Traitement électrocinétique : contrôle et enrichissement sélectif d'éléments traces dans des sédiments fluviaux

Mathilde BETREMIEUX[1,2], Yannick MAMINDY-PAJANY[2]

[1] *Univ. Lille, Univ. Artois, IMT Lille Douai, JUNIA, ULR 4515 – LGCgE, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement, F-59000 Lille, France*

[2] *Univ. Lille, Institut Mines-Télécom, Univ. Artois, Junia, ULR 4515 – LGCgE, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement, F-59000 Lille, France, mathilde.betremieux@junia.com*

RESUME

La remédiation électrocinétique (EK) est une méthode connue et efficace pour traiter les matrices complexes. Cette étude présente des essais EK en laboratoire, ciblant la remédiation de six éléments traces (Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) dans les phases solide et liquide d'un sédiment fluvial. Contrairement aux études bibliographiques, ce travail révèle une mobilité significative des éléments, accompagnée de phénomènes d'enrichissement. L'utilisation d'acide citrique et de Tween20 comme électrolyte induit une acidification de la solution interstitielle, impactant l'intensité électrique et la mobilité des éléments traces. Le flux électroosmotique et l'intensité électrique ont révélé une corrélation notable, concomitant avec la migration électroosmotique des éléments vers les débordements anodiques et cathodiques. Ce phénomène souligne l'importance d'ajuster les paramètres EK. Les résultats de cette étude appellent à des investigations à grande échelle, incluant des essais sur le terrain ainsi qu'une étude approfondie des phases minéralogiques de rétention.

Mots-clefs : Sédiment, Electrocinétique, Dépollution, Métaux lourds, Pollution inorganique

I. INTRODUCTION

La gestion des sédiments de dragage constitue un défi mondial essentiel pour la pérennité des activités portuaires et fluviales, tout en présentant une opportunité de valorisation en tant que ressource renouvelable pouvant remplacer le sable naturel surexploité. Habituellement, les sédiments étaient simplement immergés. Or, cette pratique est néfaste du point de vue environnemental ; elle présente des effets indésirables sur la faune et la flore mais également des risques de pollution des eaux. A l'horizon 2025, la loi dite « LEROY » interdira le rejet en mer des boues de dragage polluées, ce qui exige la mise en place de filières de traitement pour ces matériaux déposés à terre. La méthode de remédiation électrocinétique (EK) se présente comme une solution reconnue et efficace pour traiter des matrices complexes telles que les boues d'épuration, les sols, les sédiments, les sols argileux etc. L'efficacité de la technologie EK dépend de divers paramètres tels que la nature de la matrice, le pH, le volume de la cellule expérimentale, l'intensité électrique, la forme globale de la cellule, le type de solution utilisé, etc. Durant le traitement EK, l'électrolyse

de l'eau génère des ions H^+ au niveau du pôle anodique et des ions OH^- au pôle cathodique. La production d'ions OH^- induit la précipitation des métaux près de la cathode (Ammami, 2013). Ainsi, des acides sont fréquemment utilisés dans le compartiment cathodique pour améliorer la solubilisation des éléments traces et leur électromigration vers la cathode (Ammami et al., 2015; Gidarakos and Giannis, 2006). Des travaux de recherche ont démontré que les surfactants non ioniques se lient aux métaux de manière plus efficace que leurs homologues anioniques, les positionnant comme des candidats prometteurs pour améliorer le traitement EK (Pazos et al., 2010; Song, 2017). Cependant, l'efficacité de l'absorption des métaux par des surfactants neutres fait l'objet de débats en raison des caractéristiques de liaison peu favorables des micelles neutres aux cations métalliques (Ammami et al., 2014). Néanmoins, l'ajout d'un surfactant neutre en combinaison avec un agent acidifiant peut se révéler intéressant en ce qui concerne les mécanismes de désorption d'éléments de la phase solide vers la phase liquide (Benamar et al., 2020).

Cette étude utilise de l'eau déionisée (DW) comme solution de traitement de référence, tandis que l'acide citrique (CA) a été employé en tant que réactif acidifiant. Le Tween20 (TW20) a également été inclus dans nos expériences, principalement pour réduire les tensions interfaciales et améliorer les processus de désorption, facilitant ainsi la libération des polluants dans la phase liquide et ainsi leur probable élimination du système par le biais du processus d'électromigration. L'article propose d'explorer spécifiquement l'impact du pH sur la mobilisation des polluants dans les différentes phases du sédiment. Les traitements acides sont particulièrement pertinents, car ils influent directement sur la matrice sédimentaire en décomposant les phases porteuses, favorisant ainsi la solubilisation des éléments. L'originalité de cette étude réside dans la constatation que cette solubilisation de phases porteuses semble être indicative de l'enrichissement de certains éléments dans la phase liquide. Cette observation n'a pas été clairement soulignée dans la littérature.

II. Investigations expérimentales

A. Caractéristiques des sédiments

Les sédiments de la Scarpe à Saint-Laurent-Blangy, Hauts-de-France, ont été collectés à l'aide d'une pelle mécanique et conservés à 5 °C dans des récipients hermétiques pour minimiser l'auto-dégradation des éléments traces et de la matière organique (Song et al., 2014). Avant le test EK, les échantillons ont été homogénéisés et soumis aux protocoles d'essai français, *comprenant* la lixiviation (NF EN 12457-2) et l'analyse de la phase solide (NF ISO 12914), dont les résultats sont présentés dans le **Tableau 1**.

TABLEAU 1. Concentration initiale d'éléments dans la phase solide* et dans la phase liquide, résultats adaptés de Betremieux & Mamindy-Pajany, (2021)**

Eléments	Concentration total* (mg.kg-1)	Concentration lixiviée** (mg.kg-1)
Ba	406.31 ± 1.40	1.21 ± 0.01
Cd	0.67 ± 0.05	0.01 ± 0.01
Cr	44.17 ± 0.80	0.07 ± 0.01
Cu	41.75 ± 0.70	0.60 ± 0.01
Pb	56.19 ± 1.82	0.04 ± 0.01
Zn	333.24 ± 10.60	0.96 ± 0.02

B. Mise en place et expériences

Trois expériences EK ont été menées avec une tension continue de faible intensité (14 V) pendant 28 jours. L'EXP.A a utilisé de l'eau distillée (DW) comme électrolyte, tandis que l'EXP.B a intégré une solution de citrate (CA) (0,1 M) pour renforcer les effets EK. L'EXP.C a combiné du Tween20 (TW20) (0,04 M) avec la solution de citrate (0,1 M). Les réactifs ont été injectés à un débit de 60 $ml.h^{-1}$ à l'aide de deux pompes. Le sédiment a été placé dans le compartiment (1), comme indiqué à la **figure 1**, tandis que les réactifs étaient introduits dans le compartiment (2). Après une saturation de 72 heures pour faciliter le dépôt naturel du sédiment, des mesures de pH et d'intensité électrique ont été effectuées quotidiennement à l'aide de guides-sondes, et les flux électroosmotiques (EOF) ont été calculés par différence entre les débits d'entrée et de sortie. Suite à une étude antérieure (Betremieux et Mamindy-Pajany, 2021) suggérant une corrosion du fil de cuivre utilisé pour les mesures de courant, ce dernier a été remplacé par une tige circulaire en graphite. À la fin de l'expérience, l'échantillon de sédiment a été subdivisé en trois sections égales (S1, S2 et S3) et séché à 40 °C. L'efficacité d'élimination de six contaminants, à savoir le baryum (Ba), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le plomb (Pb) et le zinc (Zn), a été calculée selon l'**équation 1**.

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \qquad \textbf{Eq (1)}$$

Avec:

$\%R$: Remediation : exprimant la dépollution d'un oligo-élément donné

C_i : La concentration initiale d'un oligo-élément donné

C_f : La concentration finale d'un oligo-élément après traitement EK

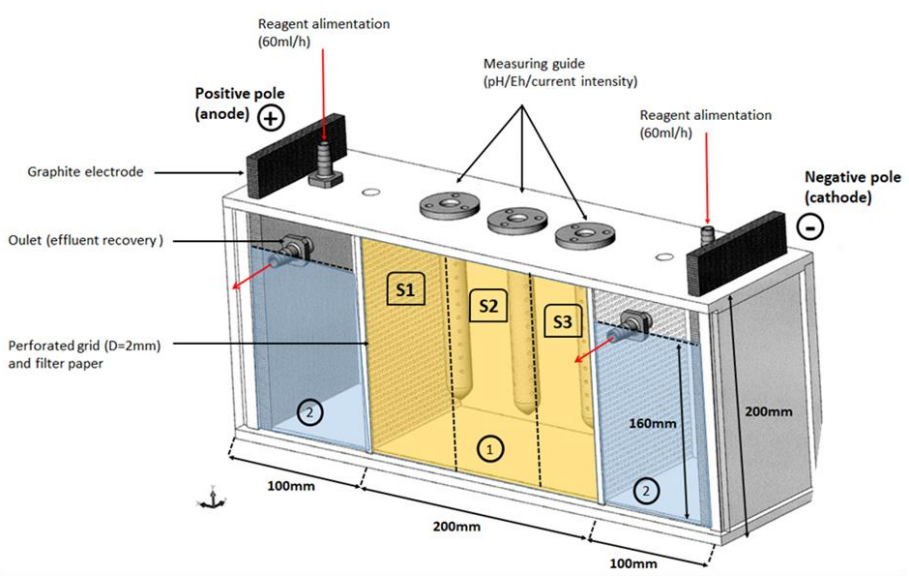


FIGURE 1. Illustration de la cellule de traitement. (1) Compartiment des sédiments ; (2) Compartiments des solutions électrolytiques. Les sections S1, S2 et S3 représentent les sections transversales désignées pour la surveillance par zones (Modifié de Betremieux & Mamindy-Pajany, (2021)**).**

III. Résultats et discussion

A. Variation du courant électrique et du flux électroosmotique en cours de traitement

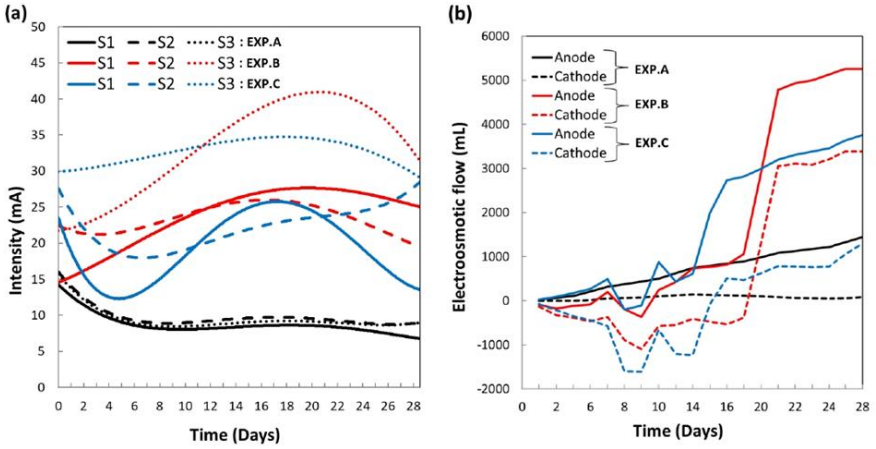


FIGURE 2. Mesure des paramètres dans S1, S2 et S3, pendant le traitement pour les 3 expériences ; (a) intensité du courant ; (b) variation du EOF aux débordements anodique et cathodique.

L'évolution du courant électrique pendant le traitement est illustrée à la **Fig. 2a**. Avec l'utilisation de l'eau distillée (DW) comme électrolyte dans l'EXP.A, les intensités initiales du courant électrique étaient de 14,87, 17,25 et 16,72 mA pour les sections S1, S2 et S3 respectivement. Au bout de 10 jours de traitement, ces valeurs ont diminué pour atteindre 7,55, 8,92 et 8,26 mA, se stabilisant ensuite jusqu'à la fin du test. Globalement, l'EXP.A a présenté des tendances similaires

dans les trois sections analysées, avec des valeurs de courant significativement inférieures par rapport aux expériences acides (EXP.B et EXP.C). Ces résultats sont cohérents avec les observations de Song et al., (2016), qui ont également noté les valeurs de courant les plus basses avec l'utilisation de DW. L'intensité du courant pour l'EXP B a connu une augmentation progressive dans les trois sections au cours des 19 premiers jours, atteignant des valeurs allant jusqu'à 32,43, 28,60 et 44,31 mA dans S1, S2 et S3, respectivement. Cette évolution peut être attribuée à la désorption des ions métalliques, entraînant ainsi une augmentation de la conductivité ionique dans le milieu poreux(Ayyanar and Thatikonda, 2020). Pendant les 7 premiers jours de l'EXP.C, l'intensité du courant électrique a diminué dans les sections S1 et S2. Par la suite, dans S1, le courant a augmenté progressivement jusqu'à atteindre 34,39 mA au jour 17, avant de diminuer à nouveau jusqu'à la fin du traitement. Pour S2, les valeurs ont augmenté progressivement à partir du jour 7 jusqu'à la fin du traitement. Dans S3, le courant a atteint sa valeur maximale de 40,18 mA après 15 jours de traitement. Dans l'ensemble, l'ajout de TW20 avec l'acide citrique n'a pas entraîné une augmentation significative de l'intensité électrique par rapport au traitement utilisant uniquement CA. Cette observation pourrait s'expliquer par une mobilité réduite des complexes métalliques, due à leur taille plus importante. Les fluctuations de l'intensité du courant électrique observées dans cette étude ne correspondent pas aux résultats rapportés par d'autres chercheurs (Ayyanar and Thatikonda, 2020; Tang et al., 2018). Dans leurs études, une augmentation significative de l'intensité électrique était observée au début du traitement EK, suivie d'une diminution progressive jusqu'à la fin du test. À l'inverse, Ammami et al., (2014) ont constaté que les valeurs d'intensité de courant restaient relativement constantes tout au long de leurs traitements DW, CA et CA+TW20. L'hétérogénéité de la matrice sédimentaire peut expliquer ces variations. Des études ont démontré que l'efficacité de la remédiation dépend d'interactions spécifiques entre les polluants et les constituants du sédiment (Hahladakis et al., 2016; Kirkelund et al., 2010; Masi et al., 2017). Les facteurs limitants incluent l'hétérogénéité élevée de la matrice sédimentaire et la forte non-linéarité des processus se produisant lors de l'application du champ électrique (Alshawabkeh, 2009).

L'évolution du flux électroosmotique (EOF) au cours du traitement est illustrée à la **Fig. 2b**. Le EOF découle de l'interaction électrochimique entre le champ électrique, les particules du sol et le fluide interstitiel (Cameselle, 2015). La présence de citrate dans le fluide poreux améliore généralement le EOF, particulièrement du côté anodique. Cameselle, (2015) a noté une amélioration du EOF dans un sol agricole avec l'utilisation de 0,1 M d'acide citrique. L'acide citrique est reconnu pour enrichir les solutions interstitielles en ions citrate et augmenter l'intensité du courant (Ammami et al., 2013; Amrate, 2005). En général, le EOF s'oriente de l'anode vers la cathode en raison de la charge négative de la surface des particules solides et de la migration prédominante des ions H^+ par rapport aux ions OH^- (Mosavat et al., 2012). Cependant, une acidification importante peut entraîner un potentiel zêta positif, inversant ainsi la direction du flux (Yoo et al., 2015). Ayyanar & Thatikonda, (2020) ont suggéré qu'une concentration élevée d'ions H^+, associée à une augmentation du potentiel zêta, favorise un EOF important vers la cathode. L'utilisation de CA a, dans nos expériences, augmenté à la fois l'intensité du courant électrique et le EOF. Ammami et al., (2015) ont remarqué une augmentation plus importante du EOF vers la cathode lorsque du TW20 a été ajouté à CA. Cette observation ne s'est pas manifestée dans notre étude, indiquant la possible implication d'autres mécanismes. Dans l'ensemble, le flux électroosmotique calculé dans les trois expériences était plus prononcé au niveau du compartiment anodique (**Fig. 2b**). Dans EXP.A, la

direction du flux semblait conventionnelle. En revanche, pour EXP.B et EXP.C, le flux mesuré au niveau du compartiment anodique augmentait progressivement pour atteindre des valeurs élevées à la fin de l'expérience (soit 5254 mL et 3758 mL respectivement). Toutefois, le flux mesuré au niveau de la cathode était négatif au cours des 14 premiers jours des tests, indiquant une inversion du flux. Cette tendance décroissante a rarement été observée dans la littérature. Cependant, Masi, (2017) a noté que dans les tests à l'acide nitrique, la direction du EOF s'est inversée vers l'anode après 10 à 20 jours de traitement. Il a attribué cette inversion à la réduction accrue du pH de la solution poreuse. L'acidification progressive des sédiments aurait augmenté la charge positive de la surface, entraînant l'inversion du flux. Dans nos expériences, l'acidification de l'eau interstitielle a en effet été observée dans une certaine mesure, en particulier dans la section près de l'anode (S1). Cependant, le pH ne semble pas jouer un rôle significatif dans l'inversion du EOF dans notre étude. Bien que cette inversion semble spécifique aux expériences où le CA est utilisé, il est possible que les ions OH^-, produits par l'électrolyse de l'eau au début des tests, aient migré de la cathode vers l'anode dans les premiers moments des tests, affectant la direction du EOF et expliquant les résultats décroissants jusqu'à 14 jours dans le compartiment de la cathode. L'électromigration des ions OH^- a probablement été facilitée par le courant électrique élevé mesuré dans S3 sur la même période (**Fig. 2a**).

L'étude de Cameselle, (2015) a démontré que le gradient de tension avait un effet significatif sur la durabilité du EOF, et l'utilisation d'acides organiques, tels que l'acide citrique, induisait un EOF important et régulier. Ces résultats peuvent être corrélés avec nos propres constatations (**Fig. 2a et 2b**), car nous avons observé des pics quasi-concomitants entre l'intensité électrique et le EOF. Par exemple, dans l'expérience EXP.B, la section S1 a présenté une augmentation de l'intensité électrique jusqu'au 20e jours. En même temps, le EOF anodique a également augmenté de manière significative jusqu'au jours 20. Les courbes du EOF étaient asymptotiques au moment du pic d'intensité électrique pour les expériences réalisées avec l'agent acidifiant. Nos résultats suggèrent que le EOF est plus étroitement lié à l'intensité électrique qu'à la variation du pH.

B. Evolution du pH

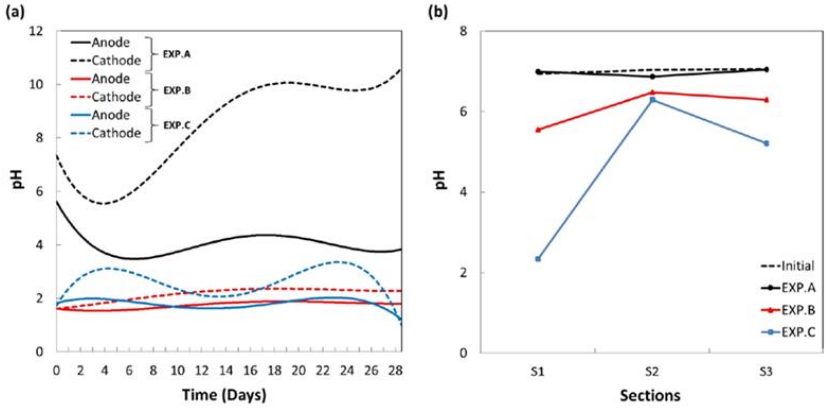


FIGURE 3. Évolution du pH, (a) dans les chambres anodique et cathodique en cours de traitement; (b) dans l'eau interstitielle des trois sections, à la fin du traitement.

Pendant le traitement EK, la production et la mobilisation des ions H^+ et OH^- peuvent modifier le pH des sédiments. Le plus petit rayon ionique des ions H^+ les fait se déplacer presque deux fois plus vite que les OH^- (Acar et al., 1995; Ayyanar and Thatikonda, 2020; Guedes et al., 2014), entraînant une frontière acide plus large par rapport à la frontière basique. Cette frontière acide favorise la dissolution des métaux lourds contenus dans les particules sédimentaires (Mosavat et al., 2012). Dans EXP.A, sans surprise, l'utilisation de DW n'a pas fait diminuer le pH du compartiment cathodique. Au contraire il est passé de 7 à 10 en raison de la production d'ions OH^-. Au compartiment anodique, le pH a chuté rapidement de 7 à 3 dans les trois premiers jours en raison de la production d'ions H^+ (**Fig. 3a**). Dans l'EXP.B, le pH des chambres électrolytiques est resté acide (pH=2) tout au long du test, tandis que l'ajout de TW20 dans l'EXP.C a généré un profil cathodique moins constant, bien que le pH anodique soit demeuré fortement acide, autour de 2.

Le pH de l'eau interstitielle pour l'EXP.B variait de 7 à 5,55 pour S1, de 7 à 6,47 pour S2, et jusqu'à 6,29 pour S3 (**Fig. 3b**). La diminution du pH est minime, vraisemblablement en raison de la capacité tampon élevée du sédiment étudié (Betremieux and Mamindy-Pajany, 2021) et de la présence de carbonates en quantités significatives (Singh et al., 1998). Pour l'EXP.C, le pH à l'anode a connu une diminution significative. Comme observé précédemment, la conductivité des sédiments a augmenté dans S1 (**Fig. 2a**), entraînant une intensité de courant plus élevée après le jour 16. Cette augmentation dans la section proche de l'anode pourrait, conjuguée aux effets du TW20, être attribuée à une production accrue d'ions H^+, induisant ainsi une forte réduction du pH de l'eau interstitielle dans cette zone. Ces observations s'alignent avec les conclusions d'Ayyanar & Thatikonda, (2020) qui ont indiqué une faible intensité de courant en présence d'une concentration réduite d'ions H^+ dans le sédiment, tandis qu'une concentration élevée en ions H^+ était plutôt associée à une intensité de courant plus importante. Ammami et al., (2014) ont rapporté qu'un pH acide contribue à des valeurs élevées de courant électrique, ce qui permet aux contaminants métalliques de rester en phase aqueuse. L'étude d'Ammami et al., (2014) suggère également la possibilité d'une inversion du EOF à faible pH, ce qui inhibe l'électromigration des espèces cationiques et est donc préjudiciable au processus de décontamination. Les auteurs ont mis en avant la nécessité de maintenir un pH suffisamment bas pour maintenir les contaminants métalliques en solution, mais suffisamment élevé pour maintenir un potentiel zêta négatif afin d'éviter l'inversion du EOF. L'utilisation de l'CA, qui est un acide connu pour sa capacité tampon intéressante, a conduit à la stabilisation du pH des compartiments anodiques et cathodiques entre 3,0 et 3,5. Cependant, la matrice sédimentaire utilisée dans cette étude n'a pas permis une réduction significative du pH dans la colonne sédimentaire.

C. Contaminants mesurés dans les sorties (anode et cathode)

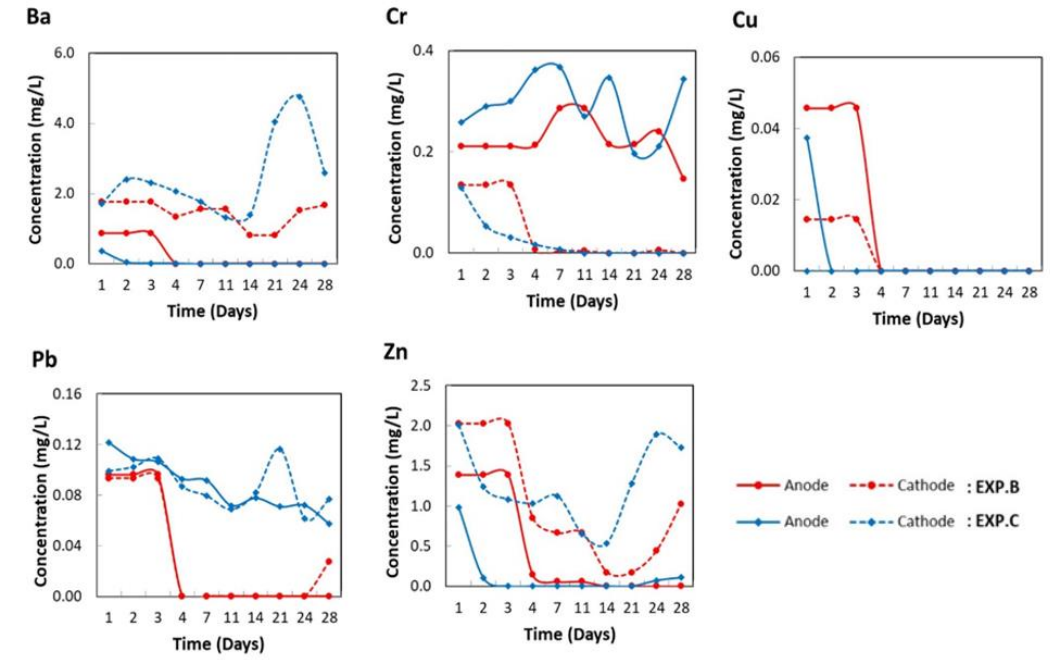


FIGURE 4. Concentration des éléments traces (en mg.L^{-1}), mesurée dans les effluents de sortie anodique et cathodique, pour les EXP.B et EXP.C.

Divers échantillons ont été prélevés simultanément aux débordements anodique et cathodique (voir **Fig.1**). Ces résultats, présentés à la **figure 4**, reflètent l'évolution de l'élimination des éléments traces au cours du traitement et la direction principale de leur migration. Différents schémas de migration ont été observés en fonction de la nature des éléments traces. En ce qui concerne l'EXP.B, Zn, Pb et Ba ont été extraits plus fortement vers la fin du traitement, tandis que le Cd n'a pas été détecté dans les effluents. Ba^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} ont été évacués principalement par la sortie cathodique, conformément à la direction générale d'électromigration. Des pics de concentration, pour Ba et Zn, ont été observés à la sortie cathodique pour EXP.B et EXP.C, coïncidants avec les pics d'intensité électriques et de EOF présentés en **Fig. 2a et 2b**. Notamment, les pics d'intensité les plus élevés ont été observés dans la section la plus proche de la cathode (S3). Ainsi, l'augmentation de l'intensité électrique et l'accélération du EOF semblent faciliter l'extraction de ces éléments vers le compartiment cathodique. Des observations similaires peuvent être faites pour EXP.C (**Fig. 4**). L'extraction maximale des éléments traces vers le compartiment cathodique a eu lieu le jour 14, coïncidant avec la période d'accélération du EOF et du pic d'intensité électrique mesuré dans S3 (**Fig. 2a et 2b**). Cette évolution synchrone suggère que l'intensité électrique et le EOF influencent significativement la migration des éléments métalliques. La formation des complexes de citrates, chargés négativement (M-Citrate$^-$), auraient dû favoriser la migration vers l'anode. Cependant, comme observé précédemment, le pH mesuré dans ces zones n'était pas propice à la migration de ces complexes. Par conséquent, l'extraction a probablement dû se produire dans la direction du EOF (vers la cathode), expliquant ainsi la présence en quantités significatives d'éléments dans le compartiment cathodique.

D. Évolution des contaminants dans la phase solide

Le **tableau 2** montre les taux d'élimination (%R) de la phase solide, calculés via l'équation (1), selon les 3 sections. Globalement, le Ba a présenté le meilleur taux de dépollution, atteignant une efficacité de 75.6% en S3 pour l'EXP.C. Les conditions du milieu étaient propices à la présence du baryum en phase aqueuse, favorisant ainsi une élimination efficace (Cappuyns, 2018). Dans l'ensemble, les tendances observées pour l'expérience réalisée avec DW étaient les mêmes que celles observées dans une étude précédente menée par Betremieux & Mamindy-Pajany, (2021). Pour les expériences EXP.B et EXP.C, le Cd et le Cu ont montré des enrichissements dans les trois sections. Des enrichissements localisés supplémentaires ont été constatés dans les EXP.A et B, probablement dus aux variations spatiales du pH et en fonction de la distance par rapport aux extrémités des pôles électriques. Des phénomènes de précipitation/complexation des formes libres ont probablement été impliqués dans les enrichissements observés après le traitement EK (Isaure, 2012).

TABLEAU 2. **Pourcentages de remédiation (%R) dans la phase solide sédimentaire et dans les trois sections d'analyse. Les valeurs négatives correspondent à un enrichissement.**

Eléments	**EXP.A**			**EXP.B**			**EXP.C**		
	S1	**S2**	**S3**	**S1**	**S2**	**S3**	**S1**	**S2**	**S3**
Ba	69.2%	69.2%	70.4%	72.5%	71.5%	71.5%	70.4%	72.6%	75.6%
Cd	32.9%	40.2%	36.2%	*-22.6%*	*-12.3%*	*-12.8%*	*-22.9%*	*-18.0%*	*-3.5%*
Cr	6.6%	5.5%	8.8%	7.5%	6.1%	6.6%	0.5%	3.4%	13.2%
Cu	*-28.0%*	*-27.0%*	*-24.3%*	*-20.5%*	*-15.0%*	*-26.1%*	*-26.8%*	*-16.6%*	*-20.5%*
Pb	2.1%	2.5%	3.0%	1.2%	5.2%	2.0%	*-3.6%*	8.6%	7.2%
Zn	*-4.0%*	*-2.7%*	*-0.2%*	*-2.1%*	3.8%	4.1%	11.7%	4.5%	8.2%

E. Évolution des contaminants dans la phase liquide

L'EXP.A a efficacement dépollué les éléments traces pour l'ensemble des sections, malgré des conditions de pH neutre **(voir tableau 3)**. Des pourcentages de remédiation relativement élevés ont été observés, tels que Zn (96%), Ba (78,4%), Cu (82,2%) et Cr (93,2%). Cependant, des enrichissements localisés, parfois limités à une section, ont été constatés lors des expériences menées avec l'acide citrique (EXP.B et EXP.C). Ces enrichissements sont particulièrement importants dans S1. Illustrant ce phénomène, le taux de Zn dans l'EXP.B a montré des enrichissements spécifiquement dans S1, bien que des taux de remédiation de 96% et 69,1% aient été enregistrés dans S2 et S3, respectivement. Dans EXP.C, nous constatons que la S2 a présenté les taux de remédiation les plus élevés. Nous constatons également que pour le Zn, 28,3% d'abattement a été mesuré dans S2, tandis que S1 et S3 se sont enrichis. Ces enrichissements sont probablement dus à l'utilisation de l'acide citrique, qui a augmenté la mobilité des éléments traces. Yoo et al., (2015) ont observé l'accumulation d'éléments dans la section anodique en présence de citrate. Selon les conclusions de Song, (2017), les traitements EK des sédiments utilisant de l'acide citrique, bien qu'ils induisent une augmentation de l'intensité du courant pouvant améliorer le flux électroosmotique et la migration ionique, peuvent également conduire à une accumulation accrue de certains éléments traces. Ceci est cohérent avec nos observations expérimentales.

Normalement, la migration des complexes de citrate et des cations métalliques par électromigration devrait conduire à une accumulation des métaux au centre de l'échantillon (Cameselle and Pena, 2016). Cependant, dans nos expériences, l'accumulation est principalement concentrée dans la section S1 et dans une moindre mesure dans la section 3 (**Tableau 3**). Par exemple, lorsque Zn^{2+} se combine avec le citrate et se dissout dans l'eau, quatre complexes peuvent se former, comme le montrent les équations de Cameselle & Pena, (2016). L'abondance relative de Zn^{2+} et des complexes nouvellement formés dépend du pH de la solution. Zn^{2+} est l'état le plus abondant à des niveaux de pH très acides (pH=1 à 2), conditions retrouvées pour EXP.C dans la section acide S1 (pH=2). Cameselle & Pena, (2016) suggèrent également qu'un complexe chargé positivement $[ZnH2L]^+$ apparaît à un pH < 3, tandis qu'un complexe neutre [ZnHL] apparaît dans la plage de pH de 3 à 4,5. À un pH > 4,5, Zn se complexe et forme une espèce chargée négativement $[ZnL]^-$. Selon la distribution des espèces suggérées par Cameselle & Pena, (2016), dans S1 de EXP.C, on s'attend à ce que Zn soit dans un état de cation divalent ou de complexe de citrate positif, tous deux adaptés à l'électromigration vers la cathode. Lorsque le pH est supérieur à 4,5, comme dans S2 et S3 de EXP.C, Zn devrait former un complexe chargé négativement qui peut migrer vers l'anode. Ces flux de Zn opposés peuvent éventuellement se rencontrer dans S1. Cependant, les complexes $[ZnL]^-$ possiblement formés dans S2 et S3 ne peuvent pas migrer dans les zones où le pH est inférieur à 4, contraignant l'élément à adopter des états Zn^{2+} ou $[ZnH2L]^+$ et favorisant une migration vers des conditions plus alcalines. De même, les espèces cationiques formées dans S1 ne sont pas prédisposées à migrer au-delà de la section S1. L'environnement de pH élevé dans S2 et S3 inhibe la progression du cation. Ainsi, le Zn a tendance à s'accumuler dans le liquide interstitiel de S1, où le pH est acide. De plus, dans la plage de pH neutre de S2, le Zn serait sous forme anionique, entraînant son électromigration et sa concentration vers le côté anodique (Benamar et al., 2020). Comme mentionné ci-dessus, nos résultats ont montré que de nombreux éléments ont été récupérés dans les régions proches des électrodes après les traitements CA+TW20, et en particulier dans S1.

Yuan et al., (2016) ont utilisé une approche numérique (Visual MINTEQ) pour estimer les formes de Ni, Cu, Cd, Zn et Pb pendant le traitement EK. Les formes existantes des éléments traces influent sur leur migration pendant le processus EK. La simulation a indiqué que la plupart du Cd, du Zn et du Pb restaient sous forme d'ions libres à un pH de 3 à 5. Cependant, lorsque le pH augmentait à environ 4,5, la plupart du Ni et du Cu formaient des complexes citrates chargés négativement, qui migraient da la cathode à l'anode par électromigration. L'analyse réalisée par Yuan et al., (2016) a corroboré celle de Cameselle & Pena, (2016). Cela peut donc expliquer la plupart de nos résultats expérimentaux, qui ont suivi une tendance similaire : Cu a enrichi la S1, tandis que S2 et S3 ont été remédiés (82% et 75%, respectivement) ; Pb et Cd ont enrichi davantage la S1. Seul Ba a été efficacement dépollués de la phase liquide dans les trois sections de EXP.C et de l'EXP.A. Dans l'ensemble, l'expérience EXP.C a montré des taux d'accumulation les plus élevés. Ces enrichissements ont été favorisés par les propriétés émulsionnantes du surfactant, qui est connu pour diminuer la tension interfaciale (Alcántara et al., 2008), augmentant ainsi la concentration des éléments traces dans la phase liquide interstitielle même lorsque le pH n'est pas acide.

Les éléments traces initialement inaccessibles ont probablement été rendus disponibles dans le milieu aqueux en raison des conditions de pH favorables à la solubilisation. En environnements aqueux, les métaux existent sous différentes formes, y compris sous forme dissoute

ou solide, adsorbés sur les surfaces des particules ou incorporés profondément dans la structure minéralogique des cristaux (Priadi, 2010). Le traitement EK a probablement rendu disponible des éléments initialement associés à des cristaux. La différence de pH observée entre les différentes sections n'assurait pas des conditions d'élimination optimales, expliquant les enrichissements observés dans l'EXP.B et C. Ces enrichissements peuvent être interprétés comme une dépollution, se produisant à un niveau plus profond en raison de la dégradation de la matrice solide.

TABLEAU 3. **Elimination (%R) dans la phase liquide. Les valeurs négatives correspondent aux enrichissements, reflétant une mobilité accrue.**

Eléments	EXP.A			EXP.B			EXP.C		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Ba	75.9%	76.8%	78.4%	*-348.3%*	76.3%	67.9%	43.8%	19.0%	28.1%
Cd	16.7%	16.7%	16.7%	*-506.7%*	*-100.0%*	*-100.0%*	*-5806.7%*	*-50.0%*	*-50.0%*
Cr	93.2%	93.2%	32.4%	*-4318.4%*	85.1%	48.5%	*-9902.4%*	*-279.8%*	*-926.3%*
Cu	78.4%	78.4%	65.0%	27.8%	62.9%	75.8%	*-158.5%*	82.2%	74.7%
Pb	32.5%	32.5%	32.5%	*-3267.0%*	40.0%	40.0%	*-2804.5%*	*-12.5%*	*-767.0%*
Zn	95.4%	92.7%	92.0%	*-1519.0%*	96.0%	69.1%	*-8812.1%*	28.3%	*-509.1%*

IV. Conclusion

En conclusion, cette étude a mis en lumière plusieurs résultats significatifs, notamment une corrélation entre le flux électroosmotique et l'intensité du courant électrique, l'influence positive des électrolytes acides sur la migration électroosmotique, ainsi que la capacité de l'acide citrique à accroître considérablement la mobilité des éléments. Il est recommandé d'approfondir la recherche en s'intéressant à la spéciation séquentielle des éléments traces afin de mieux comprendre leur distribution spatiale dans la matrice et l'impact des traitements EK sur les phases porteuses. Dans l'ensemble, cette étude apporte des éclairages essentiels sur l'application des techniques de remédiation EK acidifiantes pour la gestion des sédiments contaminés, soulignant la nécessité d'ajuster certains paramètres EK pour des opérations à grande échelle. De même, cette étude met l'accent sur l'impératif de réduire le transfert de polluants dans l'environnement, une préoccupation cruciale à court terme étant donné le durcissement prévu des réglementations. Il sera impératif de limiter le transfert de cette pollution au niveau des zones de gestion à terre des sédiments, en réponse aux nouvelles normes. En outre, bien que l'étude se concentre sur les sédiments de dragage, cette technologie de dépollution peut également être efficacement appliquée in situ, notamment au niveau de friches industrielles fortement polluées.

REFERENCES

Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshawabkeh, A.N., Marks, R.E., Puppala, S., Bricka, M., Parker, R., 1995. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. J Hazard Mater 40, 117–137. https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00066-P

Alcántara, M.T., Gómez, J., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2008. Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant-electrochemical degradation. Chemosphere 70, 1438–1444. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.070

Alshawabkeh, A.N., 2009. Electrokinetic soil remediation: Challenges and opportunities. Sep Sci Technol 44, 2171–2187. https://doi.org/10.1080/01496390902976681

Ammami, M.T., 2013. Contribution à l'étude des processus électrocinétiques appliqués aux sédiments de dragage.

Ammami, M.T., A, Benamar., F, P., H.Q., W., 2013. Traitement électrocinétique appliqué aux composés organiques et inorganiques dans les sédiments de dragage Abstract : 21ème Congrès Français de Mécanique 1–6.

Ammami, M.T., Benamar, A., Wang, H., Bailleul, C., Legras, M., Le Derf, F., Portet-Koltalo, F., 2014. Simultaneous electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and metals from a sediment using mixed enhancing agents. International Journal of Environmental Science and Technology 11, 1801–1816. https://doi.org/10.1007/s13762-013-0395-9

Ammami, M.T., Portet-Koltalo, F., Benamar, A., Duclairoir-Poc, C., Wang, H., Le Derf, F., 2015. Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments. Chemosphere 125, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.087

Amrate, S., 2005. Etude du transport d'ions dans des milieux poreux sous l'action d'un champ électrique. Application à la décontamination de sols pollués. USTHB.

Ayyanar, A., Thatikonda, S., 2020. Enhanced Electrokinetic Removal of Heavy Metals from a Contaminated Lake Sediment for Ecological Risk Reduction. Soil Sediment Contam 00, 1–23. https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1783510

Benamar, A., Ammami, M.T., Song, Y., Portet-Koltalo, F., 2020. Scale-up of electrokinetic process for dredged sediments remediation. Electrochim Acta 352. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136488

Betremieux, M., Mamindy-Pajany, Y., 2021. Investigation of a biosurfactant-enhanced electrokinetic method and its effect on the potentially toxic trace elements in waterways sediments. Environmental Technology (United Kingdom) 0, 1–18. https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1936202

Cameselle, C., 2015. Enhancement of Electro-Osmotic Flow during the Electrokinetic Treatment of A Contaminated Soil. Electrochim Acta 181, 31–38. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.191

Cameselle, C., Pena, A., 2016. Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals. Process Safety and Environmental Protection 104, 209–217. https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.002

Cappuyns, V., 2018. Barium (Ba) leaching from soils and certified reference materials. Applied Geochemistry 88, 68–84. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.002

Gidarakos, E., Giannis, A., 2006. Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH. Water Air Soil Pollut 172, 295–312. https://doi.org/10.1007/s11270-006-9080-7

Guedes, P., Mateus, E.P., Couto, N., Rodríguez, Y., Ribeiro, A.B., 2014. Electrokinetic remediation of six emerging organic contaminants from soil. Chemosphere 117, 124–131. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.017

Hahladakis, J.N., Latsos, A., Gidarakos, E., 2016. Performance of electroremediation in real contaminated sediments using a big cell, periodic voltage and innovative surfactants. J Hazard Mater 320, 376–385. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.003

Isaure, M., 2012. Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : évolution le long du profil pédologique To cite this version : HAL Id : tel-00717491.

Kirkelund, G.M., Ottosen, L.M., Villumsen, A., 2010. Investigations of Cu, Pb and Zn partitioning by sequential extraction in harbour sediments after electrodialytic remediation. Chemosphere 79, 997–1002. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.015

Masi, M., 2017. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated marine sediments: experiments and modelling, Ph.D. Dissertation. https://doi.org/10.13131/unipi/etd/01122017-120456

Masi, M., Ceccarini, A., Iannelli, R., 2017. Model-based optimization of field-scale electrokinetic treatment of dredged sediments. Chemical Engineering Journal 328, 87–97. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.004

Mosavat, N., Oh, E., Chai, G., 2012. A review of electrokinetic treatment technique for improving the engineering characteristics of low permeable problematic soils. International Journal of GEOMATE 2, 266–272. https://doi.org/10.21660/2012.4.3i

Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., Sanromán, M.A., 2010. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. J Hazard Mater 177, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.055

Priadi, C.R., 2010. Caractérisation des phases porteuses: Métaux particulaires en Seine.

Singh, S.P., Tack, F.M., Verloo, M.G., 1998. Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. Water Air Soil Pollut 102, 313–328. https://doi.org/10.1023/A:1004916632457

Song, Y., 2017. Traitement électrocinétique des sédiments de dragage et valorisation par solidification / stabilisation.

Song, Y., Ammami, M.T., Benamar, A., Mezazigh, S., Wang, H., 2016. Effect of EDTA, EDDS, NTA and citric acid on electrokinetic remediation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn contaminated dredged marine sediment. Environmental Science and Pollution Research 23, 10577–10586. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5966-5

Song, Y., Benamar, A., Mezazigh, S., Wang, H., 2014. Extraction de métaux lourds des sédiments par méthode électrocinétique 1055–1062. https://doi.org/10.5150/jngcgc.2014.116

Tang, J., He, J., Xin, X., Hu, H., Liu, T., 2018. Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment. Chemical Engineering Journal 334, 2579–2592. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.010

Yoo, J.C., Yang, J.S., Jeon, E.K., Baek, K., 2015. Enhanced-electrokinetic extraction of heavy metals from dredged harbor sediment. Environmental Science and Pollution Research 22, 9912–9921. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4155-x

Yuan, L., Xu, X., Li, H., Wang, N., Guo, N., Yu, H., 2016. Development of novel assisting agents for the electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated kaolin. Electrochim Acta 218, 140–148. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.121