium	mg/kg s.s.s.	2,9	0,4	0,5	2	15
Cobalt	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	20	250
Chrome total	mg/kg s.s.s.	155	18	0,2	150	800
Mercuré	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nickel	mg/kg s.s.s.	53	6,2	1	120	500
Plomb	mg/kg s.s.s.	346	44	2	100	1000
Cuivre	mg/kg s.s.s.	103,7	13,5	2	120	600
Sélénium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	3	15
Étang	mg/kg s.s.s.	298	30	1	1	350
Thallium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadium	mg/kg s.s.s.	65,4	7,9	2	90	250
Zinc	mg/kg s.s.s.	1813	221	1	150	1500
Benzo (a) anthracène	mg/kg s.s.s.	0,06	0,01	0,01	0,5	10
Benzo (a) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	0,79	0,13	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	1,9	0,3	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) perilene-s	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisène	mg/kg s.s.s.	0,06	0,01	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10

Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pyrène	mg/kg s.s.s.	0,08	0,01	0,01	5	50
PCB totaux	mg/kg s.s.s.	< 0,001	0,03	0,001	0,06	5
Hydrocarbures C < 12	mg/kg s.s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Hydrocarbures C12	mg/kg s.s.s.	296	47	3	50	750
Matière organique totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	4,2	0,7	0,15	-	-
Acides humiques	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acides fulviques	% m/m	0,27	0,05	0,05	-	-

Tableau 13 Concentration des contaminants dans la section 4 comparée aux CSC

Paramètre	Unité de mesure	Mesure	Incertitude	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC Tab. B) ²
Humidité	% m/m	40,8	2,4	0,01	-	-
Antimoine	mg/kg s.s.s.	7,7	0,8	1	10	30
Arsenic	mg/kg s.s.s.	72,7	7,3	1	20	50
Béryllium	mg/kg s.s.s.	0,93	0,11	0,5	2	10
Cadmium	mg/kg s.s.s.	3,9	0,6	0,5	2	15
Cobalt	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	20	250
Chrome total	mg/kg s.s.s.	205	24	0,2	150	800
Mercure	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	0,1	1	5
Nickel	mg/kg s.s.s.	59,5	7,0	1	120	500
Plomb	mg/kg s.s.s.	496	51	2	100	1000
Cuivre	mg/kg s.s.s.	151	10	2	120	600
Sélénium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	3	15
Étang	mg/kg s.s.s.	237	24	1	1	350
Thallium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadium	mg/kg s.s.s.	62,2	7,5	2	90	250
Zinc	mg/kg s.s.s.	2357	267	1	150	1500
Benzo (a) anthracène	mg/kg s.s.s.	2	0,3	0,01	0,5	10
Benzo (a) pyrène	mg/kg s.s.s.	0,025	0,004	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	1,1	0,2	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	2,9	0,5	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) périlène -s	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisène	mg/kgs. .	2,1	0,3	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg s.s.s.	0,025	0,004	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10

Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg s.s.s.	0,032	0,005	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pyrène	mg/kg s.s.s.	2,9	0,5	0,01	5	50
PCB totaux	mg/kg s.s.s.	0,032	0,005	0,001	0,06	5
Hydrocarbures C < 12	mg/kgs. .	< 0,5	-	0,5	10	250
Hydrocarbures C12	mg/kg s.s.s.	2090	334	3	50	750
Matière organique totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	5	0,8	0,15	-	-
Acides humiques	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acides fulviques	% m/m	0,3	0,05	0,05	-	-

Tableau 14 Concentration des contaminants dans la section 5 par rapport aux CSC

Paramètre	Unité de mesure	Mesure	Incertitude	LDQ	CSC (Tab. A) ²	CSC (Tab. B) ²
Humidité	% m/m	41	2,5	0,01	-	-
Antimoine	mg/kg s.s.s.	7,2	0,7	1	10	30
Arsenic	mg/kg s.s.s.	67,9	6,8	1	20	50
Béryllium	mg/kg s.s.s.	0,96	0,11	0,5	2	10
Cadmium	mg/kg s.s.s.	4	0,6	0,5	2	15
Cobalt	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	20	250
Chrome total	mg/kgs. .	158	19	0,2	150	800
Mercuré	mg/kgs. .	N.R.	-	0,1	1	5
Nickel	mg/kg s.s.s.	62,1	7,3	1	120	500
Plomb	mg/kg s.s.s.	444	56	2	100	1000
Cuivre	mg/kg s.s.s.	141	18	2	120	600
Sélénium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	1	3	15
Étang	mg/kg s.s.s.	232	23	1	1	350
Thallium	mg/kg s.s.s.	N.R.	-	2	1	10
Vanadium	mg/kg s.s.s.	57,5	7,0	2	90	250
Zinc	mg/kg s.s.s.	2676	326	1	150	1500
Benzo (a) anthracène	mg/kg s.s.s.	14,9	2,4	0,01	0,5	10
Benzo (a) pyrène	mg/kg s.s.s.	0,33	0,05	0,01	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène - s	mg/kg s.s.s.	5	0,8	0,01	0,5	10
Benzo (k) fluoranthène - s	mg/kg s.s.s.	22,3	3,6	0,01	0,5	10
Benzo (g,h,i) périlène -s	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Crisène	mg/kgs. .	15,1	2,4	0,01	5	50
Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg s.s.s.	0,061	0,010	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg s.s.s.	0,041	0,007	0,01	0,1	10

Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	10
Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg s.s.s.	0,12	0,02	0,01	0,1	10
Indeno(1,2,3)pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-	0,01	0,1	5
Pyrène	mg/kg s.s.s.	24	3,8	0,01	5	50
PCB totaux	mg/kg s.s.s.	0,065	0,010	0,001	0,06	5
Hydrocarbures C < 12	mg/kg s.s.s.	< 0,5	-	0,5	10	250
Hydrocarbures C12	mg/kg s.s.s.	2564	410	3	50	750
Matière organique totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	4,9	0,8	0,15	-	-
Acides humiques	% m/m	< 0,05	-	0,05	-	-
Acides fulviques	% m/m	0,33	0,06	0,05	-	-

Les résultats de la caractérisation chimique des échantillons montrent une réduction des contaminants après le traitement, mais ceux-ci sont encore inadaptés aux utilisations pour lesquelles il est nécessaire de respecter les CSC, surtout les sédiments à l'intérieur des sections 4 et 5. Pour la section 1, un seul paramètre (As) dépasse les valeurs du tableau B, mais l'écart est tel qu'il entre dans l'incertitude. Il est envisageable qu'un traitement d'une durée plus longue ou d'une intensité plus élevée permette une efficacité d'élimination meilleure ou égale à celle obtenue dans la première section pour des sections successives, rendant le sédiment utilisable pour des sites à usage commercial et industriel. Les résultats ont ensuite été analysés et traités, afin d'obtenir les valeurs de déplacement en pourcentage pour les différents contaminants $\left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100\right)$ et le rapport C/C_0 pour chaque section, où : C représente la concentration en sortie de la section analysée et C_0 la concentration en entrée de l'échantillon avant traitement.

Voici les graphiques relatifs aux absorptions en pourcentage des polluants majeurs, inorganiques et organiques. A titre liminaire, il faut noter l'écart-type élevé de nombreuses mesures effectuées, ceci est dû à divers facteurs entrant en jeu dans le processus de bonification, en plus de ceux normalement présents dans le processus d'analyse chimique.

5.7.2 Contaminants inorganiques

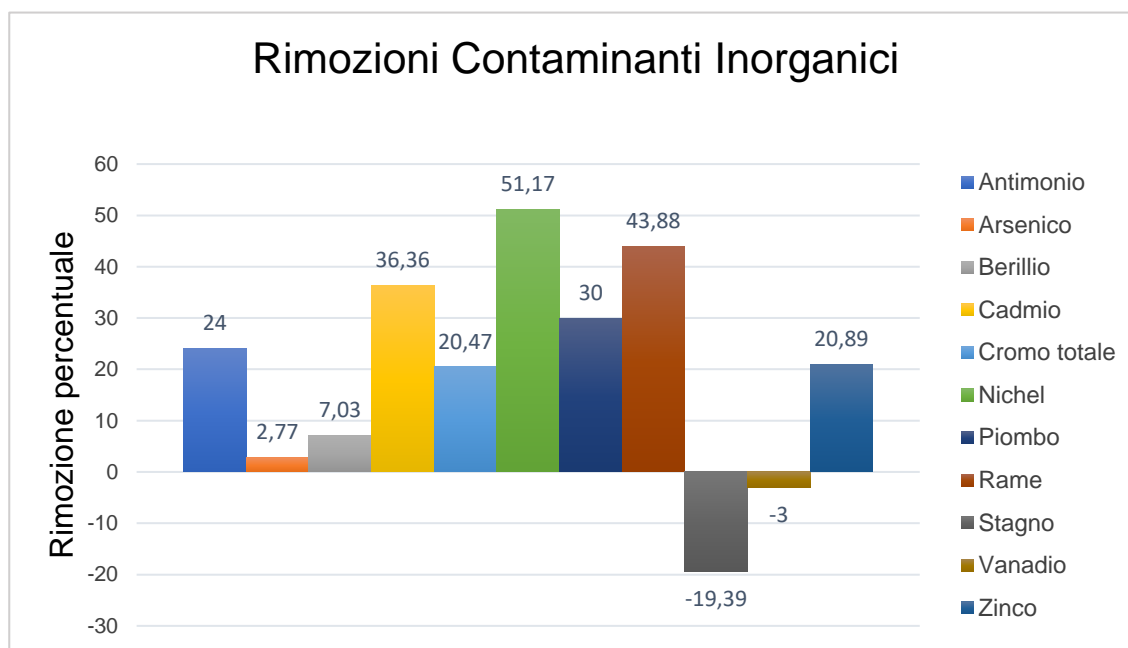


Figure 42 Taux de disparition des contaminants inorganiques

En supposant que les valeurs initiales sont incertaines, en raison de la grande hétérogénéité du sédiment, il est observable des résultats des analyses que les concentrations de métaux lourds présents dans le sédiment sont réduites, sauf pour certains éléments comme As, Sn et V; Cd, Ni et Cu présentent par contre des réductions pourcentages très élevées, signe de la façon dont le traitement électrocinétique ait eu effet sur certains contaminants.

Afin de mieux comprendre la progression de l'élimination des contaminants dans la matrice le long de l'axe X, les graphiques du rapport C/C0 en fonction de la distance par rapport à l'anode x/L. Voici le graphique récapitulatif pour tous les métaux lourds (Fig. 43), les graphiques C/C0 et la concentration en fonction de la distance de l'anode x/L de certains métaux lourds à titre d'exemple (Figg. 44, 45, 46).

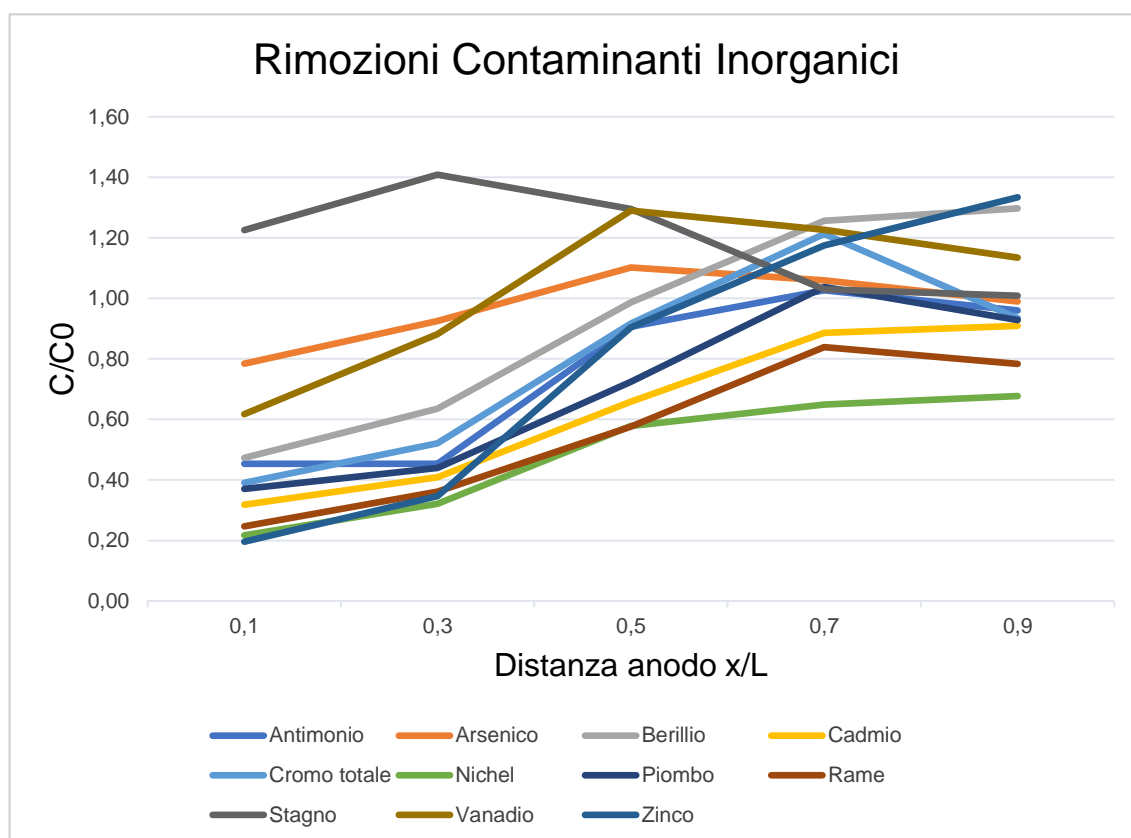
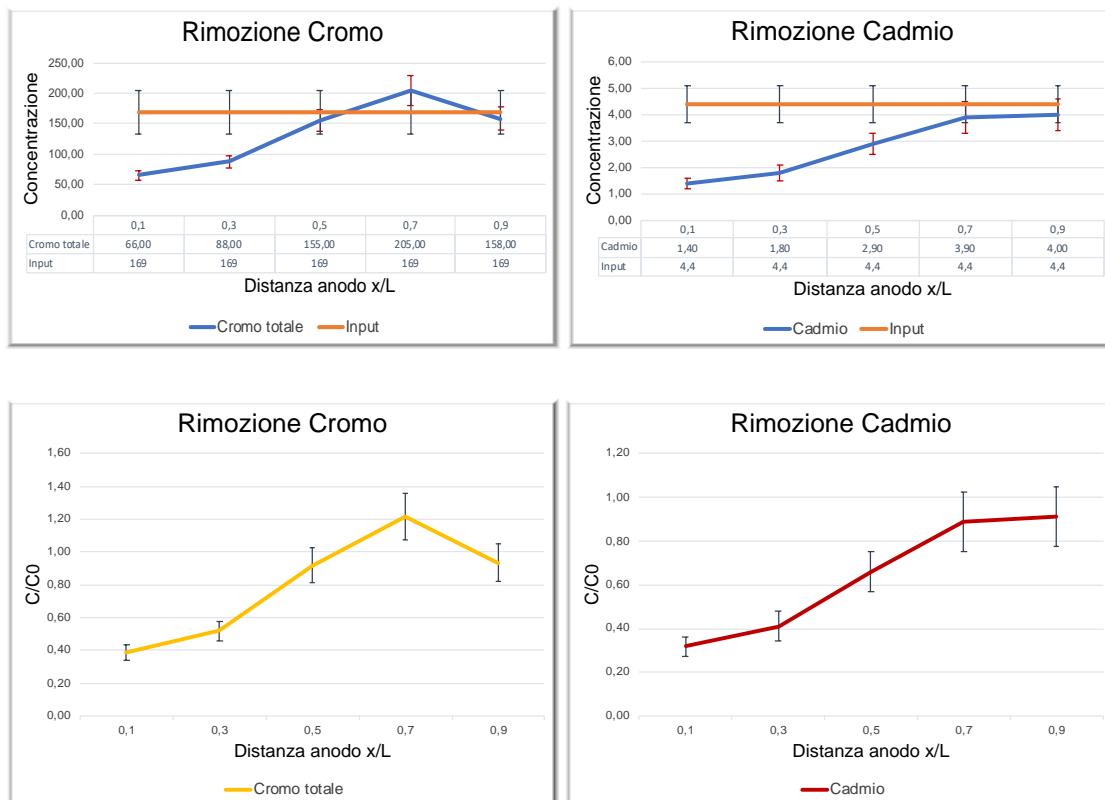
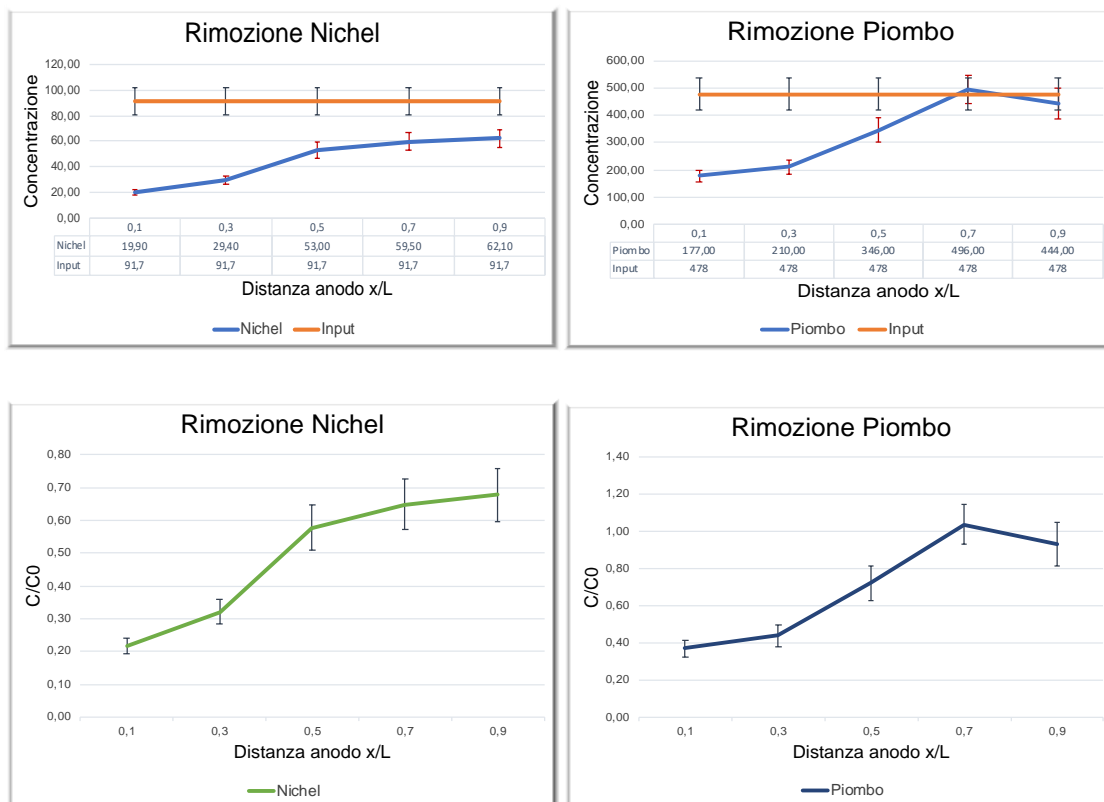


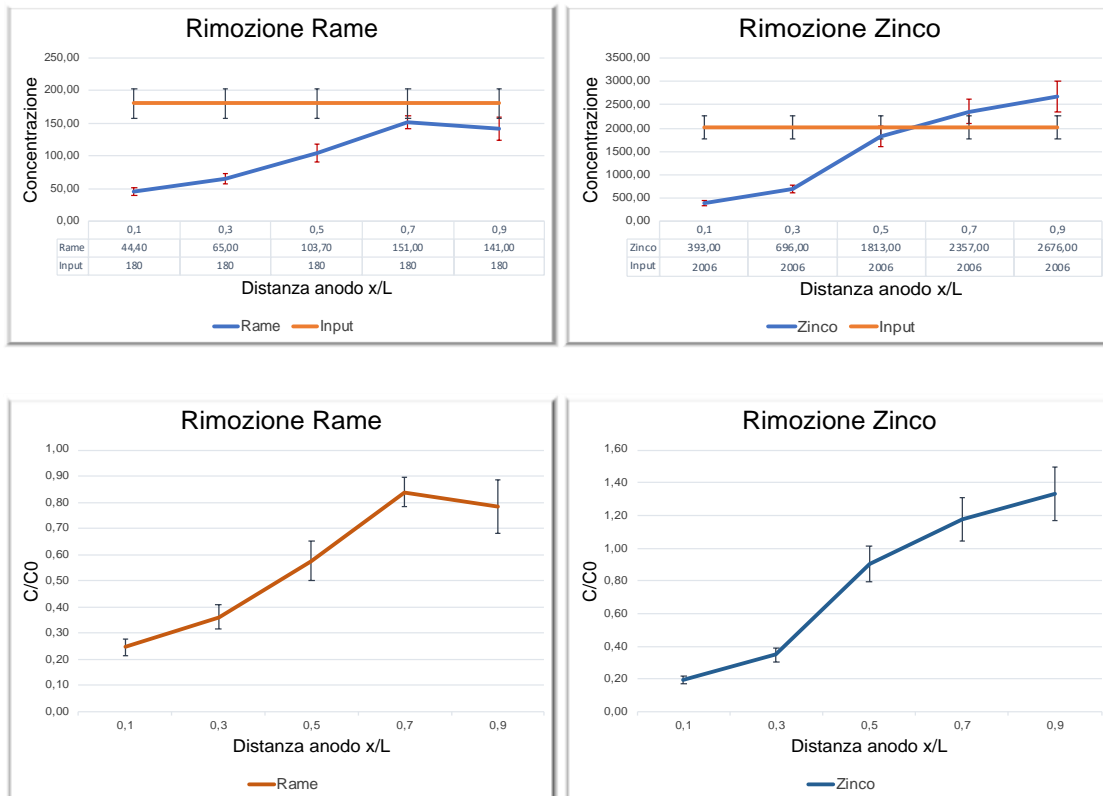
Figure 43 Efficacité d'élimination dans les cinq sections des contaminants inorganiques



Figures 44 A) Élimination du chrome dans les cinq sections, B) Élimination du cadmium dans les cinq sections, C) Efficacité de l'élimination du chrome dans les cinq sections, D) Efficacité de l'élimination du cadmium dans les cinq sections



Figures 45 A) Retrait du nickel dans les cinq sections, B) Retrait du plomb dans les cinq sections, C) Efficacité de retrait du nickel dans les cinq sections, D) Efficacité de retrait du plomb dans les cinq sections



Figures 46 A) Élimination du chrome dans les cinq sections, B) Élimination du cadmium dans les cinq sections, C) Efficacité de l'élimination du cuivre dans les cinq sections, D) Efficacité de l'élimination du zinc dans les cinq sections

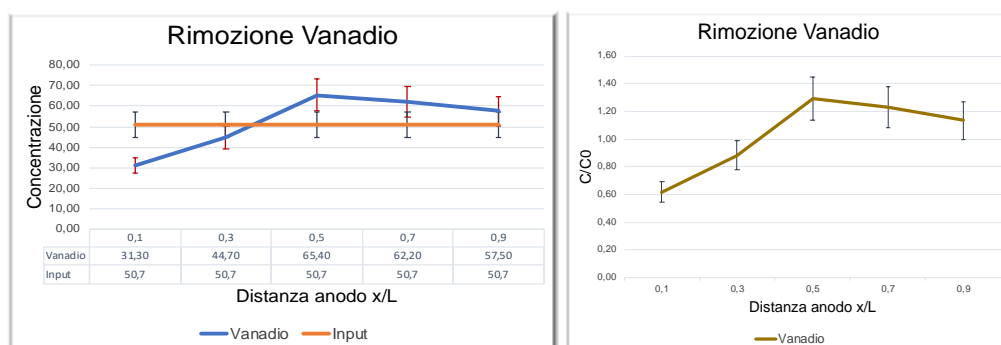
Les graphiques ci-dessus montrent une tendance assez homogène pour l'élimination des contaminants inorganiques, en fait, l'élimination est particulièrement efficace dans le premier tronçon de la section centrale, avec une réduction progressive à l'augmentation de la distance de l'anode. Pour certains contaminants tels que Cr, Pb et, surtout, Zn, il y a une accumulation dans le sédiment à proximité de la cathode, ce qui conduit à un pourcentage d'élimination particulièrement inférieur à celui que l'on peut observer dans les premières sections. Ce comportement est probablement dû à un effet combiné de changement du pH, flux ionique migrationnel et transport électrosmotique : le front acide oxydant agit d'abord sur les sédiments proches de l'anode lessivant et transportant les métaux, grâce au processus électrocinétique, vers la cathode, permettant l'élimination progressive des métaux près de l'anode et l'accumulation qui en résulte près de la cathode. Au fil du temps, le front acide oxydant tend à s'approcher de la cathode, entraînant l'élimination des métaux lourds les plus proches de celle-ci en obtenant les résultats indiqués sur la figure. L'accumulation de certains métaux en concentrations supérieures à celle d'entrée à proximité de la cathode est imputable aux différentes propriétés des éléments, qui conduisent à la formation de possibles complexes métalliques dans des conditions propres nécessaires à leur précipitation.

Dans les études de Masi et al. une spéciation a été réalisée par Visual MINTEQ en fonction du pH de la solution. Cu, Ni, Pb et Zn ont été analysés en supposant que tous les métaux étaient présents dans le sédiment sous forme soluble avec saturation en CO₂ et température de 25 °C. Les calculs du modèle ont montré qu'avec une densité de courant de 40 A/m², Cu et Pb étaient solubles pour un pH < 7, tandis que Cu et Pb nécessitaient un pH inférieur à 5 pour être solubles, car entre 5 et 7 précipitaient comme CuO et Pb(CO₃)₂(OH)₂ ou PbCl(OH) (le premier pour [NaCl] = 3,5%, le second pour la faible concentration) (Iannelli et al., 2015). Ce modèle explique comment Pb et Cu tendent à s'accumuler à la cathode, en valorisant les hypothèses proposées précédemment.

Le modèle développé par Masi et al. indique une solubilisation optimale du zinc avec l'acide nitrique, à la fois comme Zn²⁺ et comme formes complexes ZnCl⁺ et ZnNO₃⁺, hypothèse confirmée par la concentration élevée détectée à l'intérieur de l'électrolyte. Enfin, le Ni dans le modèle a formé des charges positives complexes (NiNO₃⁺), avec une migration cependant vers l'anode, ce qui suggère une prédominance du flux électrosmotique inversé par rapport à l'électromigration.

La figure 43 montre que certains contaminants (As, Sn et V) présentent un pourcentage de réduction atypique par rapport aux autres, probablement dû à la nature des contaminants et à la méthode d'analyse appliquée.

Le vanadium présente un pourcentage d'élimination proche de 0, le pourcentage d'élimination de -3% est probablement dû à la grande incertitude relative à la mesure.



Figures 47 A) Élimination du vanadium dans les cinq sections, B) Efficacité de l'élimination du vanadium dans les cinq sections

De la figure 47, on remarque que l'élimination du vanadium est positive dans le premier trait et négative dans le second, suivant la tendance de beaucoup d'autres contaminants, mais l'incertitude associée aux mesures des sections 3, 4 et 5 sont si élevées qu'ils supposent une très faible suppression dans les trois dernières sections. La concentration de vanadium présente à l'intérieur de la cathodicité était très faible (1,1 mg/kg 0,1), ce qui confirme que le pourcentage d'élimination peut être identifié comme néant.

Enfin, l'étain est fortement négatif (-19,39%), en raison de l'homogénéité imparfaite de l'échantillon traité, qui a affecté le résultat de la mesure post-traitement.

5.7.3 Contaminants organiques

Le traitement électrocinétique a également donné des résultats appréciables en ce qui concerne les contaminants organiques, présentés ci-après dans des graphiques résumant la réduction en pourcentage de la concentration de certains d'entre eux après décontamination.

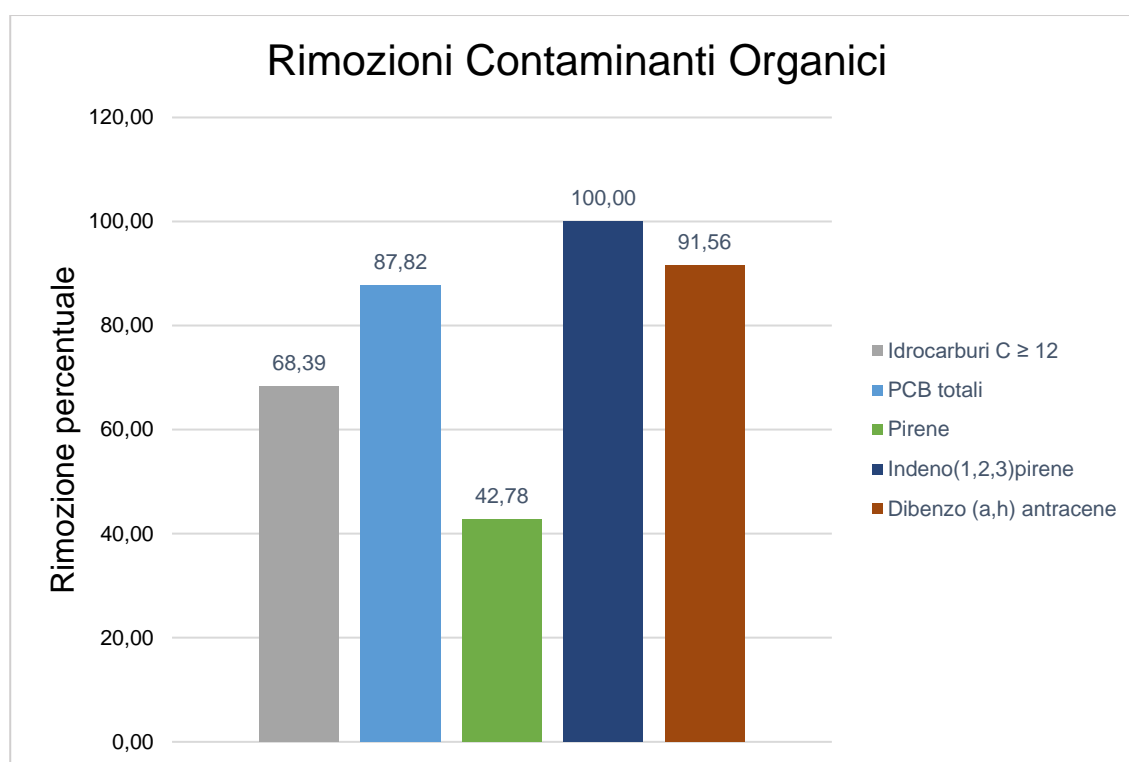


Figure 48 Teneur en contaminants organiques éliminés

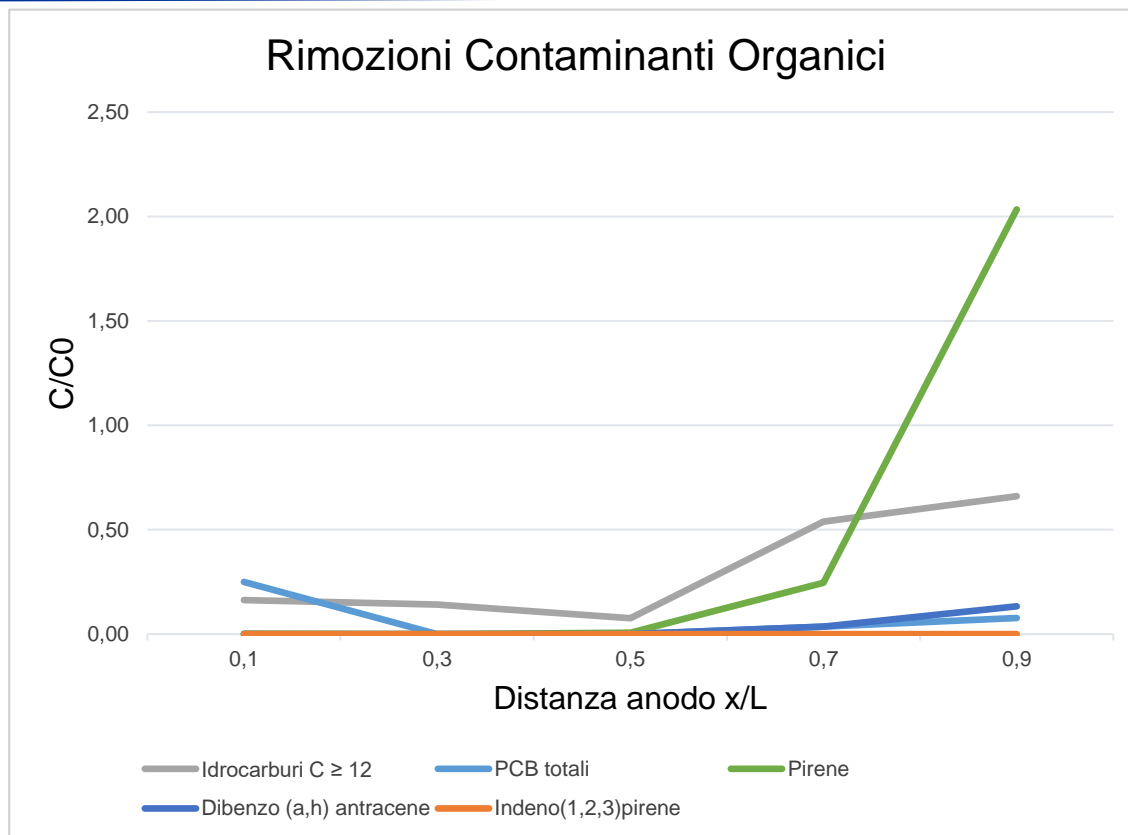


Figure 49 Efficacité d'élimination dans les cinq sections des contaminants inorganiques

Tous les contaminants organiques ont subi une réduction en pourcentage de leur concentration à l'intérieur de la matrice suite au traitement électrocinétique (Fig. 49). Cette réduction est essentiellement attribuable, comme indiqué ci-dessus, à l'oxydation de la matière organique par le champ électrique appliqué et aux conditions acides (pH = 3) imposées à l'intérieur du compartiment central.

Le graphique fig. 50 montre que les contaminants organiques suivent un schéma similaire à celui des contaminants inorganiques, bien que beaucoup plus léger. Parmi ceux-ci, le pyrène, un hydrocarbure aromatique polycyclique simple (HAP) produit de la dégradation des HAP plus complexes comme le benzo(A)pyrène; la plupart de ces derniers présentent en effet une nette réduction de leur concentration, attestable autour de zéro, ce qui permet d'imaginer comment leur oxydation engendre des pyrène qui est ensuite éliminée de la matrice par l'avancement du front acide.

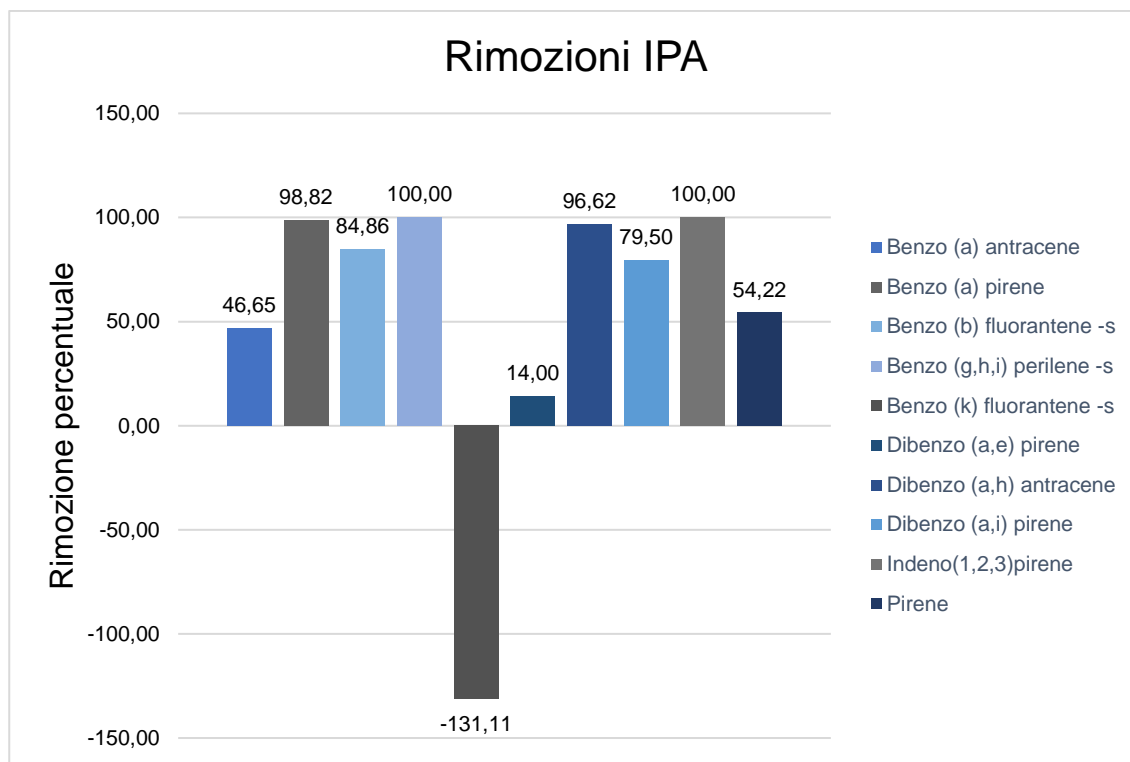


Figure 50 Teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques (à l'exclusion du chrysène)

Le graphique montre que le retrait est particulièrement variable, il faut dire que les incertitudes des mesures sont également très élevées. Un grand nombre de HAP présentent un taux élevé d'élimination, ce qui montre que la décontamination électrocinétique a eu un effet positif sur ces contaminants. En revanche, certains contaminants présentent une forte augmentation de concentration à l'intérieur de la matrice traitée. Le chrysène n'a pas été inclus dans le graphique, avec une réduction de concentration en pourcentage de -7596,00%, avec une concentration prétraitement de 0,05 mg/kg s.s.s.

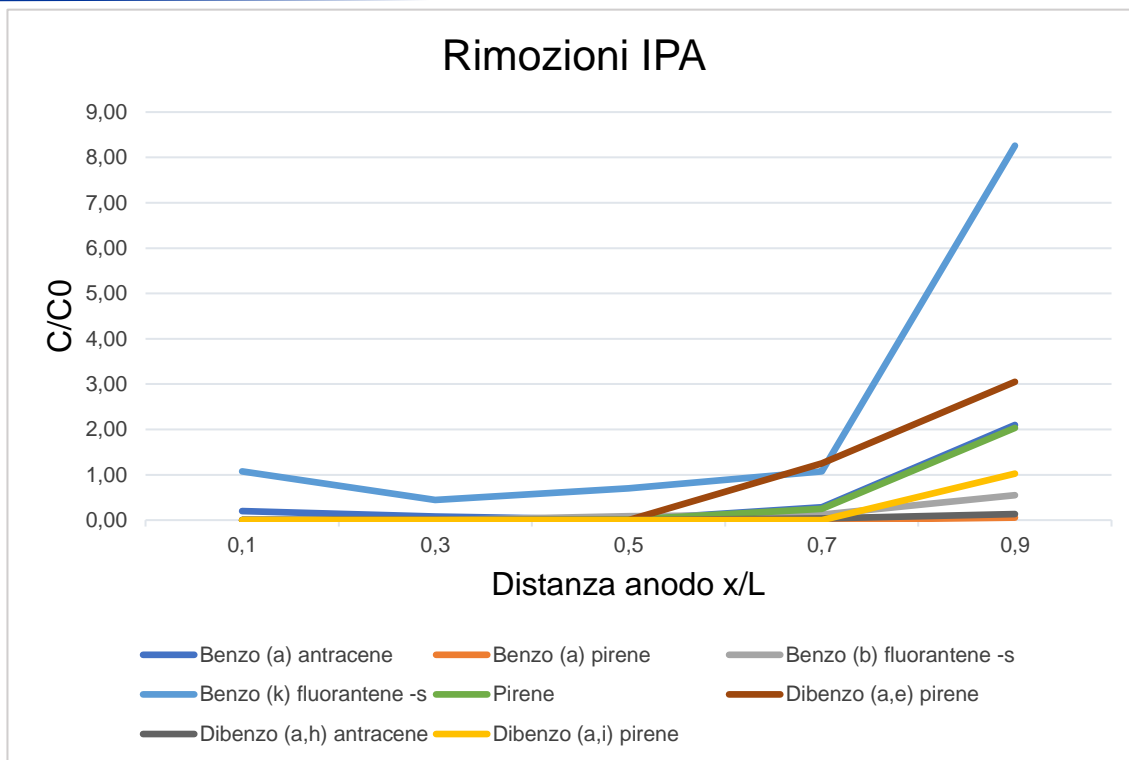


Figure 51 Efficacité d'élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les cinq sections

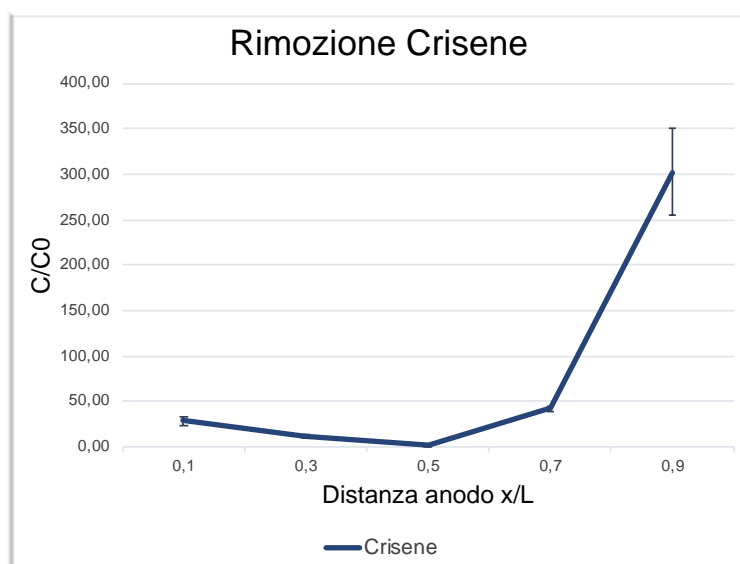


Figure 52 Efficacité d'élimination du chrysène dans les 5 sections

L'évolution de l'efficacité d'élimination des HAP reflète la tendance des métaux lourds, avec un retrait efficace dans les premières sections et une accumulation dans le trait proche de la cathode. La même tendance peut être mise en évidence pour le chrysène, qui présente cependant une efficacité d'élimination négative. On peut supposer que pour les HAP on a une réduction par le développement

de réactions induites par les conditions du traitement, qui conduisent à une forte augmentation pour des molécules plus simples comme le chrysène et les pyrènes.

5.7.4 Composants organiques

Le graphique suivant montre le pourcentage d'élimination des composants organiques de la matrice, avec des valeurs élevées pour les acides humiques et la substance organique totale.

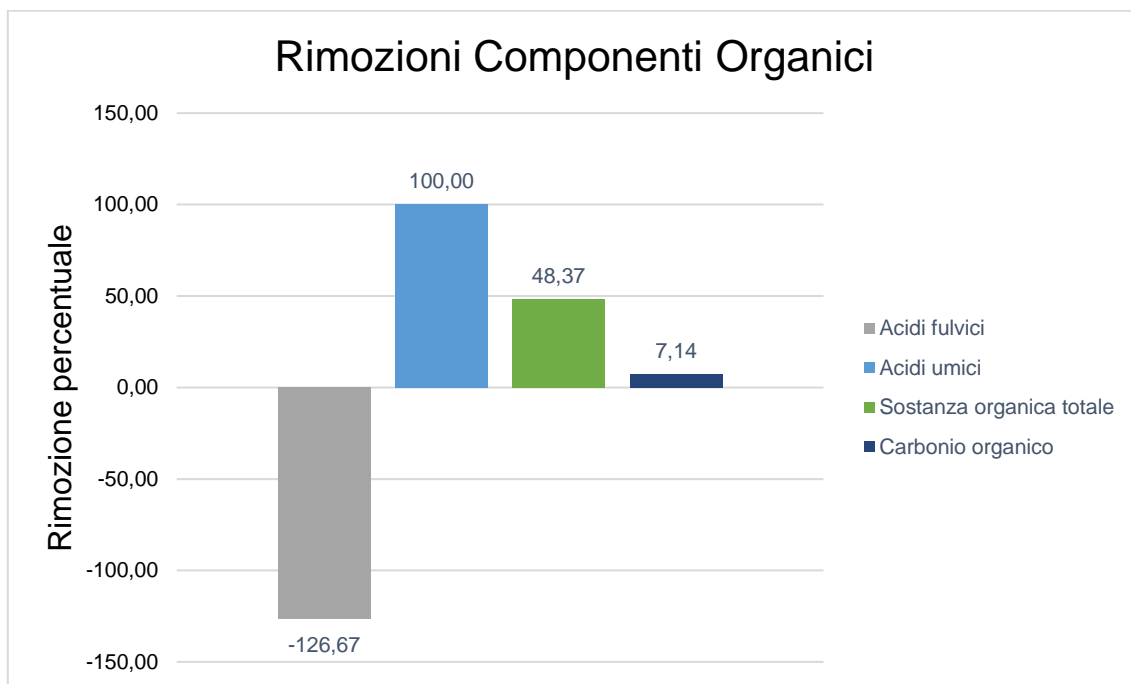


Figure 53 Absorptions en pourcentage des composants organiques

Les acides fulviques, à la différence des autres composants, présentent une forte augmentation de concentration à l'intérieur du sédiment; une explication possible de ce phénomène pourrait être la dégradation de la matière organique la plus complexe (acides humiques, carbone organique et matière organique totale).

5.8 Métaux lourds : une comparaison avec la littérature

Les traitements effectués dans le cadre du projet Grrinport, au sein duquel s'inscrit cette thèse, ont été calibrés suite aux expériences et aux résultats obtenus par Masi et al. dans le cadre du projet *Life+ SEKRET*. Des expériences ont été comparées avec le même agent de conditionnement, rappelant que dans les précédents il a été employé comme agent HNO_3 2,5 M, contrairement à HNO_3 3 3,7 M que j'ai utilisé, et la densité de courant appliquée dans les expériences précédentes a été de 40 A/m² contre 80 A/m².

Voici un tableau récapitulatif des conditions appliquées dans les expériences du projet SEKRET et du projet Grrinport.

Tableau 15 Conditions des essais électrocinétiques comparés

Projet	Test	Durée (en jours)	Densité de courant	Anolita	Catolita
Life+ SEKRET	EXP5	32	40	Eau désionisée	HNO ₃ (ph3)
	EXP6	63	40	Eau désionisée	HNO ₃ (ph3)
	EXP7	120	40	Eau désionisée	HNO ₃ (ph3)
Grrinport	Bateaux de pêche	53	80	Eau désionisée	HNO ₃ (ph3)

Le sédiment utilisé pour les expériences dans le domaine du projet SEKRET est relatif au Bassin de Colmata du Port de Livourne, qui présente la caractéristique suivante:.

Tableau 16 Caractérisation physico-chimique de la matrice à partir de la cuve de comblement

Caractérisation du sédiment	Valeur
Granulométrie :	
Sable grossier (d = 500-2000 µm)	18.1%
Sable fin (d = 63-500 µm)	35.2%
Argile + silt (d < 63 µm)	46.7%
Conductivité hydraulique	7.85 10 ⁻⁴ 15 10 m/s
Humidité	34.7 0.3%
pH	8.05 0.25
Conductivité électrique (EC)	15.54 0.3 ms/cm
Capacité de neutralisation des acides (ANC)	
ANC to pH 5.0	1.2 meq/g
ANC to pH 3.0	3.0 meq/g
Capacité d'échange cationique (CEC)	11.2 0.9 meq/100 g
Carbone Organique Total	< 0.5%
Résistivité électrique	0.55 0.05 Ω m

Certains paramètres, dont le flux électrosmotique (EOF), ont également été mesurés en continu au cours des expériences de Masi et al. ; Voici la comparaison entre l'expérience objet de cette thèse et l'EXP6.

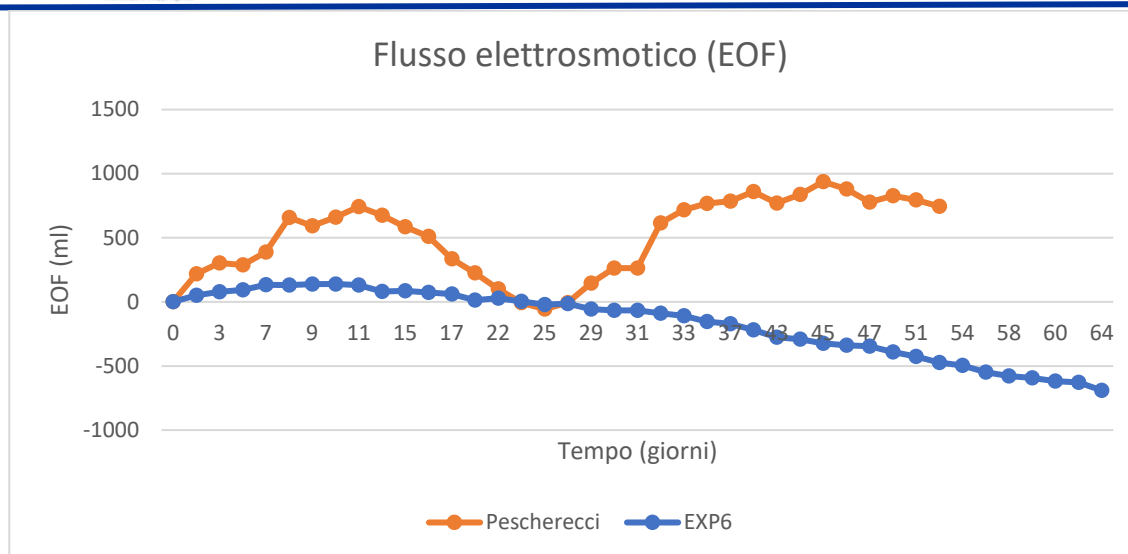


Figure 54 Comparaison des deux flux électrosmotiques mesurés

Les évolutions des deux flux sont particulièrement différentes, le flux obtenu par Masi et al. est un flux avec une évolution régulière dans le temps et dont l'accumulation tend à l'intérieur de la cuve de l'anolyte. Lors du test EXP6, la direction de l'EOF s'est inversée vers l'anode après environ 10 jours de traitement, restant modérément négative pour le reste du test. Avec un champ électrique plus grand, la même inversion a été obtenue après environ 10 jours, suivie d'une inversion après un temps similaire. Dans l'expérience Pescherecci, on peut envisager une nouvelle inversion de flux due à une élévation du pH indésirable, en raison d'un dysfonctionnement de l'installation, qui a provoqué l'inversion de charge des particules et une alcalinisation rapide du système, qui, faute de temps, n'a pas pu retrouver son régime en suivant la tendance de l'EXP6. On peut supposer que ce dysfonctionnement a également affecté l'extraction des contaminants inorganiques, étant donné que, dans les sédiments, l'extraction de métaux lourds était fortement dépendante du pH constant et de l'utilisation d'agents désorbants.

5.8.1 Enlèvement des métaux lourds

Les contaminants cibles des expériences de Masi et al. sont les suivants (Iannelli et al. 2015) :

Tableau 17 Taux d'effacement obtenus dans les trois expériences

	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn
EXP5 (Nit. 32 d)	8,5	2,4	0,7	14,6	14,8
EXP6 (Nit. 63 d)	20,7	16	22,3	17,5	9,5
EXP7 (Nit. 120 d)	30	41,9	47,8	40,7	28

Les résultats obtenus avec le même agent de conditionnement (EXP5, EXP6, EXP7) ont été comparés et présentés ci-dessous.

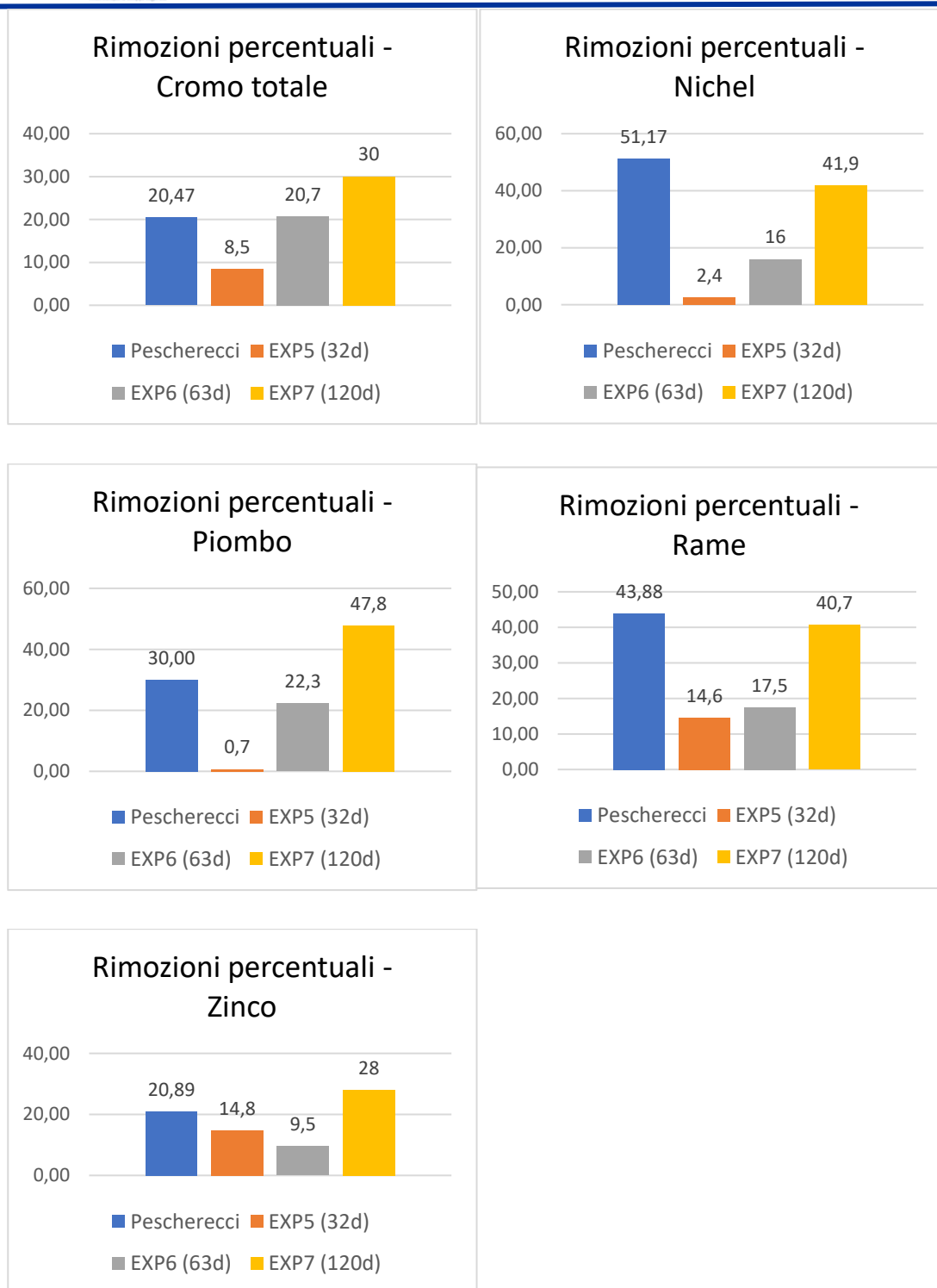


Figure 55 Comparaison des absorptions en pourcentage obtenues pour le chrome total (A), le nickel (B), le plomb (C), le cuivre (D), le zinc (E)

En supposant à nouveau que la valeur initiale est incertaine, en raison de la grande hétérogénéité du sédiment, les résultats obtenus en Masi et al. mettent en évidence comment généralement des traitements plus longs permettent une meilleure élimination de tous les métaux considérés.

En comparant les résultats obtenus sur une période de temps similaire (53 jours - 63 jours), on remarque qu'un champ électrique doublé (80 A/m^2) permet des absorptions pourcentages particulièrement élevées pour chaque contaminant présent à l'intérieur de la matrice. Ce qui indique comment un champ électrique plus grand conduit, généralement, à des éliminations plus efficaces avec un gain de temps conséquent. Les enlèvements obtenus avec 120 jours de Masi et al. sont comparables avec les enlèvements obtenus par les tests dans le cadre de cette thèse, dans certains cas (Cu, Ni) sont inférieurs, expression de la façon dont un champ électrique plus important sur certains contaminants a permis un effet encore plus significatif. En outre, il faut considérer la molarité accrue de l'agent de conditionnement utilisé, qui permet une accélération du processus d'acidification du sédiment, en réduisant les temps de traitement. Tout cela doit cependant être considéré comme net de la différence de matrice utilisée pour les essais, tant en raison de la caractérisation granulométrique que de la caractérisation chimique. En effet, il est évident qu'une faible concentration d'un contaminant peut entraîner une élimination moindre, et donc une apparente inefficacité du traitement.

Il a également été procédé à une comparaison de l'efficacité d'élimination obtenue dans les cinq sections de l'essai faisant l'objet de cet argument et de l'essai à 63 jours de Masi et al. (2015), dont les résultats sont illustrés par les figures suivantes.

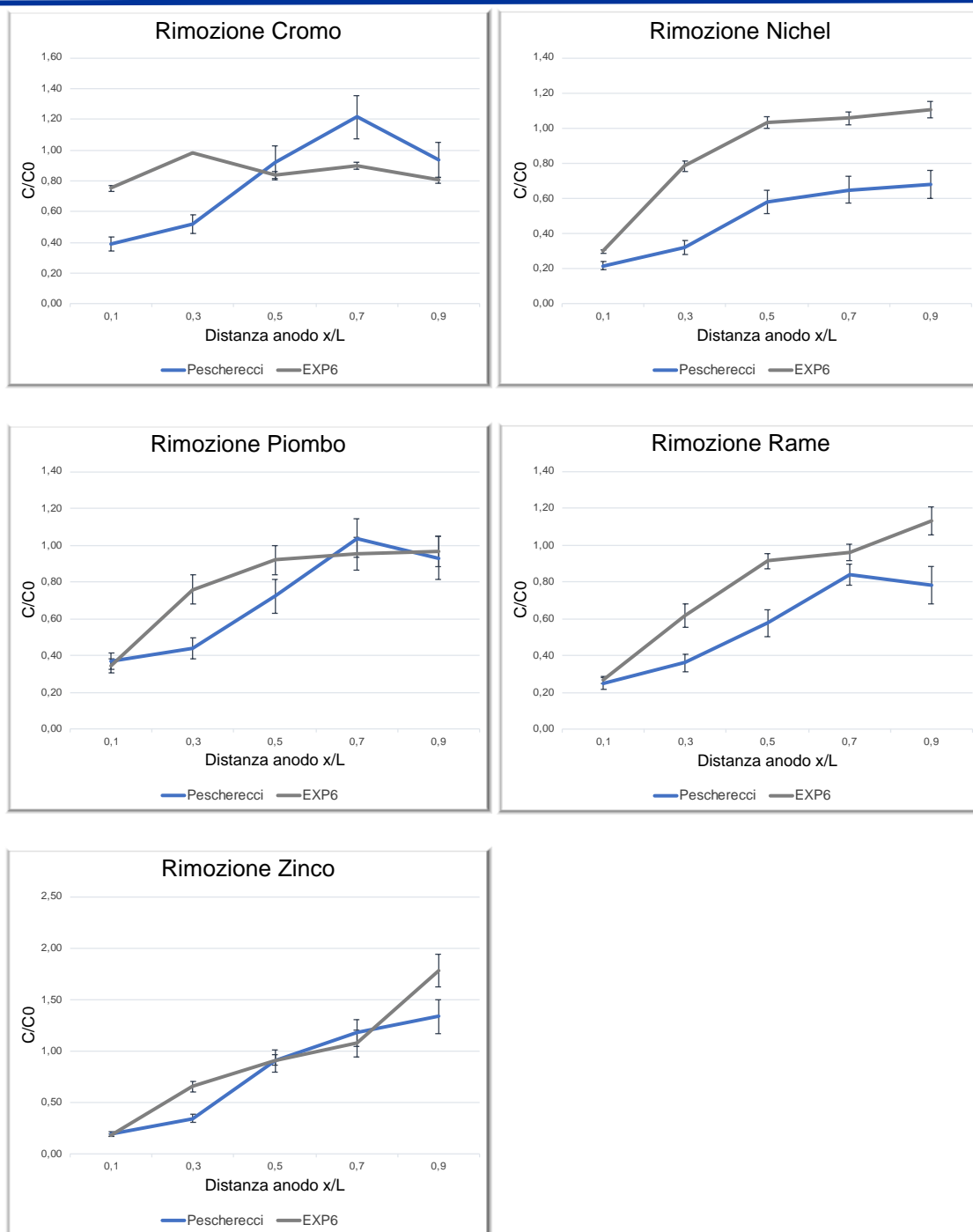


Figure 56 Comparaison des rendements d'élimination obtenus pour le chrome total, le nickel, le plomb, le cuivre et le zinc

Dans le test de Masi et al. les rendements d'élimination sont également inférieurs à l'augmentation de la distance de la cathode due à l'accumulation des métaux dans la partie finale de la matrice traitée; l'exception est le chrome, qui, à la différence des autres contaminants, présente une évolution nettement différente. En général, on peut observer des efficacités moindres, bien visibles dans les graphiques de nickel et de cuivre, signe de la façon dont une densité de courant plus élevée

permet d'obtenir de meilleurs résultats, en particulier compte tenu du temps de traitement plus long adopté dans l'EXP6 (63 jours).

A la lumière de cette comparaison, il est donc envisageable comme le front d'accumulation des contaminants, avec l'application d'une densité de courant plus élevée tendant plus rapidement à migrer à l'intérieur de l'électrolyte, permettant la réduction des temps de traitement nécessaires pour obtenir la décontamination du sédiment.

Pour une comparaison plus complète, les résultats des enlèvements obtenus par Kim et al (2011) dans le cadre de leur expérience, décrits au chapitre 6, sont présentés ci-dessous :

Tableau 18 Taux d'effacement obtenus par KIM et al. (2011)

Traitement	Ni	Pb	Cu	Zn
HNO3 (15 jours)	42,0	7,9	11,1	6,6

Avec une matrice caractérisée comme suit :

Tableau 19 Caractérisation physico-chimique du sédiment traité par KIM et al. (2011)

Caractérisation	Valeurs
pH	7.7
EC (µs/cm)	842
Contenu organique (pt%) (ASTM D2974)	13.3
Teneur en carbonates (pt%)	18
Granulométrie (pt%) (ASTM D421)	
Sable	80.2
Silt	0
Argile	19.8
Concentration initiale (mg/kg, 0,5)	
Ni	18
Cu	183
Zn	270
Pb	85

L'expérience a été faite par une densité de courant variable, contrairement aux exemples ci-dessus et à ce qui a été réalisé dans l'expérience décrite par cette thèse; en outre, l'agent de

conditionnement utilisé présente une molarité de 0,1 M, bien inférieure à celle que j'ai utilisée (3,7 M). Il est évident que l'efficacité d'élimination est particulièrement variable, due essentiellement à une multitude de facteurs parmi lesquels, très importante, la granulométrie du sédiment, en effet, l'échantillon décrit ci-dessus est essentiellement constitué de sable, à la différence de ceux de Piombino dont la composition est essentiellement argileuse.

5.9 Analyse de l'électrolyte : bilan massique

L'électrolyte a également été analysé par le même laboratoire externe, pour un volume total de 7 l.

Tableau 20 Caractérisation chimique électrolyte

Paramètre	Unité de mesure	Concentration	Incertitude ()
Acides fulviques	% m/m	N.D.A.	-
Acides humiques	% m/m	N.D.A.	-
Eau (fuite 105 degrés C)	% m/m	95,60	5,70
Antimoine	mg/kg s.t.q.	0,16	0,02
Arsenic	mg/kg s.t.q.	0,58	0,08
Azote disponible	% m/m	1,60	0,20
Benzo (a) anthracène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-
Benzo (a) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,02	-
Benzo (b) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	< 0,03	-
Benzo (g,h,i) périlène -s	mg/kg s.s.s.	< 0,05	-
Benzo (k) fluoranthène -s	mg/kg s.s.s.	< 0,04	-
Béryllium	mg/kg s.t.q.	0,38	0,05
Cadmium	mg/kg s.t.q.	0,11	0,02
Carbone organique	% m/m	0,00	0,00
Cobalt	mg/kg s.t.q.	N.R.	-
Crisène	mg/kg s.s.s.	< 0,06	-
Chrome total	mg/kg s.t.q.	3,60	0,50
Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,07	-
Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg s.s.s.	< 0,11	-
Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,01	-
Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,09	-
Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,08	-

Phosphore disponible	% m/m	0,00	0,00
Hydrocarbures C < 12	mg/kg s.s.s.	< 0,5	-
Hydrocarbures C12	mg/kg s.s.s.	11,20	1,80
Indeno(1,2,3)pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,12	-
Mercure	mg/kg s.t.q.	N.R.	-
Nickel	mg/kg s.t.q.	1,10	0,20
PCB totaux	mg/kg s.s.s.	< 0,14	-
Plomb	mg/kg s.t.q.	16,20	1,90
Pyrène	mg/kg s.s.s.	< 0,13	-
Cuivre	mg/kg s.t.q.	2,70	0,30
Sélénium	mg/kg s.t.q.	N.R.	-
Matière organique totale (C x 1,724)	% m/m s.s.	0,01	0,00
Étang	mg/kg s.t.q.	0,89	0,09
Thallium	mg/kg s.t.q.	N.R.	-
Vanadium	mg/kg s.t.q.	1,10	0,10
Zinc	mg/kg s.t.q.	46,10	5,40

Il n'y a pas de concentrations supérieures à la limite de quantification des HAP, ce qui prouve que leur élimination de la matrice est due à des réactions d'hydrolyse dans des produits de dégradation plus simples tels que le chrysène et les pyrènes. Les valeurs de concentration de Sn et de V dans la solution électrolytique sont positives, comme on pouvait s'y attendre, ce qui indique que le traitement électrocinétique a également eu un effet sur ces concentrations.

Grâce aux résultats des analyses des contaminants présents dans la solution électrolytique, un bilan massique a été effectué afin d'évaluer l'élimination réelle des contaminants présents à l'origine; Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

Tableau 21 Bilan massique

Paramètre	Input	Incert. ()	Sortie	Incert. ()	Déplacement	Incert. ()	Elett.	Incert. ()
Antimoine	14,40	1,34	10,94	1,08	3,46	2,42	3,64	0,45
Arsenic	131,71	13,25	128,06	12,86	3,65	26,11	13,18	1,82
Béryllium	1,42	0,17	1,32	0,16	0,10	0,33	8,64	1,14
Cadmium	8,45	1,34	5,38	0,81	3,07	2,15	2,50	0,45
Chrome total	324,48	69,12	285,05	30,34	66,43	99,46	81,82	11,36
Nickel	176,06	20,74	85,98	10,10	90,09	30,84	25,00	4,55
Plomb	917,76	115,20	642,43	76,80	275,33	192,00	368,18	43,18
Cuivre	345,60	44,16	193,96	21,43	151,64	65,59	61,36	6,82
Étang	441,60	44,16	527,23	52,61	- 85,63	96,77	20,23	2,05
Vanadium	97,34	11,90	100,26	12,13	- 2,92	24,04	25,00	2,27
Zinc	3851,52	468,48	3047,04	363,65	804,48	832,13	1047,73	122,73
Azote disp.	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	36,36	4,55

En général, on observe le respect des quantités attendues, sauf pour certains éléments : une grande quantité d'azote est visible, due à la présence de nitrates résultant de la dissociation de l'acide nitrique; En outre, il y a des quantités d'As et de Be plus importantes que prévu, ce qui indique que le phénomène électrocinétique a également agi sur elles.

6 Description des essais de Landfarming et principaux résultats

Comme décrit ci-dessus, le landfarming consiste à favoriser les processus biodégradatifs à charge de l'écologie microbienne du sédiment lui-même, avec un intérêt particulier pour les processus oxydatifs.

Une installation de landfarming doit donc assurer le bon équilibre des nutriments du système et le transfert d'oxygène aux populations microbiennes. Cela se fait généralement par mélange du matériel et ajout de macro-éléments tels que l'azote et le phosphore et d'agents appropriés (bulking agents) pour faciliter l'échange de gaz à l'intérieur d'une matrice fine et réfractaire aux échanges gazeux, qu'ils soient l'oxygène ou les produits volatils éventuellement produits par la dégradation des contaminants primaires. En outre, un taux d'humidité et un pH appropriés de la matrice de traitement doivent être maintenus, ce qui est indispensable à l'activité microbienne métabolique. Les temps de résidence en usine sont variables, en fonction de la nature et de la concentration du polluant et des conditions environnementales.

L'enhanced landfarming consiste à inoculer la matrice avec des isolats microbiens, des bactéries ou des champignons, des autotones ou des allochtones à la matrice en traitement, qui présentent des activités métaboliques d'intérêt, telles que la capacité à dégrader les contaminants primaires des sédiments traités.

Dans le cas spécifique du projet, les sédiments ont d'abord été inoculés avec la souche fongique *Sclerotinia* sp. MUT 5852, qui s'est déjà avéré capable d'abattre significativement le contenu en TPH dans des expérimentations en mésocosme dédiées à la modélisation d'installations de landfarming pour le traitement soit de sols que de sédiments de dragage fluviaux, tous deux contaminés par des hydrocarbures lourds (Syracuse et al., 2017, *Becarelli* et al., 2019). L'essai prévoit l'inoculum de la biomasse fongique à un pourcentage en poids frais de 10% dans des mésocosmes expérimentaux.

6.1 Matériaux et méthodes

L'essai en microcosme sur p81 a vu la mise en place de 3 microcosmes par temps d'analyse dans deux trains de traitement : un inoculé avec le candidat fongique : enhanced landfarming et un non inoculé : landfarming, contenant du sédiment corrigé dans le rapport entre les macronutriments au rapport spécifique de 100:10:1 de C:N:P et corrigé avec 10% en poids de matériel lignocellulosique (copeaux de bois). On obtient ainsi un total de 18 mésocosmes maintenus en l'absence de lumière directe à température ambiante et homogénéisés une fois par semaine, avec correction de la teneur en eau, initialement corrigée à 80% de la capacité de rétention d'eau maximale, par pesée sur balance de précision. Le poids initial de chaque microcosme a été corrigé à 460 gr, l'essai a duré 40 jours.

Au temps T0, T20 et T40 jours, 3 mésocosmes pour chaque thèse expérimentale ont été sacrifiés pour l'analyse en laboratoire externe des paramètres humidité, métaux lourds, HAP, PCB, acides humiques et fulviques, carbone total, azote et phosphore. Pour chaque microcosme, deux réplicats de 1 g de sol ont été extraits par lyse mécanique et purifiés à l'aide de FastDNA® SPIN Kit for SOIL

et le bead beater FastPrep® 24 (Fastprep® FP 24 Instrument). L'ADN obtenu a été envoyé au service de séquençage de Novogene (Hong Kong) et les séquences brutes ont été traitées et analysées dans notre laboratoire.

Les Paired-end reads du séquençage ont été assemblés à l'aide du logiciel FLASH (V1.2.7, <http://ccb.jhu.edu/software/FLASH/>). La qualité des tags bruts a été exécutée afin d'obtenir des étiquettes propres de haute qualité, en utilisant l'outil Qiime (V 2.7, http://qiime.org/scripts/split_libraries_fastq.html). Les *étiquettes propres* ont été comparées à la base de données de référence (base de données Gold, http://drive5.com/uchime/uchime_download.html) en utilisant l'algorithme UCHIME (UCHIME Algorithm, http://www.drive5.com/usearch/manual/uchime_algo.html) pour détecter et supprimer toute séquence chimère (<https://drive5.com/usearch/manual/chimeras.html>). L'analyse des séquences a été réalisée avec le logiciel Uparse (Uparse v7.0.1001 <http://drive5.com/uparse/>). Les séquences avec une homologie de 97% ont été attribuées aux mêmes OTU (Operational Taxonomic Unit). La base de données [SILVA](http://www.arb-silva.de/) (<http://www.arb-silva.de/>) pour les Ssurna du 16S rDNA a été consultée par le logiciel Mothur, afin d'annoter les espèces bactériennes (royaume, phylum, classe, ordre, famille, genre, espèces) et les séquences ITS1 de la base de données ONU (<https://unite.ut.ee/>) ont été consultées pour l'identification des OTU fongiques. Les abonnements relatifs aux OTU obtenus ont été effectués dans le but d'obtenir des informations sur la biodiversité de l'échantillon examiné.

Parallèlement aux essais de microcosme, de nouvelles isolations de souches fongiques autochtones de la matrice ont été mises au point. Les nouvelles souches fongiques autochtones des sédiments, capables d'utiliser du gazole comme principale source de carbone, ont été isolées à partir de 1 g de sédiment incubé dans 100 ml de milieu de sel de Basal (Na_2HPO_4 2,2 g/L KH_2PO_4 0,8 g/L, NH_4NO_3 3,3 g/L) 1 % v/v. L'incubation a été maintenue à l'abri de la lumière pendant 15 jours sur un agitateur rotatif (250 rpm) à 24 °C. À la fin des 15 jours, une portion de 1 ml a été transférée à Basal Salt Medium frais préparé comme ci-dessus. Ce procédé a été répété pendant cinq cycles, à l'issue desquels des dilutions séquentielles d'aliquotes de la culture microbienne d'enrichissement ont été étalées sur un milieu en MEA (extrait de malt 20 g/L extrait de levure 5 g/L, agar 2%) pour isoler en culture axénique les souches fongiques cultivées en Basal Salt Medium en présence de gazole comme unique source de carbone additionnée. Les plaques de MEA ont été incubées pendant 72 heures en chambre humide à une température de 25 °C, et les colonies formées ont été distinguées par leur morphotype.

L'ADN de chaque morphotype a été extrait par lyse mécanique et purifié à l'aide de FastDNA® SPIN Kit for SOIL et le bead beater FastPrep® 24 (Fastprep® FP 24 Instrument). L'ADN extrait a été amplifié par PCR avec des Primers sélectifs pour la région codante pour la sous-unité ribosomale 18S. Les produits de PCR ont été purifiés et séquencés selon la méthode Sanger, effectuée par le service Lightrun, au centre GACT BIOTECH (Cologne, Allemagne). De l'identification des séquences par comparaison sur la base de données nr de BLAST (Altschul *et al.*, 1990), a été identifié le candidat fongique le plus intéressant comme *Fusarium oxysporum*, qui est rapporté dans la littérature pour avoir des caractéristiques et des capacités appropriées pour l'utilisation dans la mycoplasme pour contaminants provenant des hydrocarbures pasants (Romauld *et al.*, 2019).

La seconde expérimentation en mésocosme a été réalisée sur les sédiments P87 et P91 pour un poids final de 1200 g. Les sédiments ont été laissés drainer par l'eau à température ambiante pendant 2 jours sur du papier filtre, déposé sur un lit de leca absorbant. Le sédiment drainé avait des caractéristiques beaucoup plus plastiques que celles du p81, et il a été amendé avec du sable (10% p/p) en plus du déchiqueté (10% p/p). Azote et phosphore ont été corrigés par addition de aliquotes appropriées d'une solution contenant NH_4NO_3 100.78 g/L et $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 23.18 g/L (pH 7,56), de manière à rétablir le rapport Corganico:N:P 100:10:1. Le volume à additionner a été calculé en fonction des données de caractérisation des sédiments. Les sédiments ainsi préparés ont été aliqtés dans des boîtes pesant environ 500 g, à l'instar de la précédente expérience de landfarming. Le champignon autochtone *Fusarium oxysporum* a été cultivé dans des Erlenmeyers de 500 ml contenant 200 ml de milieu ME (extrait de malt 20 g/L, extrait de levure 5 g/L) à 25 puis 250 RPM pendant 4 jours etensemencé dans les boîtes de conserve "inoculé" en concentration égale à 5,5 % en poids frais.

6.2 Résultats

Cette section se concentre sur l'évolution de la concentration des hydrocarbures lourds

La détermination de ce paramètre a été effectuée par un laboratoire externe (Geochim s.a.s de Rosi Stefano, Gualdo Tadino (PG)), selon la méthode analytique officielle ISO 16703, qui permet la quantification d'hydrocarbures aliphatiques linéaires et ramifiés totaux, sans en prévoir la spéciation.

La concentration d'hydrocarbures lourds au cours du suivi de l'essai d'une durée totale de 40 jours est indiquée ci-dessous.

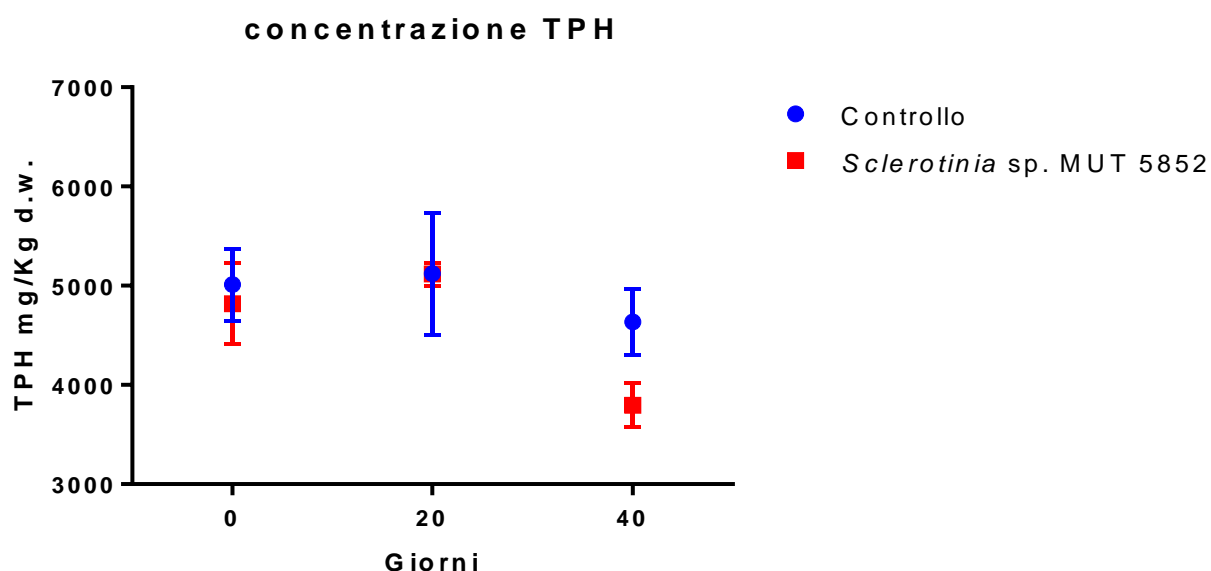


Figure 57 Graphique de la concentration en hydrocarbures lourds en fonction du temps de traitement. Les barres d'erreur représentent l'erreur moyenne standard pour 3 réplicats.

Étant donné que, selon notre expérience, une première phase de réduction de la concentration initiale d'hydrocarbures lourds, associée à l'adsorption rapide par la matrice lignocellulosique agissant comme agent de bulking, est suivie d'une réaugmentation, la concentration d'hydrocarbures lourds correspondant à 20 jours de traitement a ensuite été exclue de l'interpolation effectuée à la figure 58.

interpolazione e 95% I.C. 0-40 giorni

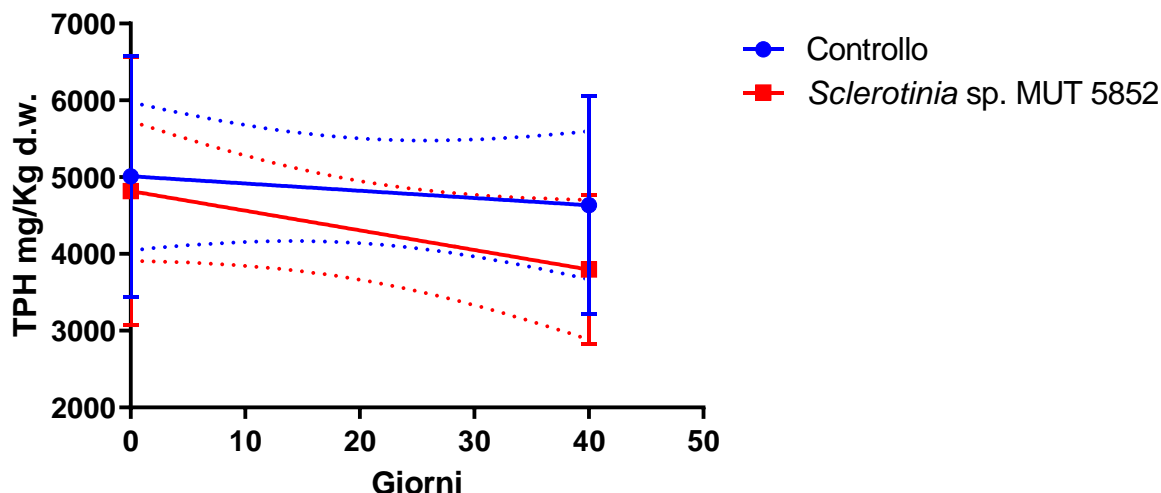


Figure 58 Interpolation de la concentration en hydrocarbures lourds, à l'exclusion du point 20 jours. La ligne pointillée représente l'intervalle de confiance à 95%

On peut remarquer qu'après 40 jours de traitement il n'y a pas de différence significative entre les variations de concentration des hydrocarbures lourds présents, c'est-à-dire que les lignes pointillées des intégrations de confiance se chevauchent.

Le tableau 22 présente l'analyse statistique de la signification de la pente de chaque droite : si la pente extrapolée est significativement différente de zéro, signifie qu'il y a une variation de la concentration en hydrocarbures lourds qui n'est pas imputable à un effet aléatoire.

Tableau 22 Analyse statistique de la pente des droites interpolées sur la figure 57

Thèse : la pente de la concentration en hydrocarbures en fonction du temps est significativement différente de zéro					
	F	P	signification	Équation	Écart type cumulé
contrôle	0,5922	0,4845	rien	$[TPH] = -9,450 \cdot \text{jours} + 5012$	601,6
champignon	4,878	0,0918	rien	$[TPH] = -25,58 \cdot \text{jours} + 4819$	567,5

Comme le montre le tableau, bien qu'elle s'écarte peu de la valeur seuil de 0,05 pour l'acceptabilité avec un 95% de confiance, la p-value associée à l'interpolation des concentrations d'hydrocarbures lourds dans le temps pour la thèse inoculée avec le champignon n'est pas significative. À partir de l'équation calculée pour chaque interpolation, il est possible d'estimer la concentration d'hydrocarbures lourds dans un prolongement hypothétique de l'essai de dégradation à l'échelle microcosmique, de manière à mettre en place une nouvelle expérience d'une durée appropriée, indiquant une variation significative de la concentration en hydrocarbures lourds.

Tableau 23 Extrapolation des concentrations d'hydrocarbures lourds des droites interpolées. L'écart type reporté a été considéré comme l'écart type cumulé, calculé pour les points considérés dans l'interpolation

points simulés			
	jours	TPH moyenne calculée (mg/kg p.s.)	Écart type
contrôle	60	4445	601.6
	80	4256	601.6
champignon	60	3284.2	567.5
	80	2772.6	567.5

Avec les points simulés, une analyse de la signification statistique a été réalisée à l'aide de l'analyse de la variance à deux voies des données analysées dans chacune des deux thèses : contrôle et traitement fongique.

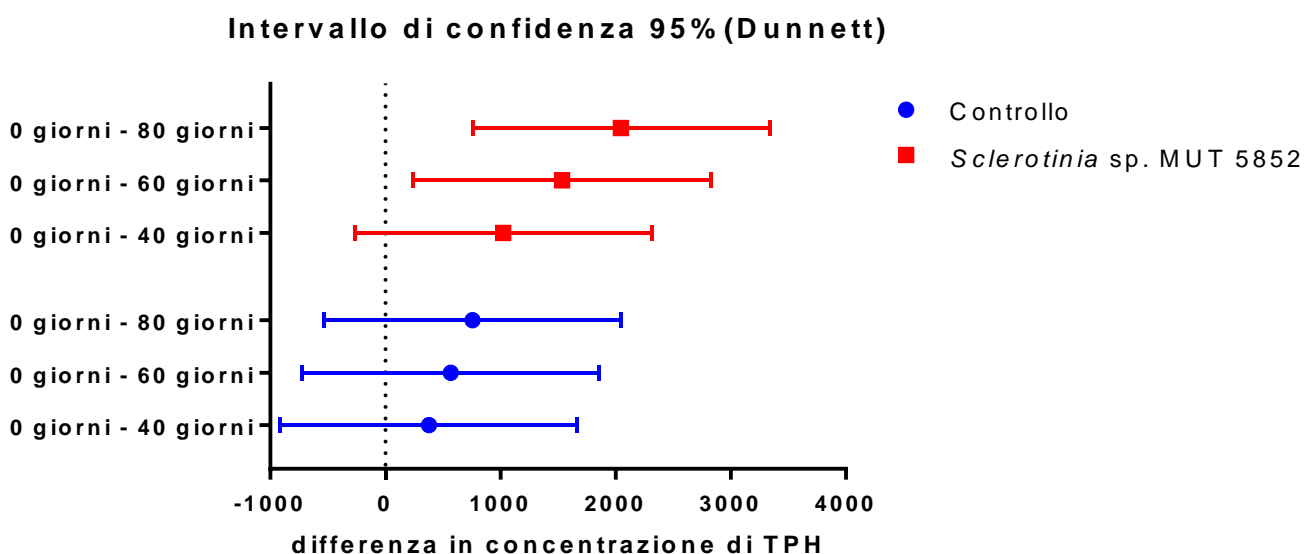


Figure 59 Intervalle de confiance et comparaisons multiples avec la concentration initiale d'hydrocarbures totaux (essai de Dunnett) pour chaque thèse. Les temps de 60 et 80 jours sont simulés comme décrit ci-dessus.

On en déduit que l'allongement à 60 jours des tests à l'échelle microcosme peut induire un résultat statistiquement significatif, estimable à **31.8% d'abattement** : cet effet n'est pas également obtenu pour le test de simple Bio-stimulation, qui est estimé comme non significatif même pour 80 jours de traitement.

6.2.1 Poilchlorobiphényles (PCB)

La teneur totale en PCB a été quantifiée par un laboratoire externe (Geochim s.a.s de Rosi Stefano, Gualdo Tadino (PG)) en utilisant le protocole d'extraction EPA 3550C 1996 "extraction de la matière organique semi-volatile par sonication" et la technique de dosage gaz-chromatographie EPA 8100 1996, "détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID)". modifiée pour remplacer le détecteur FID par le détecteur de capture d'électrons (ECD), spécifique aux composés chlorés. Le profil des concentrations déterminées révèle le même effet d'adsorption par la matrice lignocellulosique, qui est ensuite libérée lors de la dégradation de ce substrat, comme décrit dans la section précédente : Comme le montre la figure 4 et son tableau 3, la concentration en PCB augmente jusqu'à 20 jours de traitement pour se stabiliser, ce qui indique que ces composés sont récalcitrants aux conditions de traitement testées.

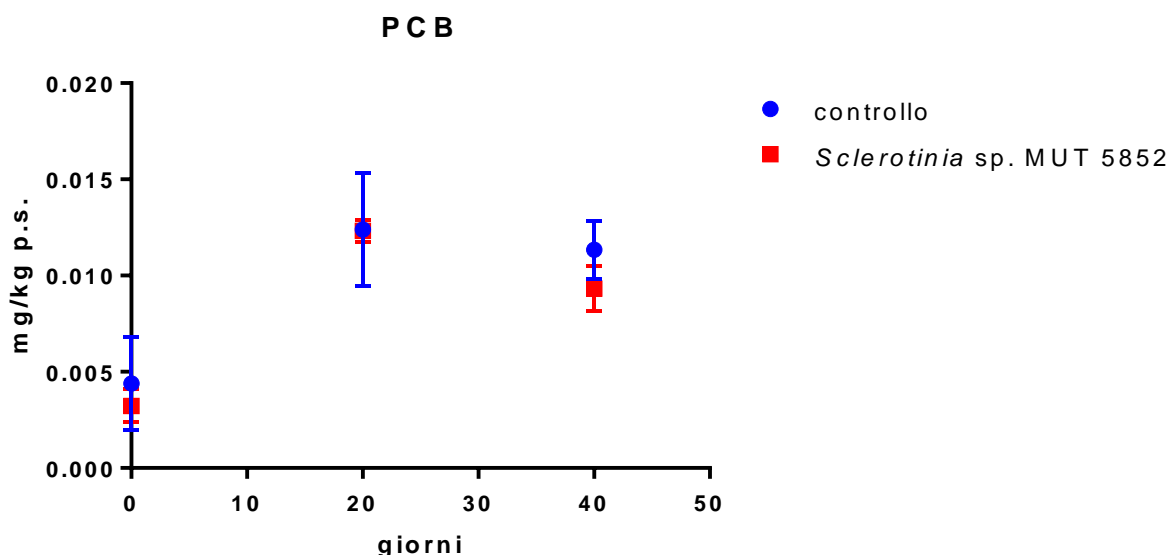


Figure 60 Evolution de la concentration en PCB lors des essais de bioremédiation. Les barres d'erreur représentent l'erreur moyenne standard (SEM)

Tableau 24 Évaluation de la signification statistique par comparaison multiple (essai de Tukey) de la concentration en PCB à différents temps d'échantillonnage.

Test de comparaison multiple de Tukey pour les PCB	signification
contrôle	
0 jours vs. 20 jours	***
0 jours vs. 40 jours	***
20 jours vs. 40 jours	ns
inoculé	
0 jours vs. 20 jours	***
0 jours vs. 40 jours	*
20 jours vs. 40 jours	ns

6.2.2 Pyrène

La teneur en pyrène a été déterminée par un laboratoire externe utilisant le protocole d'extraction EPA 3550C 1996 "Extraction de la matière organique semi-volatile par sonication" et la technique de dosage gaz-gazchromatographie EPA 8100 1996" détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID)".

Alors que la concentration des pyrènes dans le témoin est similaire à celle des PCB, la distribution du traité est différente de celle du contrôle. La pente de la droite interpolée entre les points n'est cependant pas significativement différente de zéro, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu de diminution sensible de la concentration en pyrène au cours des 40 jours d'essai de bio-remédiation assistée par le champignon.

Une approche utilisant les points simulés au temps 60 et 80 jours de traitement, tout à fait analogue à celle utilisée pour estimer la diminution des hydrocarbures lourds à des temps de traitement prolongés (60 et 80 jours), ne montre pas de réduction significative de la concentration de pyrène (non montré)

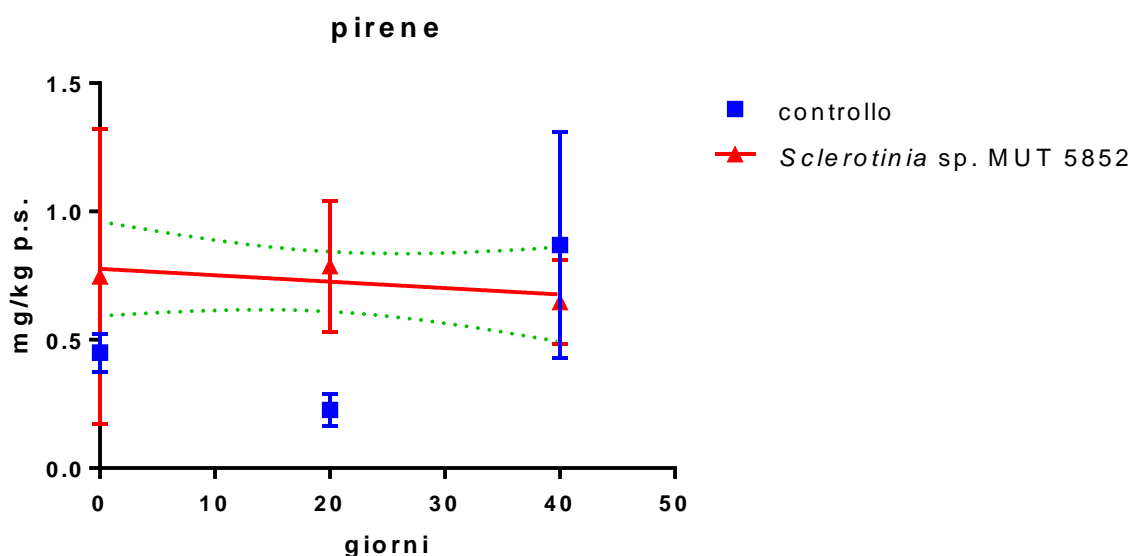


Figure 61 concentration de pyrène pendant les tests échelle banc de bio-remédiation. Les lignes pointillées représentent l'intervalle de confiance à 95%, les barres d'erreur représentent l'erreur moyenne standard (SEM)

6.3 Analyse de la composition de la communauté microbienne par NGS

6.3.1 Alpha diversity

L'analyse de la composition numérique de la communauté microbienne permet d'avancer des considérations sur l'évolution de la communauté microbienne dans le temps, et sur sa différenciation dans les différents types de traitement. Dans cette première étape d'analyse des données organisées en unités taxonomiques, l'objectif est de comparer au niveau numérique la diversité et l'équi-répartition des micro-organismes identifiés entre les différentes unités taxonomiques, sans tenir compte pour le moment de l'identité de ces personnes. Ces deux informations permettent de savoir si vous obtenez :

- 1) réduction du nombre total d'unités taxonomiques estimées (sélection, indice de Chao)
- 2) augmentation du nombre de membres individuels d'une population restreinte (enrichissement, indice de Shannon)

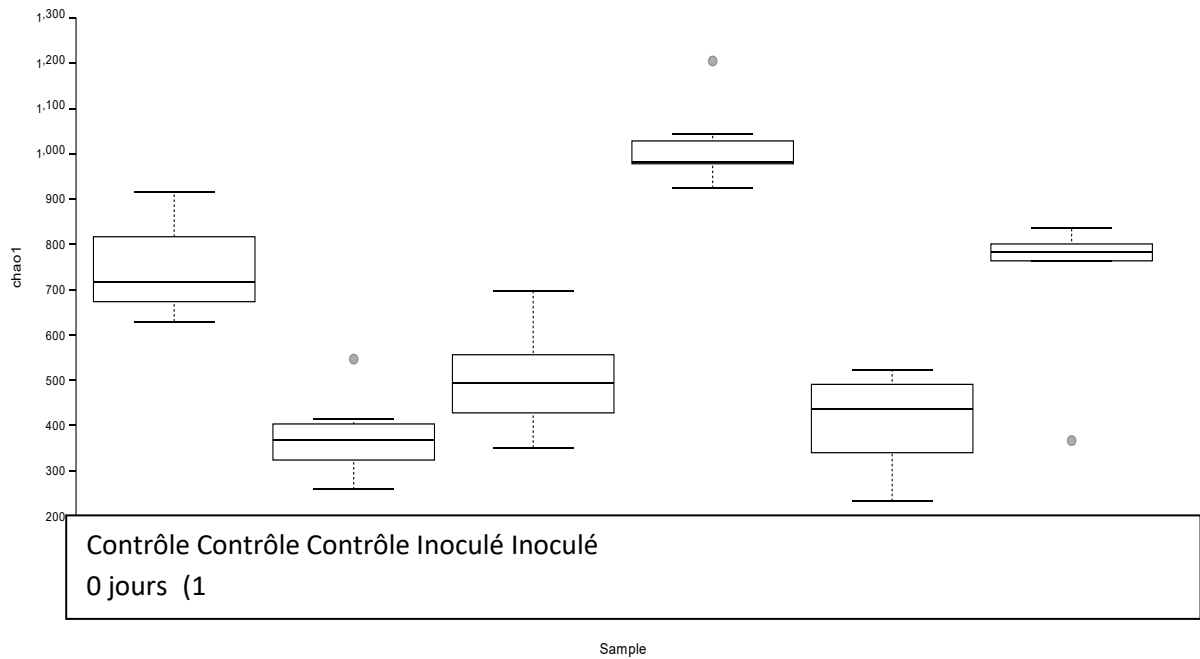


Figure 62 Indice de Chao1 calculé après une raréfaction à 34500 unités taxonomiques échantillonnées pour chaque échantillon : la représentation barres & moustaches (bars & Wiskers) indique la ligne médiane, la boîte représente 1^{er} et 3^e quartile, Les moustaches représentent +/- 1.5 gamme inter-quartile, les points gris représentent les outiliers. Les nombres représentent la signification statistique à 95% (Kruskal-Wallis test + correction de Benjamini-Hochberg FDR pour comparaisons multiples) par rapport à chaque groupe

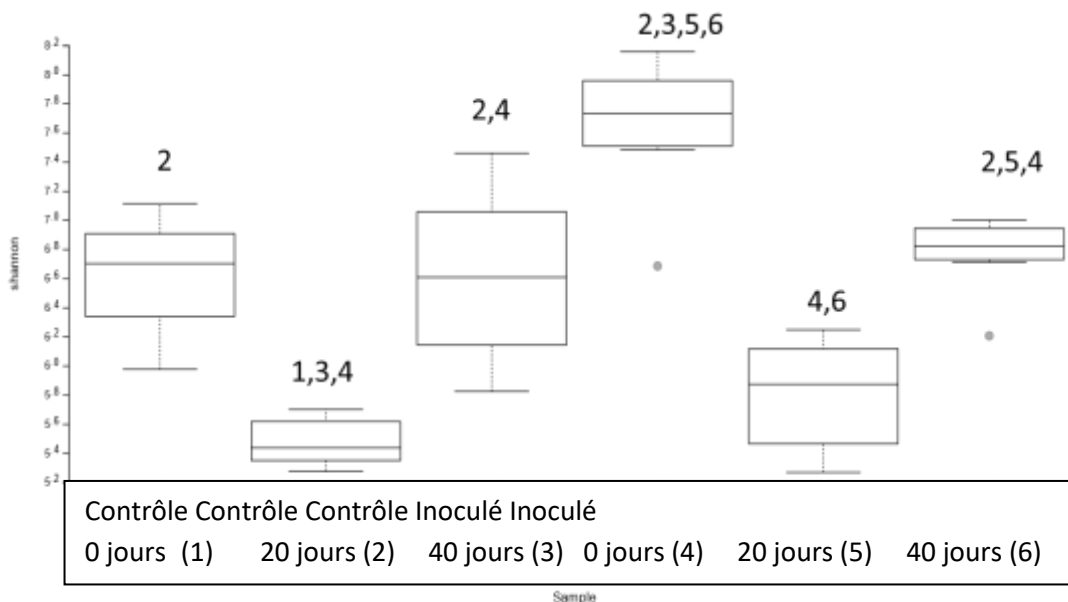


Figure 63 Indice de Shannon calculé après raréfaction à 34500 unités taxonomiques échantillonnées pour chaque échantillon : la représentation barres & moustaches (bars & Wiskers) indique la ligne médiane, la boîte représente 1^{er} et 3^e quartile, Les moustaches représentent +/- 1.5 gamme inter-quartile, les points gris représentent les outiliers. Les nombres représentent la

signification statistique à 95% (Kruskal-Wallis test + correction de Benjamini-Hochberg FDR pour comparaisons multiples) par rapport à chaque groupe

L'indice de Chao1 (figure 62) montre que l'inoculum fongique contribue à un plus grand nombre d'espèces bactériennes éventuellement associées. On observe une réduction des unités taxonomiques observées dans les sédiments non ensemencés et dans les sédiments inoculés sur 20 jours, puis une augmentation qui est égale dans les deux thèses, en supposant un éventuel tassement de taxons bactériens plus proches des conditions de croissance imposées (une variation d'un environnement à alternance oxy/anoxique du sédiment à un environnement aérobie du microcosme).

L'indice de Shannon (figure 63) reflète l'indice de Chao1, ce qui montre que le traitement initial entraîne un enrichissement d'un petit nombre de souches bactériennes (effet similaire dans les deux thèses expérimentales) et un rééquilibrage ultérieur de la distribution numérique entre les différents micro-organismes bactériens présents.

Que ce soit dans le cas de l'indice de Chao ou de Shannon, la sélection d'une population dominante ayant éventuellement des fonctions d'intérêt correspond à une diminution monotone de ceux-ci.

6.3.2 Beta diversity

L'analyse plus détaillée de la composition de la communauté microbienne tient également compte de la distance phylogénétique entre les micro-organismes bactériens

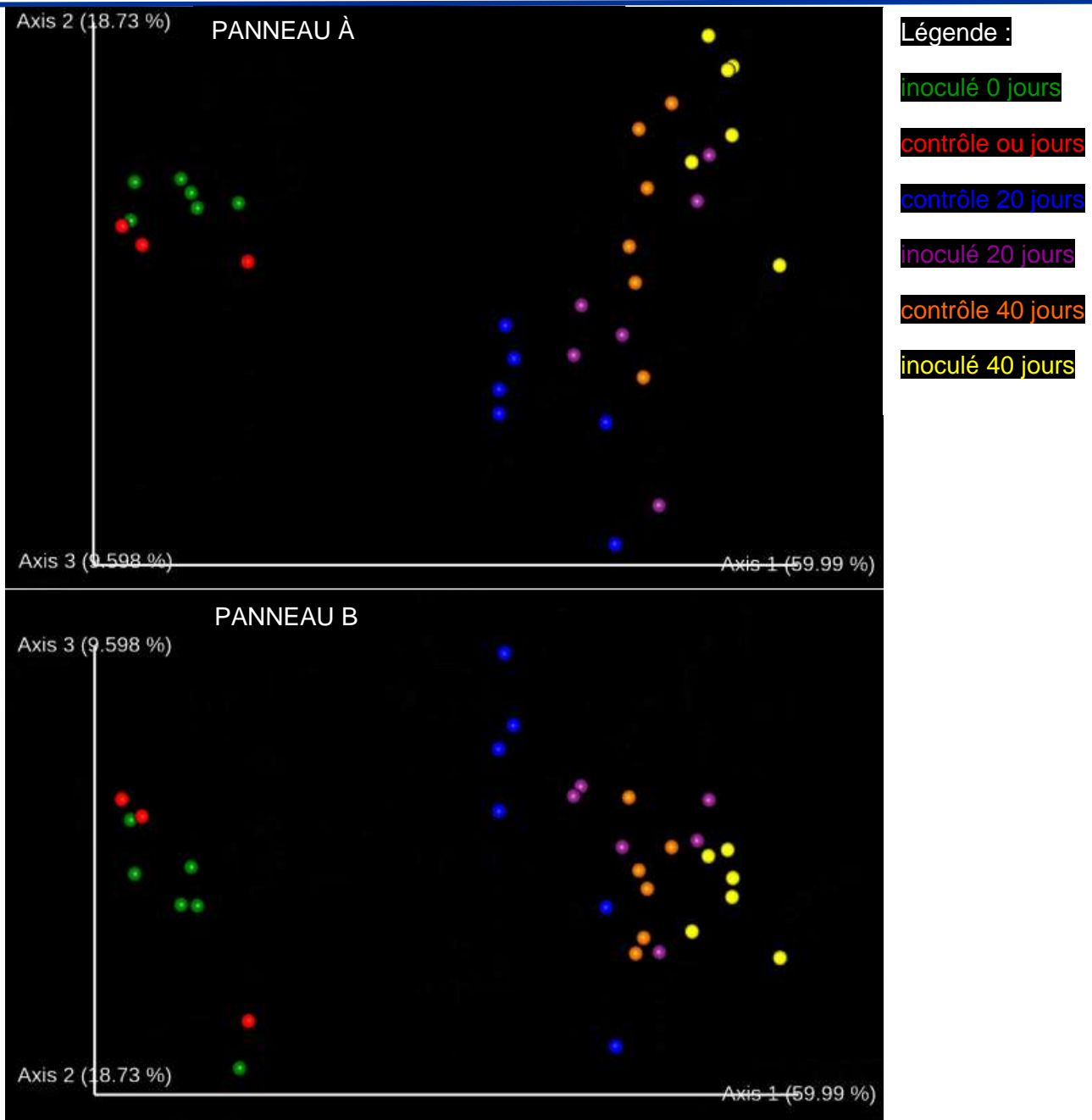


Figure 64 Distance taxonomique et composition des échantillons basée sur l'algorithme Unifrac pesé, représentée par Principal Coordinate Analysis (Pcoa, variance totale représentée 88,318%). Dans le panneau A vue du plan délimité par les axes 1 et 2 (variance totale représentée 78,72%) Dans le panneau B vue du plan délimité par les axes 1 et 3 (variance totale représentée 69,588%) Sur la figure est indiqué le centroïde de chaque réplikat. Le groupe témoin 0 jours contient 3 réplikat, les 6 autres.

L'algorithme Unifrac pesé (Lozupone et al., 2011) pour le calcul de la distance (on entend par estimation de la diversité de deux ou plusieurs communautés microbiennes), tient compte de l'information taxonomique provenant d'un arbre phylogénétique construit avec les unités taxonomiques appartenant à chaque échantillon, et du nombre d'unités taxonomiques de chaque

échantillon : cette information permet d'estimer les différences générales entre deux ou plusieurs communautés microbiennes, en tenant compte de la contribution de composition et de qualité de toutes les unités taxonomiques.

Tableau 25 Analyse de la signification statistique des distances Unifrac pesées pour chaque groupe d'expériences identiques. Le test appliqué est la PERMANOVA avec 999 permutations. * = Signification à 95 % de confiance, ** = Signification à 99 % de confiance, n.s. = Non significatif

groupe 1	groupe 2	Taille de l'échantillon	q-value	signification
Contrôle 0 jours	Contrôle 20 jours	9	0.01875	*
Contrôle 0 jours	Contrôle 40 jours	9	0.01875	*
Contrôle 0 jours	Inoculé 0 jours	9	0.118	n. s
Contrôle 0 jours	Inoculé 20 jours	9	0.01875	*
Contrôle 0 jours	Inoculé 40 jours	9	0.01875	*
Contrôle 20 jours	Contrôle 40 jours	12	0.0075	***
Contrôle 20 jours	Inoculé 0 jours	12	0.0075	***
Contrôle 20 jours	Inoculé 20 jours	12	0.113571	n. s
Contrôle 20 jours	Inoculé 40 jours	12	0.005	***
Contrôle 40 jours	Inoculé 0 jours	12	0.005	***
Contrôle 40 jours	Inoculé 20 jours	12	0.107308	n. s
Contrôle 40 jours	Inoculé 40 jours	12	0.01875	*
Inoculé 0 jours	Inoculé 20 jours	12	0.005	***
Inoculé 0 jours	Inoculé 40 jours	12	0.0075	***
Inoculé 20 jours	Inoculé 40 jours	12	0.01875	*

Il ressort du tableau 4 qu'un processus de réarrangement de la communauté bactérienne est en cours à la fois dans les expériences de bio-stimulation, non inoculées (témoins) et de bioaugmentation (inoculum fongique) : au niveau général, à l'état initial identique (pas de différence significative entre le contrôle et le traitement à 0 jours) et évolution similaire à 20 jours, il est observé que la communauté microbienne du contrôle, bien qu'elle continue d'évoluer (contrôle 40 jours significativement différent du témoin à 20 jours), change plus lentement que celle de l'inoculum fongique (témoin à 40 jours n'est pas significativement différent de l'inoculation à 20 jours).

6.4 Analyse de la composition de la communauté microbienne

L'analyse de la communauté microbienne, exposée dans les paragraphes précédents, permet d'avoir une idée générale de l'effet global induit par la bio-stimulation (landfarming) et l'inoculum fongique (enhanced landfarming).

Il est possible d'observer en détail quelles sont les unités taxonomiques les plus significatives, en se concentrant sur la variation de leur contribution; Plus spécifiquement, il s'agit de mettre en

évidence les unités taxonomiques qui deviennent plus incisives au fil du temps et, parmi celles-ci, celles qui augmentent le plus, les possibilités d'obtenir des abattements significatifs d'hydrocarbures lourds. Il a été montré dans la section précédente

Avec le critère de sélection exposé ci-dessus, la figure 9 met en évidence les familles d'intérêt qui seront discutées en détail dans les paragraphes suivants

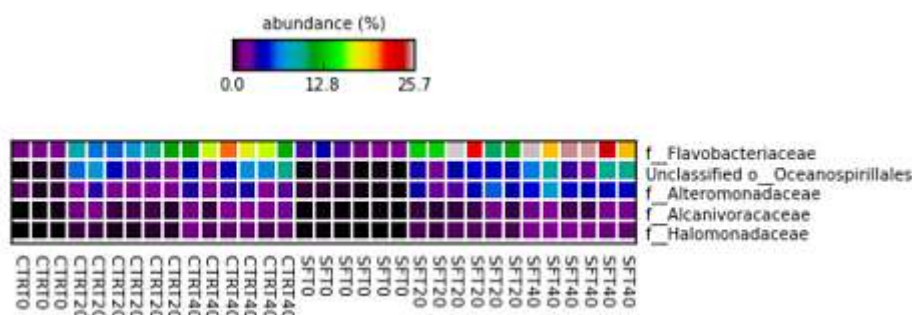


Figure 65 heatmap représentant le pourcentage d'abondance des unités taxonomiques les plus représentées au niveau du filum. L'abondance des unités taxonomiques est représentée individuellement pour chaque échantillon.

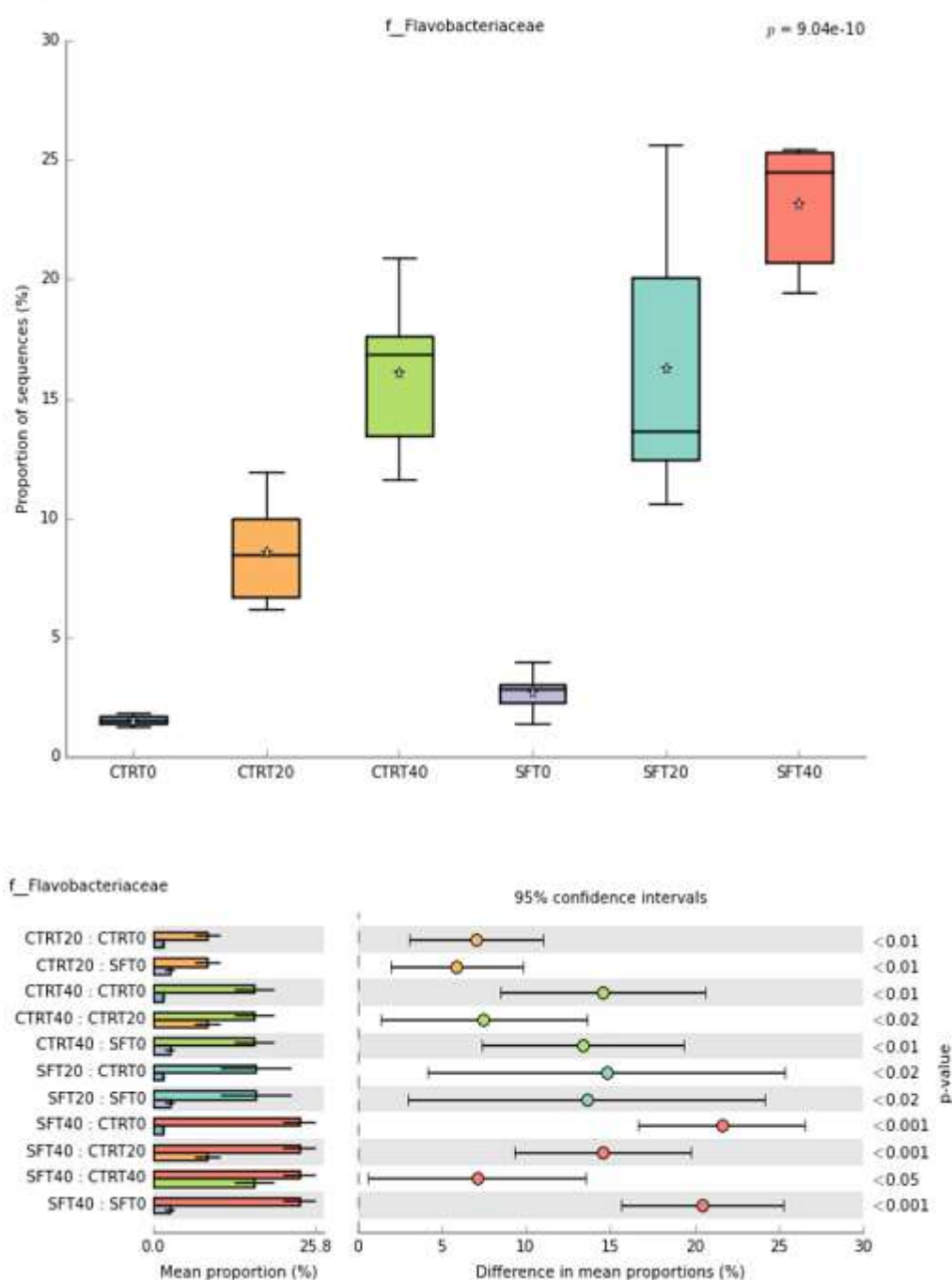
Dans la section suivante, pour chaque unité taxonomique d'intérêt, nous indiquons une paire de graphiques ainsi structurés : le premier est un graphique box & Wiskers, et représente le pourcentage de l'unité taxonomique obtenu en regroupant les échantillons individuellement représentés à la figure 9 et leurs sous-groupes éventuels. La signification des symboles indiqués dans ce type de graphique est la suivante : la ligne au centre de la boîte indique la médiane, la boîte représente 1 % et 3 % quartile, Les moustaches représentent +/- 1,5 fois la plage inter-quarts, les croix représentent les outiliers et les étoiles représentent la valeur moyenne de chaque groupe de répliqués.

À la suite du boxplot on rapporte un graphique représentant les multiples statistiquement significatifs : on a effectué une ANOVA suivie d'un post-hoc *test* de Games-Howell avec correction pour les multiples avec le Benjamini-confrontiHochberg, qui maintient le False Discovery Rate (FDR) en dessous de 1%

6.4.1 Analyse détaillée de la communauté microbienne

Certains types de *Flavobacteriaceae* tels que *Flavobacteriou naphthae* (Chaudhary and Kim, 2018) ou *Flavobacteriou petolei* (Chaudhary et al., 2019) ont été isolés par des environnements caractérisés par une fortécotamination pétrolière, et ont la capacité de dégrader les hydrocarbures (dégradation jusqu'à 60 % de diesel pour *F. petolei*)

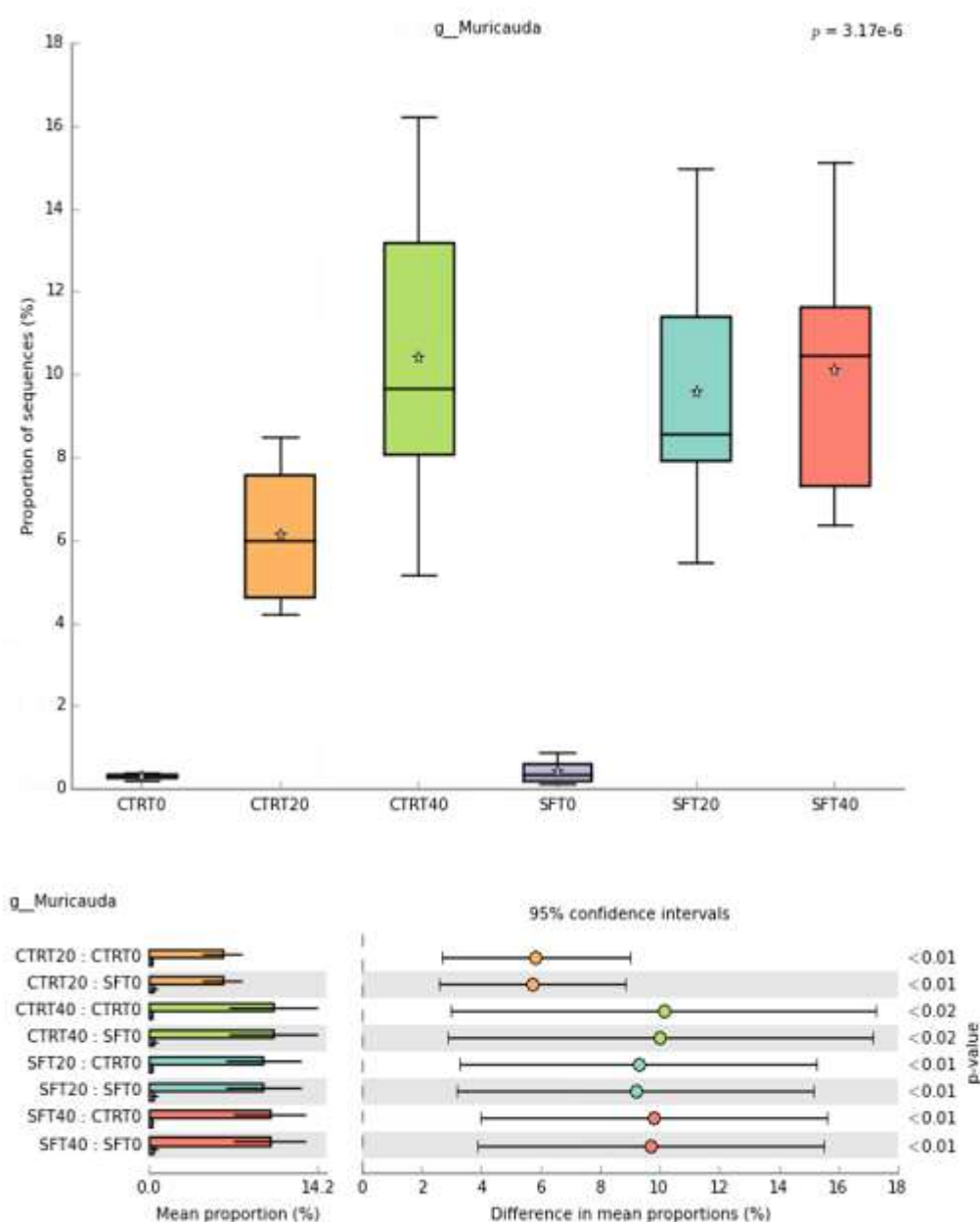
Dans la famille des Flavobacteriaceae, *il y a une abondance significativement plus importante (7% environ) dans le microcosme inoculé avec un champignon à 40 jours que dans le cas de l'inoculation simultanée*



Figures 66

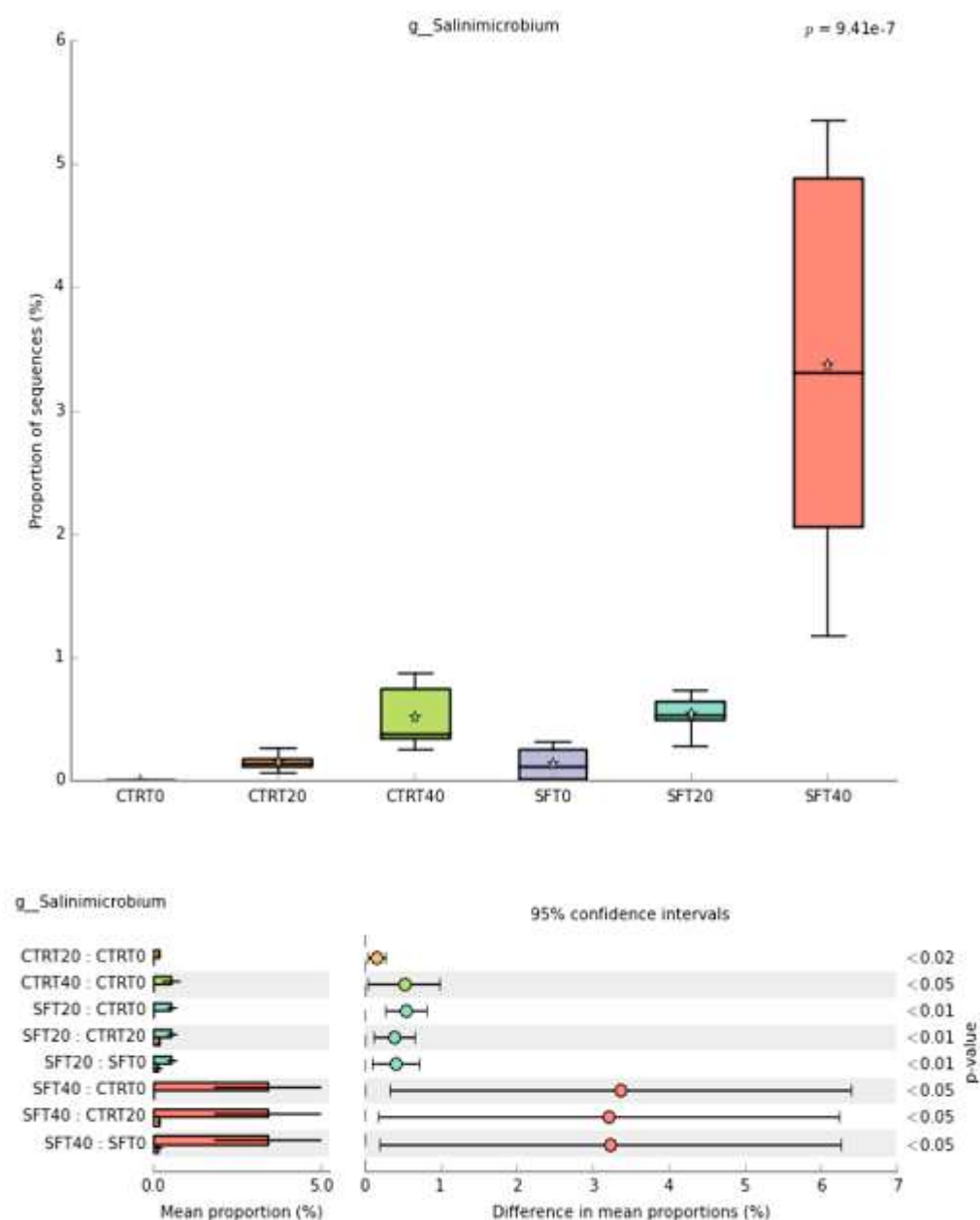
Au niveau du genre, *Muricauda* représente *respectivement* 63 % et 46 % de toutes les unités taxonomiques identifiées comme Flavobacteriaceae du traitement et du contrôle au temps 40 jours.

Parmi les 19 espèces actuellement décrites, on peut trouver des bactéries hydrocarbonoclastiques comme *Muricauda olearia* (Hwang *et al.*, 2009).



Figures 67

L'unité taxonomique associée à *Salinibacter sp.* : ce genre a été montré, par des techniques d'investigation dépendant non culture *comme* Degrading Gradient Gel Electrophoresis (DGGE), comme associé à la stimulation de la communauté bactérienne hydrocarbonoclastique par l'ajout de spike de composés dérivés du pétrole (Dashti et al., 2019).



Figures 68

À l'intérieur de l'ordre *Alteromonadales*, qui se maintient constant à des niveaux compris entre 15 et 20% du total pendant toute l'expérimentation et dans les deux thèses expérimentales (donnée non montrée), il est possible d'identifier la famille des *Alteromonadaceae*, qui est majoritairement sélectionnée dans la thèse inoculée avec *Sclerotinia* MUT 5852

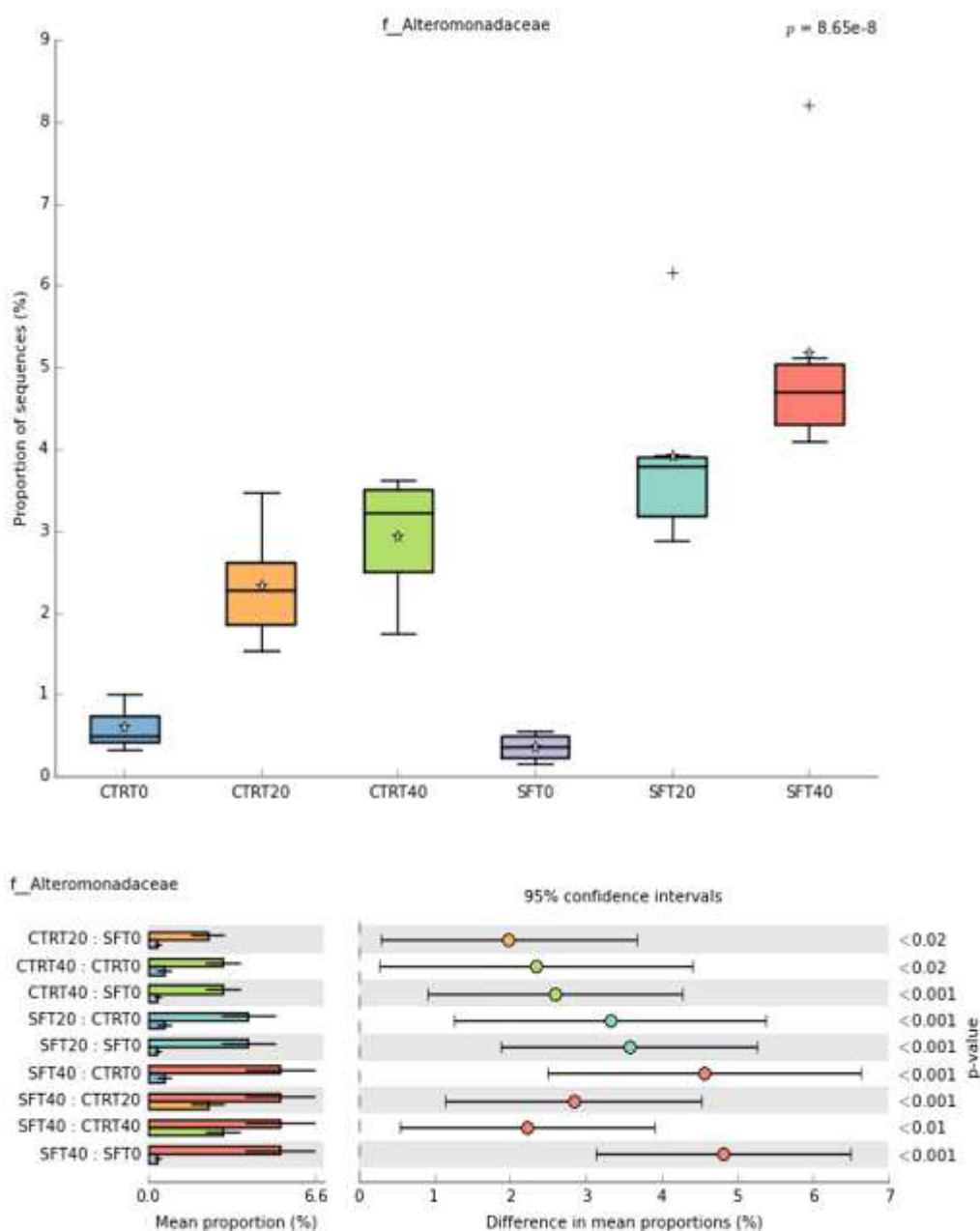


Figure 69

La majorité des espèces appartenant à l'ordre des *Alteromonadales*, et notamment la quasi-totalité de la famille des *Alteromonadaceae*, comprend des micro-organismes d'origine marine qui nécessitent du sodium pour leur croissance.

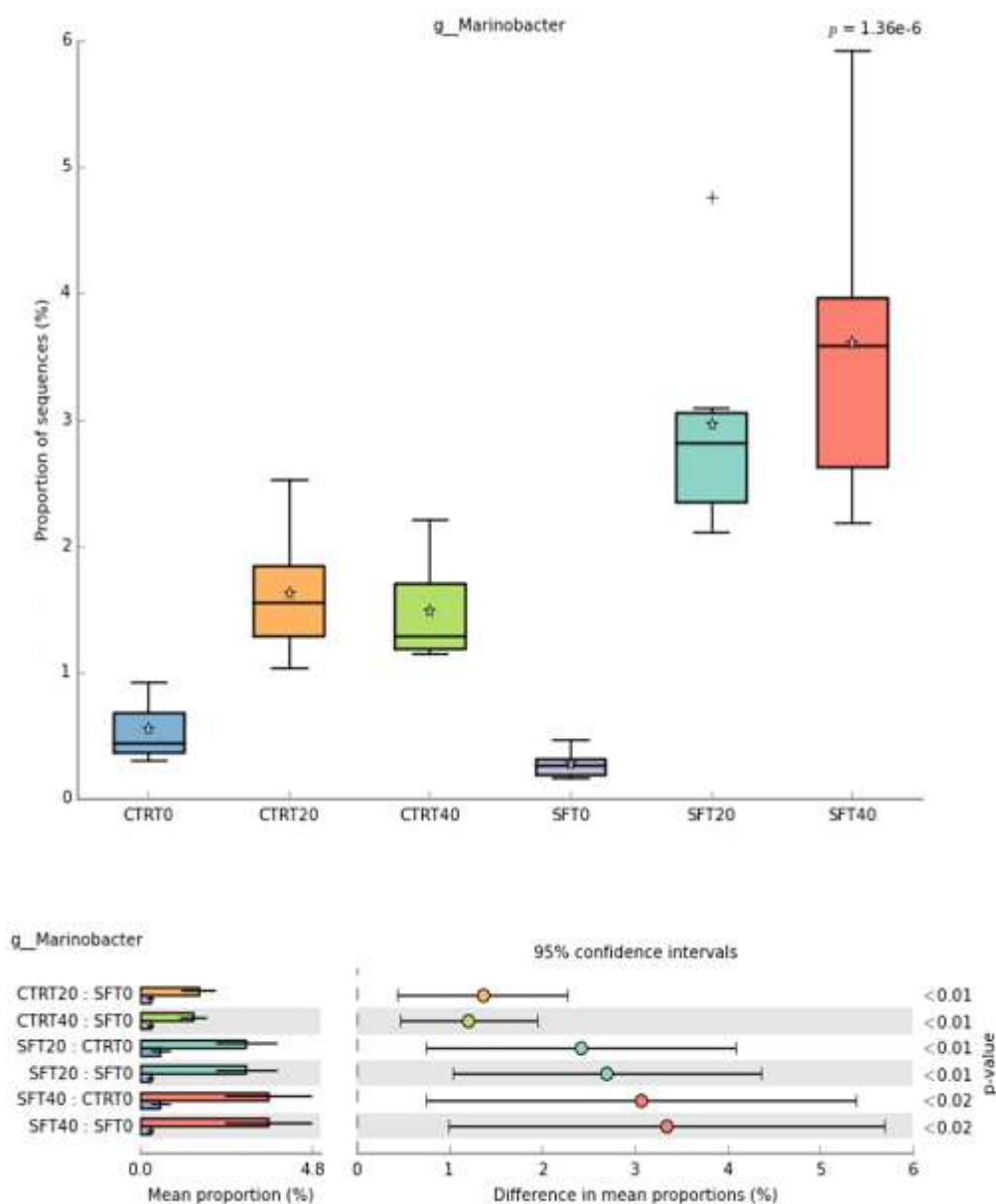
Cela indique que la salinité du sédiment à traiter est telle qu'elle reproduit des conditions similaires à celles d'un milieu marin.

Les membres de la famille *Alteromonadaceae* sont caractérisés par un besoin limité en nutriments, une vitesse de croissance élevée, sont des micro-organismes aérobies obligatoires et hétérotrophes, et présentent des capacités dégradantes élevées.

On peut les trouver fortement représentés dans les communautés marines provenant d'écosystèmes contaminés par des huiles lourdes (Kostka et al., 2011).

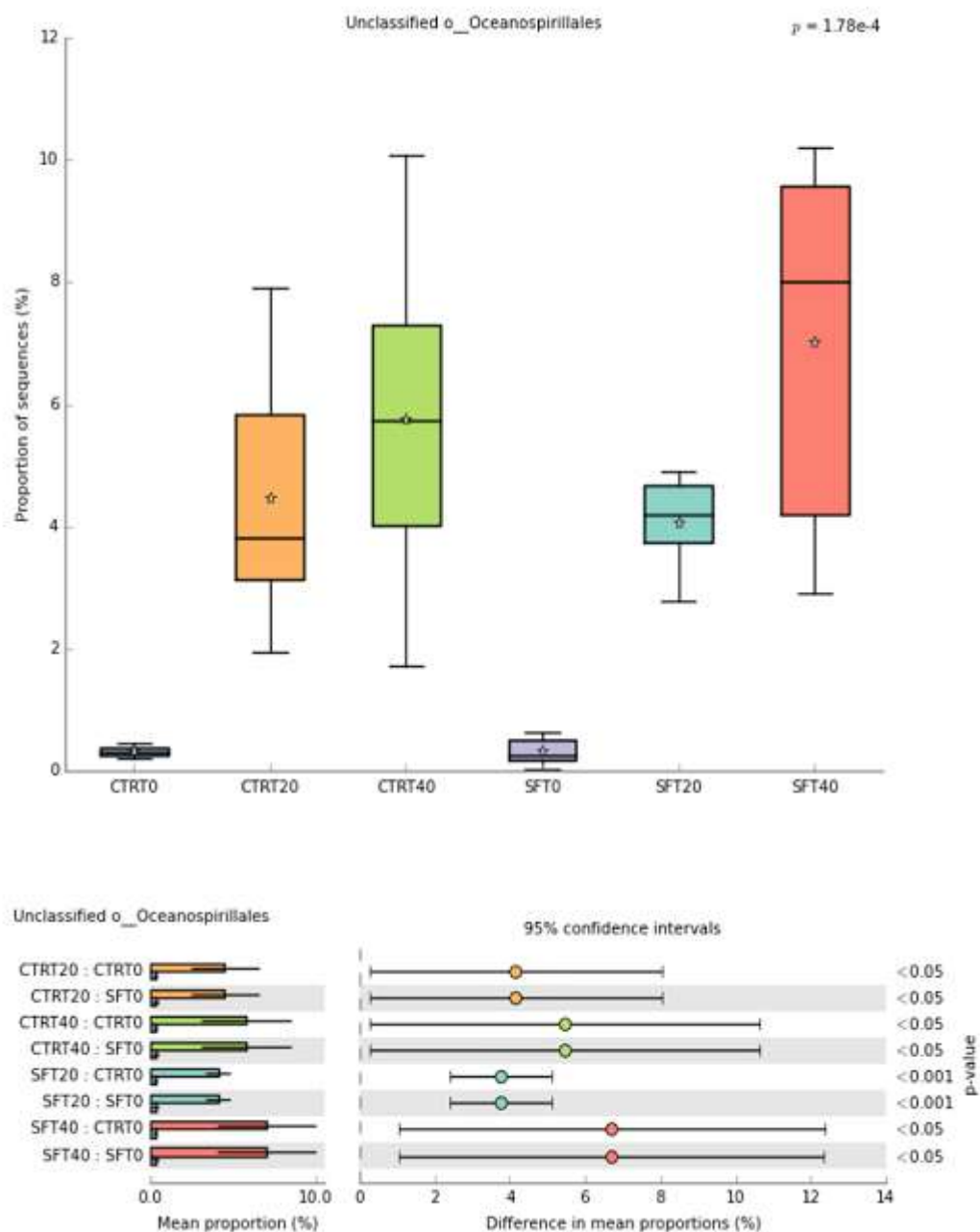
Certains genres appartenant à l'espèce *Marinobacter*, comme *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* (Gauthier et al., 1992) ont été décrits comme des dégradateurs d'hydrocarbures.

Le genre *Marinobacter* est significativement plus représenté dans les mésocosmes inoculés avec le champignon *Sclerotinia* MUT 5852



Figures 70

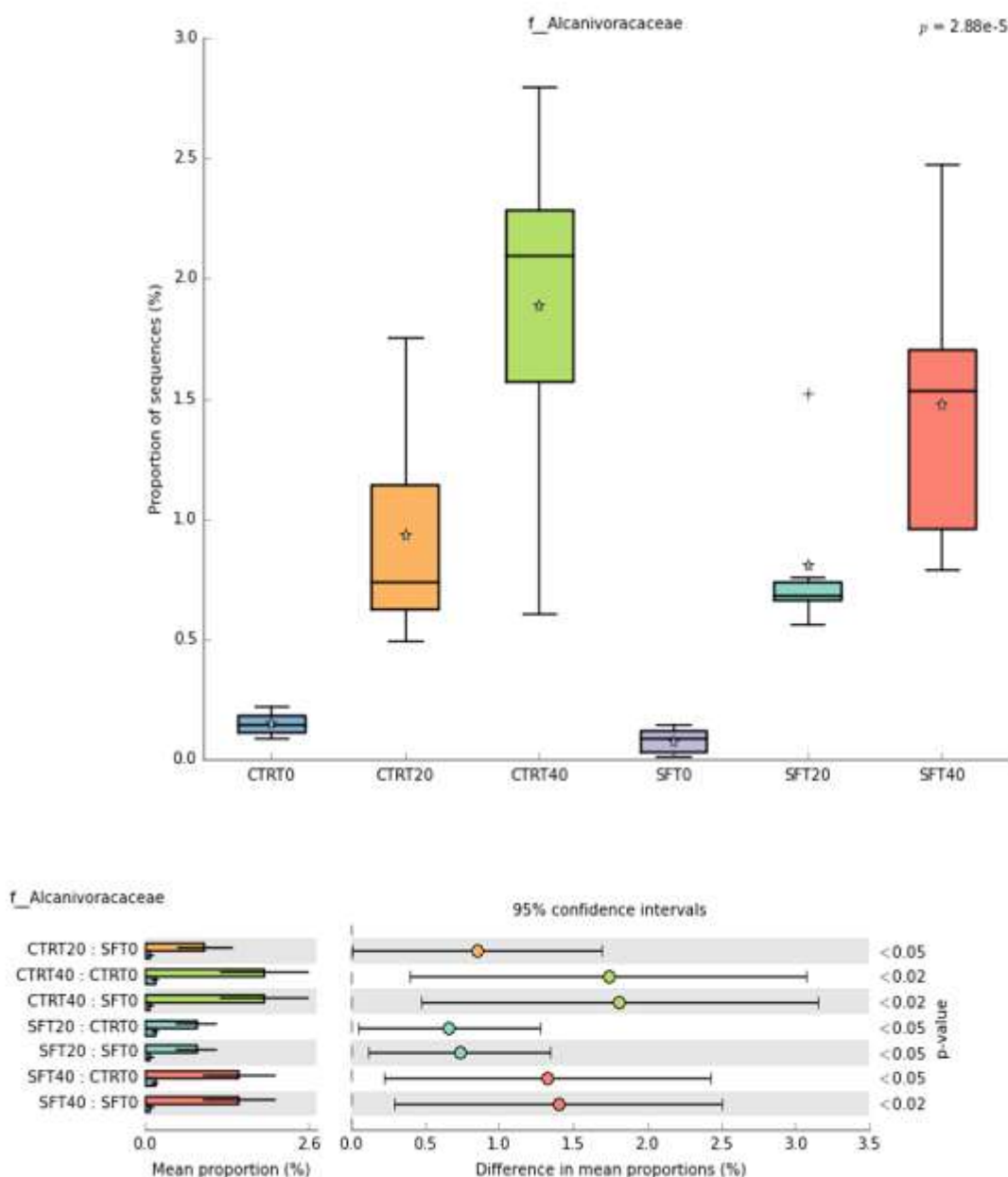
En outre, la présence de micro-organismes appartenant à l'ordre *Oceanospirillales* et dont il n'a pas été possible d'attribuer une famille d'appartenance spécifique est significative. La présence d'*Oceanospirillales* dans les milieux saumâtres est signalée comme étant stimulée par des spikes de contaminants hydrocarbonés (Jurelevicius et al., 2013).



Figures 71

Parmi les membres classés de l'ordre *Oceanospirillales* on peut trouver la famille des *Alcanivoraceae*, qui comprend des espèces capables de dégrader des composés d'origine pétrolière comme principale source de carbone. Ces bactéries aérobies sont d'origine marine et de forte diffusion : l'espèce *Alcanivorax borkumensis*, en particulier, est une bactérie hydrocaruroclastique exclusive, typique des environnements marins contaminés par des hydrocarbures lourds.

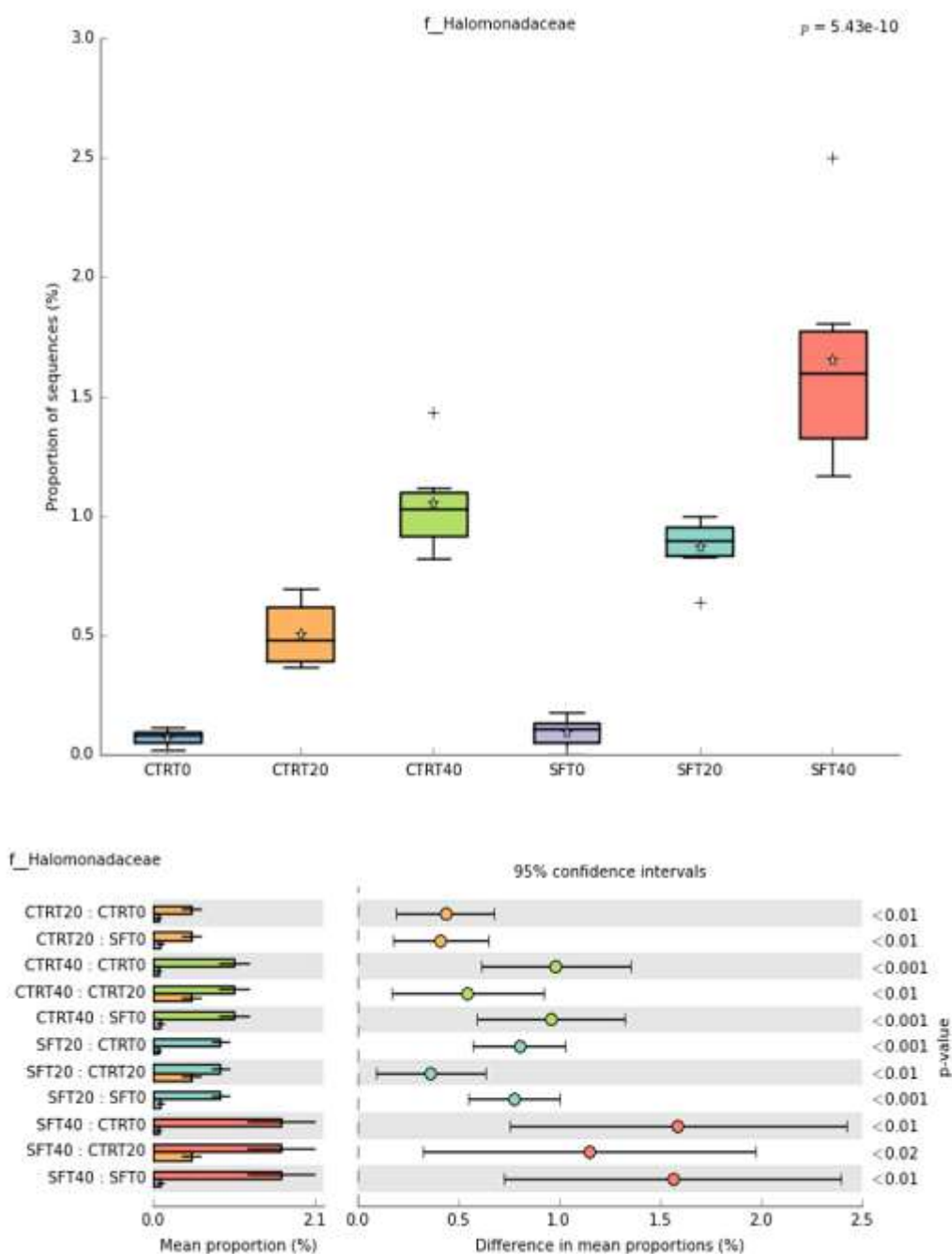
Alcanivoraceae est également *présent* dans le contrôle et dans le microcosme inoculé au champignon, et subit les effets de la bio-stimulation



Figures 72

Une deuxième famille appartenant à l'ordre *Oceanospirillales* est plus stimulée dans les thèses inoculées avec le champignon que dans les Halomonadales. Plusieurs souches appartenant à cette famille ont été isolées et caractérisées, ce qui montre qu'elles ont des capacités dégradantes vers

les , 2014). composés organiques dérivés du pétrole dans des environnements à forte salinité (Fathepure



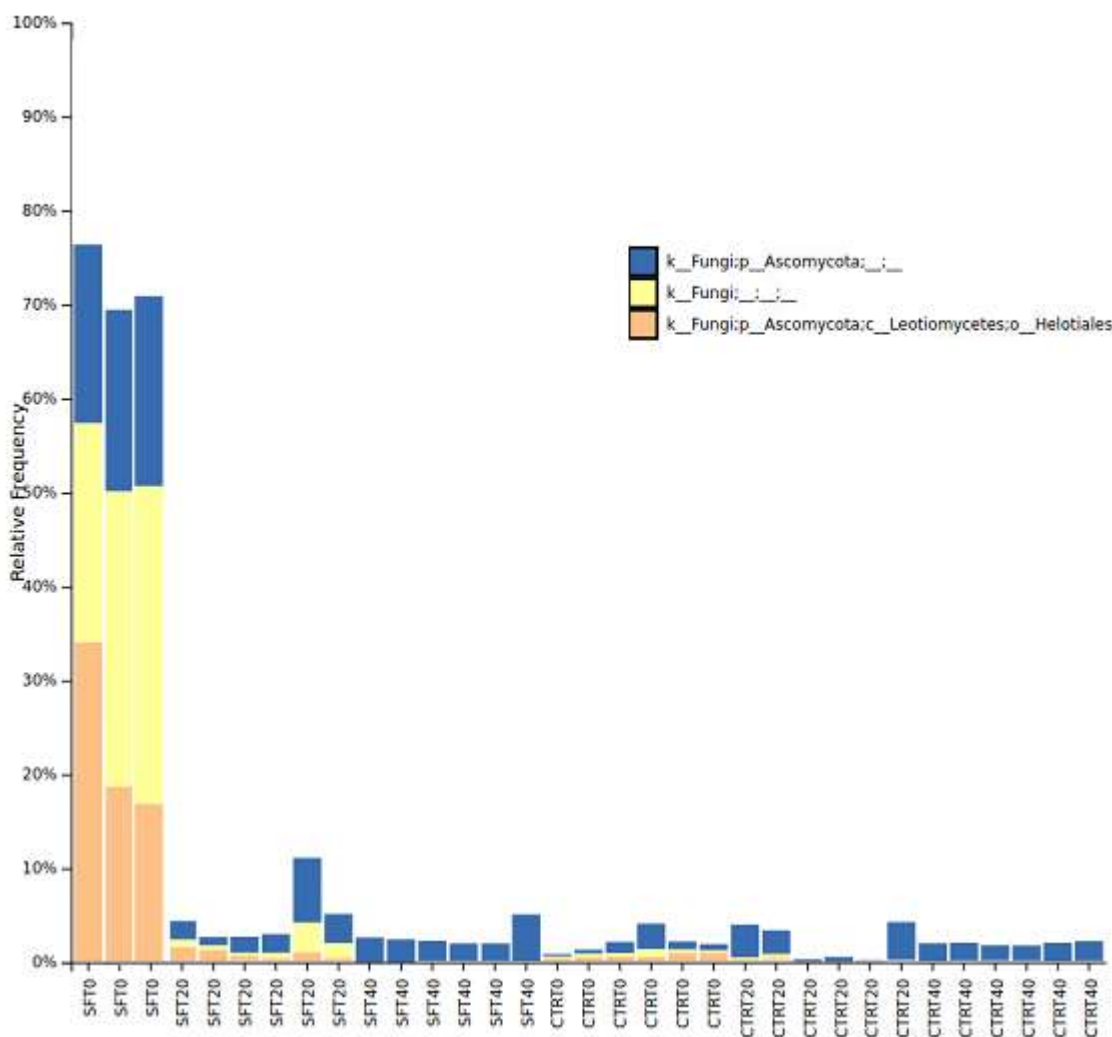
Figures 73

6.5 Communauté fongique

La figure 74 indique le pourcentage cumulé d'unités taxonomiques attribuables au champignon *Sclerotinia* *MUT 5852*, qui a été caractérisé par l'institut Mycotheca Universitatis Taurinensis (MUT) jusqu'au niveau de la famille (royaume Fungi; filum *Ascomycota*; classe *Leotiomycetes*; ordre *Helotiales*; famille de famille Sclerotinaceae)

En particulier, on considère les champignons qui ne sont pas mieux spécifiés (couleur jaune) comme les champignons classés jusqu'au filum comme Ascomycètes (couleur bleue), et les champignons classés jusqu'au niveau de l'ordre comme Helotiales (couleur saumon)

Les Unités taxonomiques ont été caractérisées par le séquençage du marqueur taxonomique ITS1 (Inter Transcribed Spacer) entre la séquence codante pour la sous-unité ribosomale 5.8 S et celle 18 S, afin d'assigner l'unité taxonomique de référence.



Figures 74 Composition de la communauté fongique dans l'inoculé avec *Sclerotinia* MUT 5852 (SF) et bio-stimulé (CRT) dans le codage de l'échantillon, T0, T20, et T40 indiquent respectivement 20 et 40 jours de traitement.

Comme on peut le constater, bien que les unités taxonomiques associées au champignon inoculé soient prépondérantes au début de l'expérimentation, le champignon *Sclerotinia* *MUT* 5852 ne parvient pas à s'adapter aux conditions d'incubation du microcosme : les raisons sont à imputer au fait que le champignon utilisé, bien qu'il se soit avéré efficace dans l'abattage des hydrocarbures lourds contenus dans les sédiments de dragage, ne soit pas autochtone.

Plus précisément, le champignon *Sclerotinia* *MUT* 5852 a été isolé à partir d'un sédiment saumâtre, après un lavage à l'eau douce, ce qui a porté la teneur résiduelle en chlorures à 3500 ppm, quantité nettement inférieure à celle que l'on trouve dans les sédiments marins non prétraités et qui, comme nous l'avons vu dans l'analyse de la communauté microbienne, favorise la sélection de bactéries aux caractéristiques adaptatives adaptées au milieu marin.

Il ressort de cette première phase expérimentale que la communauté microbienne du sédiment traité présente des genres bactériens qui peuvent être responsables de l'élimination des hydrocarbures lourds. Les bactéries elles-mêmes sont plus stimulées dans les mésocosmes inoculés avec le champignon : une analyse de la communauté fongique, mais elle montre que le champignon alloue *Sclerotinia* *MUT* 5852 ne parvient pas à s'adapter au nouvel environnement dans lequel il est inoculé. En ce qui concerne l'abattage des hydrocarbures totaux, nous avons estimé qu'en prolongeant l'essai à 60 jours on pourrait obtenir une réduction significative du 31% par rapport au 11% estimé pour les mésocosmes dans lesquels a été effectuée la seule biostimulation, et que dans l'état actuel, Cet abattage est principalement imputable à la communauté bactérienne, qui montre des capacités marquées d'adaptation à des environnements de salinité élevée, capacité que l'inoculum fongique n'a pas démontrée. La présence initiale de *Sclerotinia* *Mut* 5852 a donc stimulé la communauté bactérienne, allant vers un effet plus significatif que la simple bio-stimulation (enhanced landfarming vs landfarming). Ceci suggère que l'isolement d'un champignon autochtone peut améliorer sensiblement les résultats obtenus par *Fusarium oxysporum*.

Avec cette logique, nous avons mis en place une deuxième expérimentation sur les mésocosmes de sédiment p87 et p91, inoculés avec le nouveau candidat fongique, avec une logique analogue à ceux mis en place pour les tests avec *Sclerotinia* *MUT* 5852. La teneur en hydrocarbures lourds dans les nouveaux mésocosmes sera surveillée jusqu'à 60 jours.

Les données préliminaires concernant la concentration en hydrocarbures lourds (temps initial et 15 jours de traitement) sont présentées ci-dessous.

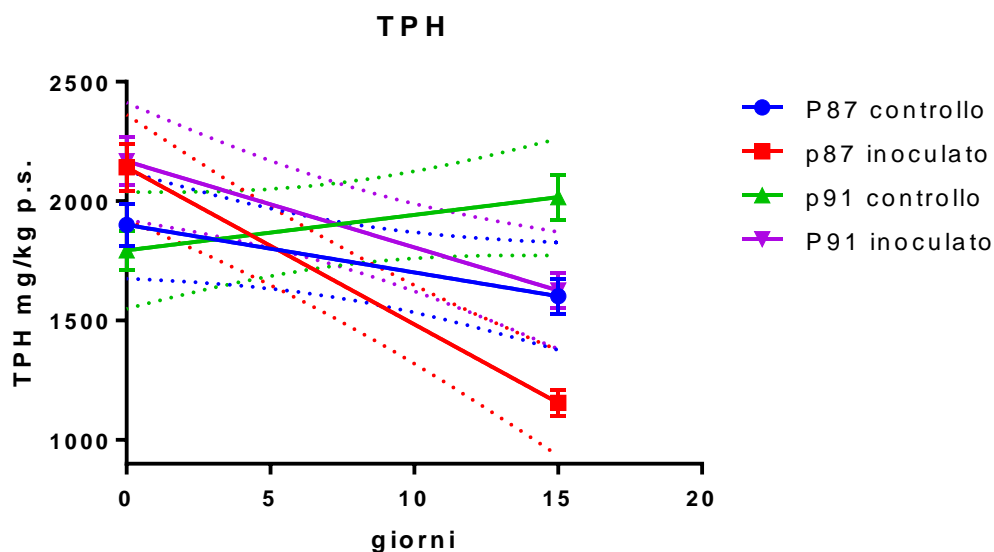


Figure 75 graphique de la concentration en hydrocarbures lourds en fonction du temps de traitement. Les barres d'erreur représentent l'erreur moyenne standard pour 3 réplicats. Les lignes pointillées représentent l'intervalle de confiance à 95% de l'interpolation.

On note que la teneur en hydrocarbures constatée dans les mésocosmes, après amendement avec du lignocellulose et du sable inerte, a déjà, après 15 jours, un caractère descendant dans toutes les thèses, à l'exception du sédiment P91 bio-stimulé (P91 contrôle)

Le Tableau 26 présente un test statistique de signification pour montrer si la diminution observée dans la Figure 75 est réelle ou non.

Tableau 26 Analyse statistique de la pente des droites interpolées sur la figure 75

La différence entre les pentes est significative				
	F	P	significativité	Équation
P87 contrôle	6,781	0,0598	Non significatif	[TPH] = -19,93*jours + 1901
P87 inoculé	77,11	0,0009	Oui, à 99.9%	[TPH] = -65,8*jours + 2142
P91 contrôle	3,199	0,1482	Non significatif	[TPH] = +14,87*jours + 1794
P91 inoculé	18,69	0,0124	Oui à 99,5 %	[TPH] = -36,07*jours + 2167

La diminution de la concentration des deux sédiments inoculés avec le champignon *Fusarium oxysporum* est significative.

On note également que pour le sédiment P91, le champignon est le seul à contribuer au processus de dégradation, tandis que pour le sédiment P87, la communauté microbienne bio-stimulée induit un effet quasi significatif (P-value 0.0598).

L'abattement des hydrocarbures lourds dans les thèses inoculées est de 46 % pour le sédiment P87 et de 24 % pour le sédiment P91.

La diminution presque significative, due au traitement de bio-stimulation pour le sédiment P87, correspond à une diminution de 15,7% en pourcentage.

Intervalli di confidenza 95% (Šidák)

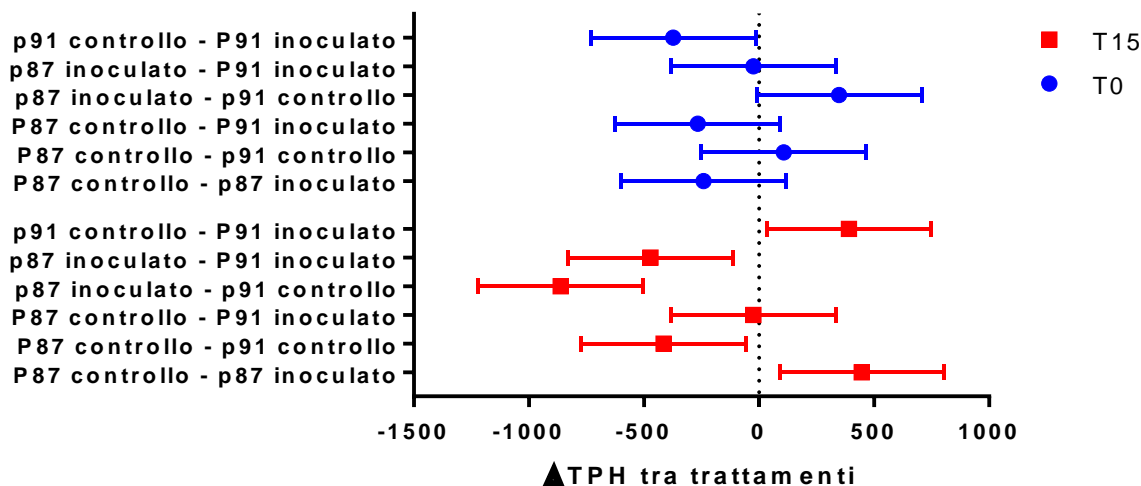


Figure 76 Comparaison multiple des concentrations d'hydrocarbures lourds dans les différentes thèses expérimentales et au temps 0 et 15 jours, avec intervalle de confiance à 95% Calcul effectué par l'analyse de la variance bidirectionnelle avec l'essai post-hoc de Šidák.

De la figure 76 on peut remarquer qu'il n'y a pas de différence significative entre toutes les thèses au moment initial (seule exception celle entre P91 contrôle et inoculé), et comme au temps 15 jours, les thèses diffèrent significativement (seule exception P87 contrôle et P91 inoculé). La variation positive entre P91 témoin et inoculé, et P81 témoin et inoculé, tous deux après 15 jours de traitement, montre plus clairement que c'est le champignon inoculé qui contribue à la réduction de la concentration d'hydrocarbures lourds.

Les analyses de la communauté microbienne sont en cours.

6.6 Conclusions

Les essais tant en microcosme qu'en mésocosme indiquent que le landfarming est accompagné par l'activation de populations bactériennes décrites comme potentiellement hydrocarburoclastiques dans la littérature, ou autrement associés à des activités dégradantes de composés organiques d'origine pétrolière récalcitrants à la biodégradation. L'enhanced landfarming a un autre effet stimulant associé à la bioaugmentation de la biomasse fongique. L'absence de persistance de la souche fongique *Sclerotinia* sp. MUT 5852 dans la matrice en traitement pour le temps de l'essai en mésocosme n'est pas facile à interpréter et ne permet pas de trouver un mécanisme de synergie entre l'inoculum fongique et la composante bactérienne. Ce passage ultérieur pourra éventuellement être clarifié après l'analyse de l'écologie microbienne de l'expérimentation en mésocosme, encore en cours, ainsi qu'une prévision éventuelle des temps de traitement.

7 Bibliographie

APAT 2007, *Manuel pour la manutention des sédiments marins* - Institut Central pour la Recherche Scientifique et Technologique Appliquée à la Mer, APAT et Ministère de l'Environnement et de la Protection du Territoire et de la Mer, 2007

Altschul, S. F., W. Gish, W. Miller, E. W. Myers, et D. J. Lipman (1990). "Basic local alignment search tool". In : *Journal of molecular biology*, 215(3), pp. 403-410. DOI : 10.1016/S0022-2836(05)80360-2

Becarelli, S., I. Chicca, G. Siracusa, S. La China, A. Gentini, R. Lorenzi, Gi. Munz, G. Petroni, D.B. Levin and S. Di Gregorio (2019). "Hydrocarbonoclastic Ascomycetes to enhance co-composting of total petroleum hydrocarbon (TPH) contaminated dredged sediments and lignocellulosic matrices". In : *New biotechnology* 50, pp. 27-36. DOI : 10.1016/j.nbt.2019.01.006

Chaudhary, D. K., et J. Kim (2018). "Flavobacterium naphthae sp. nov., isolated from oil-contaminated soil". In : *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 68(1), pp. 305-309. DOI : 10.1099/ijsem.0.002504

Chaudhary, D. K., D. U. Kim, D. Kim, et J. Kim (2019). "Flavobacterium petrolei sp. nov., a novel psychrophilic, diesel-degrading bacterium isolated from oil-contaminated Arctic soil". In : *Scientific reports*, 9(1), pp. 1-9. DOI : 10.1038/s41598-019-40667-7

Dashti, N., N. Ali, S. Salamah, M. Khanafer, G. Al Shamy, H. Al Awadhi, and S. S. Radwan, (2019). "Culture independent analysis of hydrocarbonoclastic bacterial communities in environmental samples During oil bioremediation". *Microbiologyopen*, 8(2):e00630, DOI : 10.1002/mbo3.630

Fathpure, B. Z. (2014). "Recent studies in microbial degradation of petroleum hydrocarbons in hypersaline environments". *Frontiers en microbiologie*, 5, 173. DOI : 10.3389/fmicb.2014.00173

Gauthier, M. J., B. Lafay, R. Christen, L. Fernandez, M. Acquaviva, P. Bonin, and J. C. Bertrand (1992). "Marinobacter hydrocarbonoclasticus gen. nov., sp. nov., a new, extremely halotolerant, hydrocarbon-degrading marine bacterium". In : *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 42(4), pp. 568-576. DOI : 10.1099/00207713-42-4-568

Hwang, C. Y., M. H. Kim, G. D. Bae, G. I. Zhang, Y. H. Kim, and B. C. Cho (2009). "Muricauda olearia sp. nov., isolated from crude-oil-contaminated Seawater, and emended description of the genus Muricauda". In : *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 59(8), pp. 1856-1861. DOI : 10.1099/ijse.0.007708-0

Iannelli, R., M. Masi, A. Ceccarini, M. Ostuni, R. Lageman, A. Muntoni, D. Spiga, A. Poletti, A. Marini, and R. Pomi (2015). "Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments : experimental Investigation for plant design". In : *Electrochimica Acta* 181, pp. 146-159. DOI : 10.1016/j.electacta.2015.04.093.

Iannelli, R., M. Masi, and A. Ceccarini (2016). "Gestion et traitement des électrolytes lors de l'épuration électrocinétique de matrices contaminées par des métaux lourds". In : Ingénierie de l'environnement 3.2, pp. 140-152. DOI : 10.14672 /ida.v3i2.466.

ICRAM (2006). Avant-projet de bonifie de l'aire marine incluse dans le périmètre du site de bonifie d'intérêt national de Livourne. Tech. rep., p. 134.

Jurelevicius, D., V. M. Alvarez, J. M. Marques, L. R. F. de Sousa Lima, F. de Almeida Dias, et L. Seldin. (2013). "Bacterial community response to petroleum hydrocarbon amendments in freshwater, marine, and hypersaline water-containing microcosms". In : Applied Environmental Microbiology, 79(19), pp. 5927-5935. DOI :

Kostka, J. E., O. Prakash, W. A. Overholt, S. J. Green, G. Freyer, A. Canon, J. Delgadio, N. Norton, T.C. Hazen, et M. Huettel (2011). "Hydrocarbon-degrading bacteria and the bacterial community response in Gulf of Mexico beach sands impacted by the Deepwater Horizon oil spill". In : Applied Environmental Microbiology 77(22), pp. 7962-7974 DOI : 10.1128/AEM.05402-11

Lageman, R and WPool (2009). "Experiences with field applications of electrokinetic remediation". In : Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater, C. Cameselle and K. R. Reddy. John Wiley & Sons, Inc., pp. 697-717. DOI : 10.1002/9780470523650.ch7.

Lageman, R, W Pool, et G. A. Seffinga (1989). "In-Situ Bodensanierung durch elektrokinetischen Schadstofftransport". En : Sanierung kontaminierter Standorte. Ed. by E. S. Verlag. Vol. 33. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis. Berlin, Germany, pp. 255-282.

Lignes directrices SNPA 18/2018. Analyse granulométrique des sédiments marins. Romano E., Ausili A., Bergamin L., Celia Magno M., Pierfranceschi G., Venti F., 2018.

Lozupone, C., M. E. Lladser, D. Knights, J. Stombaugh, and R. Knight (2011). "Unifrac : an effective distance metric for microbial community comparison". In : The ISME journal, 5(2), pp. 169-172. DOI : 10.1038/ismej.2010.133

Kyung-Jo Kim, D-H Kim, J-C Yoo, K. Baek (2011). *Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment* - In : Separation and Purification Technology 79, pp. 164-169. DOI : 10.1016/j.seppur.2011.02.010

Masi, M. and R. Iannelli (2015). "Traitement électrocinétique de sédiments de dragage portuaire contaminés par des métaux lourds : le projet life+ "SEKRET"". In : Ingénierie de l'environnement 2.2, pp. 45-58. DOI : 10.14672 /ida.v2i2.334.

Cahier ICRAM "Aspects technico-scientifiques pour la sauvegarde ambiante dans les activités de movimentazione des fonds marins : dragages portuaires". Janvier 2002

Romauld, S. I., R. Venkataraghavan, D. Yuvaraj, V. I. Devi, and S. Hashika (2019). "Mycoremediation of Hydrocarbon and its products using *Fusarium oxysporum*". In : Research

Journal of Pharmacy and Technology, 12(9) pp. 4216-4224. DOI : 10.5958/0974-360X.2019.00725.X

Syracuse, G., S. Becarelli, R. Lorenzi, A. Gentini, and S. Di Gregorio (2017). "PCB in the environment : bio-based processes for soil decontamination and management of waste from the industrial production of *Pleurotus ostreatus*". In : New biotechnology 39, pp. 232-239. DOI : 10.1016/j.nbt.2017.08.011

7.1 Réglementation

DIRECTIVE 2000/60/CE Octobre 2000

DIRECTIVE 2008/56/CE Juin 2008

Regolamento (CE) n.1013/2006 14 giugno 2006

Regolamento (CE) n.660/2014 15 maggio 2014

Decreto legislativo n. 152/2006

Decreto ministeriale n.172/2016

Decreto ministeriale n.173/2016

8 Appendice - Autres tests préliminaires d'électrokinésie

Les résultats des expériences préliminaires d'électrokinésie effectuées sur Darse Lucchini et Petite Baignoire sont présentés ci-dessous.

8.1 Résultats des tests de laboratoire d'EK

Les paramètres pertinents pour les essais effectués sont présentés ci-dessous.

	EXP 1 - Préliminaire	EXP 2 - Préliminaire	EXP 3
Provenance du sédiment	<i>Area Darsena Lucchini</i>	<i>Area Vasca Piccola</i>	<i>Area Darsena Pescherecci</i>
Date de début	Février 2019	Mars 2019	Mai 2019
Durée	30 jours	30 jours	60 jours (<i>en cours</i>)
Poids sédiment initial	3.5 kg	3.5 kg	3.5 kg
Courant appliqué	0.5 A	0.5 A	0.5 A
Densité de courant	80 A/m2	80 A/m2	80 A/m2
Anolita	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Catolita	H ₂ O + HNO ₃	H ₂ O + HNO ₃	H ₂ O + HNO ₃
Volume HNO₃	5 lt	3.5 lt	-

Tableau 27 : Paramètres des expériences en laboratoire

Au cours des expériences, des paramètres tels que les conditions d'acidité (pH) de la cellule cathodique, la tension appliquée aux électrodes, le volume de liquide qui a traversé la cellule cathodique et la cellule anodique (EOF - Electroosmotic flow) ont été surveillés en continu et le volume de solution d'acide nitrique consommé (HNO₃) pour maintenir le pH cathodique autour de valeurs de 3.

La première chose que l'on remarque à l'œil nu lors des tests d'électrokinésie est la variation morphologique significative du sédiment, en particulier la décoloration suite à l'avancement du front acide-oxydant. Ceci est probablement lié au processus de dissolution et d'oxydation de la matière organique en raison des conditions d'oxydation produites par l'anode. En outre, on remarque parmi les régions plus claires les plus sombres du sédiment, même l'élimination du fer qui s'accumule sous forme de couche d'hydroxyde de fer et se déplace de la zone anodique vers la zone cathodique. En effet, pendant le traitement, on a la mobilisation des ions fer et on observe à l'œil nu la formation d'un front de couleur rouge/orange, qui atteint lentement la cellule cathodique, due à l'oxydation du fer de Fe²⁺ (bivalent) à Fe³⁺ (trivalent).

Dans les figures ci-dessous figure une séquence d'images prises pendant le traitement d'électrokinésie qui montrent l'évolution du processus décrit ci-dessus.





Figure 1 : Time lapse de l'expérience N puis 1. A) début de l'expérience. B) 5 j. C) 9 j. D) 15 j. E) 20 j. j. F) fin de l'expérience (30 jours).





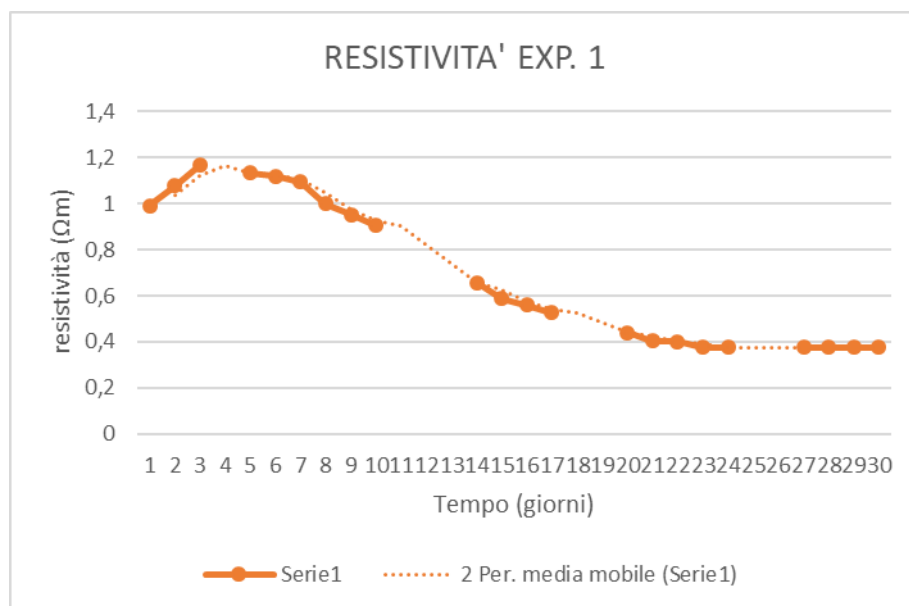
Figure 2 : Time lapse de l'expérience N puis 2. A) début de l'expérience. B) 5 j. C) 9 j. D) 15 j. E) 20 j. j. F) fin de l'expérience (30 jours).





Figure 3 : Time lapse de l'expérience N puis 3 encore en cours. A) début de l'expérience. B) 3 j. C) 8 j. D) 11 j. E) 20 j. j.

Les tendances de la résistivité du sol et de la tension au cours du temps au cours du traitement électrocinétique sont indiquées.



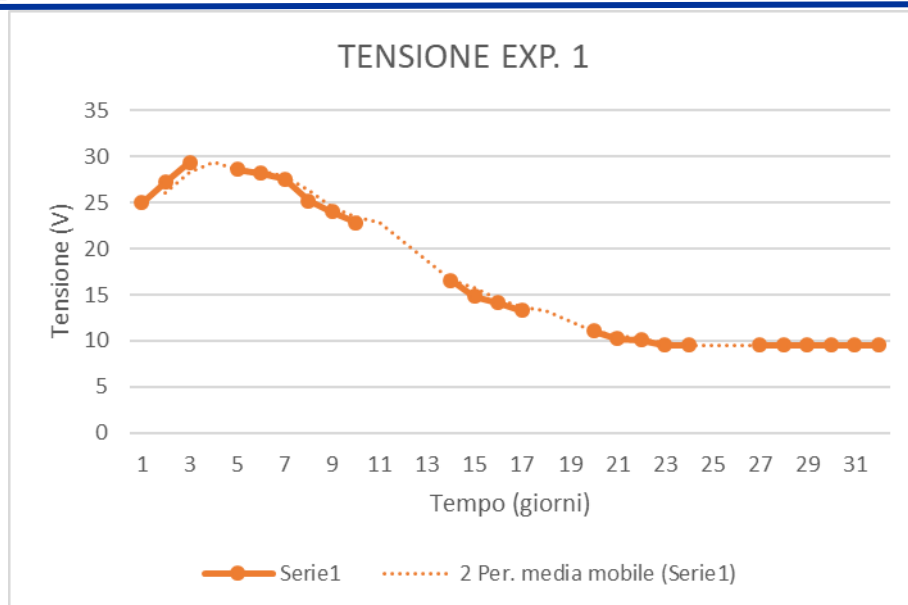
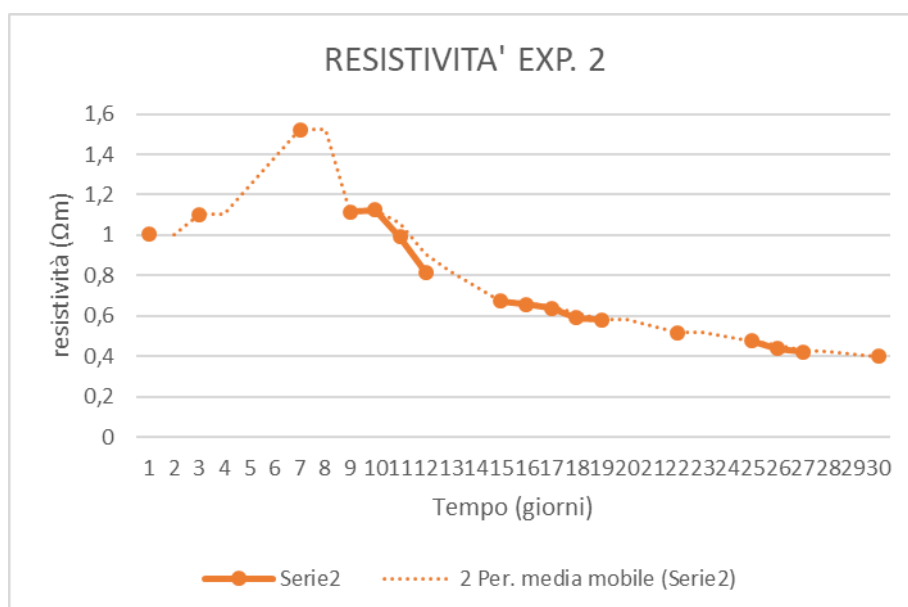


Figure 4 : Graphique de l'évolution de la résistivité de l'expérience N



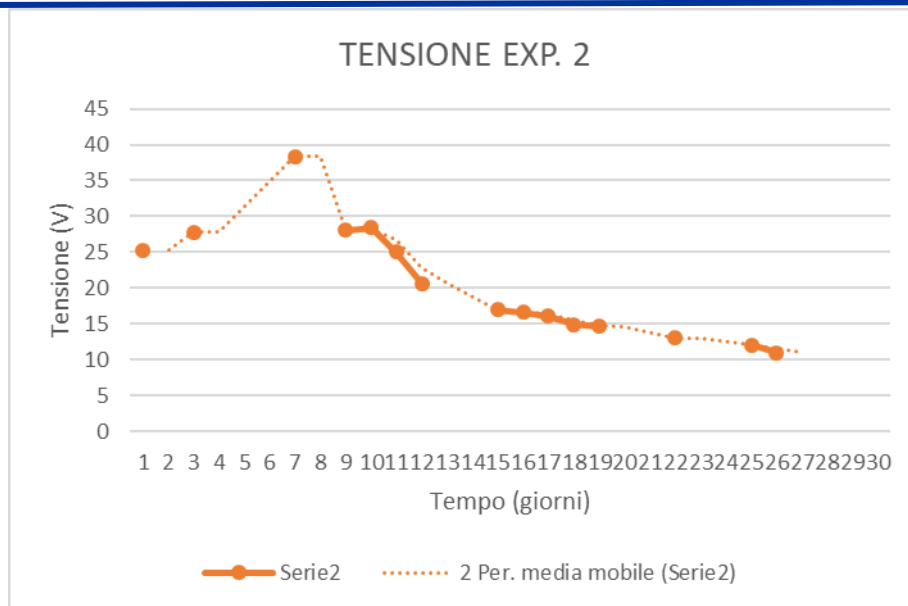


Figure 5 : Graphique de l'évolution de la résistivité de l'expérience N

De l'observation des graphiques de la résistivité, on note une tendance commune : en particulier pendant les premiers jours de traitement, il y a une augmentation de la résistivité qui peut être due à l'élimination progressive de la teneur en chlorure de sodium due à la présence d'eau de mer dans le sédiment. Cela est également confirmé par le fait que pendant la première période de fonctionnement de l'installation, il y a un fort dégagement de chlore à l'intérieur de la cellule anodique, qui atteint un point de massin et qui peut être considéré comme terminé après environ 6 à 7 jours. Les jours suivants, on note une diminution de la résistivité jusqu'à une valeur de $0,4 \, \Omega \cdot m$, commune dans les deux expériences. Ces variations sont essentiellement dues à deux facteurs principaux : le tassement et l'acidification du sédiment. Le premier entraîne une augmentation de la résistivité puisqu'il entraîne une réduction de la surface utile au passage des ions porteurs de charge, tandis que le second entraîne une réduction de la résistivité elle-même puisqu'il conduit à l'augmentation des ions H_3O^+ qui sont porteurs de charge plus efficaces.

Au cours des expériences, le volume de liquide qui a traversé la cellule cathodique et la cellule anodique a également été mesuré, de sorte que les données recueillies ont permis de construire la courbe relative à l'évolution dans le temps du flux électrosmotique (EOF). D'un point de vue analytique, le débit du flux électrosmotique Q_{eo} (m^3/s) peut être macroscopiquement corrélé au coefficient de perméabilité électrosmotique keo au moyen de l'équation suivante [33] :

$$Q_{eo} = keo \cdot E \cdot A$$

où A est la section du flux (m^2), $E = - \nabla \zeta$ (V/m) représente la force du champ électrique et keo est la perméabilité électrosmotique qui dépend des caractéristiques du milieu poreux et du potentiel ζ (ζ) et peut ne pas être constante dans l'espace et le temps si celles-ci changent pendant le traitement. L'équation suppose que ζ et E sont uniformes tout au long du sédiment et n'est donc pas valable si le traitement électrocinétique entraîne des modifications non uniformes aux propriétés de la matrice

elle-même : Dans ce cas, le débit du flux électrosmotique peut être calculé sur la base de la moyenne du volume [32]. L'expression dans la direction X de la \bar{Q}_{eox} (m³/s) est :

$$\bar{Q}_{eox} = -\frac{A\varepsilon}{\eta L} n\tau \int_0^L \zeta E_x dx$$

où ε est la constante diélectrique du fluide (F/m), η est la viscosité du fluide (Ns/m²), L est la longueur du sédiment, n est la porosité, τ la tortuosité et $E_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$ (V/m) est le champ électrique dans la direction E_x .

En accord avec l'augmentation de résistivité on observe pendant les premiers jours des tests une augmentation de l'EOF : en effet l'accroissement de la résistivité conduit à une augmentation de la différence de potentiel électrique appliqué au sédiment et le flux électrosmotique, fonctionnant à courant constant, dépend du gradient ΔV .

Par la suite, après environ 20 jours de traitement, la direction du flux électrosmotique s'est inversée. Cette inversion a été attribuée à la "réduction du pH du sédiment et à la différence de nature de la solution de pores" [23]. L'effet combiné de ces facteurs a augmenté le potentiel Zeta des particules du sédiment : en effet, dès que les valeurs de pH < pHPZC sont atteintes (où pHPZC indique le pH pour lequel la charge nette d'une particule solide est zéro), les particules prennent une charge positive (potentiel Zeta positif) l'acidification progressive du sédiment a augmenté cette charge superficielle positive, provoquant une augmentation du flux vers la direction opposée. Cet effet peut cependant aussi être causé par la présence d'ions NO₃ qui \rightarrow influencent la géochimie du sédiment. En effet, comme cela a été démontré dans la partie expérimentale du projet Life+ Sekret, bien que l'acidification du sédiment ait également été atteinte dans les autres expériences effectuées avec des acides autres que le HNO₃, l'inversion n'a pas été observée.

Les évolutions de l'EOF pour les deux essais sont présentées ci-dessous.

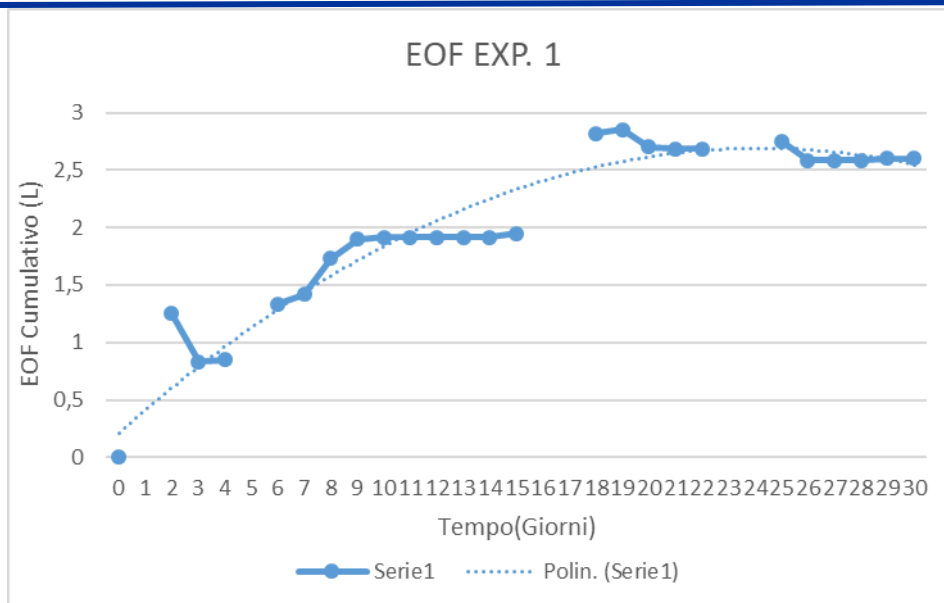


Figure 6 : Évolution du flux électrolytique - Expérience N

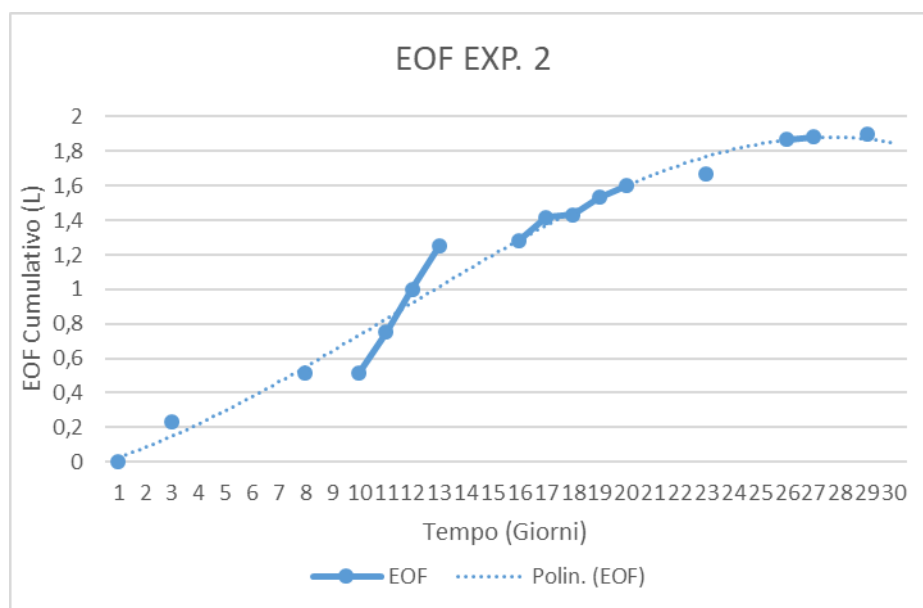


Figure 7 : Évolution du flux électrolytique - Expérience N

Enfin, dans les figures suivantes, on retrace dans un graphique l'évolution cumulée de la consommation d'acide nitrique HNO_3 dans les deux expériences pendant la durée des tests de laboratoire d'électrochimie. Dans les deux expériences, on observe une tendance courante : après les premiers jours où l'acide est utilisé à un niveau zéro ou très faible, la consommation d'acide est supérieure à celle de la seconde moitié au cours de la première moitié des essais.

Ceci est dû au fait que l'anode produit des ions H^+ , tandis que la cathode des ions OH^- : les deux migrent vers les électrodes opposées, puis les H^+ se déplacent vers la cathode et les OH^- vers l'anode.

Ce mouvement produit un gradient de pH dans la matrice solide : l'acidification se propage dans la matrice solide et le pH tend à diminuer (augmentent les conditions d'acidité) près de l'anode pendant qu'il tend à augmenter (augmentent les conditions de basicité) à proximité de la cathode. Cette propagation est assez lente et dès que les ions H^+ atteignent la cellule cathodique, commence la dose contrôlée d'acide pour maintenir des valeurs de pH autour de 3.

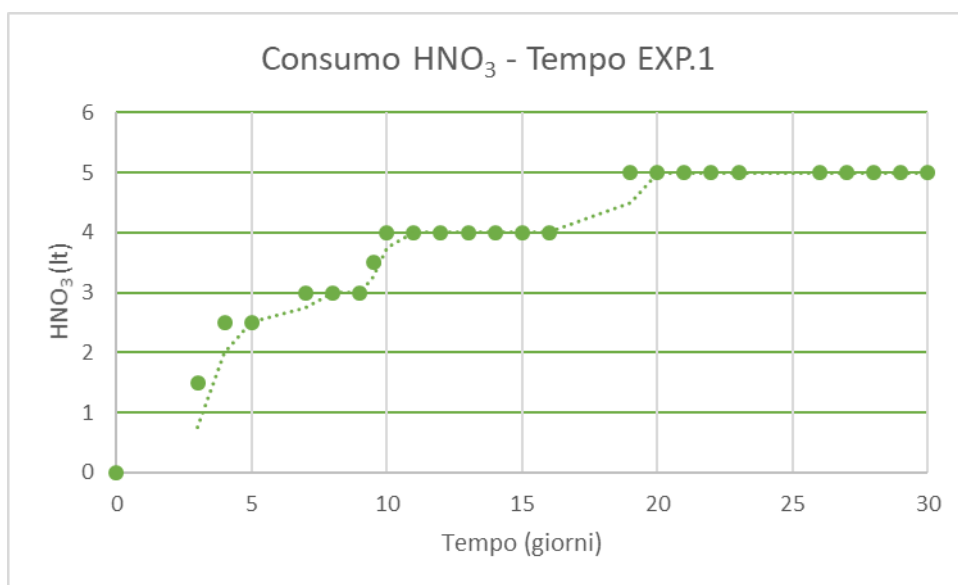


Figure 8 : Consommation HNO_3 - Temps EXP. N

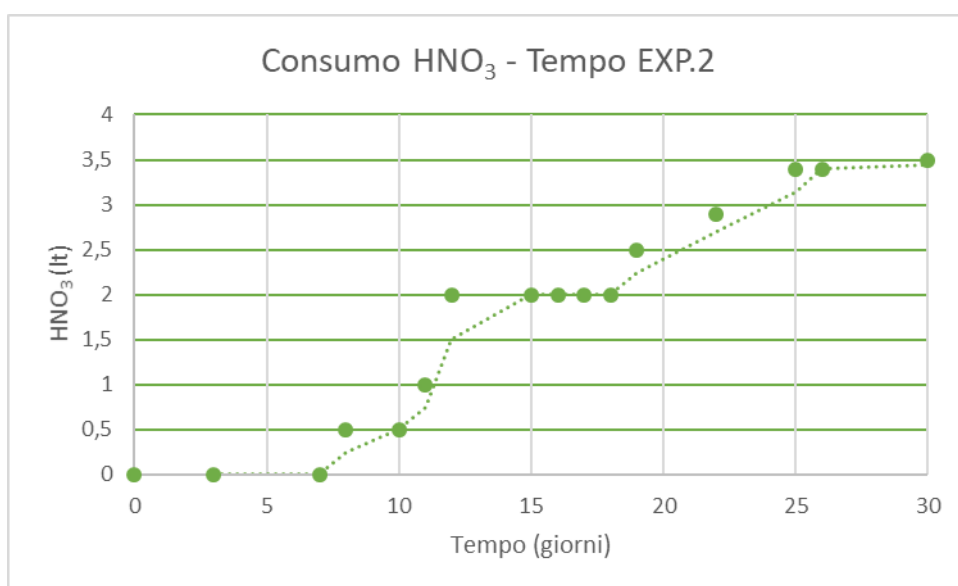


Figure 9 : Consommation HNO_3 - Temps EXP. N

8.2 Analyses chimiques post-K pour la détermination de la teneur en polluants

A l'issue des expériences de décontamination électrocinétique, deux méthodes d'étude différentes ont été utilisées pour le calcul des % d'élimination des contaminants (métaux lourds).

À la fin de l'expérience N essai 1 (des sédiments provenant de la Darse Lucchini du Port de Piombino) s'est analysé la concentration des polluants, transportés pendant le procès d'électrochinois, présents à l'intérieur de l'elettrolita pendant qu'à la fin de l'expérience N (sédiments provenant de la Area Vasca Piccola del Porto di Piombino) le matériel contenu dans la cellule a été subdivisé en 3 parties à peu près égales en volume et envoyé à laboratoire externe pour la caractérisation chimique. On trouvera ci-après la découpe du sédiment à la fin de l'expérience N bis 2.

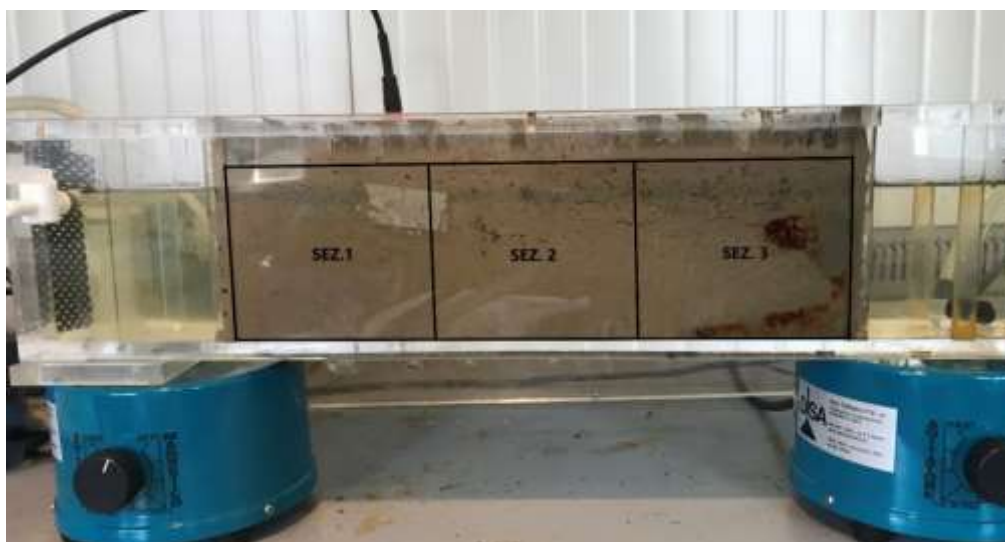


Figure 10 : Schéma de découpage EXP. N

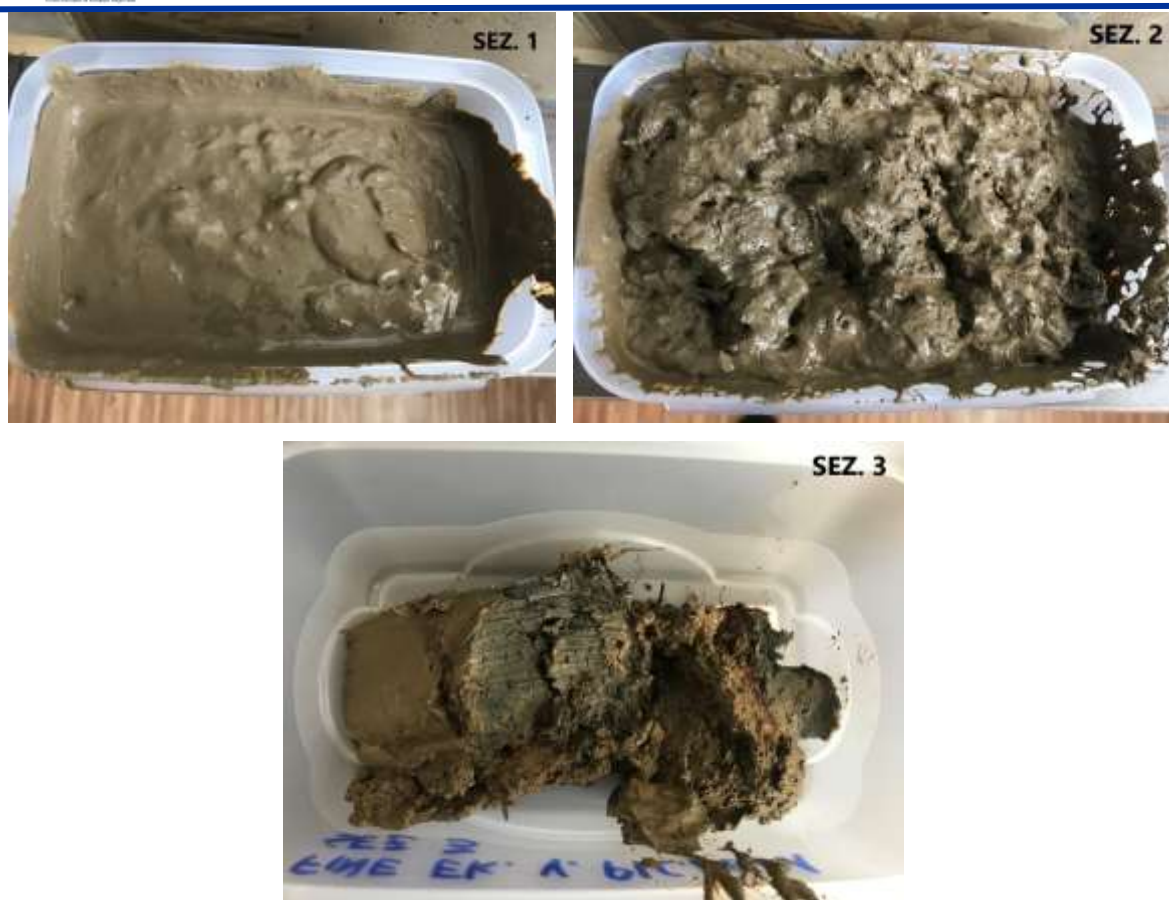


Figure 11 : Découpe de l'échantillon traité EXP. N

Le matériel a ensuite été envoyé à un laboratoire externe pour la caractérisation chimique. La première opération effectuée sur le sédiment est la détermination de la teneur en eau par perte de poids obtenue par chauffage au four à 105 dB pendant 8 heures.

On trouvera ci-après le pourcentage d'eau contenu dans les différentes sections analysées comparé à celui de l'échantillon de prétraitement et à l'analyse chimique de chaque section.

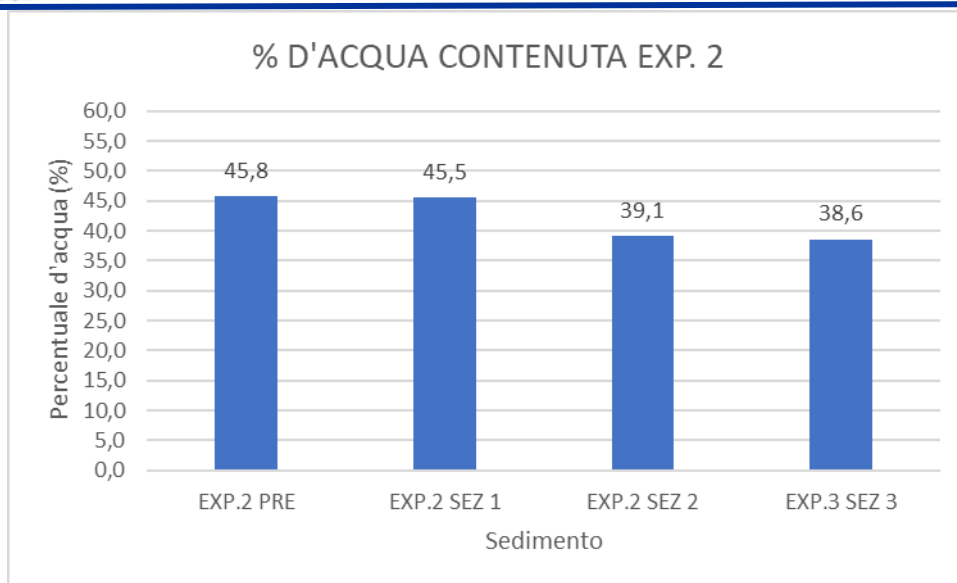


Figure 12 : Teneur en eau des 3 sections traitées EXP. N quater 2

Paramètre		Unité de mesure	Livourne <u>V.PETITE ÉCONOMIE INTÉRIEURE.1</u>	Incertité ¹	conc. Seuil TAB.A2	conc. seuil TAB.B2
	Humidité	% m/m	45,5	2,7	-	-
Composés inorganiques	Antimoine	mg/kg ss	1,2	0,1	10	30
	Arsenic	mg/kg ss	21,0	2,1	20	50
	Béryllium	mg/kg ss	N.R.	-	2	10
	Cadmium	mg/kg ss	N.R.	-	2	15
	Cobalt	mg/kg ss	N.R.	-	20	250
	Chrome total	mg/kg ss	12,8	1,0	150	800
	Mercure	mg/kg ss	N.R.	-	1	5
	Nickel	mg/kg ss	7,6	0,9	120	500
	Plomb	mg/kg ss	65,1	8,2	100	1000
	Cuivre	mg/kg ss	2,0	0,3	120	600
	Sélénium	mg/kg ss	N.R.	-	3	15
	Étang	mg/kg ss	3,8	0,4	1	350
	Thallium	mg/kg ss	N.R.	-	1	10
	Vanadium	mg/kg ss	17,2	2,1	90	250
	Zinc	mg/kg ss	72,2	8,8	150	1500
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (IPA)	Benzo (a) anthracène	mg/kg ss	0,58	0,09	0,5	10
	Benzo (a) pyrène	mg/kg ss	0,16	0,03	0,1	10
	Benzo (b) fluoranthène	mg/kg ss	0,39	0,08	0,5	10
	Benzo (k) fluoranthène	mg/kg ss	0,10	0,02	0,5	10
	Benzo (g,h,i) périlène	mg/kg ss	0,22	0,04	0,1	10
	Crisène	mg/kg ss	0,38	0,06	5	50
	Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg ss	0,27	0,04	0,1	10
	Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg ss	0,11	0,02	0,1	10

	Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg ss	0,37	0,06	0,1	10
	Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg ss	0,08	0,013	0,1	10
	Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg ss	0,064	0,010	0,1	10
	Indeno (1,2,3) pyrène	mg/kg ss	0,07	0,011	0,1	5
	Pyrène	mg/kg ss	0,027	0,004	5	50
	PCB totaux	mg/kg ss	< 0,001	-	0,06	5
	Hydrocarbures C12	mg/kg ss	< 0,5	-	10	250
	Hydrocarbures C>12	mg/kg ss	1394	251,0	50	750
	Matière organique	%m/m ss	1,4	0,2	-	-

Tableau 28 : Caractérisation chimique du sédiment Zone Petite cuve post-EK sec. 1

¹ - Si elle est exprimée, l'incertitude élargie est calculée en multipliant l'incertitude composée par le facteur de couverture k=2 qui, pour une distribution normale, correspond à un niveau de confiance de 95 %, et qui est utilisée pour déterminer les limites de confiance inférieures et supérieures.

² - D.lgs. 152/2006 : concentration seuil de contamination dans le sol et le sous-sol par rapport à l'utilisation spécifique des sites à assainir. Surligné en **jaune si** la concentration de contaminants mesurée est supérieure au seuil limite prévu par l'arrêté.

Paramètre		Unité de mesure	Livourne <u>V.PETITE ZONE</u> <u>2</u>	Incertité ¹	conc. Seuil TAB.A2	conc. seuil TAB.B2
	Humidité	% m/m	39,1	2,3	-	-
Composés inorganiques	Antimoine	mg/kg ss	2,2	0,2	10	30
	Arsenic	mg/kg ss	29,0	2,9	20	50
	Béryllium	mg/kg ss	0,91	0,1	2	10
	Cadmium	mg/kg ss	N.R.	-	2	15
	Cobalt	mg/kg ss	N.R.	-	20	250
	Chrome total	mg/kg ss	26,2	2,6	150	800
	Mercuré	mg/kg ss	N.R.	-	1	5

	Nickel	mg/kg ss	17,3	1,9	120	500
	Plomb	mg/kg ss	79,1	10,0	100	1000
	Cuivre	mg/kg ss	7,9	1,0	120	600
	Sélénium	mg/kg ss	N.R.	-	3	15
	Étang	mg/kg ss	6,4	0,6	1	350
	Thallium	mg/kg ss	N.R.	-	1	10
	Vanadium	mg/kg ss	30,4	3,7	90	250
	Zinc	mg/kg ss	193,0	23	150	1500
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (IPA)	Benzo (a) anthracène	mg/kg ss	0,39	0,06	0,5	10
	Benzo (a) pyrène	mg/kg ss	0,08	0,01	0,1	10
	Benzo (b) fluoranthène	mg/kg ss	0,16	0,03	0,5	10
	Benzo (k) fluoranthène	mg/kg ss	0,58	0,09	0,5	10
	Benzo (g,h,i) pénilène	mg/kg ss	0,61	0,10	0,1	10
	Crisène	mg/kg ss	0,40	0,06	5	50
	Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg ss	0,076	0,01	0,1	10
	Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg ss	0,064	0,01	0,1	10
	Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg ss	0,18	0,03	0,1	10
	Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg ss	0,12	0,02	0,1	10
	Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg ss	0,11	0,02	0,1	10
	Indeno (1,2,3) pyrène	mg/kg ss	0,13	0,02	0,1	5
	Pyrène	mg/kg ss	2,56	0,41	5	50
	PCB totaux	mg/kg ss	< 0,001	-	0,06	5
	Hydrocarbures C12	mg/kg ss	< 0,5	-	10	250
	Hydrocarbures C>12	mg/kg ss	1148	207,0	50	750

	Matière organique	%m/m ss	1,6	0,3	-	-
--	-------------------	---------	-----	-----	---	---

Tableau 29 : Caractérisation chimique du sédiment Zone Petite cuve post-EK sec. 2

¹ - Si elle est exprimée, l'incertitude élargie est calculée en multipliant l'incertitude composée par le facteur de couverture k=2 qui, pour une distribution normale, correspond à un niveau de confiance de 95 %, et qui est utilisée pour déterminer les limites de confiance inférieures et supérieures.

² - D.lgs. 152/2006 : concentration seuil de contamination dans le sol et le sous-sol par rapport à l'utilisation spécifique des sites à assainir. Surligné en **jaune si** la concentration de contaminants mesurée est supérieure au seuil limite prévu par l'arrêté.

Paramètre		Unité de mesure	Livourne <u>V.PETITE ÉCONOMIE INTÉRIEURE.3</u>	Incertité ¹	conc. Seuil TAB.A2	conc. seuil TAB.B2
	Humidité	% m/m	38,6	2,3	-	-
Composés inorganiques	Antimoine	mg/kg ss	1,8	0,2	10	30
	Arsenic	mg/kg ss	27,9	2,8	20	50
	Béryllium	mg/kg ss	0,8	-	2	10
	Cadmium	mg/kg ss	N.R.	-	2	15
	Cobalt	mg/kg ss	N.R.	-	20	250
	Chrome total	mg/kg ss	25,0	2,5	150	800
	Mercuré	mg/kg ss	N.R.	-	1	5
	Nickel	mg/kg ss	15,4	1,9	120	500
	Plomb	mg/kg ss	75,5	9,5	100	1000
	Cuivre	mg/kg ss	7,9	1,2	120	600
	Sélénium	mg/kg ss	N.R.	-	3	15
	Étang	mg/kg ss	6,0	1,0	1	350
	Thallium	mg/kg ss	N.R.	-	1	10
	Vanadium	mg/kg ss	27,5	3,3	90	250
	Zinc	mg/kg ss	177,0	22,0	150	1500
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Benzo (a) anthracène	mg/kg ss	0,11	0,02	0,5	10
	Benzo (a) pyrène	mg/kg ss	0,09	0,014	0,1	10

(IPA)	Benzo (b) fluoranthène	mg/kg ss	0,2	0,03	0,5	10
	Benzo (k) fluoranthène	mg/kg ss	0,22	0,04	0,5	10
	Benzo (g,h,i) périlène	mg/kg ss	0,67	0,11	0,1	10
	Crisène	mg/kg ss	0,29	0,05	5	50
	Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg ss	0,11	0,02	0,1	10
	Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg ss	0,06	0,01	0,1	10
	Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg ss	0,22	0,04	0,1	10
	Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg ss	0,07	0,01	0,1	10
	Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg ss	0,08	0,01	0,1	10
	Indeno (1,2,3) pyrène	mg/kg ss	0,09	0,01	0,1	5
	Pyrène	mg/kg ss	1,63	0,26	5	50
	PCB totaux	mg/kg ss	< 0,001	-	0,06	5
	Hydrocarbures C12	mg/kg ss	< 0,5	-	10	250
	Hydrocarbures C>12	mg/kg ss	625,0	113,0	50	750
	Matière organique	%m/m ss	1,7	0,3	-	-

Tableau 30 : Caractérisation chimique du sédiment Zone Petite cuve post-EK sec. 3

¹ - Si elle est exprimée, l'incertitude élargie est calculée en multipliant l'incertitude composée par le facteur de couverture $k=2$ qui, pour une distribution normale, correspond à un niveau de confiance de 95 %, et qui est utilisée pour déterminer les limites de confiance inférieures et supérieures.

² - D.lgs. 152/2006 : concentration seuil de contamination dans le sol et le sous-sol par rapport à l'utilisation spécifique des sites à assainir. Surligné en **jaune si** la concentration de contaminants mesurée est supérieure au seuil limite prévu par l'arrêté.

Enfin, les caractérisations chimiques ont été analysées et les % d'élimination des différents contaminants ont été calculés. Le tableau suivant résume les résultats obtenus qui montrent un bon pourcentage d'élimination déjà après un mois de traitement. Enfin, un graphique montre la distribution des concentrations de métaux lourds (C/C_0) à la fin de l'essai en fonction de la distance normalisée par rapport à l'anode (x/L).

Paramètre		Unité de mesure	DÉPLACEMENT	DÉPLACEMENT	DÉPLACEMENT
			V.PETITE ÉCONOMIE INTÉRIEURE.1	V.PETITE ZONE 2	V.PETITE ÉCONOMIE INTÉRIEURE.3
Composés inorganiques	Antimoine	%	92,2	85,6	88,2
	Arsenic	%	46,8	26,6	29,4
	Béryllium	%	78,8	3,5	15,2
	Chrome total	%	51,0	- 0,4	4,2
	Mercure	%	62,1	62,1	62,1
	Nickel	%	65,3	21,0	29,7
	Cuivre	%	83,3	34,2	34,2
	Sélénium	%	88,1	88,1	88,1
	Étang	%	47,2	11,1	16,7
	Vanadium	%	37,2	-10,9	-0,4
	Zinc	%	54,6	-21,4	-11,3

Tableau 31 : Taux de retrait à la fin de l'expérience N

Paramètre		Unité de mesure	DÉPLACEMENT
			V.PETITE (SEZ.1 + SEZ.2 + SEZ.3)
Composés inorganiques	Antimoine	%	88,7
	Arsenic	%	34,3
	Béryllium	%	32,5
	Chrome total	%	18,3
	Mercure	%	62,1
	Nickel	%	38,7
	Cuivre	%	50,6
	Sélénium	%	88,1
	Étang	%	25,0
	Vanadium	%	8,6

	Zinc	%	7,3
--	------	---	-----

Tableau 32 : Taux d'élimination totale à la fin de l'expérience N ~ 2 (%)

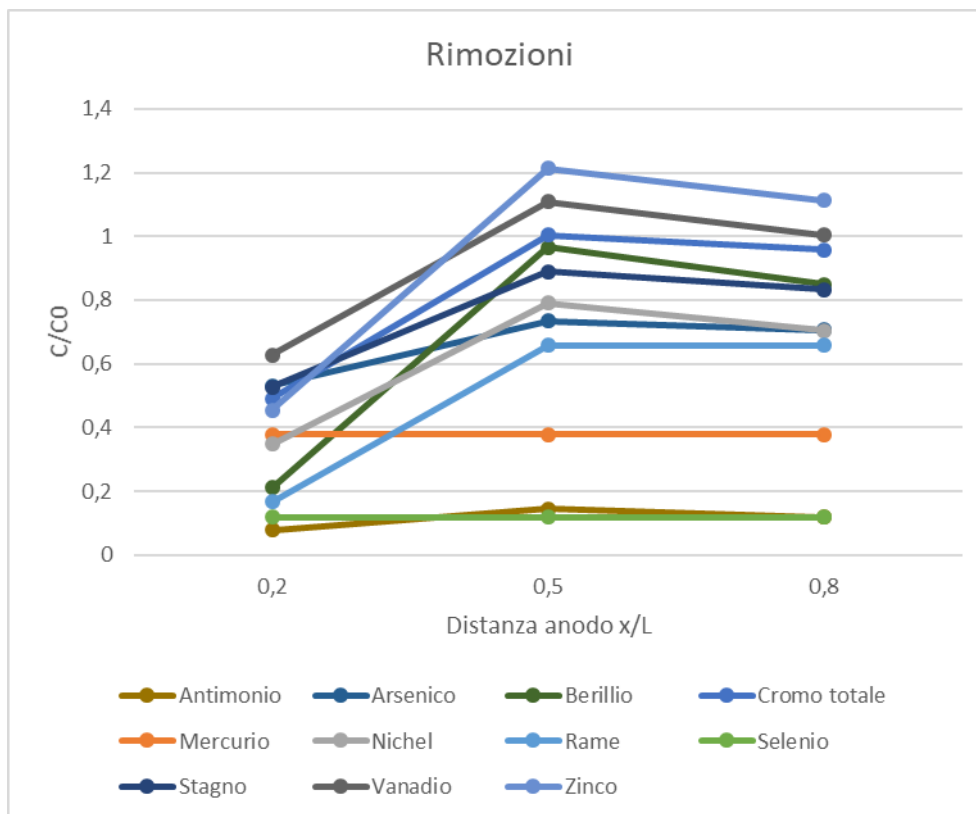


Figure 13 : Distribution C/CO - x/L

A la fin de l'essai N La caractérisation des électrolytes devient ainsi la preuve du processus de décontamination des sédiments car ils s'enrichissent de nombreux éléments (parmi lesquels les métaux lourds) présents exclusivement à l'intérieur de la matrice solide à décontaminer.

Les caractéristiques chimiques ont été analysées et les % d'élimination des différents contaminants ont été calculés, en gardant à l'esprit que le volume final de la solution électrolytique était de 21 litres. Voici les analyses chimiques relatives à l'électrolyte post-EK des sédiments provenant de la Darse Lucchini du Port de Piombino et les relatives % d'enlèvement.

Paramètre		Unité de mesure	Piombino <u>DARSEN</u> <u>LUCCHINI ELETTROLITA</u>	Incertité1
	Humidité	% m/m	96,1	5,8
Composés inorganiques	Antimoine	mg/kg stq	0,16	0,02
	Arsenic	mg/kg stq	0,13	0,02
	Béryllium	mg/kg stq	0,10	0,01
	Cadmium	mg/kg stq	0,005	0,001
	Cobalt	mg/kg stq	N.R.	-
	Chrome total	mg/kg stq	0,14	0,02
	Mercure	mg/kg stq	N.R.	-
	Nickel	mg/kg stq	0,18	0,03
	Plomb	mg/kg stq	0,64	0,08
	Cuivre	mg/kg stq	0,58	0,07
	Sélénium	mg/kg stq	N.R.	-
	Étang	mg/kg stq	0,10	0,01
	Thallium	mg/kg stq	N.R.	-
	Vanadium	mg/kg stq	0,12	0,01
	Zinc	mg/kg stq	1,5	0,2
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (IPA)	Benzo (a) anthracène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Benzo (a) pyrène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Benzo (b) fluoranthène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Benzo (k) fluoranthène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Benzo (g,h,i) périlène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Crisène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,e) pyrène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,l) pyrène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,i) pyrène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,h) pyrène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Dibenzo (a,h) anthracène	mg/kg stq	< 0,01	-
	Indeno (1,2,3) pyrène	mg/kg stq	< 0,01	-

	Pyrène	mg/kg stq	< 0,01	-
	PCB totaux	mg/kg stq	< 0,001	0,13
	Hydrocarbures C12	mg/kg stq	< 0,5	-
	Hydrocarbures C>12	mg/kg stq	< 0,5	-
	Matière organique	%m/m ss	0,007	0,001

Tableau 33 : Caractérisation chimique électrolyte Zone Darse Lucchini

¹ - Si elle est exprimée, l'incertitude élargie est calculée en multipliant l'incertitude composée par le facteur de couverture k=2 qui, pour une distribution normale, correspond à un niveau de confiance de 95 %, et qui est utilisée pour déterminer les limites de confiance inférieures et supérieures.

Paramètre		Unité de mesure	DÉPLACEMENT DOCK LUCCHINI
Composés inorganiques	Antimoine	%	16,5
	Arsenic	%	5,2
	Cadmium	%	1,6
	Chrome total	%	3,0
	Mercure	%	12,2
	Nickel	%	9,9
	Plomb	%	1,2
	Cuivre	%	31,7
	Étang	%	1,2
	Vanadium	%	4,0
	Zinc	%	3,2

Tableau 34 : Taux de retrait à la fin de l'expérience N#1 (%)

D'une manière générale, il est possible d'affirmer que les taux d'effacement sont de toute façon affectés par de multiples variables entrées en jeu, tant pendant la bonification que pendant l'exécution des analyses chimiques. En effet, ces dernières suivent des processus assez complexes et sont donc souvent sujettes à des erreurs.

En outre, d'après les analyses des différentes sections à la fin du traitement des sédiments provenant de la petite zone du bassin, on note qu'à proximité de l'anode, les concentrations des éléments examinés ont diminué, alors que dans certains cas, les concentrations ont même augmenté. La diminution est due aux conditions d'acidité progressives réalisées, par contre

l'augmentation a été provoquée par l'élévation de la valeur de pH qui ralentit le phénomène de désorption et qui provoque donc une accumulation des contaminants.

L'analyse des % d'élimination donne de faibles résultats en ce qui concerne la concentration en chrome total (Cr). Dans la nature, les états d'oxydation les plus courants sont généralement le Cr (III) et le Cr (VI) et, selon la forme chimique, les composés du chrome varient non seulement en termes de toxicité, mais aussi en termes de mobilité et de biodisponibilité (le Cr (VI) est beaucoup plus mobile que le Cr (III)). Il conviendrait donc d'évaluer toute forme de composé dans laquelle il est possible de retrouver le Chrome et non pas seulement sa forme totale, afin de mieux étudier sa distribution dans l'environnement et ses effets toxicologiques.

Il est également intéressant de comparer les résultats, en termes de pourcentage d'élimination, que nous avons obtenus à la fin de nos tests avec ceux obtenus par Masi et al. [23] au cours des expériences effectuées dans le projet Life+ Sekret, décrites au chapitre 3, auquel il est fait référence. Contrairement à leur étude, dans nos expériences a été utilisé comme agent de conditionnement un acide nitrique avec 3.7M par rapport aux 2.5M, mais surtout les électrodes contenues à l'intérieur des cellules anodiques et cathodiques ont été alimentées avec un courant nettement supérieur, égal à 0.5A, qui produit une densité de courant de 80 A/m², par rapport aux 40 A/m². Méthode de caractérisation choisie par Masi [23] à la fin des essais EKR avec de l'acide nitrique (HNO₃) a consisté à diviser le matériau en parts approximativement égales en volume et à procéder ensuite à des analyses chimiques pour calculer les % d'élimination des différents métaux, comme indiqué dans le tableau suivant :

Retrait (%)	Cr	Ni	Cu	Zn
<i>EXP5 (Nitr. 32 jours)</i>	8.5	2.4	14.6	14.8

La même méthodologie de caractérisation a été réalisée par nous à la fin du test EKR n

Retrait (%)	Cr	Ni	Cu	Zn
<i>EXP1 (Nitr. 30 jours)</i>	18.3	38.7	50.6	7.3

À l'exception du pourcentage d'élimination du zinc (Zn), à la fin de nos tests EKR, des résultats nettement meilleurs ont été obtenus : ce résultat est probablement le résultat des conditions opératoires les plus poussées avec lesquelles nous avons traité les sédiments, ayant utilisé un acide à molarité supérieure mais surtout ayant créé une densité de courant double par rapport à l'étude effectuée par Masi et al., (2015).

Une autre comparaison peut également être effectuée avec l'étude effectuée sur les échantillons provenant du port de Nam Hang en Corée du Sud. Dans ce cas également, les sédiments sont traités en utilisant comme agent de conditionnement l'acide nitrique (HNO₃) et, à la fin des expériences, la méthodologie de caractérisation a été de diviser le matériau en parties égales sur lesquelles

effectuer les analyses chimiques. Contrairement à notre cas, cependant, les tests ont été effectués pour une durée totale de 15 jours. Les résultats, qui dans ce cas s'inscrivent dans la lignée de ceux que nous avons obtenus, sont repris dans le tableau ci-dessous.

Retrait (%)	Ni	Cu	Zn
<i>EXP (Nitr. 15 jours)</i>	42.0	11.1	16.6