



UNIVERSITE LILLE 1, Sciences et Technologies  
Ecole doctorale SMRE – Science de la Matière, du Rayonnement et de l’Environnement  
Laboratoire Génie Civil et géoEnvironnement – LGCgE

## **Thèse**

présentée par

**Adeline JANUS**

En vue de l’obtention du grade de  
**Docteur de l’Université des Sciences et Technologies de Lille 1**  
Domaine : Géosciences, Ecologie, Paléontologie, Océanographie

### **Intérêt d’un amendement organo-minéral pour remédier des sols de friches industrielles multicontaminés en milieu urbain**

Date de soutenance publique : 08 décembre 2017

#### **Membres du jury :**

Isabelle LAMY, DR, INRA Versailles	Rapporteur
Thibault STERCKEMAN, IR, INRA Nancy	Rapporteur
Sylvie COTELLE, MCF, Université de Lorraine	Examineur
David HOUBEN, EC, UniLaSalle	Examineur
Eric THERSSEN, PR, Université de Lille 1	Examineur
Francis DOUAY, EC, ISA Lille	Directeur de thèse
Aurélie PELFRENE, IR, ISA Lille	Co-encadrant / Invité
Christophe WATERLOT, EC, ISA Lille	Co-encadrant / Invité



# Remerciements

---

Les remerciements... première étape pour le lecteur et dernière pour le doctorant. La thèse a été pour moi une expérience très enrichissante, tant sur le plan scientifique que personnel. C'est pourquoi je veux remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

En premier lieu, je remercie la Direction de l'ISA-Lille pour son soutien financier, ainsi que tous les membres de l'école. Je me suis réellement sentie intégrée et j'ai apprécié la convivialité qui y règne durant ces trois années.

J'exprime ma gratitude au Conseil Régional Hauts-de-France pour son soutien financier qui a permis de rendre possible cette thèse ainsi qu'au conseil de recherche de l'UCL pour l'attribution du 1<sup>er</sup> prix des doctorants et pour l'aide financière apportée pour les derniers mois de cette thèse.

Merci au CIRAD pour la fabrication et la caractérisation des biochars.

Je remercie l'ADEME pour son soutien au projet PHYTENER (2009 – 2015), lequel a permis le développement de la culture du miscanthus sur le site atelier Metaleurop.

Je tiens à remercier tout particulièrement Sophie Heymans (Néo-Eco Développement), ainsi que Pascal Isambert (Team<sup>2</sup>), Yannick Mamindy (IMT Lille Douai), Claire Bugner (Conseil Régional Hauts-de-France) et Sébastien Lemièrre (Université de Lille 1) d'avoir participé à la réflexion à et l'évolution de cette thèse, notamment durant le comité de suivi. Sébastien, je te remercie également pour ton aide apportée pour la dernière expérimentation, tant sur le plan théorique que pratique.

Merci à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail. Je remercie Isabelle Lamy (INRA Versailles) et Thibault Sterckeman (Université de Lorraine, INRA) de me faire l'honneur d'être rapporteur de cette thèse ainsi que Sylvie Cotelle (Université de Lorraine), David Houben (UniLaSalle) et Eric Therssen (Université de Lille 1) d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie sincèrement Francis Douay pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'être directeur de cette thèse et pour le temps passé à relire le manuscrit. Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à Aurélie Pelfrène et Christophe Waterlot pour m'avoir co-encadré durant ces trois années tout en me laissant une grande autonomie. Aurélie, merci pour ta présence, ton aide (notamment pour la bioacc') et tes nombreux conseils durant toutes ces années. Christophe, un grand merci pour m'avoir fait partager tes connaissances, pour tes explications, le temps que tu as consacré à ma thèse, ta bonne humeur, tes blagues (toujours très drôles) et les petits blancs. Je vous remercie également tous les deux pour la relecture du manuscrit malgré vos emplois du temps chargés. Je m'estime très chanceuse de vous avoir eu comme encadrants...

L'intégration dans un nouveau laboratoire n'est jamais simple... Pourtant, je n'aurai pas pu rêver mieux. L'ambiance y est très conviviale, notamment lors de nos petit-déjeuner/goûter ! Chacun à votre façon, vous avez su m'aider et m'encourager et pour cela, je tenais à vous dire merci ! Merci à Arnaud pour tes conseils, Christelle pour tes encouragements et David pour ton aide dans la préparation de tous les échantillons. Merci également à Géraldine pour tes encouragements et tes conseils, Sébastien pour tes petits mots toujours positifs et ta bonne humeur. Karin, un grand merci pour ton aide dans l'analyse statistique des données ; grâce à toi, R n'a plus de secrets pour moi. Hervé, merci beaucoup pour ta bonne humeur et nos discussions. Bertrand, je te remercie pour tes conseils, tes encouragements et nos discussions durant les sessions Pedibus ! Brice, un grand merci pour tous tes conseils, ta bonne humeur et ton amitié. Pierre-François, mon coloc' de bureau, je te remercie d'avoir réussi à me faire rire malgré la rédaction et surtout merci de m'avoir supporté durant ces derniers mois pas toujours évidents pour moi. Xuan et Marie, merci pour votre bonne humeur, vos encouragements et votre écoute. Je ne doute pas que vous allez tout déchirer pour votre thèse ; je vous passe le flambeau maintenant... Viennent maintenant les remerciements de la Team ! Julie, tu es partie du labo il y a maintenant deux ans mais tu es toujours restée à mes côtés pour m'encourager, me donner des conseils et pour m'aider à me vider la tête. Je te remercie pour ta présence et ton amitié, elle m'est très précieuse. Karim, je te remercie sincèrement pour ta présence tout au long de ces trois années, tu as été un super coloc' de bureau, toujours prêt à aider (merci pour l'anglais !!) et à remonter le moral. Merci également pour tes dégustations de produits libanais qui m'ont fait voyager, j'ai hâte de pouvoir un jour visiter le Liban ! Julien, mille mercis pour ces trois années. Tout d'abord, merci pour ton aide dans toutes les expérimentations, notamment pour la dernière ! Ce n'était pas toujours très fun mais tu as toujours été là. Merci également pour ta

bonne humeur, ta présence et ton amitié, sans toi la thèse n'aurait pas été aussi agréable à vivre. Enfin, Sarah, je tenais, en premier lieu, à t'exprimer toute ma gratitude pour ta précieuse aide dans la réalisation des expérimentations. Tu as toujours été là pour m'aider et me conseiller. Enfin, mille mercis pour ta présence à mes côtés et ton amitié. Plus qu'une collègue, j'ai découvert une véritable amie, mon binôme. Tu as toujours été là pour moi, comme un membre de la famille, et tu as su me reconforter/motiver dans les moments les plus durs. Je n'oublierai jamais nos sorties les week-ends (entre gonz ou avec Ptit Loulou), nos cours de zumba/salsa, nos délires et nos aventures (~~et session potins~~) Cat&Lili ; j'espère qu'elles continueront encore très longtemps.

J'ai également une pensée pour Clémence et Quentin. Malgré nos emplois du temps de doctorants chargés et la distance, nous avons toujours su resté en contact. Merci pour votre soutien et vos encouragements. On peut le dire maintenant : on y est arrivé !

Merci à mes anciens collègues de Metz (Pierre, Clément, Papo, Eveline, Andréïna...) pour leur encouragements et d'avoir toujours été présents pour une petite bière lors de mes retours en Moselle ! Pierre, je te remercie tout particulièrement pour ton soutien durant ces trois années et pour nos délires lors de mes retours en Moselle !

Enfin, mes derniers remerciements iront à ma famille. Papa, Maman, je vous remercie tout d'abord de m'avoir toujours encouragé dans mes choix. Sans vous, je ne serai pas ici à l'heure actuelle. Merci sincèrement pour votre présence, votre soutien et vos nombreux encouragements. Ce n'était pas toujours facile pour vous de comprendre ce que je faisais, mais vous m'avez toujours écouté avec attention. Michel, merci à toi également pour ton soutien et tes encouragements. Elodie, Lydie, mes sœurs, un grand merci d'avoir toujours été là pour moi et d'être souvent venues me voir pour me changer les idées. Vous avez su être présentes à mes côtés, même à plus de 300 km de distance, sans jamais cesser de m'encourager. Enfin, je finirais par remercier Léa et Maël. Vous êtes encore trop jeunes pour comprendre ce que je fais et pourquoi je suis partie vivre loin, mais grâce à votre insouciance d'enfants et à votre amour, vous avez su me faire oublier la thèse lorsque vous étiez à mes côtés ; mille mercis à vous...

**A tous, merci !**



## Résumé

De nos jours, la contamination des sols par les polluants organiques et inorganiques est une problématique majeure. Des techniques douces de remédiation, reposant sur l'utilisation de plantes et de microorganismes, associés à des amendements ou non, sont étudiées pour gérer ces sols. Parmi les différents amendements, le biochar est présenté dans la littérature comme pouvant répondre à ces attentes. Ce travail se propose d'évaluer l'impact des paramètres de pyrolyse sur les caractéristiques de huit biochars élaborés à partir de *Miscanthus x giganteus*, cultivé sur un sol contaminé en métaux, et de sélectionner le(s) biochar(s) susceptible(s) d'être le(s) plus performant(s) en termes de remédiation de sols contaminés en métaux (Cd, Pb, Zn) et/ou HAP. Il a été mis en évidence une forte influence de la température de pyrolyse sur les caractéristiques des biochars. De plus, les biochars ont présenté de fortes capacités de sorption des trois métaux et des HAP en solution, notamment pour les biochars produits à 600°C. Des expérimentations réalisées avec un sol artificiel et une terre agricole contaminés artificiellement ont mis en évidence la capacité de certains biochars à diminuer la disponibilité environnementale, la biodisponibilité et la bioaccessibilité orale des métaux et des HAP. Sur la base des résultats obtenus, un biochar a été sélectionné comme répondant le mieux aux attentes en termes de gestion de sols multicontaminés. Compte tenu des modifications structurelles du biochar dans les sols, il conviendrait de valider ces résultats sur le long terme, en condition *in situ*, tout en s'assurant de l'innocuité du biochar étudié et en intégrant les aspects socio-économiques.

## **Abstract**

Nowadays, soil contamination by the organic and inorganic pollutants represent a major issue. Gentle remediation options, comprising plants and microorganisms, and linked with the use of amendments or not, are implemented to manage these soils. Among the different amendments, the biochar is presented in the literature as being able to meet these expectations. This study aims at evaluating the impacts of pyrolysis parameters on the characteristics of eight biochars derived from *Miscanthus x giganteus*, grown on metal contaminated soils, and selecting the one which may be the most efficient to remediate metals (Cd, Pb, Zn) and/or PAHs contaminated soils. A strong influence of pyrolysis temperature on biochar characteristics was detected. Moreover, biochars showed strong sorption capacity for the three metals and PAHs in aqueous solution, especially for those produced at 600°C. Experiments realized with an artificial soil, and an agricultural soil, both artificially contaminated, demonstrated the efficiency of some biochars to decrease the environmental availability, bioavailability and oral bioaccessibility of the metals and PAHs. Based on the results, one biochar was selected as being the most efficient to manage the contaminated soils. In view of the structural modifications of biochars in soils, these results should be validated *in situ* on long term basis, while ensuring the harmless effects of the studied biochar and integrating the socio-economic aspects.

# Sommaire

---

<b>Liste des figures .....</b>	<b>16</b>
--------------------------------	-----------

<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>20</b>
---------------------------------	-----------

<b>Introduction .....</b>	<b>23</b>
---------------------------	-----------

---

## **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique..... 29**

---

<b>1. La gestion des sites et sols multicontaminés .....</b>	<b>31</b>
--	-----------

1.1. Généralités .....	31
------------------------	----

1.2. Friches industrielles urbaines .....	32
---	----

1.2.1. Prise en compte des friches industrielles dans le renouvellement urbain.....	32
---	----

1.2.2. Difficultés liées à la gestion des friches industrielles urbaines .....	34
--	----

1.3. Multicontamination des sols .....	36
--	----

1.3.1. Nature des contaminants .....	36
--------------------------------------	----

1.3.2. Notion de biodisponibilité .....	37
---	----

1.4. Remédiation des sols multicontaminés .....	40
---	----

1.4.1. Méthodes de remédiation conventionnelles .....	40
---	----

1.4.2. Techniques douces de remédiation pour les sols multicontaminés .....	42
---	----

<b>2. Les biochars .....</b>	<b>44</b>
------------------------------	-----------

2.1. Elaboration, caractéristiques et intérêt environnemental des biochars .....	45
--	----

2.2. Mécanismes d'interactions entre les contaminants et les biochars .....	47
---	----

2.2.1. Les éléments métalliques .....	47
---------------------------------------	----

2.2.2. Les composés organiques .....	49
--------------------------------------	----

2.3. Intérêt des biochars pour la phytoremédiation des sols .....	51
---	----

2.4. Utilisation d'une biomasse végétale issue de sols marginaux pour la production de biochar .....	52
--	----

<b>3. Bilan et objectifs de la thèse .....</b>	<b>54</b>
--	-----------

3.1. Bilan bibliographique .....	54
----------------------------------	----

3.2. Objectifs de la thèse .....	57
----------------------------------	----

## **Chapitre 2 : Matériels et Méthodes ..... 59**

---

<b>1. Les biochars étudiés .....</b>	<b>61</b>
--------------------------------------	-----------

1.1. Biochars issus de miscanthus cultivé sur un sol contaminé .....	61
--	----

1.1.1. Nature et origine de la biomasse utilisée .....	61
1.1.2. Biochars produits au moyen d'un pyrolyseur de laboratoire .....	62
1.1.3. Biochars produits au moyen d'un pyrolyseur industriel .....	63
1.2. Biochars de référence .....	63
1.2.1. Biochar de miscanthus obtenu sur un sol non contaminé .....	63
1.2.2. Biochar de ligneux .....	64
1.3. Caractérisation des biochars .....	64
<b>2. Les expérimentations mises en place .....</b>	<b>67</b>
2.1. Contamination artificielle .....	67
2.1.1. Essais en solution .....	67
2.1.2. Essais avec un sol ISO .....	71
2.1.3. Essais avec une terre agricole .....	73
2.2. Contamination <i>in situ</i> .....	76
<b>3. Les déterminations analytiques .....</b>	<b>77</b>
3.1. Paramètres physico-chimiques .....	77
3.1.1. Sur les sols .....	77
3.1.2. Sur les végétaux .....	82
3.1.3. Sur les vers .....	83
3.1.4. Procédure qualité .....	84
3.2. Statistiques .....	84

## **Chapitre 3 : Caractérisation des biochars étudiés .....87**

<b>1. Introduction .....</b>	<b>89</b>
<b>2. Caractéristiques physico-chimiques des biochars étudiés : résultats et discussion ....</b>	<b>90</b>
2.1. Biochars de miscanthus obtenu sur un sol agricole contaminé .....	90
2.1.1. Biochars élaborés au moyen d'un pyrolyseur de laboratoire .....	90
2.1.1.1. <i>Influence des paramètres de pyrolyse sur les caractéristiques des biochars</i> .....	92
2.1.1.2. <i>Rendement et caractéristiques physiques</i> .....	93
2.1.1.3. <i>Caractéristiques chimiques</i> .....	98
2.1.2. Biochars élaborés au moyen d'un pyrolyseur industriel .....	104
2.1.2.1. <i>Caractéristiques physiques</i> .....	104
2.1.2.2. <i>Caractéristiques chimiques</i> .....	105
2.2. Biochars de référence .....	106
2.2.1. Caractéristiques physiques .....	106
2.2.2. Caractéristiques chimiques .....	107

<b>3. Aptitude présumée des biochars étudiés à immobiliser des contaminants métalliques et organiques .....</b>	<b>109</b>
<b>4. Bilan .....</b>	<b>111</b>

## **Chapitre 4 : Influence des paramètres de pyrolyse sur la sorption/désorption de contaminants métalliques et organiques par les biochars de miscanthus..... 113**

---

<b>1. Introduction .....</b>	<b>115</b>
<b>2. Capacité de sorption/désorption des métaux en solution par les biochars de miscanthus et le biochar de ligneux .....</b>	<b>116</b>
<b>3. Capacité de sorption/désorption des HAP en solution par les biochars de miscanthus et le biochar de ligneux .....</b>	<b>119</b>
3.1. Résultats des expérimentations de sorption et désorption .....	119
3.1.1. Comportement des huit HAP issus de la pyrolyse .....	119
3.1.2. Sorption des huit HAP apportés en mélange .....	120
3.1.3. Influence des métaux sur la sorption des HAP apportés en mélange .....	123
3.1.4. Influence des métaux sur la désorption des HAP apportés en mélange .....	126
3.2. Discussion .....	129
3.2.1. Désorption des HAP issus de la pyrolyse et apporté avec les biochars .....	129
3.2.2. Atteinte de l'équilibre de sorption des huit HAP .....	130
3.2.3. Capacité de sorption des HAP par les biochars .....	131
3.2.4. Influence de Cd, Pb et Zn sur la sorption/désorption des HAP .....	132
3.2.5. Influence des paramètres de pyrolyse sur la sorption des HAP .....	133
3.2.6. Comparaison des capacités de sorption selon les HAP étudiés .....	134
<b>4. Bilan .....</b>	<b>134</b>

## **Chapitre 5 : Disponibilité environnementale des contaminants métalliques et organiques dans un sol ISO amendé avec les biochars de miscanthus ..... 137**

---

<b>1. Introduction .....</b>	<b>139</b>
<b>2. Influence des biochars sur les paramètres physico-chimiques du sol ISO .....</b>	<b>140</b>
2.1. Sur le pH .....	140
2.2. Sur la CEC .....	142
<b>3. Influence des biochars sur la disponibilité environnementale des contaminants .....</b>	<b>143</b>
3.1. Eléments métalliques .....	143

3.2. HAP .....	146
3.3. Influence de la multicontamination du sol sur l'extractabilité de Cd, Pb, Zn et des HAP .....	151
<b>4. Bilan .....</b>	<b>155</b>

## **Chapitre 6 : Disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale des contaminants métalliques et organiques dans une terre agricole amendée avec les biochars de miscanthus .....**

---

<b>1. Introduction .....</b>	<b>161</b>
<b>2. Caractéristiques physico-chimiques des biochars étudiés .....</b>	<b>163</b>
2.1. Rendement et caractéristiques physiques .....	164
2.1.1. Rendement .....	164
2.1.2. Teneurs en cendres et matières volatiles .....	164
2.1.3. Densité .....	165
2.1.4. Surface spécifique .....	165
2.1.5. Porosité .....	166
2.2. Caractéristiques chimiques .....	166
2.2.1. pH .....	166
2.2.2. Capacité d'échange cationique .....	166
2.2.3. Conductivité électrique.....	167
2.2.4. Teneurs en C, H, O et N .....	168
2.2.5. Ratios molaires .....	169
2.2.6. Concentrations en Cd, Pb et Zn .....	170
2.2.7. Concentrations en HAP .....	171
<b>3. Influence des biochars sur les paramètres physico-chimiques de la terre .....</b>	<b>172</b>
3.1. Sur le pH .....	172
3.1.1. En absence de ray-grass .....	173
3.1.2. En présence de ray-grass .....	173
3.1.3. Bilan de l'influence des biochars sur le pH du système Sol-Plante étudié et discussion .....	174
3.2. Sur la CEC .....	174
3.2.1. En absence de ray-grass .....	174
3.2.2. En présence de ray-grass .....	175
3.2.3. Bilan de l'influence des biochars sur la CEC du système Sol-Plante étudié et discussion .....	176
<b>4. Influence des biochars sur la disponibilité environnementale des contaminants .....</b>	<b>176</b>

4.1. Eléments métalliques .....	177
4.1.1. Cadmium .....	177
4.1.1.1. <i>En absence de ray-grass</i> .....	177
4.1.1.2. <i>En présence de ray-grass</i> .....	178
4.1.2. Plomb .....	179
4.1.2.1. <i>En absence de ray-grass</i> .....	179
4.1.2.2. <i>En présence de ray-grass</i> .....	180
4.1.3. Zinc .....	181
4.1.3.1. <i>En absence de ray-grass</i> .....	181
4.1.3.2. <i>En présence de ray-grass</i> .....	182
4.1.4. Influence du ray-grass sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux .....	183
4.1.5. Influence des HAP sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux ..	183
4.1.6. Bilan des résultats et discussion .....	186
4.2. HAP .....	189
4.2.1. En absence de ray-grass .....	190
4.2.2. En présence de ray-grass .....	190
4.2.3. Bilan de l'influence des biochars sur la disponibilité des HAP dans le système Sol-Plante étudié et discussion .....	191
4.2.4. Influence du ray-grass sur les effets des biochars dans une terre contaminée en HAP ..	192
4.2.5. Influence des métaux sur les effets des biochars dans une terre contaminée en HAP ..	193
<b>5. Influence des biochars sur la biodisponibilité des contaminants .....</b>	<b>194</b>
5.1. En utilisant le ray-grass comme modèle végétal .....	194
5.1.1. Biomasse des parties aériennes du ray-grass .....	194
5.1.2. Quantités de Cd, Pb et Zn dans les parties aériennes du ray-grass .....	195
5.1.3. Quantités de HAP dans les parties aériennes du ray-grass .....	198
5.2. En utilisant le vers comme modèle animal .....	198
<b>6. Influence des biochars sur la bioaccessibilité orale des contaminants métalliques ...</b>	<b>201</b>
6.1. Cadmium .....	201
6.1.1. En absence de ray-grass .....	202
6.1.2. En présence de ray-grass .....	203
6.2. Plomb .....	205
6.2.1. En absence de ray-grass .....	206
6.2.2. En présence de ray-grass .....	207
6.3. Zinc .....	208
6.3.1. En absence de ray-grass .....	209
6.3.2. En présence de ray-grass .....	210
6.4. Bilan des résultats et discussion .....	211

6.4.1. Effets des biochars .....	212
6.4.2. Influence du ray-grass sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux .....	213
6.4.3. Influence des HAP sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux ..	214
<b>7. Bilan .....</b>	<b>215</b>

## **Chapitre 7 : Disponibilité environnementale et bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn dans une terre alcaline amendée avec des biochars de miscanthus .....**

---

<b>1. Introduction .....</b>	<b>222</b>
<b>2. Materials and methods .....</b>	<b>224</b>
2.1. Soil and biochar preparation .....	224
2.2. Biochar characterization .....	225
2.3. Experimental setup .....	225
2.4. Analyses .....	225
2.5. Statistical analysis .....	226
<b>3. Results and discussion .....</b>	<b>227</b>
3.1. Biochar parameters .....	227
3.2. Evolution of soil physicochemical parameters .....	228
3.3. Metal distribution in soil .....	229
3.4. Metal bioaccessibility .....	232
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>235</b>

## **Chapitre 8 : Discussion générale et perspectives.....**

---

<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>255</b>
<b>Valorisations .....</b>	<b>279</b>

# Liste des figures

---

## **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique ..... 29**

<b>Figure 1.1</b> : Les différents enjeux de la reconversion de friches urbaines polluées (ADEME, 2008) .	32
<b>Figure 1.2</b> : Modèle général d'exposition des populations aux contaminants (INERIS 2001 dans AFSSET 2006) .....	39
<b>Figure 1.3</b> : Les différentes phytotechnologies (d'après Mahar et al. 2016) .....	42
<b>Figure 1.4</b> : Principaux mécanismes de sorption des éléments métalliques sur les biochars (Tan et al. 2015).....	48
<b>Figure 1.5</b> : Mécanismes de sorption des contaminants organiques sur les biochars (Tan et al. 2015)	50
<b>Figure 1.6</b> : Schéma conceptuel des interactions entre le biochar, les différents compartiments de l'écosystème Sol et l'Homme .....	55
<b>Figure 1.7</b> : Localisation du site atelier Metaleurop .....	56
<b>Figure 1.8</b> : Structure du travail de recherche .....	57

## **Chapitre 2 : Matériels et Méthodes ..... 59**

<b>Figure 2.1</b> : Localisation de l'ancienne fonderie de plomb Metaleurop Nord et de la parcelle de miscanthus .....	61
<b>Figure 2.2</b> : Pyrolyseur utilisé par le CIRAD pour la production des biochars de miscanthus .....	63
<b>Figure 2.3</b> : Liste des paramètres mesurés sur les 11 biochars étudiés.....	64
<b>Figure 2.4</b> : Schéma expérimental des essais en solution .....	68
<b>Figure 2.5</b> : Récapitulatif du protocole d'étude de la sorption/désorption des contaminants sur les biochars .....	71
<b>Figure 2.6</b> : Schéma expérimental des essais avec un sol ISO contaminé artificiellement .....	71
<b>Figure 2.7</b> : Schéma expérimental des essais réalisés avec une terre agricole contaminée artificiellement .....	74
<b>Figure 2.8</b> : Schéma expérimental des essais en sol contaminé <i>in situ</i> .....	76

## **Chapitre 3 : Caractérisation des biochars étudiés ..... 87**

<b>Figure 3.1</b> : Analyse en Composantes Principales (ACP) des caractéristiques physico-chimiques des huit biochars de miscanthus et des paramètres de pyrolyse .....	92
<b>Figure 3.2</b> : Rendement (en %) des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne ± écart-type) .....	94
<b>Figure 3.3</b> : Teneurs en cendres et matières volatiles (en %) dans les biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne ± écart-type). .....	95
<b>Figure 3.4</b> : Densité des biochars de miscanthus en fonction des paramètres de pyrolyse (n = 1).....	96
<b>Figure 3.5</b> : Surface spécifique (en m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) des biochars de miscanthus en fonction des trois paramètres de pyrolyse (n = 1).....	97
<b>Figure 3.6</b> : Porosité (%) des biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 2, moyenne ± écart-type).....	98
<b>Figure 3.7</b> : pH des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne ± écart-type) .....	99

<b>Figure 3.8</b> : Capacité d'échange cationique (CEC en $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne $\pm$ écart-type) .....	100
<b>Figure 3.9</b> : Teneurs en C, H, O et N (en %) des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne $\pm$ écart-type).....	101
<b>Figure 3.10</b> : Ratios H/C, O/C et (O+N)/C des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne $\pm$ écart-type).....	102
<b>Figure 3.11</b> : Concentrations en Cd et Zn (en $\text{mg kg}^{-1}$ ) dans les biochars de miscanthus en fonction de la température et de la montée en température (n = 2, moyenne $\pm$ écart-type) .....	103

## **Chapitre 4 : Influence des paramètres de pyrolyse sur la sorption/désorption de contaminants métalliques et organiques par les biochars de miscanthus..... 113**

<b>Figure 4.1</b> : Cinétique de sorption des huit HAP par les neuf biochars en solution contaminée en HAP uniquement .....	121
<b>Figure 4.2</b> : Cinétique de sorption des huit HAP par les neuf biochars en solution contaminée en HAP et en métaux.....	124
<b>Figure 4.3</b> : Quantité en HAP désorbés (%) par les neuf biochars durant les 7 jours suivant la phase de sorption.....	127

## **Chapitre 5 : Disponibilité environnementale des contaminants métalliques et organiques dans un sol ISO amendé avec les biochars de miscanthus ..... 137**

<b>Figure 5.1</b> : Influence des biochars sur le pH du sol ISO selon le type de contamination (métaux, HAP ou métaux + HAP) (n = 3, moyenne $\pm$ écart-type).....	140
<b>Figure 5.2</b> : Influence des biochars sur la CEC du sol ISO (en $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ PS) selon le type de contamination (métaux ou métaux + HAP) (n = 3, moyenne $\pm$ écart-type) .....	142
<b>Figure 5.3</b> : Influence des biochars sur les quantités en Cd, Pb et Zn extraits au $\text{CaCl}_2$ 0,01 M (en %) dans le sol ISO selon le type de contamination (métaux ou métaux + HAP) (n = 3, moyenne $\pm$ écart-type).....	144
<b>Figure 5.4</b> : Influence des biochars sur les quantités en HAP à deux, trois, quatre et cinq cycles extraits à l'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine (50 mM) (en %) dans le sol ISO selon le type de contamination (HAP seuls ou HAP + métaux) (n = 3, $\pm$ écart-type).....	147

## **Chapitre 6 : Disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale des contaminants métalliques et organiques dans une terre agricole amendée avec les biochars de miscanthus ..... 159**

<b>Figure 6.1</b> : Rendement (en %) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1).....	164
<b>Figure 6.2</b> : Teneurs en cendres et matières volatiles (en %) dans les quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1) .....	165

<b>Figure 6.3</b> : Surface spécifique (en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , échelle $\log_{10}$ ) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1) .....	166
<b>Figure 6.4</b> : Capacité d'échange cationique (CEC, en $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1) .....	167
<b>Figure 6.5</b> : Conductivité électrique (en $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1) .....	168
<b>Figure 6.6</b> : Teneurs en C, H, O et N (en %) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1) .....	169
<b>Figure 6.7</b> : Ratios H/C, O/C et (O+N)/C des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1) .....	170
<b>Figure 6.8</b> : Concentrations en Cd, Pb et Zn (en $\text{mg kg}^{-1}$ ) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1) .....	171
<b>Figure 6.9</b> : Influence des biochars sur le pH de la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, HAP seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne $\pm$ écart-type).....	172
<b>Figure 6.10</b> : Influence des biochars sur la capacité d'échange cationique (CEC, $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ PS) de la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne $\pm$ écart-type).....	175
<b>Figure 6.11</b> : Influence des biochars sur la distribution de Cd (exprimée en % par rapport à la somme des concentrations des quatre fractions de l'extraction séquentielle) dans la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne).....	177
<b>Figure 6.12</b> : Influence des biochars sur la distribution de Pb (exprimée en % par rapport à la somme des concentrations des quatre fractions de l'extraction séquentielle) dans la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne).....	181
<b>Figure 6.13</b> : Influence des biochars sur la distribution de Zn (exprimée en % par rapport à la somme des concentrations des quatre fractions de l'extraction séquentielle) dans la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne).....	183
<b>Figure 6.14</b> : Influence des biochars sur les quantités en HAP à deux, trois et quatre cycles extraits à l'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine (50 mM) (en %) dans la terre agricole selon le type de contamination (HAP seuls ou HAP + métaux) en absence ou présence de ray-grass (n = 3, moyenne $\pm$ écart-type)..	189
<b>Figure 6.15</b> : Influence des biochars sur la biomasse du ray-grass (en g PS) en fonction du type de contamination (métaux seuls, HAP seuls, métaux + HAP et métaux + vers) (n = 3, moyenne $\pm$ écart-type).....	194
<b>Figure 6.16</b> : Influence des biochars sur les quantités de Cd, Pb et Zn dans les parties aériennes du ray-grass (en $\text{mg pot}^{-1}$ ) en fonction du type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) (n = 3, moyenne $\pm$ écart-type) .....	196
<b>Figure 6.17</b> : Influence des biochars sur les concentrations en Cd, Pb et Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ PS) dans les vers <i>Eisenia fetida</i> en absence ou présence de ray-grass (2 < n < 3, moyenne $\pm$ écart-type).....	199
<b>Figure 6.18</b> : Influence des biochars sur la bioaccessibilité orale de Cd dans les phases gastrique et gastro-intestinale (résultats exprimés en pourcentage des concentrations pseudo-totales) en fonction du type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence ou présence de ray-grass (n = 3, moyenne $\pm$ écart-type).....	202
<b>Figure 6.19</b> : Influence des biochars sur la bioaccessibilité orale de Pb dans les phases gastrique et gastro-intestinale (résultats exprimés en pourcentage des concentrations pseudo-totales) en fonction du	

type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence ou présence de ray-grass (n = 3, moyenne ± écart-type).....	205
<b>Figure 6.20</b> : Influence des biochars sur la bioaccessibilité orale de Zn dans les phases gastrique et gastro-intestinale (résultats exprimés en pourcentage des concentrations pseudo-totales) en fonction du type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence ou présence de ray-grass (n = 3, moyenne ± écart-type).....	208

## **Chapitre 7 : Disponibilité environnementale et bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn dans une terre alcaline amendée avec des biochars de miscanthus .....217**

<b>Figure 7.1</b> : Evolution of the soil pH, CEC and CaCO <sub>3</sub> content during the experiment for the non-amended soil (CT) and the soils amended with: the woody biochar (BW), the biochar made from Miscanthus cultivated on contaminated soil and (BcM) and the biochar made from Miscanthus cultivated on uncontaminated soil (BuM) (n = 3). .....	229
<b>Figure 7.2</b> : Distribution of Cd, Pb and Zn (expressed as % of the sum of each metal in all fractions) for each sampling date (0, 3, 6 and 9 months) in the soils without biochar (CT), with woody biochar (BW), with biochar made from Miscanthus cultivated on uncontaminated soil (BuM) and with biochar made from Miscanthus cultivated on contaminated soil (BcM) .....	230
<b>Figure 7.3</b> : Cd, Pb, and Zn oral bioaccessibility in the gastric (G) and gastrointestinal (GI) phases (results expressed as the percentage of the pseudototal soil trace element concentrations) for the non-amended soil (CT) and the soil amended with: the woody biochar (BW), the biochar made from Miscanthus cultivated on uncontaminated soil (BuM) and the biochar made from Miscanthus cultivated on contaminated soil (BcM) (n = 3) .....	233

# Liste des tableaux

---

## **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique ..... 29**

**Tableau 1.1** : Propriétés des sols de friches urbaines et leurs principales causes (Iverson et al. 2012) 35

**Tableau 1.2** : Synthèse des techniques employées pour la remédiation de sites contaminés ..... 41

## **Chapitre 2 : Matériels et Méthodes ..... 59**

**Tableau 2.1** : Paramètres de pyrolyse des huit biochars de miscanthus obtenu sur un sol contaminé . 62

**Tableau 2.2** : Composition des solutions digestives pour le test UBM..... 82

## **Chapitre 3 : Caractérisation des biochars étudiés ..... 87**

**Tableau 3.1** : Paramètres de pyrolyse des huit biochars de *Miscanthus x giganteus* ..... 89

**Tableau 3.2** : Rendement et caractéristiques physiques des biochars de miscanthus..... 91

**Tableau 3.3** : pH, CEC (cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) et teneurs en C, H, N et O (%) des biochars de miscanthus ..... 91

**Tableau 3.4** : Ratios H/C, O/C, (O+N)/C et concentrations en Cd, Pb et Zn (mg kg<sup>-1</sup>) des biochars de miscanthus ..... 91

**Tableau 3.5** : Concentrations maximales en Cd, Pb et Zn (mg kg<sup>-1</sup>) acceptées dans les biochars par l'IBI et l'EBC pour une utilisation en tant qu'amendement ..... 104

**Tableau 3.6** : Caractéristiques physiques du biochar de miscanthus obtenu sur un sol contaminé et produit au moyen d'un pyrolyseur industriel ..... 104

**Tableau 3.7** : pH et teneurs en C, H, N et O (%) du biochar de miscanthus obtenu sur un sol contaminé et produit au moyen d'un pyrolyseur industriel ..... 105

**Tableau 3.8** : Ratios H/C, O/C, (O+N)/C et concentrations en Cd, Pb et Zn (mg kg<sup>-1</sup>) du biochar de miscanthus obtenu sur un sol contaminé et produit au moyen d'un pyrolyseur industriel ..... 106

**Tableau 3.9** : Caractéristiques physiques du biochar de miscanthus obtenu sur un sol non contaminé (BuM) et du biochar de ligneux (BW) ..... 106

**Tableau 3.10** : pH, CEC (cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) et teneurs en C, H, N et O du biochar de miscanthus obtenu sur un sol non contaminé (BuM) et du biochar de ligneux (BW) ..... 108

**Tableau 3.11** : Ratios H/C, O/C, (O+N)/C et concentrations en Cd, Pb et Zn (mg kg<sup>-1</sup>) du biochar de miscanthus obtenu sur un sol non contaminé (BuM) et du biochar de ligneux (BW)..... 108

**Tableau 3.12** : Aptitude présumée des 11 biochars étudiés à immobiliser les contaminants métalliques sur la base de leurs caractéristiques physico-chimiques..... 110

**Tableau 3.13** : Aptitude présumée des 11 biochars étudiés à immobiliser les contaminants organiques sur la base de leurs caractéristiques physico-chimiques..... 110

## **Chapitre 4 : Influence des paramètres de pyrolyse sur la sorption/désorption de contaminants métalliques et organiques par les biochars de miscanthus..... 113**

**Tableau 4.1**: Concentrations maximales en HAP (µg L<sup>-1</sup>) rejetés par les biochars de miscanthus (BM1 à BM8) et le biochar de ligneux (BW) en solution non contaminée sur toute la durée de l'expérimentation ..... 119

<b>Tableau 4.2</b> : Comparaison de la capacité de sorption du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'anthracène entre les neuf biochars à l'issue de la phase de sorption dans les solutions contaminées uniquement en HAP .....	123
<b>Tableau 4.3</b> : Comparaison de la capacité de sorption de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène entre les neuf biochars à l'issue de la phase de sorption dans les solutions contaminées en HAP et en métaux. ....	126
<b>Tableau 4.4</b> : Comparaison de la désorption de l'acénaphthylène, de l'acénaphthène, du phénanthrène, de l'anthracène et du fluoranthène pour les neuf biochars en cas de multicontamination (HAP et métaux en mélange) par rapport aux essais en solution avec des HAP uniquement .....	129

## **Chapitre 5 : Disponibilité environnementale des contaminants métalliques et organiques dans un sol ISO amendé avec les biochars de miscanthus ..... 137**

<b>Tableau 5.1</b> : Influence des HAP sur l'extractabilité de Cd, Pb et Zn. ....	152
<b>Tableau 5.2</b> : Influence de Cd, Pb et Zn sur l'extractabilité des HAP.. ....	154
<b>Tableau 5.3</b> : Synthèse de l'influence des biochars de miscanthus et du biochar de ligneux sur l'extractabilité de Cd, Pb, Zn et des HAP à deux, trois et quatre cycles dans un sol ISO par rapport au sol non amendé.....	156

## **Chapitre 6 : Disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale des contaminants métalliques et organiques dans une terre agricole amendée avec les biochars de miscanthus ..... 159**

<b>Tableau 6.1</b> : Paramètres de pyrolyse des quatre biochars de miscanthus .....	161
<b>Tableau 6.2</b> : Effets des biochars sur l'extractabilité, la biodisponibilité et la bioaccessibilité orale des contaminants selon les modalités expérimentales .....	162
<b>Tableau 6.3</b> : Rendement et caractéristiques physiques des biochars de miscanthus.....	163
<b>Tableau 6.4</b> : pH, CEC ( $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) et teneurs en C, H, N et O (%) des biochars de miscanthus .....	163
<b>Tableau 6.5</b> : Ratios H/C, O/C, (O+N)/C et concentrations en Cd, Pb, Zn et HAP ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) des biochars de miscanthus .....	163
<b>Tableau 6.6</b> : Concentrations maximales en 16 HAP ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) acceptées dans les biochars par l'IBI et l'EBC pour une utilisation en tant qu'amendement .....	172
<b>Tableau 6.7</b> : Influence des HAP sur la distribution de Cd dans les quatre fractions de l'extraction séquentielle.....	184
<b>Tableau 6.8</b> : Influence des HAP sur la distribution de Pb dans les quatre fractions de l'extraction séquentielle.....	185
<b>Tableau 6.9</b> : Influence des HAP sur la distribution de Zn dans les quatre fractions de l'extraction séquentielle.....	185
<b>Tableau 6.10</b> : Tableau récapitulatif de l'influence des biochars sur les distributions en Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle par rapport à la terre non amendée .....	187
<b>Tableau 6.11</b> : Influence du ray-grass sur l'extractabilité des HAP .....	192
<b>Tableau 6.12</b> : Influence de Cd, Pb et Zn sur l'extractabilité des HAP .....	193
<b>Tableau 6.13</b> : Tableau récapitulatif de l'influence des biochars sur les concentrations en Cd, Pb et Zn dans la phase gastro-intestinale .....	212
<b>Tableau 6.14</b> : Effets du ray-grass sur la bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd, Pb et Zn. ....	214

**Tableau 6.15** : Effets des HAP sur la bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd, Pb et Zn ..... 215

## **Chapitre 7 : Disponibilité environnementale et bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn dans une terre alcaline amendée avec des biochars de miscanthus .....217**

**Table 7.1** : Physico-chemical parameters of the soil studied..... 224

**Table 7.2** : Chemical and physical parameters of biochars ..... 227

## **Chapitre 8 : Discussion générale et perspectives.....241**

**Tableau 8.1** : Classification de la cancérogénicité des contaminants étudiés selon l'IARC ..... 245

**Tableau 8.2** : Synthèse des effets du biochar de ligneux sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé.. 246

**Tableau 8.3** : Synthèse des effets du biochar BM1 sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé.. 246

**Tableau 8.4** : Synthèse des effets du biochar BM2 sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé.. 247

**Tableau 8.5** : Synthèse des effets du biochar BM5 sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé.. 247

**Tableau 8.6** : Synthèse des effets du biochar BM6 sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé.. 248



## **Introduction**



De nos jours, la contamination des sols par les polluants organiques et inorganiques est une problématique internationale majeure. L'Agence Européenne de l'Environnement a estimé, dans une étude réalisée en 2006 dans 39 pays, à près de 3 millions le nombre de sites affectés à des degrés divers par des activités polluantes passées (CGDD 2013). Le déclin des industries sidérurgiques et minières a engendré l'apparition de friches à travers le territoire européen. Ces friches se caractérisent par des contaminations variées en polluants organiques (tels que les hydrocarbures) et inorganiques (éléments métalliques). Parmi les polluants organiques, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) y sont les plus présents. Les processus régissant leur devenir sont la volatilisation, les pertes abiotiques (lessivage...) et la biodégradation. Ce dernier processus est considéré comme celui principalement responsable de la dégradation des HAP dans les sols (Wilson and Jones 1993). A l'inverse, les métaux sont non-biodégradables. Leurs concentrations dans les sols peuvent diminuer via le lessivage, l'absorption par les plantes et l'érosion (Kabata-Pendias and Pendias 1984; Kobya et al. 2005; Roy et al. 2005).

La présence de ces contaminants dans les sols peut entraîner des risques environnementaux et sanitaires. Ces contaminants peuvent affecter la fonctionnalité des sols via la faune et la flore du sol mais aussi, les populations. Les populations vivant à proximité de ces sites peuvent être exposées via i) l'ingestion et/ou l'inhalation de particules de sols ou de poussières contaminées, ii) la consommation de produits cultivés sur ces sites et iii) le contact cutané, selon les contaminants.

Pour restaurer ces sites, plusieurs types de techniques de remédiation existent. Celles-ci sont classées en trois catégories : chimiques, physiques et thermiques (Gan et al. 2009; Colombano et al. 2010; Yao et al. 2012). Cependant, si ces techniques sont rapides et efficaces, elles sont aussi très coûteuses et ne peuvent être mises en œuvre sur de grandes échelles. De plus, elles peuvent altérer les paramètres physico-chimiques des sols (Martin and Ruby 2004; Mench et al. 2006). Pour pallier ces inconvénients, d'autres techniques de remédiation, qualifiées de « techniques douces de remédiation », reposant sur l'utilisation de plantes et de microorganismes, associés à des amendements ou non, sont de plus en plus étudiées. Le but de ces techniques est de diminuer la part biodisponible des contaminants, de dégrader les contaminants ou de les stabiliser (Vangronsveld et al. 2009; Mench et al. 2010; Cundy et al. 2015; Kidd et al. 2015). L'intérêt d'associer des amendements à ces techniques de remédiation est évalué depuis de nombreuses années dans le but d'améliorer les propriétés du sol tout en

diminuant la disponibilité des contaminants. L'enjeu est alors de trouver un amendement capable d'améliorer les caractéristiques des sols tout en diminuant la disponibilité des contaminants organiques et inorganiques. Parmi les différents amendements, le biochar est présenté dans la littérature comme pouvant répondre aux attentes (Beesley et al. 2011; Gomez-Eyles et al. 2011b; Ahmad et al. 2014).

Le biochar est un produit riche en carbone obtenu par pyrolyse, c'est-à-dire par décomposition thermique de matières organiques sous un apport limité en oxygène et à des températures généralement comprises entre 350 et 700°C (Lehmann and Joseph 2009; Kwapinski et al. 2010a). Le biochar peut être produit à partir de biomasses diverses et variables (telles que le bois ou le fumier). De nombreuses études ont mis en évidence sa capacité pour l'amélioration de la fertilité des sols. De par ses caractéristiques (pH élevé, grande surface spécifique...), le biochar peut également modifier les caractéristiques du sol et ainsi favoriser la remédiation de sols contaminés.

De nos jours, la conversion de terres agricoles pour la production de biomasses non alimentaires est de plus en plus problématique car cela peut menacer la sécurité alimentaire et provoquer une augmentation des prix (Evangelou et al. 2012). La possibilité d'utiliser des terres marginales (contaminées, délaissées, en jachères) pour la production de biomasses végétales à des fins de fabrication de biochars est une solution à explorer. Cela permettrait de leur donner un intérêt économique, de limiter la compétition avec les terres destinées à la production alimentaire et d'améliorer la qualité des sols et leur fonctionnalité tout en limitant les dangers.

C'est dans cet objectif que des travaux sont réalisés depuis plusieurs années sur le site atelier « Metaleurop » situé au cœur de l'ancien bassin minier du Nord – Pas de Calais. Sur ce site, une fonderie de plomb, Metaleurop Nord, a rejeté par le passé des quantités considérables de poussières contaminées en éléments métalliques. Leur retombée a entraîné la contamination des sols ainsi que des transferts vers les végétaux, conduisant à des concentrations en ces éléments supérieures aux seuils réglementaires de commercialisation pour la consommation humaine ou animale. Le projet Phytener (2009-2015) a eu pour but d'évaluer l'intérêt de phytotechnologies pour gérer ces espaces contaminés. Une espèce végétale, *Miscanthus x giganteus*, a été cultivée sur ces sols contaminés. Les résultats ont montré que le développement de la plante est peu affecté par la contamination du sol et que les métaux s'accumulent peu dans les parties aériennes

(Nsanganwimana et al. 2015). Des réflexions ont donc été engagées quant à la valorisation de cette biomasse pour la production de biochars.

L'objectif principal du travail de thèse a été d'évaluer l'impact des paramètres de pyrolyse sur les caractéristiques de huit biochars élaborés à partir de miscanthus cultivé sur le site atelier et de sélectionner le(s) biochar(s) susceptible(s) de répondre au mieux aux attentes en termes de remédiation de sols contaminés en éléments métalliques et organiques.

Le présent mémoire est structuré en huit chapitres :

- Le premier, correspond à une synthèse bibliographique sur la gestion des sites et sols multicontaminés ainsi que sur les biochars et présente le contexte et les objectifs de l'étude ;
- Le deuxième chapitre détaille les matériels et méthodes utilisés. Quatre expérimentations ont été réalisées au laboratoire et en serre dans le but d'évaluer la capacité des biochars pour la gestion de sols contaminés ;
- Le troisième chapitre expose les résultats issus de la caractérisation de l'ensemble des biochars étudiés ;
- Le quatrième chapitre présente et discute les résultats de la première expérimentation, réalisée en solution, ayant pour but d'évaluer et de comparer les capacités de sorption de Cd, Pb, Zn et des HAP par les biochars de miscanthus ;
- La cinquième chapitre est consacré aux résultats de l'étude évaluant l'efficacité des biochars à diminuer la disponibilité environnementale de Cd, Pb, Zn et des HAP dans un sol normalisé ISO contaminé artificiellement ;
- Le sixième chapitre détaille les résultats de l'expérimentation visant à évaluer la capacité des biochars à diminuer la disponibilité environnementale, la biodisponibilité et la bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP dans une terre agricole contaminée artificiellement ;
- Le septième chapitre expose les résultats d'une expérimentation visant à comparer l'efficacité d'un biochar de miscanthus issu d'un sol contaminé par rapport à un biochar de miscanthus issu d'un sol non contaminé à diminuer la disponibilité environnementale et la bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn dans une terre issue du site atelier « Metaleurop » ;
- Enfin, le dernier chapitre du manuscrit propose une synthèse des travaux sous la forme d'une discussion générale permettant de sélectionner le(s) biochar(s) le(s) plus apte(s) à la gestion de sols multicontaminés. Il propose également les pistes de recherches pour des études ultérieures.



**Chapitre 1 :**  
**Synthèse bibliographique**



## **1. La gestion des sites et sols multicontaminés**

### **1.1. Généralités**

Dans une étude réalisée dans 39 pays en 2006, l'Agence Européenne de l'Environnement a estimé à près de 3 millions le nombre de sites sur lesquels des activités polluantes ont eu lieu par le passé. Parmi ceux-ci, environ 2,8 % (81 000 sites) ont déjà été réhabilités, 8,3 % (242 000 sites) nécessitent des mesures urgentes de réhabilitation et au global, près des deux tiers (soit environ 1,8 million) sont considérés comme potentiellement contaminés (CGDD 2013). En France, le nombre de sites et sols pollués (SSP) a été estimé à 4 142 en 2012 (CGDD 2013). La région Rhône-Alpes possède le plus grand nombre de SSP (601 sites), suivie de la région Nord – Pas de Calais (571 sites) et de l'Île de France (429 sites). Ces trois régions représentent à elles-seules 40 % des SSP français. Suivent ensuite la Lorraine (322 sites), l'Aquitaine (282 sites) et enfin, l'Alsace (261 sites).

Les principales activités à l'origine de la pollution des sites et sols pollués sont les industries mécanique, électrique, électronique et de traitement de surface (19,6 %), suivie de la sidérurgie, la métallurgie et la cokéfaction (18 %) et de la collecte des déchets et eaux usées (14,9 %). Les contaminants les plus souvent identifiés dans les sols en Europe sont les métaux et métalloïdes (37,3 %), les hydrocarbures (33,7 %) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (13,3 %).

Ces sites peuvent souvent présenter une contamination multiple en polluants inorganiques et organiques. Certains de ces sites multicontaminés correspondent à des friches industrielles, considérées comme des terrains, bâtis ou non, ayant participé à une activité industrielle ou assimilée et qui ont été dégradés d'une telle manière que tout nouvel usage n'est possible qu'après une remise en état notable (EPF, 2004). Au regard de leur degré de contamination, elles peuvent constituer une atteinte à la santé humaine et à l'environnement. Bien qu'elles constituent une réserve foncière, elles représentent un poste de dépenses pour les collectivités publiques en termes de sécurisation et de remédiation. En France, on estime qu'entre 200 000 et 300 000 sites méritent le titre de friches industrielles (Dumesnil and Ouellet 2002). Leur contamination présente une grande variabilité spatiale tant entre les sites qu'au sein même de ces sites. Une autre spécificité des friches industrielles réside dans leur localisation fréquente en milieu urbain. Celles-ci sont alors définies comme des friches industrielles urbaines.

## 1.2. Friches industrielles urbaines

### 1.2.1. Prise en compte des friches industrielles dans le renouvellement urbain

Longtemps considérées comme des signes négatifs de cessations d'activités, les friches industrielles bénéficient depuis les années 1990 d'un regain d'intérêt. Leur réhabilitation constitue un enjeu important car elle permet de répondre à de nombreuses attentes que ce soit du point de vue économique, sociétal, environnemental et sanitaire (Figure 1.1).

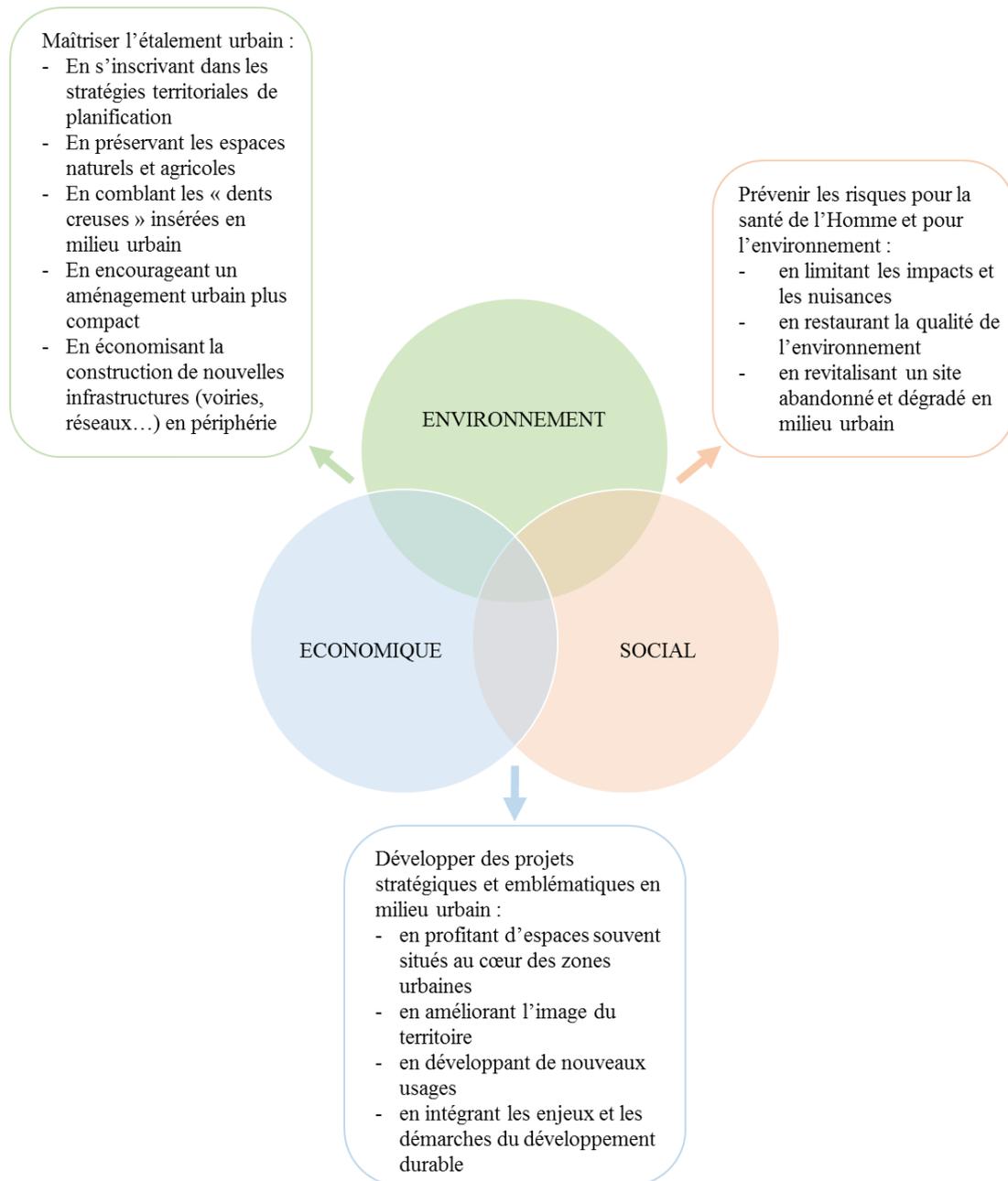


Figure 1.1 : Les différents enjeux de la reconversion de friches urbaines polluées (ADEME, 2008)

- Aspect économique

En milieu urbain, les terrains disponibles pour de nouveaux aménagements sont rares. Ce manque d'espace, associé à une augmentation croissante de la population vivant en zone urbaine, conduit à une intensification des pressions foncières et à un étalement urbain de plus en plus important entraînant ainsi la réduction des espaces agricoles et ruraux (Ren et al. 2015). Or, les friches industrielles urbaines peuvent constituer une ressource foncière non négligeable. En centre urbain, ce sont des espaces privilégiés en vue de contribuer à la restructuration de la ville et lutter contre la périurbanisation (De Sousa 2003; EPF 2004; Alberini et al. 2003). La reconquête des friches industrielles permet de redynamiser les territoires et de revaloriser leur image auprès des investisseurs et des populations (Deloitte 2012). Les usages futurs des friches intègrent entre autre leur taille, leur localisation ainsi que le plan local d'urbanisme. Il peut s'agir de centres commerciaux, de logements, de complexes culturels ou d'espaces verts (EPF 2004).

- Aspect sociétal

Les friches industrielles urbaines peuvent potentiellement être transformées en sites esthétiquement agréables pour les utilisateurs, riverains, associations... Ces sites peuvent faire partie intégrante de l'écosystème urbain, tout en répondant aux divers besoins des communautés urbaines (Iverson et al. 2012). Ainsi, la transformation de ces zones en sites dits « plaisants » pour le public, telles que des aires de récréation par exemple, peut permettre une revitalisation de la communauté tout en améliorant l'esthétique du site (De Sousa 2003). Une opération de reconversion de friches industrielles réussie est une opportunité pour attirer des populations nouvelles et/ou stopper un déclin démographique (Deloitte 2012).

- Aspect environnemental et sanitaire

La mise en œuvre d'une stratégie de reconquête des friches industrielles urbaines est indissociable de la question de la pollution des sols. En effet, des contraintes environnementales, notamment liées à la pollution, pèsent sur un grand nombre d'opérations de reconversion. La présence d'un bâti ancien est susceptible d'entraîner des risques sanitaires et environnementaux et, d'une façon générale, les friches industrielles, militaires ou ferroviaires peuvent atteindre un niveau élevé de pollution (Deloitte 2012). En effet, ces sites sont souvent contaminés en polluants inorganiques et organiques tels que les métaux/métalloïdes et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Roy et al. 2005).

Une gestion inappropriée des friches peut conduire à la dispersion de ces contaminants dans les compartiments environnementaux alentours et ainsi présenter un danger pour les populations et nuire à la revitalisation du site par la communauté (Ren et al. 2015). De plus, la requalification des friches industrielles urbaines est aujourd'hui intégrée aux actions de protection de l'environnement (EPF 2004). Dans les principes affichés par les schémas régionaux de cohérence écologique, il est ainsi mis un accent fort sur la nécessité de relier entre eux les sites naturels ou requalifiés afin de reconstituer des corridors écologiques indispensables au maintien et au développement d'une biodiversité des espèces (EPF 2004). En plus de l'aspect environnemental, la réhabilitation des friches est aussi importante du point de vue de l'impact sanitaire des contaminants présents sur ces sites. L'intégration de l'évaluation du risque pour la santé humaine dans l'aménagement d'une friche industrielle est essentielle car cela peut faciliter le développement d'environnements urbains sains et durables (Wong et al. 2006). De plus, en fonction du type et du degré de pollution des milieux (eau, air, sol), les espaces requalifiés peuvent accueillir des usages dont la sensibilité des utilisateurs vis-à-vis des polluants résiduels peut varier grandement. Par exemple, les usages les moins contraignants sur un site contaminé (et donc appelant à des mesures de dépollution limitées) sont les parkings et les zones d'activités économiques. A l'inverse, l'un des usages les plus contraignants est une maison individuelle avec jardin car le temps d'exposition aux contaminants est long et les risques de transferts sont accrus, entraînant un risque plus important pour les résidents (Decocq 2010). La dépollution des sols en contexte urbain ne répond donc pas seulement à une nécessité de remise en état pour satisfaire le respect de normes sanitaires et environnementales ; il s'agit bien de proposer de nouveaux lieux de vie.

### 1.2.2. Difficultés liées à la gestion des friches industrielles urbaines

La mise en œuvre de moyens de gestion des friches industrielles urbaines s'accompagne de difficultés liées à leurs caractéristiques propres.

- Localisation et caractéristiques des friches industrielles urbaines

La première difficulté à laquelle sont confrontés les gestionnaires de friches industrielles urbaines, réside dans leur localisation. En effet, ce sont des « forteresses », des ensembles infranchissables, mitoyennes de secteurs d'habitats denses. De plus, les friches peuvent être de toutes tailles et de toutes natures, rendant leur gestion plus complexe (Decocq 2010).

De plus, les sols de friches présentent des caractéristiques physiques et chimiques spécifiques. Par exemple, les usages passés de ces friches ont pu induire une compaction du sol, des remaniements plus ou moins intenses lesquels se traduisent par des changements brutaux dans l'organisation spatiale des sols. L'importation de matériaux d'origine anthropique et le décapage du sol peuvent détruire sa structure et modifier profondément sa texture, ces changements pouvant à leur tour modifier le régime de l'eau du sol (Iverson et al. 2012). Enfin, dans de nombreux sols de friches, des artefacts tels que des dalles de béton ou des matériaux de démolition sont souvent présents et peuvent conduire à une augmentation du pH du sol (généralement alcalin) ainsi qu'à une contamination de ce dernier (Dickinson et al. 2005; Iverson et al. 2012). Les caractéristiques des sols de friches urbaines ainsi que leurs causes sont résumées dans le Tableau 1.1.

**Tableau 1.1: Propriétés des sols de friches urbaines et leurs principales causes (Iverson et al. 2012)**

Propriétés du sol	Causes
Variabilité verticale et spatiale	Utilisations passées des terres ; Exportation ou importation de sol ; Variabilité naturelle
Structure modifiée du sol conduisant au compactage	Trafic humain et mécanisé sur place
Présence de croûte de surface sur le sol nu généralement hydrophobe	Compactage ; Manque de végétation
pH du sol habituellement alcalin	Différentes causes ; Peut inclure l'influence des débris de construction ou des cendres
Aération et drainage de l'eau restreints	Compactage ; Manque de végétation
Cycle des nutriments interrompu ; Population et activité des organismes du sols modifiés	Environnement inhospitalier pour les plantes en raison de facteurs tels que le compactage, le pH élevé et la contamination
Régimes de température du sol modifiés	Lots de petites tailles conduisant à une plus grande influence des caractéristiques de la zone environnante
Présence de contaminants	Restes d'utilisation passées des terres ; négligence

- Coût des opérations de reconversion

Le second problème majeur des opérations de gestion et reconversion des friches industrielles urbaines est le coût élevé des actions à mener. En effet, la réhabilitation de ces sites, présentant de fortes contraintes en termes de contaminations, d'accès au site et de présence de bâtis, nécessite un engagement important de fonds (Deloitte, 2012). Un des coûts majeurs à prendre en compte dans les opérations de réhabilitation est celui de la gestion de la contamination. Cependant, afin d'adapter au mieux ce coût, il est nécessaire de fixer les objectifs de décontamination en fonction des usages futurs. Ainsi, il peut être accepté que certaines pollutions stabilisées ou résiduelles restent en place, après s'être assuré de leur innocuité sanitaire et environnementale (ADEME 2008). La solution retenue doit offrir le meilleur compromis sur la base de considérations environnementales, sanitaires, techniques et économiques.

### 1.3. Multicontamination des sols

#### 1.3.1. Nature des contaminants

Parmi les différents types de contaminants pouvant être présents dans les sols, les éléments métalliques ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont majoritairement retrouvés, notamment dans les sols de friches industrielles (Roy et al. 2005).

Les éléments métalliques sont non-biodégradables et présentent donc des temps de résidence dans les sols de plusieurs milliers d'années. Leur présence dans les sols peut être naturelle (issus de la roche mère) ou anthropique (pratiques agricoles, activités industrielles...) (Robert et Juste, 1999). Toutefois, les concentrations en éléments métalliques dans les sols peuvent diminuer lentement via le lessivage, l'absorption par les plantes et l'érosion (Kabata-Pendias and Pendias 1984; Roy et al. 2005; Kobya et al. 2005). Sur le plan biologique, on peut distinguer deux types de métaux selon leurs effets physiologiques et toxiques : les métaux essentiels (cuivre, zinc...) et les métaux non essentiels (cadmium, plomb...). Les premiers sont essentiels en petite quantité pour le métabolisme de l'organisme. En revanche, à de trop fortes concentrations, ces métaux peuvent devenir toxiques. Les métaux non essentiels peuvent être toxiques même à de faibles concentrations et n'ont pas d'effets bénéfiques pour l'organisme (Ghosh and Singh 2005; Gallego et al. 2012). Une liste de neuf éléments métalliques a été proposée comme liste des éléments métalliques à risques pour la santé humaine selon leur concentration. Cette liste regroupe l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, le sélénium et le zinc (Rollin and Quiot 2006). Parmi ces contaminants, Cd, Pb et Zn sont généralement présents dans les sols avoisinant certains types d'activités industrielles, telles que les fonderies dont les activités principales sont liées à la métallurgie de Pb et de Zn.

Les HAP sont des molécules organiques, constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène et d'au moins deux noyaux benzéniques. Ils sont présents dans l'environnement du fait de processus naturels (tels que les feux de forêts) et anthropiques avec des origines domestiques (utilisation de carburants fossiles) et industrielles (cokeries, usines à gaz). L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US-EPA) a retenu 16 HAP en tant que polluants prioritaires pour leur étude et leur élimination dans l'environnement du fait de leurs potentiels toxique, cancérigène et mutagène. Les HAP listés sont : le naphthalène, l'acénaphthylène, l'acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le

benzo(a)pyrène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, le benzo(ghi)pérylène et le dibenzo(ah)anthracène (Rollin et al. 2005). Les processus régissant le devenir des HAP dans les sols sont la volatilisation, les pertes abiotiques (lessivage, hydrolyse) et la biodégradation. Ce dernier processus est considéré comme celui principalement responsable de la disparition des HAP dans les sols (Wilson and Jones 1993). En effet, ces composés peuvent être utilisés par les microorganismes du sol comme source d'énergie et de carbone, bien que les HAP à quatre, cinq et six cycles soient plus résistants à la biodégradation (Harvey et al. 2002).

De par leurs comportements et leurs impacts dans les sols très différents, la présence de ces deux types de contaminants sur le même site constitue un challenge tant technique qu'économique en termes de stratégie de remédiation.

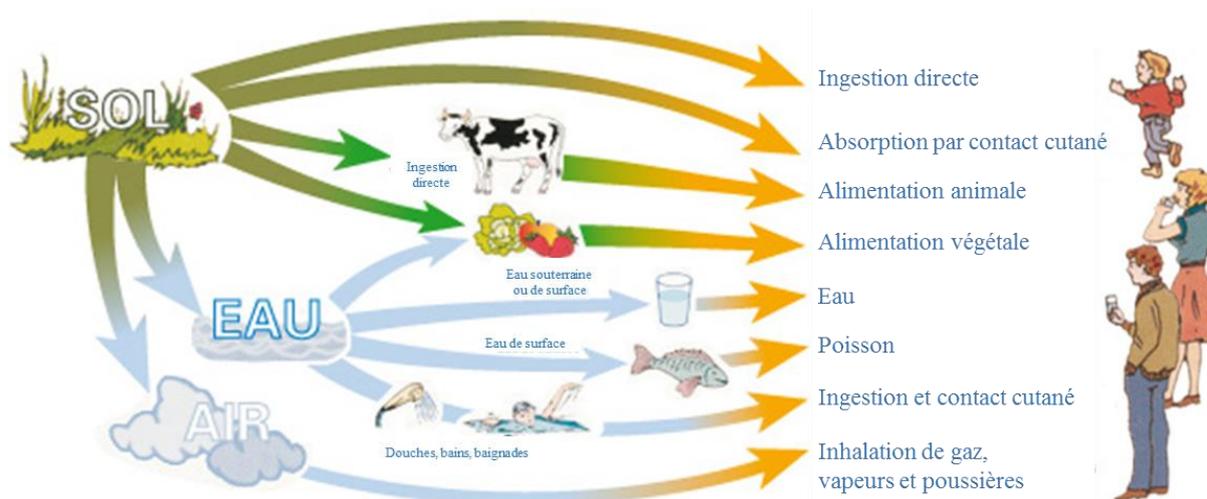
### 1.3.2. Notion de biodisponibilité

La toxicité des polluants dans les sols ne dépend pas seulement de leur nature et de leur concentration totale mais aussi, en grande partie, de leur biodisponibilité. Juste (1988) définissait la biodisponibilité d'un élément comme étant son aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol vers un organisme vivant dans ce dernier (racine d'une plante, micro-organisme, mésofaune...). Depuis, une définition conceptuelle de la biodisponibilité a été donnée dans la norme ISO/DIS 11074. Selon celle-ci, la biodisponibilité représente le degré par lequel des substances chimiques présentes dans le sol peuvent être absorbées ou métabolisées par un récepteur humain ou écologique, ou peuvent être disponibles pour une interaction avec des systèmes biologiques. La biodisponibilité peut être interprétée comme un processus dynamique comprenant trois phases distinctes. Abordée sous l'angle du sol, la mobilité potentielle des contaminants est généralement estimée par des méthodes d'extraction chimique simple ou séquentielle. Cette mobilité est alors qualifiée de disponibilité environnementale (1). Du point de vue du vivant, la fraction disponible pour une interaction avec des systèmes biologiques peut être évaluée par des dosages dans des organismes prélevés sur le site étudié, ou par la caractérisation de leurs effets toxiques sur différents organismes du sol ; on parlera alors de biodisponibilité environnementale (2). Enfin, la biodisponibilité toxicologique (3) correspond à la distribution, l'accumulation et/ou l'effet (toxique) du contaminant dans l'organisme. Selon la norme ISO/DIS 17402 (2008), la disponibilité toxicologique est la concentration interne accumulée et/ou liée à un effet toxique. Cette

définition se réfère aux concentrations internes chez les humains, mammifères et autres organismes (RECORD 2012; ADEME 2017).

La biodisponibilité des polluants métalliques et organiques est étroitement liée aux paramètres physico-chimiques des sols tels que le pH, la température, les teneurs et la composition en matière organique, la granulométrie et l'humidité du sol. Ces facteurs influencent les phénomènes de solubilisation, de précipitation, d'adsorption, d'oxydo-réduction, d'hydrolyse ou de complexation des contaminants souvent présents à l'état de mélanges complexes (Naidu et al. 2008; Bonnard 2010; Qian et al. 2012). La question de la biodisponibilité des contaminants est particulièrement importante car celle-ci peut diminuer avec le temps. Pour les métaux et les HAP, il a été montré que leur biodisponibilité diminue avec l'augmentation de leur temps de résidence dans les sols. Cet effet temporel est lié à différentes réactions chimiques telles que la complexation, l'adsorption ou la diffusion (Alexander 2000; Lu et al. 2005). Ainsi, la toxicité de pollutions anciennes peut être atténuée comparée à celle de sols récemment contaminés (Bonnard 2010). La prise en compte de la fraction biodisponible, et non totale, permet ainsi de ne pas surestimer les risques engendrés par les contaminants et donc de limiter l'emploi de mesures et de coûts de remédiation excessifs (Direction générale de la Prévention des Risques 2017).

Dans le contexte de la réhabilitation de sols multicontaminés, il est nécessaire d'évaluer les risques encourus par les populations, c'est-à-dire la biodisponibilité toxicologique des polluants présents. Pour évaluer l'exposition de l'Homme, différentes voies peuvent être prises en compte : directes (telles que l'ingestion de particules de sol contaminées, l'inhalation ou le contact cutané) ou indirectes (telles que l'alimentation) (Figure 1.2).



**Figure 1.2 : Modèle général d'exposition des populations aux contaminants** (INERIS 2001 dans AFSSET 2006)

L'ingestion de particules de sol est considérée comme une voie importante d'exposition aux contaminants, surtout chez les enfants (Tang et al. 2006). Afin d'étudier la biodisponibilité orale des contaminants du sol, des tests *in vivo* sur des organismes de substitution peuvent être réalisés. Cependant, les études *in vivo* sont longues, coûteuses, difficiles à mettre en œuvre et peuvent poser des problèmes éthiques (RECORD 2012). Ainsi, la biodisponibilité, notamment en lien avec l'ingestion de terres contaminées, peut être estimée par la mesure de la bioaccessibilité orale. La bioaccessibilité orale des contaminants du sol est définie comme la fraction en élément soluble dans l'environnement gastro-intestinal et disponible pour l'absorption (Ruby et al. 1999). Le groupe européen de recherche sur la bioaccessibilité (BARGE ; BioAccessibility Research Group of Europe) a développé une méthode reproductible et robuste (nommée UBM ; Unified Bioaccessibility Method) pour évaluer la bioaccessibilité orale des éléments métalliques (Cd, Pb et As) via l'ingestion de particules de sol au moyen de tests *in vitro* (Wragg et al. 2011; Denys et al. 2012; ISO/DIS 17924). Pour l'évaluation de sols contaminés en HAP, plusieurs méthodes existent avec notamment les tests FOREhST (Fed ORGANIC Estimation human Simulation Test ; Cave et al. 2010), DIN (Deutsches Institut für Normung ; DIN 2000) ou encore Colon Extended-PBET (Colon Extended-Physiologically Based Extraction Test ; Tilston et al. 2011). Des recherches complémentaires sont, à l'heure actuelle, nécessaires afin de développer un protocole standardisé pour l'évaluation de la bioaccessibilité des polluants organiques (Dean and Ma 2007).

## **1.4. Remédiation des sols multicontaminés**

### 1.4.1. Méthodes de remédiation conventionnelles

Selon la nature et la forme chimique du/des polluants, des paramètres physico-chimiques du sol, de l'étendue de la pollution et des usages futurs du site, différentes techniques de remédiation peuvent être utilisées (CGDD 2013). L'objectif est d'immobiliser les contaminants, de les extraire ou de les détruire. De manière générale, les techniques de remédiation des sols contaminés sont classées en trois catégories : physique, chimique et thermiques (Gan et al. 2009; Colombano et al. 2010; Yao et al. 2012). Le Tableau 1.2 synthétise les techniques les plus courantes.

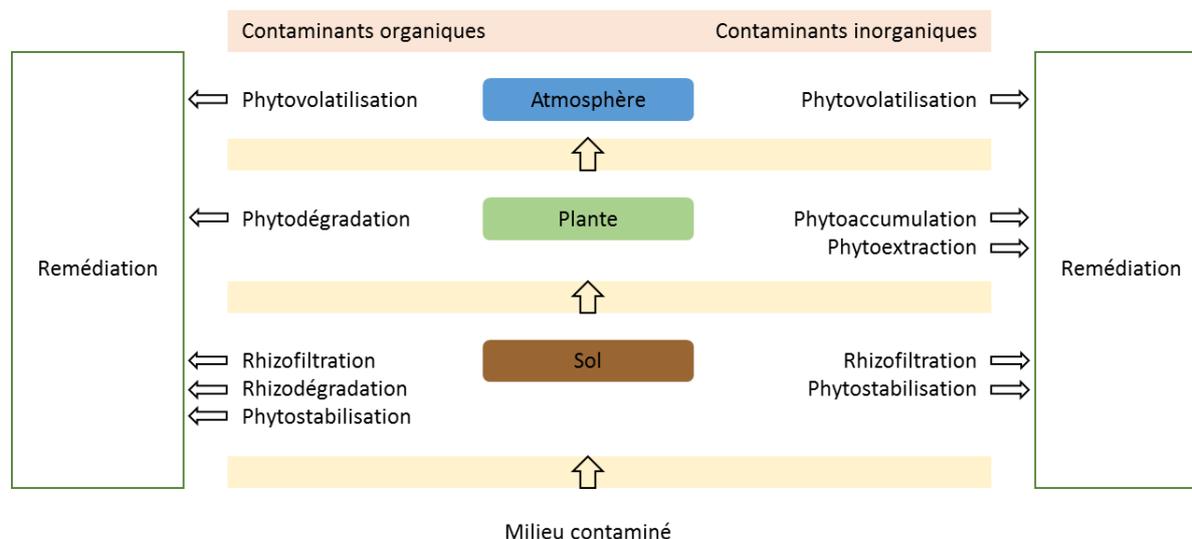
Les procédés physiques sont les techniques les plus souvent utilisées pour de petites superficies, pour des sols présentant de très fortes contaminations ou quand les mesures de dépollution s'avèrent urgentes pour des raisons sanitaires (Yao et al. 2012). Cependant, si ces techniques sont rapides et efficaces, elles sont aussi très coûteuses. Les procédés chimiques quant à eux peuvent conduire à une dégradation des paramètres physico-chimiques et biologiques du sol. Pour pallier ces inconvénients, des « techniques douces de remédiation » reposant sur l'utilisation de plantes et de microorganismes, associés ou non à des amendements, sont de plus en plus étudiées.

Tableau 1.2 : Synthèse des techniques employées pour la remédiation de sites contaminés

Techniques	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Physique (par évacuation de la pollution)	Ventilation	Excavation des sols
	Extraction double phase	Lavage à l'eau
	Barbotage	Tri granulométrique
	Pompage et traitement	
	Pompage/écrémage	
Physique (par piégeage de la pollution)	Confinement par couverture et étanchéification	Encapsulation
	Confinement vertical	Solidification/stabilisation
	Piège hydraulique	
	Solidification/stabilisation	
Chimique	Lavage	Mise en solution et extractions chimiques
	Oxydation	Oxydation et réduction chimiques
	Réduction	
Thermique	Vitrification	Incinération
	Désorption	Désorption
		Vitrification
		Pyrolyse

### 1.4.2. Techniques douces de remédiation pour les sols multicontaminés

Les techniques douces de remédiation (ou GRO : Gentle Remediation Option) sont des stratégies/techniques de gestion des risques qui n'entraînent aucune réduction brutale de la fonctionnalité des sols. Par conséquent, elles ont une utilité particulière pour le maintien des sols biologiquement productifs ou pour permettre une fonctionnalisation des sols. Ces techniques comprennent un certain nombre de technologies qui incluent l'utilisation de méthodes végétales (phyto-), fongiques (myco-) ou microbiologiques, avec ou sans additifs chimiques et amendements (Cundy et al. 2013, 2016). Le but des techniques douces de remédiation est de diminuer le pool labile (ou biodisponible) de contaminants (ex : phytoextraction), d'éliminer ou dégrader les contaminants (rhizo/phytodégradation), de protéger les ressources en eau (ex : rhizofiltration) ou de stabiliser ou immobiliser les contaminants dans les sols (ex : phytostabilisation) (Vangronsveld et al. 2009; Mench et al. 2010; Cundy et al. 2015; Kidd et al. 2015). La technique de phytoremédiation à employer varie selon la nature du contaminant présent dans le sol (Figure 1.3).



**Figure 1.3 : Les différentes phytotechnologies** (d'après Mahar et al. 2016)

Les GRO sont applicables sur des sites pour lesquels une utilisation finale « douce » est prévue comme les parcs urbains ou la production de biomasses. Elles présentent un large éventail d'avantages économiques, sociaux et environnementaux (ex : rendement économique grâce à la production de biomasse, création de zones de loisirs, restauration des communautés végétales, microbiennes et animales, séquestration du carbone...) (Cundy et al. 2015, 2016). Il peut s'agir d'une végétation herbacée, arborée ou encore de productions présentes dans les

systèmes d'exploitation agricoles, lesquelles peuvent contribuer au développement de filières. Sur cet aspect, il est à penser que les biomasses issues de la phytostabilisation ou de la phyto/rhizodégradation présentent un intérêt plus grand en comparaison de celles utilisées pour la phytoextraction et ceci, du fait de la non ou de la faible contamination de la biomasse produite.

Les GRO peuvent être utilisées dans une multitude de circonstances (Cundy et al. 2013) :

- vastes zones à remédier, en particulier lorsque la contamination est modeste mais nécessite une prise en charge ;
- nécessité d'améliorer la fonctionnalité des sols ;
- attentes de services écosystémiques liés à la qualité des sols (retour de la biodiversité, infiltration des eaux pluviales, production alimentaire... ) ;
- utilisation à des fins de productions alimentaires (jardins familiaux) ou non alimentaires ;
- fortes contraintes budgétaires ;
- contraintes techniques et économiques en termes de positionnement géographique par rapport aux installations de traitement des terres contaminées...

De par les caractéristiques particulières des sols de friches industrielles, notamment en lien avec leurs faibles potentialités à porter une couverture végétale, l'application des phytotechnologies peut s'avérer complexe voire difficile. En effet, il est essentiel que le sol contaminé puisse permettre la croissance des plantes (pionnières ou semées) mais aussi fournir les conditions adéquates à son développement (disponibilité en nutriments, pH du sol, ...) (Kuppusamy et al. 2016). Ainsi, l'intérêt d'associer des amendements à ces techniques de remédiation dans le but d'améliorer les propriétés du sol tout en diminuant la disponibilité des contaminants a été évalué. Depuis de nombreuses années, l'apport d'amendements dans les sols contaminés en éléments métalliques tels que la matière organique, la chaux ou les phosphates a été étudié dans le but d'améliorer la croissance de la plante, d'apporter des nutriments aux sols et de diminuer la phytotoxicité des polluants en termes de mobilité et disponibilité (Kumpiene et al. 2008). Cependant, pour les sols multicontaminés, l'enjeu est de trouver un amendement capable d'améliorer les caractéristiques des sols tout en diminuant la disponibilité de contaminants organiques et inorganiques. Parmi les différents amendements pouvant répondre à cette attente, le biochar semble être une option intéressante (Beesley et al. 2011; Gomez-Eyles et al. 2011b; Ahmad et al. 2014).

## 2. Les biochars

Les biochars sont des produits riches en carbone obtenus par pyrolyse, c'est-à-dire par décomposition thermique de matières organiques sous un apport limité en oxygène et à des températures généralement comprises entre 350 et 700°C (Lehmann and Joseph 2009; Kwapinski et al. 2010a). Le terme « biochar » est utilisé pour définir la matière organique carbonisée qui est appliquée de manière délibérée sur les sols dans le but d'améliorer leurs propriétés. Cela distingue le biochar du charbon qui est utilisé comme combustible, filtre ou agent colorant dans l'industrie par exemple (Lehmann and Joseph 2009). Bien que l'utilisation des biochars soit une technique ancestrale pratiquée par les peuples indigènes précolombiens d'Amazonie pour améliorer la fertilité des sols (Glaser et al. 2001), les biochars représentent une thématique de recherche récente. Ainsi, en 2010, 50 publications scientifiques portaient sur les caractéristiques des biochars et leurs effets sur les paramètres et propriétés des sols amendés avec ce produit tandis qu'en 2016 plus de 2300 articles étaient recensés dans la littérature internationale.

Le présent travail a débuté par un état de l'art sur les biochars et leurs effets sur les sols. Celui-ci, qui a fait l'objet d'une publication parue en 2015, détaille : i) les modes de production des biochars, ii) l'influence des paramètres de pyrolyse sur les caractéristiques des biochars, iii) les effets de l'application des biochars sur les paramètres du sol et iv) les avantages des biochars pour le management des sols. De plus, une section portant sur l'intérêt du biochar produit à partir de *Miscanthus x giganteus* a également été réalisée.

Depuis la publication, les connaissances sur les biochars se sont accrues significativement au point qu'il s'avérait nécessaire de compléter cette synthèse. Les contributions complémentaires ont porté plus particulièrement sur : i) les mécanismes d'interaction entre les contaminants et les biochars, ii) l'intérêt du biochar pour la phytoremédiation de sols dont les terres présentent des pH voisins de la neutralité et dont les teneurs en carbonates sont représentatives de celle du secteur étudié et iii) l'utilisation de biomasses végétales issues de sols marginaux pour la production de biochar.

## **2.1. Elaboration, caractéristiques et intérêt environnemental des biochars**

Cette synthèse est publiée dans *Journal of Environmental Management* (2015, 162, 275-289), sous la forme d'une review intitulée « Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on *Miscanthus* biochars ».





## Review

## Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on *Miscanthus* biochars



Adeline Janus<sup>a,\*</sup>, Aurélie Pelfrène<sup>a</sup>, Sophie Heymans<sup>b</sup>, Christophe Deboffe<sup>b</sup>, Francis Douay<sup>a</sup>, Christophe Waterlot<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE), ISA Lille, 48 Boulevard Vauban, 59046 Lille Cedex, France

<sup>b</sup> Néo-Eco Recycling, 59320 Haubourdin, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 27 April 2015

Received in revised form

24 July 2015

Accepted 27 July 2015

Available online 8 August 2015

## Keywords:

Biochar

Soil management

Metallic and organic pollutants

*Miscanthus*

## ABSTRACT

Biochars are products that are rich in carbon obtained by pyrolysis processes that consist in introducing a biomass (such as wood or manure) in a closed container and heating it with little or no available air. This paper reports the impacts of pyrolysis parameters on biochar characteristics. A preliminary examination of the scientific literature revealed that the type of feedstock, the temperature, the heating rate and the gas flow were the major parameters influencing the biochar characteristics. This review highlights the multitude of biochars that can be made and shows the importance of characterizing them before their use in soils. Then we assess how the input of biochars in soils can affect soil parameters. A review of the literature showed modifications on: i) the physical properties of soils (*i.e.* the modification in soil structure and water retention), ii) the chemical properties of soils (*i.e.* the modification of pH, cation exchange capacity, nutrient availability, the organic matter content) and iii) the biological properties (*i.e.* the changes in microbial and faunal communities). All these modifications can lead to an increase in crop productivity, which confirms the value of biochars as a soil amendment. Moreover, biochars can also provide an advantage for soil remediation. Indeed, biochars efficiently reduce the bioavailability of organic and inorganic pollutants. In addition, this review focuses on a specific plant that can be used to produce biochars: *Miscanthus*, a non-wood rhizomatous C4 perennial grass. *Miscanthus* presents advantages for biochar production due to: i) its lignocellulosic content, ii) its silicon content, which can mitigate environmental stresses (notably for plants grown on contaminated sites) and iii) the greater surface area of the *Miscanthus* biochars compared to the biochars produced with other feedstock.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

In a study realized in 39 countries, the European Environmental Agency inventoried more than 2.5 million potentially contaminated sites in 2011. According to this inventory, pollutants mostly present on these sites are metals (34.8%), followed by mineral oils (23.8%) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (10.9%). The main sources of soil contamination are waste disposal and treatment (38.1%), industrial and commercial activities (34.0%) and storage (10.7%). These contaminated sites can cause environmental and health risks. In this way, populations located near these areas can

be exposed to soil contamination through: i) ingestion and/or inhalation of contaminated dust/soil particles, ii) consumption of crops produced on these sites or iii) skin contact. To restore these soils, different remediation techniques exist (e.g. excavation and landfilling), but today they are considered inappropriate because they generate considerable disturbances in the environment and they are expensive and economically unfeasible on a large scale (Mench et al., 2006; Martin and Ruby, 2004). However, another approach consisting in introducing amendments into contaminated soils has shown that this can decrease the availability of pollutants (Beesley et al., 2011; Yu et al., 2009). For soils contaminated with metallic and organic pollutants, the challenge is to find an amendment or a mixture that is able to decrease the bioavailability of these two types of pollutants (Cao et al., 2011). Among the different organic and inorganic amendments that can be used for

\* Corresponding author. Tel.: +33 328384848.

E-mail address: [adeline.janus@isa-lille.fr](mailto:adeline.janus@isa-lille.fr) (A. Janus).

this application, biochars could be useful. These amendments are defined as the carbon-rich products obtained when biomass (such as wood, manure and leaves) is heated in a closed container with little or no available air (Lehmann and Joseph, 2009). According to these authors, the recent interest in biochars stems mainly from two aspects: i) the discovery that biochars contribute high amounts of organic carbon to soil (Glaser et al., 2001) and ii) biochars sustained fertility in Amazonian Dark Earths known as *Terra Preta de Indio*. However, concerning soil remediation, the effects of biochars on the bioavailability of metallic and organic pollutants depend on the characteristics of these amendments, which are influenced by their production process (Ahmad et al., 2012; Bornemann et al., 2007; Chen and Chen, 2009). It is therefore necessary to determine how the production and the properties of biochars can affect their potential reduction of pollutant bioavailability and thus environmental and health risks.

Therefore, the purpose of this review was to define the different characteristics and uses of biochars for soil management according to their preparations. The specific objectives were to: i) study what kind of production parameters can impact biochar characteristics, ii) define the influence of biochars on soil parameters and iii) present their efficiency on soil remediation. Moreover, particular attention is paid to biochars produced from *Miscanthus*, a non-wood rhizomatous perennial grass.

## 2. Biochar production methods

The production of biochars dates back to the Middle Ages when it was produced with an earth-mound kiln (Adam, 2009). Nowadays, biochars are produced by thermal decomposition of organic materials with a limited supply of oxygen at relatively low temperatures (between 350 and 700 °C) (Kwapinski et al., 2010a). During this process, three different fractions are obtained: i) the char, the solid fraction, ii) the noncondensable hydrocarbons (called “bio-oil” after condensation) and iii) the noncondensable gases (e.g. CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) (Lee et al., 2013). The char takes the denomination of “biochar” when it is produced with the intent of being applied to soil as a means of improving soil characteristics (e.g. productivity or carbon storage) (Lehmann and Joseph, 2009). Most biochars are not fully carbonized, hence the biomass-derived black carbon is termed biochar instead of charcoal (Chen et al., 2008). The product obtained is rich in carbon, chemically heterogeneous and dominated by aromatic structures (Masiello, 2004).

The composition of the three fractions obtained after the thermal decomposition of organic materials depends on the process (Meyer et al., 2011). As explained by Laird et al. (2009), the thermochemical technologies used to transform biomass into renewable energy products can be classified into four categories according to the pyrolysis temperature and the heating rate: i) slow pyrolysis, ii) fast pyrolysis, iii) flash pyrolysis and iv) gasification (Table 1).

Four complementary objectives can motivate biochar applications for environmental management (Lehmann and Joseph, 2009).

Firstly, pyrolysis can be a way to use biodegradable wastes (e.g. agricultural wastes or manure) that are available and are important resources (Cantrell et al., 2012; Park et al., 2014). Secondly, liquids and gases obtained during the pyrolysis process can be used for several applications such as energy production, heating processes or chemical production (Mohan et al., 2006; Lehmann and Joseph, 2009). Thirdly, the application of biochars on soils can play an important role in mitigation of climate changes by decreasing the emissions of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> (Spokas and Reicosky, 2009; van Zwieten et al., 2010a; Yanai et al., 2007) and by stocking carbon in a recalcitrant form in soil (Lehmann et al., 2006; Woolf et al., 2010). Fourthly, biochars are also mainly known to improve soil properties.

Note that biochars can be produced with a large variety of feedstock such as wood products (e.g. hardwood or softwood) (Butnan et al., 2015; Lei and Zhang, 2013; Li et al., 2014), agricultural wastes (e.g. straw) (Park et al., 2014; Zhang et al., 2014), manure (Cantrell et al., 2012; Novak et al., 2009) and wastes (e.g. sewage sludge) (De la Rosa et al., 2014).

## 3. Influence of pyrolysis parameters on biochar characteristics

Biochars can be characterized by measuring their physical (e.g. bulk density, surface area) and chemical (e.g. pH, cation exchange capacity, molar ratio) properties. Since a large variety of feedstock and pyrolysis parameters can be used to produce biochars, they will present different characteristics (Novak et al., 2009) (Table 2). It can be observed that all parameters summarized in Table 2 present a high range of values, which leads to a high variability of the biochar properties.

### 3.1. Feedstock

Depending on the feedstock used, the biochar obtained does not have the same properties. Firstly, lignocellulosic plants make it possible to obtain a higher biochar yield than the other feedstock because lignin preferentially forms char during pyrolysis (Antal and Grønli, 2003). Concerning the physicochemical parameters of biochars, Lei and Zhang (2013) observed that biochars produced from woodchip had a higher C/N ratio and specific surface area (SSA) than the dairy manure biochar produced at the same temperature. Novak et al. (2009) studied different biochars (peanut hull, pecan shell, poultry litter and switchgrass) and demonstrated that poultry litter biochar had higher pH values than the other biochars due to the Ca and Mg contents in the poultry manure (Sistani and Novak, 2006). In contrast, pecan shell biochar exhibited the highest SSA due to its intrinsic higher density.

As stated by Antal and Grønli (2003), the moisture of the feedstock can also have different effects on the yield of the pyrolysis products depending on the conditions. Fast pyrolysis generally needs a dry biomass, so that temperature increases will not be restrained by water evaporation. Slow pyrolysis is more tolerant to

**Table 1**

Typical product yields obtained by different modes of pyrolysis (modified from Demirbas and Arin, 2002; IEA, 2007; Laird et al., 2009).

Types	Characteristics			Yield (%)		
	Heating rate (°C mn <sup>-1</sup> )	Temperature (°C)	Residence time (s)	Char	Oil	Gas
Slow pyrolysis	1–10	<600	300–550	35	30 <sup>a</sup>	35
Fast pyrolysis	10–200	>600	0.5–10	12	75 <sup>b</sup>	13
Flash pyrolysis	>1000	800 < T < 1200	<0.5	60	40 (oil and gas)	
Gasification	No data	>800	10–20	10	5	85

<sup>a</sup> Including 70% of water.

<sup>b</sup> Including 25% of water.

**Table 2**  
Parameters of biochars.

Parameters	Value		References
	Minimum	Maximum	
pH	4.5	12.9	Novak et al. (2009) Zhang et al. (2015)
Electrical conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	20	10,260	Ramola et al. (2014) Al-Wabel et al. (2013)
Cation exchange capacity ( $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ )	3.8	272	Frišták et al. (2015) Namgay et al. (2010)
Surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	0.1	410	Song et al. (2014) Caporale et al. (2014)
Bulk density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0.05	0.7	Zanzi et al. (2002) Alburquerque et al. (2013)
Volatile matter (%)	0.6	85.7	Lei and Zhang (2013) Ramola et al. (2014)
Ash content (%)	2.0	95.2	Chen and Chen (2009) De la Rosa et al. (2014)
K ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0.3	74.0	Vaughn et al. (2013) Cantrell et al. (2012)
P ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0.005	59	Vaughn et al. (2013) Cantrell et al. (2012)
Ca ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0.04	92	Vaughn et al. (2013) Marks et al. (2014)
Mg ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0.009	37	Vaughn et al. (2013) Cantrell et al. (2012)
Carbon (%)	17.7	92.7	Ehsan et al. (2014) Li et al. (2014)
Hydrogen (%)	0.05	5.30	Ehsan et al. (2014) Muhammad et al. (2014)
Oxygen (%)	0.01	39.2	Novak et al. (2009) Zhang et al. (2014)
H/C	<0.01	1.14	Ramola et al. (2014) Cantrell et al. (2012)
O/C	0.02	1.11	Novak et al. (2009) Oleszczuk et al. (2012)

moisture, the main question being the impacts on energy requirements for the process. Particle size can also affect yields between char and liquid. Large particles generally give more char by decreasing the vapor rate coming from the first products, thus increasing possibilities of secondary reactions (Antal and Grønli, 2003; Zanzi et al., 2002).

### 3.2. Temperature profile control

Another fundamental parameter concerning pyrolysis is temperature (Brownsort, 2009) and authors of a large number of publications have studied its impacts on biochar characteristics (Al-Wabel et al., 2013; Cantrell et al., 2012; Hmid et al., 2014; Novak et al., 2009). The same tendencies are generally observed in all these studies. By increasing the pyrolysis temperature, one can first observe a decrease in char yield (Al-Wabel et al., 2013; Li et al., 2014; Novak et al., 2009). This result can be explained by the dehydration of the hydroxyl groups and the thermal degradation of lignocellulosic structures (Antal and Grønli, 2003; Lehmann and Joseph, 2009). Indeed, hemicellulose is degraded from 200 to 260 °C, cellulose between 240 and 350 °C, and lignin between 280 and 500 °C (Sjostrom, 1993). Secondly, several authors have demonstrated a reduction of volatile matter as the temperature increases (Butnan et al., 2015; Lee et al., 2013; Lei and Zhang, 2013; Park et al., 2014), mainly explained by the decomposition of hemicellulose and cellulose (Lee et al., 2013). As for the char yield and the volatile matter content, Park et al. (2014) evaluated the influence of five pyrolysis temperatures (between 300 and 700 °C) on rice straw biochar and observed a smaller decrease of these two parameters when the pyrolysis temperature was higher than 500 °C, given that cellulose and hemicellulose decomposition is

completed. Moreover, some modifications of the elementary composition of biochars have been demonstrated, especially concerning the contents of carbon, hydrogen and oxygen. Indeed, a decrease of hydrogen and oxygen contents is commonly related, while an increase in the carbon content is noted (Al-Wabel et al., 2013; Cantrell et al., 2012; Novak et al., 2009) due to the breaking of weaker bonds within the biochar structure favored by a higher temperature (Onay, 2007) and an increasing degree of carbonization (Al-Wabel et al., 2013). These modifications cause the production of a less polar biochar at high pyrolysis temperatures (Novak et al., 2009). Moreover, these modifications impact the stability of biochars in soils. Indeed, Spokas (2010) showed that the O/C ratio, which differs depending on the pyrolysis temperature, is linked to biochar stability. This author explained that an O/C molar ratio lower than 0.2 provides a 1000-year biochar half-life.

Higher pyrolysis temperatures can also increase other parameters. In a large number of studies (Al-Wabel et al., 2013; Cantrell et al., 2012; Chen and Chen, 2009; Hmid et al., 2014; Park et al., 2014; Zhang et al., 2014), an increase in the ash content, especially up to 600 °C, was shown (Park et al., 2014). Moreover, the biochar pH increased with increasing pyrolysis temperature due to the separation of alkali salts from the organic matrix in the feedstock and the higher ash content in biochars (Al-Wabel et al., 2013; Butnan et al., 2015; Cantrell et al., 2012; Novak et al., 2009; Shinogi and Kanri, 2003). Last, it has been shown that the specific surface area of biochars can be influenced by the pyrolysis temperature. A rise in the SSA is generally noted with increasing temperature caused by the removal of volatile materials and the formation of channel structures during pyrolysis (Ahmad et al., 2012; Kim et al., 2013).

Contrary to the pyrolysis temperature, few studies have been conducted on the impact of the heating rate and residence time on biochar characteristics. According to Brownsort (2009), a rapid heating rate and short residence time is required for fast pyrolysis to minimize the secondary reactions because they decrease the oil yield and its quality. On the contrary, a slow heating rate and a long residence time for slow pyrolysis seems to produce more char (Antal and Grønli, 2003; Ahmad et al., 2014). Hmid et al. (2014) studied the influence of three temperatures (430, 480 and 530 °C) and three heating rates (25, 35 and 45 °C min<sup>-1</sup>) on the yield and properties of biochars derived from solid olive mill waste. They observed that by raising the heating rate, the biochar yield lowered (by approximately 14% for the lowest pyrolysis temperature), the carbon content and biochar aromaticity increased and the surface functional groups were reduced. These results are in agreement with those obtained by Şensöz et al. (2006), who observed an 8% decrease of the biochar yield when the heating rate increased from 10 °C min<sup>-1</sup> to 50 °C min<sup>-1</sup>. Higher biochar yields with a low heating rate could be attributed to the conversion of cellulose into the more stable form of anhydrocellulose (Hmid et al., 2014; Şensöz et al., 2006).

### 3.3. Gas

The gas flow and the composition of the gas mixture in the reactor are reported as important parameters. It is worth noting that N<sub>2</sub> is usually used as an inert gas (Cantrell et al., 2012; Li et al., 2014; Park et al., 2014; Zhang et al., 2014). The gas phases during the pyrolysis processes have a strong influence on the product distribution and reactions (Brownsort, 2009). The gas flow through the reactor affects the contact time between the primary vapors and the char and thus affects the secondary formation of char. Low flows promote char yield (<100 cm<sup>3</sup> mn<sup>-1</sup>) and are preferred for slow pyrolysis, while fast flows (100–200 cm<sup>3</sup> mn<sup>-1</sup>) are used for fast pyrolysis, allowing the output of vapors as they are formed

(Beis et al., 2002; Katyal et al., 2003; Brownsort, 2009). Moreover, Brownsort (2009) explained that pressure has a similar effect. Indeed, high pressures (notably under 0.5 MPa) increase the vapor activity with the biochar surface which increases the formation of secondary biochar.

#### 4. Biochar effects on soil parameters

##### 4.1. Soil physical properties

By their incorporation in soils, biochars have impacts on the soil's physical properties, in particular the soil structure. Liu et al. (2014) carried out a field experiment to study the effects of wheat straw biochar amendment at different application rates (0–40 t ha<sup>-1</sup>) during the rapeseed and sweet potato growing season. Compared with the unamended soil, biochar amendment with 40 t ha<sup>-1</sup> significantly increased the proportion of macroaggregates (around 33% for the two growing seasons) in the 0- to 15-cm soil layer. These results are in agreement with those obtained by Lei and Zhang (2013), who evaluated the impacts of biochars produced with dairy manure and woodchip at three temperatures (300, 500 and 700 °C). They found that the biochar treatments significantly promoted the formation and stabilization of macroaggregates at the early incubation period (within the first 30 days), specifically on day 5 where the amount of macroaggregates increased between 4 and 25%. This increase was attributed to the higher soil organic matter content and the enhanced microbial activities (especially fungal activities) (Bossuyt et al., 2001; Tisdall and Oades, 1982). Albuquerque et al. (2013) evaluated the effects of two types of biochars from agricultural wastes (*i.e.* wheat straw and olive tree pruning) combined with different mineral fertilization levels on soil properties. After a 2-month laboratory experiment, they observed a decrease in soil bulk density from 1.56 to 1.49 g cm<sup>-3</sup>, with wheat straw biochar at the highest application rate (*i.e.* 2.5%). This decrease was also observed by Lei and Zhang (2013). The authors found that biochar (dairy manure and woodchip) application significantly reduced the soil bulk density from 1.22 to 1.00 g cm<sup>-3</sup> and the values of bulk densities remained stable after 30 days of incubation. Moreover, Olmo et al. (2014) showed that the addition of a biochar (produced from olive-tree prunings at 450 °C) to a clay soil tended to reduce the soil compaction (*i.e.* the mechanical resistance of soil to root growth). Before that, Busscher et al. (2010) studied the influence of pecan shell biochar produced at 700 °C on the physical properties of a loamy sand and found a significant decrease in the resistance to penetration (~12% after 96 days of incubation), mainly for the higher application rate (44 t ha<sup>-1</sup>).

Biochars can also exert an influence over hydrological soil properties due to the modification of physical properties. Novak et al. (2009) studied the influence of different biochars (*i.e.* peanut hull, pecan shell, poultry litter and switchgrass) produced at different temperatures (between 250 and 750 °C) applied at a 2% rate on loamy sand soil. They obtained high water retention when the soil was amended with peanut hull biochar produced at 400 °C (13% increase) and with switchgrass biochars produced at 250 and 500 °C (19 and 45% increase, respectively). According to these authors, the exact mechanisms to explain these results are unknown but are probably linked to the biochar characteristics (biochar polarity and microporous structure). Similarly, Olmo et al. (2014) studied the effects of the addition of a biochar (produced from olive-tree prunings at 450 °C) to a clay soil in a field experiment during one wheat growing season (~6 months). The amended soil showed the highest moisture during the experiment (from 8 to 40% higher than the unamended soil). This can be attributed to biochar's high water retention capacity. These results are consistent with those obtained by Albuquerque et al. (2013). Indeed, they found a

statistically significant increase in the soil field capacity from 14.0 to 15.8% when the soil was amended with biochar produced from wheat straw. In another study, Lei and Zhang (2013) evaluated the impacts of the addition of 5% (w/w) of biochar to an acidic forest soil for 180 days on the soil's physical and hydraulic properties. The biochars were produced with dairy manure and woodchip at three temperatures (300, 500 and 700 °C). They observed that the saturated hydraulic conductivities of the soil amended with biochars, especially those produced at the highest pyrolysis temperature, were higher than those without biochars. Moreover, the treatments with woodchip biochars resulted in higher saturated hydraulic conductivities than the dairy manure biochar treatments. Subsequently, they found that the water content available for plants was higher in soils amended with biochars, especially with those produced at high temperatures (increased between 6 and 55%). These improvements were correlated to the increase of macropores in the soil, the biochar ash fraction, which increases secondary macroporosity, and the higher inner surface area of biochars (Lei and Zhang, 2013; Verheijen et al., 2009). However, all these results have been questioned by a recent study realized by Jeffery et al. (2015) who wanted to evaluate the soil water retention of a sandy soil with herbaceous biochars produced at 400 and 600 °C. These authors showed that these biochars had no effect on soil water retention or aggregate stability. It could have been supposed a higher impact of the biochar produced at 600 °C owing to this nature less hydrophobic and its higher porosity but that was not the case. It would seem that the biochar porosity alone is not sufficient to affect the soil water retention. Owing these contradictory results, it could be supposed that the biochar effects can vary according to the feedstock, the production characteristics and the parameters of the amended soils.

##### 4.2. Soil chemical properties

Soil chemical characteristics, in particular the soil pH, have been studied by several authors. It is now recognized that adding biochar can modify the soil pH. Novak et al. (2009) studied the impacts of eight biochars (*i.e.* obtained with four feedstock and two pyrolysis temperatures) and observed that six of them added at 2% significantly increased the acidic pH values (between 19 and 64%). Albuquerque et al. (2013) showed that biochars significantly increased the soil pH from 6.5 in the control soil to 7.6 and 8.2 in the soil treated with the highest application rate (2.5%) for wheat straw and olive tree pruning biochars, respectively. More recently, the same tendencies were observed in several studies (Butnan et al., 2015; Domene et al., 2014; Muhammad et al., 2014). Increases of the soil pH seem to stem from the alkaline nature of biochars. However, the increase of the soil pH after biochar addition is not an absolute certainty. In some cases, the soil pH is not impacted by the biochar application. Indeed, Novak et al. (2009) showed that the two biochars studied, produced at low temperatures (250 and 350 °C), did not modify the soil pH. This example clearly shows that the pyrolysis temperature has a strong influence on the biochar properties and therefore on the pH of the amended soils. Furthermore, after a 79-day experiment, De la Rosa et al. (2014) showed no modification of the soil pH despite the addition of highly alkaline biochars. This absence of effect could be explained by the fact that the soil tested already had a high pH (8.6 in water). This result is in agreement with those obtained by Olmo et al. (2014), who showed no modification of soil pH after olive tree pruning biochar addition. The authors explained their result by a buffering effect caused by the high calcium carbonate concentration in their soil.

Furthermore, biochar amendments can lead to an increase of electrical conductivity (EC) in soils, reflecting an increase of the concentration of soluble salts, which can affect plant development

(Hossain et al., 2011; Jacobs and Timmer, 2005). Albuquerque et al. (2013) evaluated the EC of a soil amended with olive tree pruning biochar or with wheat straw biochar at different application rates (0, 0.5, 1 and 2%). They found an EC increase from  $50 \mu\text{S cm}^{-1}$  in the control soil to 70 and  $104 \mu\text{S cm}^{-1}$  in the soil treated with the highest biochar application rate for wheat straw and olive tree pruning biochars, respectively. Similarly, Olmo et al. (2014) observed that EC increased from  $120 \mu\text{S cm}^{-1}$  in the control soil to  $180 \mu\text{S cm}^{-1}$  in the soil treated with olive-tree pruning biochar applied at 2%.

Novak et al. (2009) showed that most of the eight biochars tested significantly increased extractable plant-available Na and P. The authors observed that the highest increases of the extractable nutrients were in the soil amended with poultry litter biochars. For instance, application of poultry litter biochars at only 2% increased soil extractable Na concentrations between 99- and 145-fold and P concentrations between 20- and 28-fold. However, it was not possible to conclude if these supplies would cause harmful effects to crops or soil biota. In a similar way, Marks et al. (2014) found an increase in extracted  $\text{K}^+$  with increasing concentration of biochars for all the biochars tested (sewage sludge, pine wood and poplar wood biochars). Major et al. (2010) carried out a 4-year field experiment on a kaolinitic soil and found that over most years and depth increments from 0 to 0.3 m, wood biochar application leads to a significantly greater available Ca (differences between the unamended soil and the soil amended with  $20 \text{ t ha}^{-1}$  application rate ranged from 101 to 320%), Mg (64–217%), Mn (136–342%), Mo (573–860%), and Sr (251–591%). The authors concluded that a single biochar application can provide benefits over several cropping seasons, although long-term studies are still lacking. A last example is the 3-month study conducted by Olmo et al. (2014) with olive tree pruning biochar which found a significant increase of N (56%), available P (64%), K (48%) and Mg (3.8%) as well as micronutrients such as available Cu (72%) and Zn (100%).

To finish, in several studies, a modification of the content of organic matter was observed following biochar addition. Olmo et al. (2014) tested the effects of adding biochar (2% application rate) produced from olive tree prunings to a clay soil during one wheat growth season and observed an increase of the organic carbon content (57%). Hu et al. (2014) evaluated the effects of wheat straw biochar applied to a silty clay loam soil cultivated with barley during two growing seasons and observed that the total organic carbon content in soil increased by 16%. In addition, Muhammad et al. (2014) studied the impacts of biochars produced from swine manure, fruit peels, *Phragmites australis* and *Brassica rapa* at two application rates (1 and 3%) on the chemical properties and microbial community structure in a sandy loam soil. A rise of the dissolved organic carbon content was observed with all the biochars, especially with those produced with fruit peel and swine manure applied at 3% (equal to  $73.6$  and  $63.1 \text{ mg kg}^{-1}$  compared to the control equal to  $1.1 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Before that, Lei and Zhang (2013) observed that the organic matter content in biochar-amended soil was on average three times higher than the content in unamended soil. This increase was greater with biochar produced at a lower temperature ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) than those produced at high temperatures ( $500$  and  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ). These results are explained by the fact that biochar provides an organic fraction that is not easily available, increasing the total organic carbon (Olmo et al., 2014).

#### 4.3. Soil biological properties

The impacts of biochars on soil microorganisms have been widely studied (Domene et al., 2014; Fox et al., 2014; Kuzyakov et al., 2009; Lehmann et al., 2011; Lei and Zhang, 2013).

Microbial abundance can be determined in biochar-amended soils by various methods including observations with scanning electron microscopy, 16 or 23S rRNA extraction, DNA extraction, soil  $\text{K}_2\text{SO}_4$  extraction, the fumigation-extraction method or phospholipid fatty acid (PLFA) extraction (Lehmann et al., 2011). In general, it has been shown that biochar addition to soil increases microbial abundance (Fox et al., 2014; Lei and Zhang, 2013; Luo et al., 2013) due to the modifications of the soil parameters such as pH, porosity, moisture and available nutrient contents (Steiner et al., 2007). Muhammad et al. (2014) studied the influence of biochars produced from swine manure, fruit peels, *P. australis* and *B. rapa*, which were applied at two rates (1 and 3%) to a sandy loam soil. The total microbial PLFA concentrations in biochar amended soils, except for *B. rapa*, increased compared to those in unamended soil. In this case, the changes in microbial community structure and microbial abundance in biochar-treated soil were correlated with pH and the dissolved organic carbon content. Domene et al. (2014) observed a 114% increase of the microbial biomass measured with the fumigation-extraction method 3 years after the input of corn stover biochar at an application rate of  $30 \text{ t ha}^{-1}$ . In this study, the increase of the water retention capacity caused by the input of the biochar was the main explanation for increased microbial biomass, as shown by its strong positive correlation with biochar application rates ( $r = 0.75$ ). In addition to the changes in microbial abundance, biochar amendment can also modify microbial communities (Domene et al., 2014; Hu et al., 2014; Muhammad et al., 2014). The modification of abiotic factors (e.g. pH, moisture, nutrient availability) discussed above can cause the dominance of some microbial groups, leading to changes in community composition and structure (Lehmann et al., 2011). Over 188 days, Khodadad et al. (2011) studied the impacts of the input of two types of biochars derived from oak (*Quercus laurifolia*) and grass (*Tripsacum dactyloides*) produced at two pyrolysis temperatures ( $250$  and  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) on two soils (a hardwood forest soil with no historical record of burning and a pine forest soil with a historical record of burning). Unburned forest soils exhibited lower microbial numbers and diversity in response to low temperature biochars, whereas both soil types (burned and unburned) were positively impacted by high temperature biochars and exhibited an increase in microbial abundance and diversity. Biochars produced at high temperature possessed a higher surface area and may have provided a suitable new habitat to favor microbial growth (Khodadad et al., 2011). However, this hypothesis has been reassessed by Quilliam et al. (2013a), who suggest that, at least in the short term (3 years), biochar does not provide a significant habitat for soil microbes. Other authors have also suggested that the increased nutrient contents, carbon availability, water retention and pH in acid soils caused by biochar addition could explain the increase of the microbial abundance in the biochar-amended soil (Lehmann et al., 2011). In their review, Anyika et al. (2015) explained how biochars affect microbes and microbial activities in the soils and cited several reasons: i) the increase of shelters for microorganisms due to the presence of pores and high surface area, ii) the increase of the water-holding capacity and the oxygen and nutrient contents, iii) the modification of soil pH and iv) the source of carbon and energy.

Few studies have investigated the meso-fauna (Domene et al., 2015; Lehmann et al., 2011), both in terms of abundance/community and evaluation of biochar toxicity. Zhang et al. (2013a) observed no variation in total nematode abundance following a wheat straw biochar addition ( $2.4 \text{ t ha}^{-1}$ ), although higher diversity with the biochar addition was observed as well as an increased abundance of fungivores. Another study conducted on collembolans (*Protaphorura fimata*) evaluated the effects of maize

and wood biochars in a greenhouse experiment and revealed that *P. fimata* were not affected by the different biochars (Reibe et al., 2015). In Domene et al. (2015), the behavior of two mesofauna species (enchytraeids and collembolan) was assessed as a result of corn stover biochar additions to a loamy soil. Enchytraeids did not show any avoidance or preference behavior compared to the unamended soil, while collembolans showed avoidance responses. However, avoidance behavior of collembolans decreased in biochar-amended soil with higher microbial biomass and water extractable  $\text{NH}_4$  content. This demonstrated the role played by microorganisms in attracting soil fauna after biochar applications. Nevertheless, according to the authors, the avoidance response in this study was mainly explained by the environmental factors, which are not ideal for the species, and not by the toxic effects caused by the biochar. Marks et al. (2014) also used enchytraeids (*Enchytraeus crypticus*) and collembolans (*Folsomia candida*) to evaluate the impact of six different biochars on survival and reproduction. A pine wood biochar increased collembolan mortality at a high concentration (>3.2%). Wood biochars had strongly stimulated the collembolan reproduction but had no effect on enchytraeids. The sewage sludge biochar was slightly stimulatory for the two organisms and the pine biochar was inhibitory for the two cases. According to the authors, inhibitory effects were associated with biochars that contained high carbonate and calcium contents and alkaline pH.

The effects of biochars on earthworms seem to be the most studied aspect concerning soil meso- and macro-fauna (Lehmann et al., 2011). Earthworms are geophagous organisms that can modify the impacts of microorganisms on biochars or modify the biochars themselves. Tammeorg et al. (2014) conducted a field experiment that consisted in studying the impact of spruce chip biochar applied at 0 or 30 t ha<sup>-1</sup> on earthworm density and biomass over 4.5 months on a soil with wheat crop. The results showed that the highest earthworm density and biomass were observed in amended soils. However, none of the differences among the treatments were statistically significant. Other studies evaluated the effects of biochars on earthworms (Table 3).

Concerning the study realized by Tammeorg et al. (2014) with *Aporrectodea caliginosa*, the avoidance was possibly caused by a slight decline in soil water potential. The poor growth of *Eisenia fetida* in the poultry litter biochar treatment observed by Liesch et al. (2010) was probably explained by the presence of ammonia in biochars and an increase in soil pH. The difference of effects between the two biochars studied by Chan et al. (2008) could be due to their different characteristics, but they considered that further research was needed to elucidate the mechanism involved. To finish, Van Zwieten et al. (2010b) observed that *E. fetida* showed preferences for biochar-amended Ferrosol compared to the biochar-amended Calcarosol, probably explained by the differences

of the soil characteristics.

## 5. Advantages of biochars for soil management

### 5.1. Carbon sequestration in soils

The application of biochars in soils can have a strong impact on climate changes by decreasing the emissions of greenhouse gases like  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$ . Indeed, several studies focused on the impact of biochar amendment on greenhouse gas emissions. For example, Jia et al. (2012) observed a decrease of about 80% of  $\text{N}_2\text{O}$  emission following maize straw biochar addition applied at 20 and 30 T ha<sup>-1</sup> compared to the unamended soils. Similarly, Van Zwieten et al. (2010b) detected a diminution ranged between 40 and 80% concerning the emissions of  $\text{N}_2\text{O}$  following biochar addition in a microcosm experiment. They conclude that this decrease was not provoked by the metabolic activity but probably by an increase in  $\text{NO}_3^-$  adsorption and a modification of the soil properties leading to lower levels of denitrification and  $\text{N}_2\text{O}$  emissions. In another study, Spokas and Reicosky (2009) compared the impacts of sixteen biochars on the emissions of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in three different soils. They observed: i) a decrease of  $\text{N}_2\text{O}$  emissions for all the biochars except for those which contained high level of nitrogen, ii) decreased or unaltered rates of  $\text{CH}_4$  oxidation for all the biochars tested and iii) different responses concerning  $\text{CO}_2$  emissions according to the type of biochars and soils tested. Thus, it seems that the biochar efficiency will differ according to the feedstock and the soil amended. To finish, at a global scale, Lehmann et al. (2006) estimated that the input of biochars originating from different sources of organic matter in soils could lead to a net 12% reduction of greenhouse gas emissions compared to unamended soils.

In addition to limiting the emissions of greenhouse gases, biochars can be used for stocking carbon in a recalcitrant form in soil (Lehmann et al., 2006; Woolf et al., 2010). Indeed, the application of biochars to soils can serve as a large and long-term carbon sink (Lehmann et al., 2006). Sohi et al. (2010) explained that due to its recalcitrance, this material would be replaced in soil in a stabilized form, in this way returning much less carbon to the atmosphere. Glaser et al. (2001) measured the total storage of carbon in the soil of the Amazon Basin (called *terra preta*) which contains carbonized materials from the incomplete combustion of organic material. They estimated it at 250 t C ha<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> compared to typical values of 100 t C ha<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> in Amazonian soils. To finish, Woolf et al. (2010) estimated the potential of biochar to mitigate climate change and concluded that biochar could reduce by 12% per year the emissions of anthropogenic  $\text{CO}_2$ -C<sub>e</sub> equivalent without endangering food security, habitat or soil conservation.

**Table 3**

List of the main results concerning the impacts of biochars on earthworms.

Species	Biochar	Characteristics	Studied effects	Results	References
<i>Aporrectodea caliginosa</i>	Spruce chip	Application rate: 16 g kg <sup>-1</sup>	Avoidance behavior	Negative effect	Tammeorg et al. (2014)
	Pine chip	Application rate: 22.5 to 90 t ha <sup>-1</sup>	Survival	No effect	
	Poultry litter		Growth	No effect	Liesch et al. (2010)
		Survival	Negative effect (90 t ha <sup>-1</sup> )		
			Growth	Negative effect (67.5 and 90 t ha <sup>-1</sup> )	
<i>Eisenia fetida</i>	Poultry litter	Produced at 450 and 550 °C	Avoidance behavior	Positive effect (450 °C)	Chan et al. (2008)
				Positive effect (550 °C)	
	Wood chip	2 types of soils: Ferrosol and Calcarosol	Avoidance behavior	Positive effect (Ferrosol)	Van Zwieten et al. (2010b)
Paper sludge		Avoidance behavior	No effect (Calcarosol)		
			Avoidance behavior	Positive effect (Ferrosol)	
				No effect (Calcarosol)	

## 5.2. Enhancement of agronomic potentialities

Many scientists have studied the impacts of biochars on soil productivity (Alburquerque et al., 2013; Butnan et al., 2015; de la Rosa et al., 2014; Jeffery et al., 2011; Liu et al., 2014; Marks et al., 2014; Olmo et al., 2014). This is what Butnan et al. (2015) have recently studied in a pot experiment with biochars produced from eucalyptus wood at 350 and 800 °C and applied at different rates (0, 1, 2 and 4%) to a loamy-sand soil and a silty-clay-loam soil during two consecutive corn crops (approximately 80 days). During the first crop, in the loamy-sand soil, the biochar produced at 350 °C decreased corn biomass by approximately 25%, especially at the highest rate. Concerning the silty-clay-loam soil, both biochars had no effect relative to the control. However, in the second crop (planted 4 days after the first crop harvest), positive effects were observed at all rates for both biochars, except for biochar produced at 800 °C with the lower application rate in the silty-clay-loam soil. It can be assumed that the effects of biochars on crops are not immediate. Moreover, corn responded differently to the two types of biochars. A higher corn biomass was obtained on the two amended soils with the biochar produced at a low temperature, whatever the cropping cycle (+12% for the first crop and +23% for the second crop). The increases in crop yield for both biochars and both amended soils are mainly due to the reduction of Al and Mn contents. Indeed, these soils (which are referred to as Ultisol and Oxisol) are known to contain high concentrations of Al (Vityakon and Seripong, 1989) that can be reduced by biochar addition through: i) the increase of soil pH and ii) the input of organic material which decreases the part of exchangeable Al through adsorption processes and decreases the toxicity of Al through chelation with organic compounds from biochars (Haynes and Mokolobate, 2001; Hue et al., 1986). The decrease of the Mn content could be attributed to the increase in Ca availability, which reduced Mn–Ca competition for plant uptake (Hue and Mai, 2002). Another proof of the beneficial aspects of biochar was given by Olmo et al. (2014), who observed increases in fine root proliferation and crop development after soil amendment by olive tree pruning biochar. These modifications enhance growth, nutrient assimilation rate, aboveground biomass and yield. Similarly, increases in rapeseed and sweet potato yields were observed following the addition of wheat straw biochar in a field experiment (Liu et al., 2014). However, an increase in crop productivity following the biochar addition is not always observed. De la Rosa et al. (2014) assessed the influence of four biochars (wood, paper-sludge, sewage-sludge and grapevine wood biochars) on *Lolium perenne* during a pot experiment lasting 79 days on a calcareous sandy-loam soil amended with 10, 20 and 40 t ha<sup>-1</sup>. Biochars applied at 10 t ha<sup>-1</sup> improved the germination rate and plant biomass, but the plants of the pots amended with 20 and 40 t ha<sup>-1</sup> showed similar results to those obtained with the control. The absence of an effect for the two higher application rates could be explained by an alteration of the soil properties. Moreover, by increasing the application rate, the allelopathic compounds contributed by biochars could be toxic for plants (De la Rosa et al., 2014). Marks et al. (2014) studied six biochars produced according to different methods: poplar wood chip (slow pyrolysis), poplar wood chip (fast pyrolysis), wastewater sludge (slow pyrolysis), pine wood chip (slow pyrolysis), pine wood chip (fast pyrolysis) and pine wood chip (gasification). They observed that pine and poplar wood biochars produced via gasification and fast pyrolysis strongly inhibited lettuce and ryegrass growth, with reductions in biomass for application rates ranging from 5 to 19 t ha<sup>-1</sup>. Inhibition could be due to the limitation of nutrient availability caused by a higher volatile matter content in biochars produced by gasification and fast pyrolysis, which increases competition with microorganisms and disrupts P

availability related to the phosphate precipitation caused by the input of biochar (Marks et al., 2014). In a meta-analysis, Jeffery et al. (2011) evaluated the crop productivity following biochar addition and classified the results according to different parameters such as the application rate, soil pH, soil texture, biochar and fertilizer interactions, crop type and biochar feedstock. Concerning the application rate, they observed that there was no correlation between the application rate and the effects on crop productivity. Moreover, concerning the soil pH, they noted no effect following the biochar application for very acidic soil (pH < 5). To finish, no significant effect of the biochar application on crop productivity were found in fine-textured soils. However, despite these contradictory results, Jeffery et al. (2011) showed a significant positive effect (approximately 10%) of the biochar application to the soils on crop production.

## 5.3. Remediation of contaminated soils

Metals are known as nonbiodegradable compounds and thus as persistent pollutants in the environment (Adriano, 2001; Kobya et al., 2005). Mining, the disposal of metals and metal-containing materials, and the production and application of fertilizers are the main causes of the increase of metals in soils (Adriano, 2001; Alloway, 1995). Moreover, the presence of organic pollutants in soils is the result of a wide variety of activities such as spills (e.g. solvents or fuel), military activities, agriculture (e.g. pesticides, herbicides) and industrial activities (e.g. chemical production) (Nwoko, 2013). Soil contamination by inorganic and organic pollutants can be dangerous. Limiting exposure is therefore necessary to reduce environmental and health risks, explaining why the efficiency of biochars on decontaminating soils is increasingly studied.

### 5.3.1. Inorganic pollutants

To test the efficiency of metal fixing by biochars, aqueous solution tests can be done. Kim et al. (2014) compared the efficiency of spent coffee ground (SCG) biochar to remediate acid mine drainage contaminated with Pb, Cd, Zn and Cu. Removing pollutants from acid mine drainage was effective for Cd (99%), Cu (88%), Pb (>99%) and Zn (99%). The authors explained the high capacity of the biochar studied by the fact that it has a high surface area and porosity, which can facilitate metal adsorption. Moreover, biochar addition has modified water parameters. After the treatment of acid mine drainage with this material, a phytotoxicity test was conducted with Chinese cabbage. When exposed to a solution treated with SCG biochar, the root length elongation increased from 890.7 to 1002.9 mm Petri-dish<sup>-1</sup> compared to the untreated solution for which a decrease from 746.7 to 696.1 mm was observed. This result was firstly explained by the high pH in the solution treated with SCG biochar and secondly by the efficiency of biochar for metal fixing. More recently, Frišták et al. (2015) evaluated the utilization of two wood biochars (beech wood chips and garden green waste residues) as sorbent of Cd, Zn and Cu in aqueous solution. The maximum sorption capacities for Cd, Zn and Cu for beech biochar were 1.99, 0.97 and 2.50 mg g<sup>-1</sup>, respectively, and 7.80, 2.23 and 3.65 mg g<sup>-1</sup>, respectively, for green waste biochar. These results clearly showed the influence of the biochar used. Moreover, the authors found that metal sorptions were affected by the pH value, contact time and initial metal concentrations.

In addition to aqueous tests, biochar efficiency for soil remediation was evaluated by tests with artificial or “natural” contamination. Several studies have demonstrated the ability of biochars to reduce the availability of inorganic pollutants and, as a result, to decrease their toxicity (Ehsan et al., 2014; Gregory et al., 2014; Kim et al., 2014; Rodríguez-Vila et al., 2015). Namgay et al. (2010)

applied biochar made from eucalyptus wood (at 0, 5 and 15 g kg<sup>-1</sup> soil) on a sandy soil spiked with metalloids and metal salts (Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and ZnCl<sub>2</sub>) at three input rates (0, 10 and 50 mg kg<sup>-1</sup> soil). Then maize seeds were grown and left for growth for 10 weeks. The results showed that metal inputs reduced the maize yields (between 10 and 93% depending on the metals and application rates). However, biochar applications reduced the metallic concentrations in shoots, especially at the highest rate of As, Cd and Cu application. These significant reductions can be attributed to two mechanisms: i) the formation of stable metal-organic complexes and ii) the adsorption of metallic elements on organic matter (Kumpiene et al., 2008; Zeng et al., 2011). Moreover, the concentration of extractable Pb in soil decreased when biochar was applied on soil, whereas those of As and Zn increased. The biochar applications had no effect on extractable Cu and the Cd concentration showed an inconsistent trend (extractable concentration increased at 5 g biochar kg<sup>-1</sup> soil and decreased at 15 g biochar kg<sup>-1</sup> soil). In conclusion, the extractability of metallic elements in spiked soils depends on the element. This observation was also made by Kim et al. (2014) on a naturally contaminated soil. These authors observed an increase of the bioavailable As concentrations (+46% and +150%) in two of the three soils amended with a biochar produced with spent coffee ground while the availability for the other metals decreased (Cd, Cu, Pb, and Zn). The biochar amendment led to an increase of the dissolve organic carbon (DOC) content, which increased the As mobility by competing for the adsorption sites and forming soluble complexes (As-DOC) (Wang and Mulligan, 2009). Another example demonstrating the toxicity reduction after the biochar applications was provided by Rodríguez-Vila et al. (2015), who observed an increase of the shoot biomass of *Brassica juncea* (from 0.74 to 2.95 g) after the biochar amendment on contaminated soils and a reduction of metal concentrations (Co, Cu, Ni, Pb and Zn) in plants. In another study, Gregory et al. (2014) investigated the effects of biochars made from willow produced at 350 and 550 °C on As phytoextraction in an As-contaminated soil during a 180-day glasshouse experiment. They observed a higher As content in ryegrass after the biochar additions and assumed that this increase was due to the increase in soil alkalinity that modified As speciation.

To conclude, soil amendment has been shown to reduce metal availability and toxicity in soils. However, it would be unreasonable to think that one type of biochar could be universally used to remediate all soils contaminated by metals and/or metalloids. The efficiency of biochars depends on the nature of the metallic element and on the biochar characteristics, which differ depending on the feedstock and the pyrolysis parameters used (Zhang et al., 2013b).

### 5.3.2. Organic pollutants

Research has generally focused on persistent organic pollutants, more precisely on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and pesticides/herbicides (Chen and Chen, 2009; Marchal et al., 2013; Muter et al., 2014; Quilliam et al., 2013b; Sun et al., 2011; Yu et al., 2009).

Concerning PAHs, several studies have shown the ability of biochars to sequester these pollutants. Oleszczuk et al. (2012) reported that addition of biochars (produced from maize stover and paper mill waste) applied at different rates (from 0.5 to 10%) to sewage sludge caused a significant decrease of the freely dissolved concentrations for the 13 PAHs tested depending on the dose. The authors noted that the PAH concentration reduction increases with the contact time between biochar and sewage sludge. Similarly, Chen and Yuan (2011) observed an increase of the sorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene in an amended soil with a

pine needle biochar. It was also shown that biochars reduced the desorption of phenanthrene by 41% in contaminated soil (Marchal et al., 2013). However, these authors also evaluated phenanthrene mineralization with and without amendment. They discovered that their biochar had a strong inhibitory effect on the phenanthrene mineralization rate. Following desorption analyses, they concluded that the mineralization stopped as a result of strong sorption of phenanthrene on the biochar, limiting its availability for bacteria. Quilliam et al. (2013b) also observed a decrease in PAH catabolism after biochar addition in soil. Khan et al. (2013) assessed the influence of a sewage sludge biochar (applied at 0, 2, 5 and 10%) on the plant biomass yield and on the bioaccumulation of the 16 PAHs in lettuce plants grown on contaminated soil. The amendment reduced the bioaccumulation for all application levels. However, despite the efficiency of the biochar studied in reducing PAH bioavailability, all biochars did not respond in the same way. Feedstock and pyrolysis parameters are important factors influencing the ability of biochars to control the bioavailability of contaminants. Chen and Chen (2009) assessed the sorption capacity of orange peel biochars produced at nine temperatures (between 150 and 700 °C). They observed that the maximum sorption capacity of naphthalene was obtained with biochar produced at 700 °C and related this high efficiency to the higher surface area of the biochar. Chen and Yuan (2011) also noted that by increasing the pyrolysis temperature, the PAH sorption on soil was stronger. Oleszczuk et al. (2012) studied two kinds of biochars (obtained with maize stover and paper mill waste) and observed a more significant influence of paper mill waste biochar than maize stover biochar on the reduction of freely dissolved PAHs. The probable mechanisms by which biochars can impact both sorption and biodegradation of PAHs in soils have been reviewed by Anyika et al. (2015) who supposed that: i) the sorption of PAHs by biochars is the main mechanism affecting their fate, transport and biodegradation in soils and ii) desorption kinetics in soils seem to be slow due to the strong affinity of PAHs to biochars. According to these authors, PAHs and biochars can be linked by three processes: i) the  $\pi$ - $\pi$  interactions between the benzene rings of the PAHs and those of the biochars, ii) the sorption into the nanopores of biochars and iii) the rapid adsorption at lower PAH concentrations and the absorption at higher concentrations due to the attainment of maximum adsorption.

The effects of biochars on soil pesticides has received less attention, even though research concerning this issue has increased in recent years (Cabrera et al., 2014). Sorption is one of the main and well-studied processes that determine the fate of pesticides in amended soils (Mesa and Spokas, 2011). An increase in pesticide sorption after biochar addition and lower desorption processes are commonly observed (Cabrera et al., 2014; Li et al., 2014; Sun et al., 2011; Wang et al., 2010; Yu et al., 2009). Wang et al. (2010) assessed the ability of sorption of two wood biochars produced at 350 and 700 °C exposed to one pesticide (terbutylazine). Higher sorption was observed for the two biochars compared to the control. Moreover, the biochar obtained at 700 °C was more efficient and showed an enhancing factor of 63 (compared to 2.7 for the biochar produced at 350 °C). Furthermore, terbutylazine desorption was lower in amended soils, especially with the biochar produced at 700 °C. Martin et al. (2012) also found that soils freshly amended with biochars produced from paper mill sludge and poultry litter increased by two and five, respectively, the sorption of diuron and atrazine. Due to these higher sorption levels, one can conclude in reduced bioavailability and phytoavailability of organic pollutants in soil, leading to a lower impact on soil biota. Yu et al. (2009) tested this hypothesis by evaluating the effectiveness of two biochars (eucalyptus wood chip produced at 450 and 850 °C) in reducing the bioavailability of two insecticides (chlorpyrifos and carbofuran) to

spring onions in two soils. Despite a high persistence of pesticides in biochar-amended soils, the plant uptake of pesticides decreased with an increasing biochar application rate. Moreover, the biochar produced at 850 °C was more effective in reducing phytoavailability of both pesticides from soils, probably explained by its larger surface area and its lower oxygen content. Yang et al. (2010) observed the same trend on Chinese chives after addition of two insecticides (chlorpyrifos and fipronil) on a biochar-amended soil (cotton straw chip biochar produced at 450 and 850 °C). However, as observed for PAHs, feedstock and pyrolysis conditions affected biochar efficiency levels. Cabrera et al. (2014) found a difference in pesticide sorption depending on the feedstock used. They observed a lower sorption of pesticides with macadamia nut shell biochar compared to wood chip pellet biochar. This result was attributed to the higher content of dissolved organic carbon in this biochar, which can compete with pesticides for mineral soil surfaces and thus decrease pesticide sorption (Cox et al., 2004). Martin et al. (2012) observed differences in the sorption capacity between biochars freshly spread or in place for 3 years. The soil containing aged biochars showed sorption–desorption properties that were similar to the control soil for an application rate equal to 10 t ha<sup>-1</sup>, whereas freshly spread biochars showed sorption of herbicides higher than the control soil. The authors suggested that the loss in sorption capacity of biochars in soil with time was most likely due to the changes that may have occurred on biochar surfaces. This result shows the need for further research to evaluate the length of time during which the biochars are efficient in retaining pesticides and what kind of parameters could influence this aptitude.

### 5.3.3. Multiple contaminations

Sites contaminated with inorganic and organic pollutants are widespread and are difficult to remediate because each pollutant shows a different behavior and requires a specific treatment (Sneath et al., 2013). Several studies focused on the impacts of biochars on soils contaminated with metallic and organic pollutants (i.e. PAHs and pesticides). Beesley et al. (2010) applied green waste compost and hardwood-derived biochars on a soil contaminated with metals, As and PAHs, for 58 days. After amendment, they observed an increase of Cu and As concentrations in soil pore water probably because of the increase in dissolved organic carbon and pH, whereas Zn and Cd concentrations significantly decreased. As for PAHs, a reduction of total and bioavailable concentrations was observed, especially for heavier PAHs. The reduction of the PAH concentrations could be explained by the presence of strong bonds between PAHs and amendment, which decreased their extractability. Beesley et al. (2010) also suggested an increase in microbial activity in soil after the biochar addition, but this hypothesis was challenged by Quilliam et al. (2013a). However, all these modifications concerning the reduction of the extractability of metallic and organic pollutants resulted in a decrease in the phytotoxicity for *L. perenne* exposed to this contaminated soil. Similarly, Sneath et al. (2013) studied a soil contaminated with metals, As and PAHs, amended with stinging nettle biochar. They also found that this amendment enhanced phenanthrene degradation, decreased Cu and Fe leaching and enabled sunflower growth. In addition, Gomez-Eyles et al. (2011) found a decrease of the concentrations of water-soluble Cd and Cu and bioavailable PAH concentrations in soil after the incorporation of hardwood-derived biochar produced at 600 °C into the soil. These results are in agreement with those obtained by Cao et al. (2011), who found that dairy manure biochar produced at 450 °C was effective in immobilizing both atrazine and Pb. This effectiveness was enhanced with increasing incubation time and biochar rates. Brennan et al. (2014) evaluated the efficiency of two biochars (pine wood chip and maize stubble produced at 450 °C) on a loam soil contaminated with metallic

pollutant (Cu, As and Zn) and PAHs and planted with maize. They observed that these biochars did not have the same effects on soil remediation. Indeed, the authors showed that maize stubble biochar had higher efficiency to remediate multi-contaminated soils by decreasing the accumulation of PAHs and metallic compound in shoots, probably explained by the differences in biochar characteristics (e.g. pH, CEC).

## 6. Specificities of *Miscanthus* biochars

*Miscanthus* genus is a non-wood rhizomatous C4 perennial grass (Chung and Kim, 2012; Lewandowski et al., 2000; Villaverde et al., 2010). *Miscanthus* possesses a number of advantages: i) a high biomass yield potential, ii) high efficiency in water and nutrient use, iii) harvest once a year (late autumn to early spring) with the possibility of delaying harvest, iv) high persistence and v) tolerance to various ecological conditions which allows its establishment and distribution under a wide variety of climatic conditions (Lewandowski et al. 2003; Nsanganwimana et al., 2014). This plant contains approximately 58% of cellulose, 16% of hemicellulose and 11% of lignin (Karp and Shield, 2008). *Miscanthus* biomass can be used in agriculture (Chung and Kim, 2012) and in building (Stewart et al., 2009). *Miscanthus* also presents the energy potential to produce heat, electricity and motive power and presents good combustion qualities (Christian et al., 2008). Moreover, *Miscanthus* biomass is becoming increasingly used for industrial processes.

The most widely used genotype in Europe is *Miscanthus x giganteus*, a sterile hybrid made from *Miscanthus sacchariflorus* and *Miscanthus sinensis* (Lewandowski et al., 2003). This plant has been described as a high-yield crop that requires low maintenance (Brosse et al., 2012; Lewandowski et al., 2000).

Despite the advantages described above, *Miscanthus* has been little studied with regard to its potential use as biochar. To our knowledge, of more than 1700 references, only about 20 studies have investigated *Miscanthus* biochars (including five on *M. x giganteus* biochars) even though *Miscanthus* biochars present various advantages compared to other biochars. Lignocellulosic plants make it possible to obtain a higher biochar yield than other feedstock because lignin preferentially forms char during pyrolysis (Antal and Grønli, 2003). Then, the input of *Miscanthus* biochars in contaminated soil can be considered as a potential source of bioavailable silicon (Houben et al., 2014). Some evidence has shown that Si can mitigate environmental stresses (Guntzer et al., 2012).

A review of the literature shows that the *Miscanthus* biochars present the same characteristics (e.g. pH, EC, CEC) than the biochars produced with the other feedstock (Fox et al., 2014; Houben et al., 2013a; Lee et al., 2013; Luo et al., 2013; Paz-Ferreiro et al., 2014). However, *Miscanthus* biochars distinguish by two parameters: i) the content of hydrogen ranged between 1.4 and 22.3% (Bai et al., 2014; Budai et al., 2014) and ii) the specific surface area ranged between 0.5 and 864 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Lee et al., 2013; Schimmelpfennig et al., 2014). These results prove again the value of studying *Miscanthus* biochars for soil remediation because: i) the high surface area could increase the pollutant sorption compared to other biochars (Kim et al., 2014) and ii) the higher hydrogen content will probably impact the H/C ratio, which is an index of biochar aromaticity.

The pyrolysis factor that has been the most thoroughly studied for its effects on *Miscanthus* biochar properties is temperature (Bai et al., 2014; Budai et al., 2014; Kim et al., 2013; Kwapinski et al., 2010b; Lee et al., 2013; Luo et al., 2011; Mimmo et al., 2014). Generally, the effects of the pyrolysis temperature are similar to those observed with other biochars. Concerning biochar yields, a significant decrease following a temperature increase has been frequently observed (Budai et al., 2014; Lee et al., 2013; Mimmo

et al., 2014). Indeed, Lee et al. (2013) showed a 49% reduction by increasing the pyrolysis temperature from 300 to 700 °C. As for the other feedstock, these variations were explained by the fact that the decomposition of hemicellulose and cellulose was completed. In the same way, Mimmo et al. (2014) observed a 57% decrease between biochars produced at 350 and 450 °C. These variations were explained by a greater thermal decomposition of organic material at high temperatures. Additionally, Budai et al. (2014) also observed a nonlinear decrease in biochar yield with increasing temperature. The yield rapidly decreased between 235 and 400 °C and then yield stagnation was observed.

By increasing the temperature, a drop in the volatile matter content was shown. Kim et al. (2013) observed a decrease in the volatile matter content from 41.9 to 7.7% (by increasing the pyrolysis temperature from 300 to 600 °C) due to the decomposition of cellulose and hemicellulose (Lee et al., 2013). Similar results were obtained by Budai et al. (2014), who observed an 80% decrease in the volatile matter content between 240 and 500 °C.

As observed for the other feedstock, a modification of the elementary composition of *Miscanthus* biochars can be observed following the temperature increase. For example, Luo et al. (2011) observed a 28% increase in carbon content by increasing the temperature from 350 to 700 °C. Similarly, carbon content increased by 30% between *Miscanthus* biochars produced at 300 and 700 °C (Lee et al., 2013) and by 14% for *Miscanthus* biochar produced at 600 °C compared to *Miscanthus* biochar produced at 400 °C (Kwapinski et al., 2010b). In contrast, a decrease in the contents of hydrogen and oxygen can be observed. For example, Budai et al. (2014) observed an 85% decrease for oxygen and hydrogen by increasing the temperature from 235 to 790 °C. Moreover, as temperature pyrolysis progressed, Lee et al. (2013) observed a depletion in H and O contents, demonstrating that the *Miscanthus* biochar becomes carbon-rich. According to Kim et al. (2013), these results suggest that high pyrolysis temperature produced *Miscanthus* biochars that were more aromatic and less hydrophilic.

Another important parameter influenced by the pyrolysis temperature is the CEC. Budai et al. (2014) observed the highest CEC for the pyrolysis temperature in the range of 350–475 °C and suggested a decrease of the CEC with an increase of the pyrolysis temperature.

To finish, modifications in the pH and the SSA of biochars have been studied following increased pyrolysis temperature: increases were generally observed for these two characteristics. Indeed, Luo et al. (2013) observed an increase in pH biochar from 7.81 to 10.80 by increasing the pyrolysis temperature from 350 to 700 °C. Kim et al. (2013) also observed an increase in pH biochar from 8.3 to 10.0 following an increase in the pyrolysis temperature (from 300 to 600 °C). As described above, this increase in pH occurred at high temperatures due to the separation of alkali salts from the organic matrix in the feedstock (Shinogi and Kanri, 2003) and to the high content of ash in the biochar. Concerning the SSA, similar trends as those obtained for other feedstock have been obtained. Kwapinski et al. (2010b) observed an SSA more than 30 times higher for a biochar produced at 600 °C instead of the SSA produced at 400 °C. In the same way, Kim et al. (2013), Lee et al. (2013) and Budai et al. (2014) observed the same trend following increases in pyrolysis temperature. However, it is important to highlight that a strong increase of the SSA was observed for temperatures up to 500 °C (Kim et al., 2013; Lee et al., 2013) caused by the removal of volatile material and the formation of channel structures during pyrolysis (Ahmad et al., 2012; Kim et al., 2013).

It is important to note that no other pyrolysis characteristics have been studied concerning the production of *Miscanthus* biochars, except for pressure, which was assessed in one study carried out by Melligan et al. (2011). The authors evaluated the influence of

different pressures (from the atmospheric to 26 bars) on biochar properties. They observed that elevated pressures produced highly carbonized biochars and thus provided more stable materials. However, pressure impacted the SSA, which was highest under atmospheric pressure and decreased rapidly as the pressure increased. The authors explained that the low surface area at high pressure was due to the trapping of tar on the biochar surface, leading to the collapse of the pore structures and to the lowest number of micropores.

### 6.1. Biochar effects on soil parameters

In the first instance, the soil parameters that have been studied after *Miscanthus* biochar addition concern chemical characteristics and more precisely the pH and the organic matter content. The related results are generally an increase in soil pH and also in organic matter content. Paz-Ferreiro et al. (2014) observed a 16% rise in pH in Acrisol and a 6.5% increase in Ferralsol after the addition of *M. x giganteus* biochar produced at 450 °C. The organic carbon contents increased by 40 and 39% for Acrisol and Ferralsol, respectively. Similarly, Bamminger et al. (2014) and Fox et al. (2014) found pH increases following the biochar addition. Once again, these increases in soil pH are due to the alkaline nature of biochars. Houben et al. (2013a) found an increase in soil CEC by 7 and 11% after the biochar addition at higher rates (5 and 10%). The authors also suggested that the soil CEC increased with time due to the continuous oxidation of the biochar surfaces and the adsorption of organic acids on the biochar surfaces.

Several studies evaluated the efficiency of *Miscanthus* biochars to improve plant yield according to its characteristics. Firstly, Kwapinski et al. (2010b) found that application of *M. x giganteus* biochars produced at 500 and 600 °C increased the mass of maize seedlings by 135 and 165%, respectively, compared to the control without biochar. Similarly, Fox et al. (2014) observed a 30 and 49% shoot height rise for an application rate equal to 1 and 2%, respectively, and also an increase in the shoot weight by 93 and 145% for the two application rates. They suggested that biochar amendment enhanced the microbial community, which modified nutrient mobilization (notably sulfur and phosphorus), resulting in improved plant growth. Schimmelpfennig et al. (2014) demonstrated that biochar amendment led to a significant improvement of *L. perenne* biomass growth in laboratory experiments (i.e. the yield increased by 29% compared to the control soil), probably explained by the higher soluble organic carbon content and the increased water retention capacity. However, in their field study, these authors found that the *M. x giganteus* biochar caused a significant positive growth effect on forbs and a negative effect on grass growth, resulting in a shift in the plant species composition, eventually explained by the higher availability of micronutrients after biochar addition. More recently, Schimmelpfennig et al. (2015) reevaluated the yield of the different plant functional groups and found that the total biomass did not change with the biochar addition. However, the authors observed a decrease in grass biomass and an increase in forbs. They also found that the biochar amendment increased the potassium content in the plants, led to a low sodium content and increased calcium removal by the biomass, indicating the presence of plant-available calcium in the biochar. Paz-Ferreiro et al. (2014) did not show an increase in the dry matter and the number of fruits of proso millet (*Panicum milliaceum*) after adding *M. x giganteus* biochar to the soil. The authors explained their results by the low ash content of the biochar used as amendment. Indeed, ash can be enriched with plant nutrients, especially cationic elements such as K, Ca and Mg.

As observed by Fox et al. (2014), the biochar amendment can lead to modifications of microorganism communities. Indeed, the

authors found an increase in bacteria abundance in biochar-amended soil, notably for S- and P-mobilizing bacteria. Additionally, an augmentation in enzymatic activities was also observed (Paz-Ferreiro et al., 2014). Moreover, modifications in the nematode community and abundance have been observed (Fox et al., 2014). The authors found a decrease in nematode abundance with an application rate of 1% and then an increase in abundance with a 2% application rate (with only a statistical difference between 1 and 2% and not between control and treatments). On the other hand, they noted a shift in the community structure with a significant increase in bacterial-feeding nematodes at 2% biochar (19.4% for the control and 83.1% for 2% biochar) and a significant decrease in omnivore nematodes (54 and 2% for control and 2% biochar, respectively). The increase in bacterial-feeding nematodes was attributed to an enhanced bacterial activity in response to the addition of biochar. To our knowledge, only one study has evaluated the effects of *M. x giganteus* biochar on earthworms even though this seems to be the most studied aspect of soil meso- and macro-fauna for other biochars (Lehmann et al., 2011). Bamminger et al. (2014) placed endogenic earthworms (*A. caliginosa*) in biochar-amended soil with and without litter for 37 days. They found that biochar had no effect on earthworm survival or biomass, and they noted that endogenic earthworms did not assimilate biochar carbon despite biochar consumption.

*Miscanthus* biochar can also be used to enhance soil properties and mitigate climate changes by reducing emissions of greenhouse gases. This point was studied by several authors who evaluated *M. x giganteus* biochar effects on CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions (Augustenborg et al., 2012; Bamminger et al., 2014; Mimmo et al., 2014; Schimmelpfennig et al., 2014). Bamminger et al. (2014) found that *Miscanthus* biochar reduced cumulative CO<sub>2</sub> emissions by 27 and 43% in treatment with and without litter, respectively. Moreover, biochar addition did not significantly reduce N<sub>2</sub>O emissions in the “no litter” treatments but significantly reduced cumulative N<sub>2</sub>O emissions by 42% in treatments with litter. Similarly, Schimmelpfennig et al. (2014) found that the biochar addition in a laboratory experiment reduced cumulative CO<sub>2</sub> (81% of the control) and N<sub>2</sub>O emissions (56% of the control) and increased cumulative CH<sub>4</sub> emissions (152% of the control). However, in their field study, biochar amendment decreased CO<sub>2</sub> emissions by approximately 20% but had no effect on N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> flux. To explain these low CO<sub>2</sub> emissions, the authors suggested different causes, all related to the microbial metabolism and the community. Moreover, the lack of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emission reductions was likely due to a top-dressing of the amendment and an increase in methane oxidation (probably due to the modification of the bacterial population and CH<sub>4</sub> availability). Mimmo et al. (2014) studied the influence of the pyrolysis temperature on the soil CO<sub>2</sub> flux and observed that *M. x giganteus* biochars produced above 370 °C emitted less CO<sub>2</sub> than those produced at a lower temperature, confirming differences in the stability of the biochars according to the pyrolysis temperature. This stability was studied by Bai et al. (2013) to evaluate the degradation kinetics of biochars produced at 575 °C on temperate soil over 200 days. After incubation, the biochar degradation rates ranged from 0 to 3% according to the different soils used and increased with the contents of soluble organic carbon and nitrogen. The authors also estimated the half-life of this biochar and obtained a duration between 11.1 and 110.7 years, depending on the different soils and models used. They suggested that the slow degradation of the biochar tested was related to the high ash content and the low H/C and O/C ratios.

## 6.2. Contaminated soil remediation

Because research on *Miscanthus* biochars is recent, few studies

have been conducted on its efficiency as a remediation agent. Moreover, they only focused on inorganic pollutants (*i.e.* metals) but not on organic pollutants. Additionally, to our knowledge, none have investigated multiple contaminations (*i.e.* inorganic and organic pollutants).

To assess *Miscanthus* biochar efficiency on metallic pollutants, studies have been carried out in aqueous solutions (Kim et al., 2013), in laboratory pot experiments (Houben et al., 2013a, 2013b) and *in situ* (Schweiker et al., 2014). Kim et al. (2013) evaluated the ability of *Miscanthus* biochars produced at four temperatures (between 300 and 600 °C) to remove Cd from aqueous solutions. Sorption of Cd increased rapidly at the beginning of the experiment then slowed down to equilibrium. Biochars produced at 300 and 400 °C reached equilibrium more rapidly (after 24 h) than those produced at 500 and 600 °C, probably due to the difference in their structure. The authors found that the Freundlich sorption capacity was the highest for the biochars produced at 500 and 600 °C, showing high efficiency to adsorb Cd. The toxicity of aqueous solutions was evaluated before and after the biochar treatment, with and without solution filtration, on *Daphnia magna*. The biochar treatment followed by a filtration reduced the acute toxicity of Cd to *D. magna*. In contrast, the unfiltered solution was more toxic. It could be assumed, therefore, that the organisms studied feed on small particles of biochar that contains adsorbed or precipitated Cd. In Houben et al. (2013a, 2013b), pot experiments evaluated the impacts of *Miscanthus* biochar amendments on the Cd, Pb and Zn availability in soil and the metal phytotoxicity to ryegrass and rapeseed. The authors observed a 50–75% decrease in the availability of metals for ryegrass and 71–92% for rapeseed with the highest application rate (10%). This reduction was due to significant increases in soil pH and CEC, leading to an enhanced adsorption of metals onto biochar surfaces. A reduction of metal concentrations in shoots and an increase in biomass production were obtained for the two species due to the low available metal concentrations, the presence of nutrients supplied by the biochar studied and the improvement of the soil conditions (pH and CEC). In the last example, Schweiker et al. (2014) applied *M. x giganteus* biochar to a sandy soil contaminated with Zn, Cd, Cu and Pb and evaluated the water retention and cumulative leaching of metals in a 2-year field study. The highest rate of biochar (5%) increased water retention, which could be a benefit for plant growth, and reduced Zn and Cd concentrations in the soil solution but had no effect on Cu and Pb concentrations.

## 7. Outlook

Biochars have demonstrated their efficiency in modifying soil parameters, improving the soil's agronomic potential and manage mono- and multi-contaminated soils. However, it has been shown that a wide variety of biochars could be obtained, depending on the feedstock and the pyrolysis parameters, especially the temperature profile and the gas flow. Therefore, this review highlights the necessity to: i) conduct preliminary laboratory tests following biochar production to characterize biochars and ii) evaluate their efficiency before applying them in the field. Indeed, it has been shown that their impacts on soil characteristics and soil biota can be different and even contradictory. Moreover, the efficiency of biochars over time must be closely monitored because their effects seem to be different depending on the date of application.

Among all the feedstock that can be used, *Miscanthus* presents advantages, notably due to: i) the facility with which the biomass can be obtained with a low cost in terms of time, price and crop maintenance; ii) the possibility of using the other pyrolysis products (*i.e.* oils and gases) as renewable fuels, iii) the higher biochar yield compared to other feedstock, iv) the higher surface area,

which plays a major role in pollutant sorption and v) the potential source of bioavailable silicon, which can mitigate environmental stresses. However, due to the recent interest for this feedstock, few studies have evaluated the characteristics and properties of *Miscanthus* biochars (notably those made from *M. x giganteus*), most particularly the impacts of their applications in soils and their efficiency on multi-contaminated soils.

However, the efficiency of biochars over time has not been studied in depth. Long-term studies (>10 years) are required to estimate the sustainability of biochar applications (Hernandez-Soriano et al., 2015) and, this type of studies is still missing (De la Rosa et al., 2015). Indeed, biochar sustainability has only been studied by observing sites located near charcoal production mound kilns that present “black spots” (Hernandez-Soriano et al., 2015) or on sites that have been subjected to natural or prescribed fires (Sass and Kloss, 2015; de la Rosa et al., 2015). Therefore, biochars appear to be promising for environmental management, whether for carbon storage, reducing greenhouse gas emissions, enhancing soil properties or soil remediation. Nevertheless, studies are still needed to test their beneficial effects, particularly over the long term.

## Acknowledgments

The authors wish to thank the Nord-Pas de Calais Council and Bpifrance for the financial support of this research.

## References

- Adam, J.C., 2009. Improved and more environmentally friendly charcoal production system using a low-cost retort–kiln (Eco-charcoal). *Renew. Energy* 34, 1923–1925. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.12.009>.
- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer, New-York.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.-K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* 118, 536–544. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 99, 19–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
- Albuquerque, J.A., Salazar, P., Barrón, V., Torrent, J., del Campillo, M. del C., Gallardo, A., Villar, R., 2013. Enhanced wheat yield by biochar addition under different mineral fertilization levels. *Agron. Sustain. Dev.* 33, 475–484. <http://dx.doi.org/10.1007/s13593-012-0128-3>.
- Alloway, B.J., 1995. Heavy Metals in Soils. Springer Science & Business Media, Glasgow.
- Al-Wabel, M.I., Al-Omran, A., El-Naggar, A.H., Nadeem, M., Usman, A.R.A., 2013. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresour. Technol.* 131, 374–379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.165>.
- Antal, M.J., Grønli, M., 2003. The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1619–1640. <http://dx.doi.org/10.1021/ie0207919>.
- Anyika, C., Abdul Majid, Z., Ibrahim, Z., Zakaria, M.P., Yahya, A., 2015. The impact of biochars on sorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 3314–3341. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3719-5>.
- Augustenborg, C.A., Hepp, S., Kammann, C., Hagan, D., Schmidt, O., Müller, C., 2012. Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions. *J. Environ. Qual.* 41, 1203–1209. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2011.0119>.
- Bai, M., Wilske, B., Buegger, F., Bruun, E.W., Bach, M., Frede, H.-G., Breuer, L., 2014. Biodegradation measurements confirm the predictive value of the O: C-ratio for biochar recalcitrance. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 177, 633–637. <http://dx.doi.org/10.1002/jpln.201300412>.
- Bai, M., Wilske, B., Buegger, F., Esperschütz, J., Kammann, C.I., Eckhardt, C., Koestler, M., Kraft, P., Bach, M., Frede, H.-G., Breuer, L., 2013. Degradation kinetics of biochar from pyrolysis and hydrothermal carbonization in temperate soils. *Plant Soil* 372, 375–387. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-013-1745-6>.
- Bamminger, C., Zaiser, N., Zinsser, P., Lamers, M., Kammann, C., Marhan, S., 2014. Effects of biochar, earthworms, and litter addition on soil microbial activity and abundance in a temperate agricultural soil. *Biol. Fertil. Soils* 50, 1189–1200. <http://dx.doi.org/10.1007/s00374-014-0968-x>.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158, 2282–2287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut.* 159, 3269–3282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>.
- Beis, S.H., Onay, Ö., Koçkar, Ö., 2002. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renew. Energy* 26, 21–32. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481\(01\)00109-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481(01)00109-4).
- Bornemann, L.C., Kookana, R.S., Welp, G., 2007. Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. *Chemosphere* 67, 1033–1042. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.052>.
- Bossuyt, H., Deneff, K., Six, J., Frey, S.D., Merckx, R., Paustian, K., 2001. Influence of microbial populations and residue quality on aggregate stability. *Appl. Soil Ecol.* 16, 195–208. [http://dx.doi.org/10.1016/S0929-1393\(00\)00116-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0929-1393(00)00116-5).
- Brennan, A., Moreno Jimémez, E., Albuquerque, J.A., Knapp, C.W., Switzer, C., 2014. Effects of biochar and activated carbon amendment on maize growth and the uptake and measured availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and potentially toxic elements (PTEs). *Environ. Pollut.* 193, 79–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.016>.
- Brosse, N., Dufour, A., Meng, X., Sun, Q., Ragauskas, A., 2012. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production. *Biofuels Bioprod. Bio-refining* 6, 580–598. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.1353>.
- Brownson, P.A., 2009. Biomass Pyrolysis Processes: Performance Parameters and Their Influence on Biochar System Benefits. Degree of Master of Science. University of Edinburgh.
- Budai, A., Wang, L., Gronli, M., Strand, L.T., Antal, M.J., Abiven, S., Dieguez-Alonso, A., Anca-Couce, A., Rasse, D.P., 2014. Surface properties and chemical composition of corncob and miscanthus biochars: effects of production temperature and method. *J. Agric. Food Chem.* 62, 3791–3799. <http://dx.doi.org/10.1021/jf501139f>.
- Busscher, W.J., Novak, J.M., Evans, D.E., Watts, D.W., Niandou, M.A.S., Ahmedna, M., 2010. Influence of pecan biochar on physical properties of a Norfolk loamy sand. *Soil Sci.* 175, 10–14. <http://dx.doi.org/10.1097/SS.0b013e3181cb7f46>.
- Butnan, S., Deenik, J.L., Toomsan, B., Antal, M.J., Vityakon, P., 2015. Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy. *Geoderma* 237–238, 105–116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.08.010>.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2014. Influence of biochar amendments on the sorption–desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Sci. Total Environ.* 470–471, 438–443. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.080>.
- Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresour. Technol.* 107, 419–428. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>.
- Cao, X., Ma, L., Liang, Y., Gao, B., Harris, W., 2011. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4884–4889. <http://dx.doi.org/10.1021/es103752u>.
- Caporale, A.G., Pigna, M., Sommella, A., Conte, P., 2014. Effect of pruning-derived biochar on heavy metals removal and water dynamics. *Biol. Fertil. Soils* 50, 1211–1222. <http://dx.doi.org/10.1007/s00374-014-0960-5>.
- Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S., 2008. Using poultry litter biochars as soil amendments. *Aust. J. Soil Res.* 46, 437. <http://dx.doi.org/10.1071/SR08036>.
- Chen, B., Chen, Z., 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* 76, 127–133. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.004>.
- Chen, B., Yuan, M., 2011. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *J. Soils Sediments* 11, 62–71. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-010-0266-7>.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5137–5143. <http://dx.doi.org/10.1021/es8002684>.
- Christian, D.G., Riche, A.B., Yates, N.E., 2008. Growth, yield and mineral content of *Miscanthus x giganteus* grown as a biofuel for 14 successive harvests. *Ind. Crops Prod.* 28, 320–327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.02.009>.
- Chung, J.-H., Kim, D.-S., 2012. Miscanthus as a potential bioenergy crop in East Asia. *J. Crop Sci. Biotechnol.* 15, 65–77. <http://dx.doi.org/10.1007/s12892-012-0023-0>.
- Cox, L., Fernandes, M.C., Zsolnay, A., Hermosín, M.C., Cornejo, J., 2004. Changes in dissolved organic carbon of soil amendments with aging: effect on pesticide adsorption behavior. *J. Agric. Food Chem.* 52, 5635–5642. <http://dx.doi.org/10.1021/jf0306035>.
- De la Rosa, J.M., Paneque, M., Miller, A.Z., Knicker, H., 2014. Relating physical and chemical properties of four different biochars and their application rate to biomass production of *Lolium perenne* on a Calcic Cambisol during a pot experiment of 79 days. *Sci. Total Environ.* 499, 175–184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.025>.
- De la Rosa, J.M., Verheijen, F.G.A., Knicker, H., 2015. Natural and anthropogenic pyrogenic carbon in Mediterranean ecosystems: the need for interdisciplinary learning and collaboration. *J. Soils Sediments* 15, 745–747. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-015-1103-9>.

- Demirbas, A., Arin, G., 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources* 24, 471–482.
- Domene, X., Hanley, K., Enders, A., Lehmann, J., 2015. Short-term mesofauna responses to soil additions of corn stover biochar and the role of microbial biomass. *Appl. Soil Ecol.* 89, 10–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2014.12.005>.
- Domene, X., Mattana, S., Hanley, K., Enders, A., Lehmann, J., 2014. Medium-term effects of corn biochar addition on soil biota activities and functions in a temperate soil cropped to corn. *Soil Biol. Biochem.* 72, 152–162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.01.035>.
- Ehsan, M., Barakat, M.A., Husein, D.Z., Ismail, S.M., 2014. Immobilization of Ni and Cd in soil by biochar derived from unfertilized dates. *Water. Air. Soil Pollut.* 225, 2123–2132. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-014-2123-6>.
- Fox, A., Kwapinski, W., Griffiths, B.S., Schmalenberger, A., 2014. The role of sulfur- and phosphorus-mobilizing bacteria in biochar-induced growth promotion of *Lolium perenne*. *FEMS Microbiol. Ecol.* 90, 78–91. <http://dx.doi.org/10.1111/1574-6941.12374>.
- Frštáková, V., Pipiška, M., Lesný, J., Soja, G., Friesl-Hanl, W., Packová, A., 2015. Utilization of biochar sorbents for Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> ions separation from aqueous solutions: comparative study. *Environ. Monit. Assess.* 187, 1–16. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-014-4093-y>.
- Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W., 2001. The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften* 88, 37–41. <http://dx.doi.org/10.1007/s001140000193>.
- Gomez-Eyles, J.L., Sizmur, T., Collins, C.D., Hodson, M.E., 2011. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environ. Pollut.* 159, 616–622. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.037>.
- Gregory, S.J., Anderson, C.W.N., Camps Arbustain, M., McManus, M.T., 2014. Response of plant and soil microbes to biochar amendment of an arsenic-contaminated soil. *Agric. Ecosyst. Environ.* 191, 133–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2014.03.035>.
- Guntzer, F., Keller, C., Meunier, J.-D., 2012. Benefits of plant silicon for crops: a review. *Agron. Sustain. Dev.* 32, 201–213. <http://dx.doi.org/10.1007/s13593-011-0039-8>.
- Haynes, R.J., Mokolobate, M.S., 2001. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 59, 47–63. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1009823600950>.
- Hernandez-Soriano, M.C., Kerré, B., Goos, P., Hardy, B., Dufey, J., Smolders, E., 2015. Long-term effect of biochar on the stabilization of recent carbon: soils with historical inputs of charcoal. *GCB Bioenergy*. <http://dx.doi.org/10.1111/gcbb.12250>.
- Hmid, A., Mondelli, D., Fiore, S., Fanizzi, F.P., Al Chami, Z., Dumontet, S., 2014. Production and characterization of biochar from three-phase olive mill waste through slow pyrolysis. *Biomass Bioenergy* 71, 330–339. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.09.024>.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A., Nelson, P.F., 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *J. Environ. Manage* 92, 223–228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008>.
- Houben, D., Evrard, L., Sonnet, P., 2013a. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere* 92, 1450–1457. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.055>.
- Houben, D., Evrard, L., Sonnet, P., 2013b. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass Bioenergy* 57, 196–204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.07.019>.
- Houben, D., Sonnet, P., Cornelis, J.-T., 2014. Biochar from *Miscanthus*: a potential silicon fertilizer. *Plant Soil* 374, 871–882. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-013-1885-8>.
- Hue, N.V., Craddock, G.R., Adams, F., 1986. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Society Am. J.* 50, 28–34. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000010006x>.
- Hue, N.V., Mai, Y., 2002. Manganese toxicity in watermelon as affected by lime and compost amended to a Hawaiian acid Oxisol. *HortScience* 37, 656–661.
- Hu, Y.-L., Wu, F.-P., Zeng, D.-H., Chang, S.X., 2014. Wheat straw and its biochar had contrasting effects on soil C and N cycling two growing seasons after addition to a Black Chernozemic soil planted to barley. *Biol. Fertil. Soils* 50, 1291–1299. <http://dx.doi.org/10.1007/s00374-014-0943-6>.
- International Energy Agency (IEA) Bioenergy, 2007. Biomass Pyrolysis. IEA Bioenergy. <http://www.ieabioenergy.com>.
- Jacobs, D.F., Timmer, V.R., 2005. Fertilizer-induced changes in rhizosphere electrical conductivity: relation to forest tree seedling root system growth and function. *New For* 30, 147–166. <http://dx.doi.org/10.1007/s11056-005-6572-z>.
- Jeffery, S., Meinders, M.B.J., Stoof, C.R., Bezemer, T.M., van de Voorde, T.F.J., Mommer, L., van Groenigen, J.W., 2015. Biochar application does not improve the soil hydrological function of a sandy soil. *Geoderma* 251–252, 47–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.03.022>.
- Jeffery, S., Verheijen, F.G.A., van der Velde, M., Bastos, A.C., 2011. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agric. Ecosyst. Environ.* 144, 175–187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2011.08.015>.
- Jia, J., Li, B., Chen, Z., Xie, Z., Xiong, Z., 2012. Effects of biochar application on vegetable production and emissions of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>. *Soil Sci. Plant Nutr.* 58, 503–509. <http://dx.doi.org/10.1080/00380768.2012.686436>.
- Karp, A., Shield, I., 2008. Bioenergy from plants and the sustainable yield challenge. *New Phytol.* 179, 15–32. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02432.x>.
- Katyal, S., Thambimuthu, K., Valix, M., 2003. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics. *Renew. Energy* 28, 713–725. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481\(02\)00112-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481(02)00112-X).
- Khan, S., Wang, N., Reid, B.J., Freddo, A., Cai, C., 2013. Reduced bioaccumulation of PAHs by *Lactuca sativa* L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. *Environ. Pollut.* 175, 64–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.12.014>.
- Khodadad, C.L.M., Zimmerman, A.R., Green, S.J., Uthandi, S., Foster, J.S., 2011. Taxa-specific changes in soil microbial community composition induced by pyrogenic carbon amendments. *Soil Biol. Biochem.* 43, 385–392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.11.005>.
- Kim, M.-S., Min, H.-G., Koo, N., Park, J., Lee, S.-H., Bak, G.-I., Kim, J.-G., 2014. The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments. *J. Environ. Manage* 146, 124–130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.001>.
- Kim, W.-K., Shim, T., Kim, Y.-S., Hyun, S., Ryu, C., Park, Y.-K., Jung, J., 2013. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresour. Technol.* 138, 266–270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.186>.
- Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 96, 1518–1521. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.005>.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Manag.* 28, 215–225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>.
- Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H., Bogomolova, I., Xu, X., 2009. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by 14C labeling. *Soil Biol. Biochem.* 41, 210–219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.10.016>.
- Kwapinski, W., Byrne, C.M.P., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J.J., Novotny, E.H., Hayes, M.H.B., 2010a. Biochar from biomass and waste. *Waste Biomass Valoriz.* 1, 177–189. <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-010-9024-8>.
- Kwapinski, W., Wolfram, P., Byrne, C., Melligan, F., Novotny, E.H., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., 2010b. Properties of biochar produced from miscanthus x giganteus and its influence the growth of maize (*Zea mays* L.). In: Fifteenth Meeting of the International Humic Substances Society, Humic Substances and the Maintenance of Ecosystem Services, June 27 July 2, 2010. Tenerife, Spain, pp. 95–99.
- Laird, D.A., Brown, R.C., Amonette, J.E., Lehmann, J., 2009. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 3, 547–562. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.169>.
- Lee, Y., Eum, P.-R.-B., Ryu, C., Park, Y.-K., Jung, J.-H., Hyun, S., 2013. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of *Geodae-Uksae* 1. *Bioresour. Technol.* 130, 345–350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.012>.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change* 11, 395–419. <http://dx.doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5>.
- Lehmann, J., Joseph, S., 2009. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London; Sterling, VA.
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D., 2011. Biochar effects on soil biota – a review. *Soil Biol. Biochem.* 43, 1812–1836. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>.
- Lei, O., Zhang, R., 2013. Effects of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. *J. Soils Sediments* 13, 1561–1572. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-013-0738-7>.
- Lewandowski, I., Clifton-Brown, J.C., Scurlock, J.M.O., Huisman, W., 2000. *Miscanthus*: European experience with a novel energy crop. *Biomass Bioenergy* 19, 209–227. [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00032-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00032-5).
- Lewandowski, I., Scurlock, J.M.O., Lindvall, E., Christou, M., 2003. The development and current status of perennial rhizomatous grasses as energy crops in the US and Europe. *Biomass Bioenergy* 25, 335–361. [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00030-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00030-8).
- Liesch, A.M., Weyers, S.L., Gaskin, J.W., Das, K.C., 2010. Impact of two different biochars on earthworm growth and survival. *Ann. Environ. Sci.* 4, 1–9.
- Li, J., Li, Y., Wu, Y., Zheng, M., 2014. A comparison of biochars from lignin, cellulose and wood as the sorbent to an aromatic pollutant. *J. Hazard. Mater.* 280, 450–457. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.033>.
- Liu, Z., Chen, X., Jing, Y., Li, Q., Zhang, J., Huang, Q., 2014. Effects of biochar amendment on rapeseed and sweet potato yields and water stable aggregate in upland red soil. *Catena* 123, 45–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2014.07.005>.
- Luo, Y., Durenkamp, M., De Nobili, M., Lin, Q., Brookes, P.C., 2011. Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH. *Soil Biol. Biochem.* 43, 2304–2314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.07.020>.
- Luo, Y., Durenkamp, M., De Nobili, M., Lin, Q., Devonshire, B.J., Brookes, P.C., 2013. Microbial biomass growth, following incorporation of biochars produced at 350 °C or 700 °C, in a silty-clay loam soil of high and low pH. *Soil Biol. Biochem.* 57, 513–523. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.10.033>.

- Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S.J., Lehmann, J., 2010. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant Soil* 333, 117–128. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-010-0327-0>.
- Marchal, G., Smith, K.E.C., Rein, A., Winding, A., Wollensen de Jonge, L., Trapp, S., Karlson, U.G., 2013. Impact of activated carbon, biochar and compost on the desorption and mineralization of phenanthrene in soil. *Environ. Pollut.* 181, 200–210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.026>.
- Marks, E.A.N., Alcañiz, J.M., Domene, X., 2014. Unintended effects of biochars on short-term plant growth in a calcareous soil. *Plant Soil* 385, 87–105. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-014-2198-2>.
- Martin, S.M., Kookana, R.S., Van Zwieten, L., Krull, E., 2012. Marked changes in herbicide sorption—desorption upon ageing of biochars in soil. *J. Hazard. Mater.* 231–232, 70–78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.040>.
- Martin, T.A., Ruby, M.V., 2004. Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil. *Remediat. J.* 14, 35–53. <http://dx.doi.org/10.1002/rem.20011>.
- Masiello, C.A., 2004. New directions in black carbon organic geochemistry. *Mar. Chem.* 92, 201–213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.043>.
- Melligan, F., Aucaisse, R., Novotny, E.H., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., Kwapinski, W., 2011. Pressurised pyrolysis of *Miscanthus* using a fixed bed reactor. *Bioresour. Technol.* 102, 3466–3470. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.129>.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Bleeker, P., Ruttens, A., Geebelen, W., Lepp, N., 2006. Phytostabilisation of metal-contaminated sites. In: *Phytoremediation of Metal-contaminated Soils*. Springer, Netherlands, pp. 109–190.
- Mesa, A.C., Spokas, K., 2011. Impacts of biochar (black carbon) additions on the sorption and efficacy of herbicides. In: Kortekamp, A. (Ed.), *Herbicides and Environments*. InTech, pp. 315–334.
- Meyer, S., Glaser, B., Quicker, P., 2011. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9473–9483. <http://dx.doi.org/10.1021/es201792c>.
- Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C.A., Toton, G., 2014. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus × giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass Bioenergy* 62, 149–157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.004>.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* 20, 848–889. <http://dx.doi.org/10.1021/ef0502397>.
- Muhammad, N., Dai, Z., Xiao, K., Meng, J., Brookes, P.C., Liu, X., Wang, H., Wu, J., Xu, J., 2014. Changes in microbial community structure due to biochars generated from different feedstocks and their relationships with soil chemical properties. *Geoderma* 226–227, 270–278. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.01.023>.
- Muter, O., Berzins, A., Strikauskas, S., Pugajeva, I., Bartkevics, V., Dobeles, G., Truu, J., Truu, M., Steiner, C., 2014. The effects of woodchip- and straw-derived biochars on the persistence of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 109, 93–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.08.012>.
- Namgay, T., Singh, B., Singh, B.P., 2010. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Aust. J. Soil Res.* 48, 638–647. <http://dx.doi.org/10.1071/SR10049>.
- Novak, J.M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J.W., Steiner, C., Das, K.C., Ahmedna, M., Rehrah, D., Watts, D.W., Busscher, W.J., others, 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Ann. Environ. Sci.* 3, 195–206.
- Nsanganwimana, F., Pourrut, B., Mench, M., Douay, F., 2014. Suitability of *Miscanthus* species for managing inorganic and organic contaminated land and restoring ecosystem services. A review. *J. Environ. Manage* 143, 123–134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.04.027>.
- Nwoko, C.O., 2013. Trends in phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Afr. J. Biotechnol.* 9, 6010–6016.
- Oleszczuk, P., Hale, S.E., Lehmann, J., Cornelissen, G., 2012. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 111, 84–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.030>.
- Olmo, M., Alburquerque, J.A., Barrón, V., del Campillo, M.C., Gallardo, A., Fuentes, M., Villar, R., 2014. Wheat growth and yield responses to biochar addition under Mediterranean climate conditions. *Biol. Fertil. Soils* 50, 1177–1187. <http://dx.doi.org/10.1007/s00374-014-0959-y>.
- Onay, O., 2007. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 88, 523–531. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.001>.
- Park, J., Lee, Y., Ryu, C., Park, Y.-K., 2014. Slow pyrolysis of rice straw: analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresour. Technol.* 155, 63–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.084>.
- Paz-Ferreiro, J., Fu, S., Méndez, A., Gascó, G., 2014. Interactive effects of biochar and the earthworm *Pontoscolex corethrurus* on plant productivity and soil enzyme activities. *J. Soils Sediments* 14, 483–494. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-013-0806-z>.
- Quilliam, R.S., Glanville, H.C., Wade, S.C., Jones, D.L., 2013a. Life in the “charosphere” – does biochar in agricultural soil provide a significant habitat for microorganisms? *Soil Biol. Biochem.* 65, 287–293. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.06.004>.
- Quilliam, R.S., Rangelcroft, S., Emmett, B.A., Deluca, T.H., Jones, D.L., 2013b. Is biochar a source or sink for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in agricultural soils? *GCB Bioenergy* 5, 96–103. <http://dx.doi.org/10.1111/gcbb.12007>.
- Ramola, S., Mishra, T., Rana, G., Srivastava, R.K., 2014. Characterization and pollutant removal efficiency of biochar derived from bagasse, bamboo and tyre. *Environ. Monit. Assess.* 186, 9023–9039. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-014-4062-5>.
- Reibe, K., Götz, K.-P., Roß, C.-L., Döring, T.F., Ellmer, F., Ruess, L., 2015. Impact of quality and quantity of biochar and hydrochar on soil Collembola and growth of spring wheat. *Soil Biol. Biochem.* 83, 84–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.01.014>.
- Rodríguez-Vila, A., Covelo, E.F., Forján, R., Asensio, V., 2015. Recovering a copper mine soil using organic amendments and phytomanagement with *Brassica juncea* L. *J. Environ. Manage* 147, 73–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.09.011>.
- Sass, O., Kloss, S., 2015. Distribution of macro charcoal from forest fires in shallow soils of the Northern Alps. *J. Soils Sediments* 15, 748–758. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-014-0954-9>.
- Schimmelpfennig, S., Kammann, C., Moser, G., Grünhage, L., Müller, C., 2015. Changes in macro- and micronutrient contents of grasses and forbs following *Miscanthus × giganteus* feedstock, hydrochar and biochar application to temperate grassland. *Grass Forage Sci.* <http://dx.doi.org/10.1111/gfs.12158>.
- Schimmelpfennig, S., Müller, C., Grünhage, L., Koch, C., Kammann, C., 2014. Biochar, hydrochar and uncarbonized feedstock application to permanent grassland—Effects on greenhouse gas emissions and plant growth. *Agric. Ecosyst. Environ.* 191, 39–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2014.03.027>.
- Schweiker, C., Wagner, A., Peters, A., Bischoff, W.-A., Kaupenjohann, M., 2014. Biochar reduces zinc and cadmium but not copper and lead leaching on a former sewage field. *J. Environ. Qual.* 43, 1886–1893. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq2014.02.0084>.
- Şensöz, S., Demiral, I., Ferdi Gerçel, H., 2006. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. *Bioresour. Technol.* 97, 429–436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.007>.
- Shinogi, Y., Kanri, Y., 2003. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresour. Technol.* 90, 241–247. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00147-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00147-0).
- Sistani, K.R., Novak, J.M., 2006. Trace metal accumulation, movement, and remediation in soils receiving animal manure. *Trace Elem. Environ. Biogeochem. Biotechnol.* 689–703 (Bioremediation edited MNV Prasad Kenneth Sajwan Ravi Naidu).
- Sjostrom, E., 1993. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Elsevier, London.
- Sneath, H.E., Hutchings, T.R., de Leij, F.A.A.M., 2013. Assessment of biochar and iron filing amendments for the remediation of a metal, arsenic and phenanthrene co-contaminated spoil. *Environ. Pollut.* 178, 361–366. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.009>.
- Sohi, S.P., Krull, E., Lopez-Capel, E., Bol, R., 2010. A review of biochar and its use and function in soil. *Adv. Agron.* 105, 47–82. [http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9).
- Song, X.D., Xue, X.Y., Chen, D.Z., He, P.J., Dai, X.H., 2014. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. *Chemosphere* 109, 213–220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.070>.
- Spokas, K.A., 2010. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O: C molar ratios. *Carbon Manag.* 1, 289–303. <http://dx.doi.org/10.4155/cmt.10.32>.
- Spokas, K.A., Reicosky, D.C., 2009. Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Ann. Environ. Sci.* 3, 179–193.
- Steiner, C., de Arruda, M.R., Teixeira, W.G., Zech, W., 2007. Soil respiration curves as soil fertility indicators in perennial central Amazonian plantations treated with charcoal, and mineral or organic fertilisers. *Trop. Sci.* 47, 218–230. <http://dx.doi.org/10.1002/ts.216>.
- Stewart, J.R., Toma, Y., Fernández, F.G., Nishiwaki, A., Yamada, T., Bollero, G., 2009. The ecology and agronomy of *Miscanthus sinensis*, a species important to bio-energy crop development, in its native range in Japan: a review. *GCB Bioenergy* 1, 126–153. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1757-1707.2009.01010.x>.
- Sun, K., Keiluweit, M., Kleber, M., Pan, Z., Xing, B., 2011. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. *Bioresour. Technol.* 102, 9897–9903. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.036>.
- Tammeorg, P., Parviainen, T., Nuutinen, V., Simojoki, A., Vaara, E., Helenius, J., 2014. Effects of biochar on earthworms in arable soil: avoidance test and field trial in boreal loamy sand. *Agric. Ecosyst. Environ.* 191, 150–157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2014.02.023>.
- Tisdall, J.M., Oades, J., 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *J. Soil Sci.* 33, 141–163. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01755.x>.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., Cowie, A., 2010a. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant Soil* 327, 235–246. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-009-0050-x>.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Downie, A., Berger, E., Rust, J., Scheer, C., 2010b. Influence of biochars on flux of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> from Ferrosol. *Aust. J. Soil Res.* 48, 555–568. <http://dx.doi.org/10.1071/SR10004>.
- Vaughn, S.F., Kenar, J.A., Thompson, A.R., Peterson, S.C., 2013. Comparison of biochars derived from wood pellets and pelletized wheat straw as replacements for peat in potting substrates. *Ind. Crops Prod.* 51, 437–443. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.010>.
- Verheijen, F.G.A., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Dias, I., 2009. *Biochar Application to Soils – a Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties*.

- Processes and Functions. EUR 24099 EN. Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, p. 149.
- Villaverde, J.J., Ligeró, P., de Vega, A., 2010. *Miscanthus x giganteus* as a source of biobased products through Organosolv fractionation: a mini review. *Open Agric. J.* 4, 102–110.
- Wang, H., Lin, K., Hou, Z., Richardson, B., Gan, J., 2010. Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars. *J. Soils Sediments* 10, 283–289. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-009-0111-z>.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2009. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid. *Chemosphere* 74, 274–279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.040>.
- Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann, J., Joseph, S., 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nat. Commun.* 1, 1–9. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1053>.
- Yanai, Y., Toyota, K., Okazaki, M., 2007. Effects of charcoal addition on N<sub>2</sub>O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments. *Soil Sci. Plant Nutr.* 53, 181–188. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1747-0765.2007.00123.x>.
- Yang, X.-B., Ying, G.-G., Peng, P.-A., Wang, L., Zhao, J.-L., Zhang, L.-J., Yuan, P., He, H.-P., 2010. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil. *J. Agric. Food Chem.* 58, 7915–7921. <http://dx.doi.org/10.1021/jf1011352>.
- Yu, X.-Y., Ying, G.-G., Kookana, R.S., 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere* 76, 665–671. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.001>.
- Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., 2002. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass Bioenergy* 23 (5), 357–366. [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00061-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00061-2).
- Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., Zhang, G., 2011. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environ. Pollut.* 159, 84–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.019>.
- Zhang, J., Liu, J., Liu, R., 2015. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresour. Technol.* 176, 288–291. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.011>.
- Zhang, X., He, L., Sarmah, A.K., Lin, K., Liu, Y., Li, J., Wang, H., 2014. Retention and release of diethyl phthalate in biochar-amended vegetable garden soils. *J. Soils Sediments* 14, 1790–1799. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-014-0929-x>.
- Zhang, X.-K., Li, Q., Liang, W.-J., Zhang, M., Bao, X.L., Xie, Z.B., 2013a. Soil nematode response to biochar addition in a Chinese wheat field. *Pedosphere* 23, 98–103. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160\(12\)60084-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60084-8).
- Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., Bolan, N.S., Pei, J., Huang, H., 2013b. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 8472–8483. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-1659-0>.



## 2.2. Mécanismes d'interactions entre les contaminants et les biochars

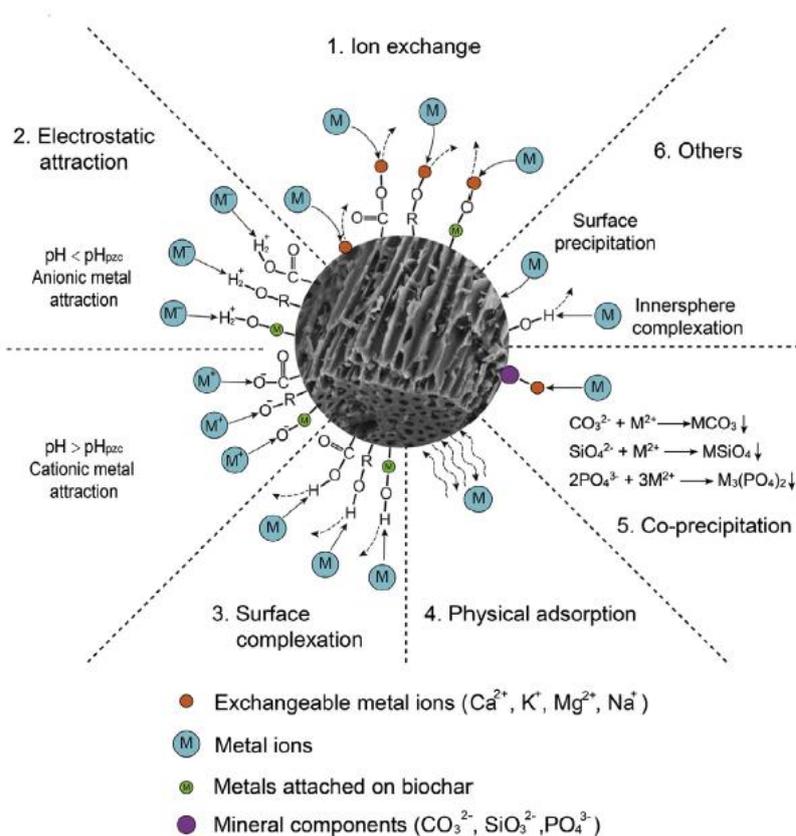
Actuellement, peu de publications ont pour objectif d'évaluer l'impact des biochars sur des sols présentant une contamination multiple, métallique et organique. A titre d'exemples, Waqas et al. (2015) ont évalué la capacité d'un biochar, issu de boues de station d'épuration pyrolysées à 550°C durant 8 h, à influencer sur la disponibilité et la bioaccumulation de 16 HAP et 5 éléments métalliques (As, Cd, Cu, Pb et Zn) sur des tomates (fruits) cultivées sur un sol contaminé en lien avec l'utilisation d'eaux usées. Les auteurs ont montré un effet favorable sur ces deux paramètres dès l'application du biochar à 2 % (*m/m*). Chirakkara and Reddy (2015) ont montré que la germination, la croissance et la biomasse de tournesol cultivé sur un sol contaminé en naphthalène, phénanthrène, Pb, Cd et Cr et amendé en biochar de bois de pin à 5 % (*m/m*) étaient améliorées.

Au regard de résultats obtenus avec des expérimentations réalisées en solution, l'efficacité des biochars appliqués sur des sols multicontaminés résulte de différents processus de sorption entre les contaminants et les biochars (Khan et al. 2015; Xie et al. 2015). Toutefois, l'intérêt des biochars pour la remédiation de sols multicontaminés reste à ce jour très peu étudié. Il s'avère nécessaire de mener d'une part, des expérimentations en milieu contrôlé, afin de comprendre les mécanismes d'interactions entre les contaminants et les biochars et d'autre part, en conditions *in situ*, dans le but d'intégrer la variabilité des paramètres physico-chimiques des sols sur ces interactions.

### 2.2.1. Les éléments métalliques

La mobilité et la disponibilité des métaux peuvent être réduites dans les sols amendés par les biochars via une fixation des contaminants à leur surface impliquant différents mécanismes. Plusieurs études ont tout d'abord mis en évidence des réactions de précipitation des éléments métalliques avec des phosphates, des carbonates et des sulfates présents à la surface des biochars (Park et al. 2011a; Inyang et al. 2012; Kołodzyńska et al. 2012; Sizmur et al. 2016; Li et al. 2017). Des phénomènes de complexation ont également été observés entre les éléments métalliques et des groupes fonctionnels de surface des biochars tels que les groupes phosphorés, sulfurés, carbonyles, carboxyles ou encore hydroxyles (Uchimiya et al. 2010b, 2011a; Kołodzyńska et al. 2012; Sizmur et al. 2016; Inyang et al. 2016; Li et al. 2017). L'immobilisation des métaux par les biochars peut aussi être expliquée par la formation d'interactions entre les orbitales d des métaux et les électrons  $\pi$  des biochars (Uchimiya et al. 2010b; Park et al. 2011a).

Elle peut aussi résulter d'interactions électrostatiques entre les cations métalliques chargés positivement et la surface des biochars chargés négativement. Enfin, la réduction de la mobilité des éléments métalliques dans les sols peut résulter de phénomènes de diffusion de ceux-ci à travers les macro- et micro-pores des biochars (Kołodzyńska et al. 2012; Inyang et al. 2016). Les principaux mécanismes régissant les relations entre les éléments métalliques et les biochars sont résumés dans la Figure 1.4.



**Figure 1.4 : Principaux mécanismes de sorption des éléments métalliques sur les biochars** (Tan et al. 2015)

En plus d'une immobilisation directe des polluants à leur surface, les biochars influent sur le comportement des polluants en modifiant certains paramètres physico-chimiques du sol. Ainsi, une augmentation du pH du sol consécutive à l'ajout de biochar peut engendrer : i) une augmentation de la quantité d'hydroxydes de métaux favorisant leur absorption sur les particules de sol car l'affinité de celles-ci est plus élevée pour les hydroxydes métalliques que les ions libres (Jiang et al. 2012), ii) une diminution de la solubilité des cations métalliques dans la solution du sol provoquant leur précipitation (Sizmur et al. 2016), iii) une augmentation du nombre de sites d'échange de cations pH-dépendant à la surface des particules de sol (Sizmur

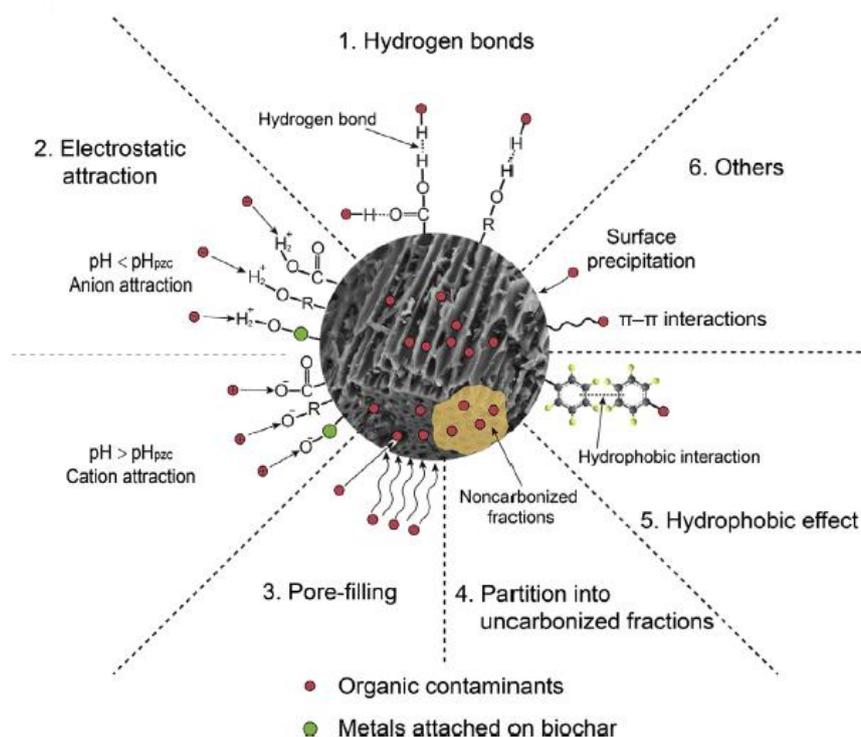
et al. 2016) et iv) une diminution de la compétition entre les ions  $H^+$  et les ions métalliques pour les sites d'échanges de cations dans les biochars et le sol (Beesley et al. 2011).

Cette modification du pH du sol suite à l'ajout de biochars semble être un des paramètres majeurs influençant la disponibilité des éléments métalliques. L'efficacité des biochars sur des sols présentant un pH élevé peut alors être remise en cause comme cela a été montré par Zhang et al. (2016). Ces auteurs ont en effet mis en évidence que l'ajout de biochars issus de coquilles de noix, de rafle de maïs, de paille de maïs et de paille de riz à un taux d'application de 2,5 % (*m/m*) sur un sol présentant un pH alcalin ne modifiait pas l'extractabilité de Zn et Cd à l'EDTA. A ce jour, l'impact des biochars sur des sols à un pH alcalin reste trop peu étudié pour conclure sur l'intérêt de cet amendement.

Conjointement à une augmentation du pH, l'apport de biochar peut augmenter la CEC du sol. En effet, les biochars apportés vont subir une oxydation *in situ* lente, entraînant la formation de groupes fonctionnels carboxyliques et phénoliques ou oxygénés connus pour augmenter la CEC du sol (Uchimiya et al. 2011a). Cette augmentation se traduit alors par une plus forte affinité du sol amendé pour les cations et va ainsi permettre une meilleure rétention des éléments métalliques (Jiang et al. 2012). Enfin, les métaux du sol peuvent interagir avec la matière organique résiduelle des biochars. En effet, selon les conditions de pyrolyse, les biochars peuvent ne pas être intégralement carbonisés et la matière organique résiduelle peut jouer un rôle de ligands et ainsi stabiliser certains métaux en solution (Uchimiya et al. 2010a).

### 2.2.2. Les composés organiques

De manière générale, l'adsorption des contaminants organiques sur les biochars est provoquée par les interactions électrostatiques, les liaisons par ponts hydrogènes, l'effet hydrophobe et le remplissage des pores (Tan et al. 2015). Les propriétés de surface des biochars jouent un rôle majeur dans l'adsorption des polluants organiques. En effet, la surface des biochars est hétérogène due à la présence de fractions carbonisées et non carbonisées, ces deux fractions présentant des mécanismes d'adsorption différents. Sur la fraction non carbonisée, le transfert des composés organiques se fait par « partitioning » alors que sur la partie carbonisée il s'effectue par adsorption. L'ensemble des mécanismes de sorption des contaminants organiques sur les biochars est présenté dans la Figure 1.5.



**Figure 1.5 : Mécanismes de sorption des contaminants organiques sur les biochars** (Tan et al. 2015)

Selon Tan et al. (2015), l'attraction électrostatique est le mécanisme dominant dans l'adsorption des contaminants organiques sur les biochars. La surface des biochars, chargée négativement, peut faciliter les attractions électrostatiques avec les composés organiques cationiques chargés positivement. De plus, une répulsion électrostatique entre les composés organiques cationiques chargés négativement et les biochars peut promouvoir les liaisons par ponts hydrogènes et induire de l'adsorption (Ahmad et al. 2014). Le remplissage des pores est aussi un mécanisme important dans l'adsorption de composés organiques. En effet, la sorption des contaminants organiques dans l'eau par les biochars est également expliquée par la surface spécifique élevée des biochars et leur microporosité. Ainsi, les biochars produits entre 400°C et 700°C sont plus efficaces pour la sorption de contaminants organiques de par leur surface spécifique et leur microporosité plus importantes (Ahmad et al. 2014). Enfin, la polarité et l'aromaticité de la surface des biochars sont d'importantes caractéristiques qui affectent la sorption des contaminants organiques (Ahmad et al. 2014; Anyika et al. 2015). En général, à des températures de pyrolyse supérieures à 500°C, la surface des biochars devient moins polaire et plus aromatique du fait de la perte des groupes fonctionnels contenant les atomes d'oxygène et d'hydrogène, ce qui peut influencer l'adsorption des contaminants organiques (Ahmad et al. 2014).

D'après Anyika et al. (2015), il existe trois mécanismes majeurs responsables de la sorption des HAP sur les biochars : i) la sorption des HAP sur le biochar via les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les noyaux benzéniques des HAP et ceux des biochars, ii) la sorption à travers les nanopores des biochars et iii) l'adsorption aux faibles concentrations en HAP puis l'absorption aux fortes concentrations en HAP due à la saturation de l'adsorption.

En plus d'une diminution de la mobilité des contaminants organiques dans les sols, les biochars peuvent aussi favoriser la biodégradation des HAP (Xie et al. 2015). Plusieurs études ont montré que les nutriments apportés par les biochars pouvaient stimuler l'activité des bactéries métabolisant les HAP (Liu et al. 2015) et même augmenter la vitesse de dégradation des HAP lourds (García-Delgado et al. 2015). Au bilan, l'apport de biochars peut réduire la mobilité des HAP par sorption et contribuer à leur dégradation (Marchal et al. 2013).

### **2.3. Intérêt des biochars pour la phytoremédiation des sols**

Ces dernières années, un intérêt croissant a porté sur la combinaison de l'application des biochars avec les phytotechnologies. En effet, les biochars permettent : i) d'améliorer les propriétés physico-chimiques des sols amendés, favorisant leur colonisation par les végétaux, ii) d'augmenter la biomasse et iii) de modifier les communautés microbiennes des sols, permettant le développement de microorganismes responsables de la production d'antibiotiques qui peuvent protéger les plantes contre les pathogènes (Paz-Ferreiro et al. 2014b).

Plusieurs études ont évalué les effets combinés de l'application de biochars et de la phytoextraction d'éléments métalliques via l'utilisation de plantes hyperaccumulatrices. L'hypothèse initiale est que l'apport de biochar permettrait l'augmentation de la biomasse des plantes et donc favoriserait la phytoextraction. De plus, sur les sols présentant des concentrations en éléments métalliques trop élevées pour permettre un développement végétal, l'apport de biochar pourrait réduire la disponibilité des polluants et favoriser l'installation d'un couvert végétal. Cependant, selon les contaminants et les biochars étudiés, les résultats obtenus diffèrent. Fellet et al. (2014) ont, par exemple, observé une augmentation de l'accumulation du Cd par trois espèces de plantes accumulatrices (*Anthyllis vulneraria*, *Noccaea rotundifolium*, *Poa alpina*) suite à un amendement en biochar élaboré à partir de pellets de sapin. Břendová et al. (2016) ont quant à eux montré une augmentation de la biomasse de saule tandis que les concentrations en Cd et Zn dans les végétaux restaient inchangées suite à l'apport d'un biochar issu de coquilles de noix de coco. Enfin, Chirakkara and Reddy (2015) ont mis en évidence

d'une part, une diminution des teneurs totales en Cd et Pb et d'autre part, une augmentation de la dégradation du naphthalène dans un sol amendé avec du biochar issu de bois de pin et cultivé avec de l'avoine ou du tournesol. D'autres auteurs ont montré une diminution de la disponibilité des éléments métalliques (Cd, Pb, Zn) dans les sols ainsi qu'une diminution de leur extractabilité par les plantes testées (*Amaranthus tricolor*, *Anthyllis vulneraria*, *Noccaea rotundifolium*, *Poa alpina*) suite à l'ajout de biochars (issus de résidus de vergers et de pellets de fumier, de litière de volaille et résidus d'eucalyptus) (Fellet et al. 2014; Lu et al. 2014a).

La phytostabilisation et la phytostabilisation assistée sont d'autres techniques de gestion de sols contaminés. Ainsi, l'utilisation de végétaux combinés à des amendements tels que des phosphates, la bentonite ou des matières organiques peut conduire à une réduction de la mobilité des éléments métalliques et favoriser un couvert végétal (Bopp et al. 2016). L'intérêt du biochar en tant qu'amendement pour la phytostabilisation assistée est très récent et peu d'études ont évalué cette technique. Toutefois, il a été montré une diminution des teneurs extractibles en métaux dans les sols suite à l'ajout de biochar (issus de résidus de vergers, de tiges de manioc et de conifères) ainsi qu'une diminution de la translocation des métaux des racines vers les organes aériens des plantes (*Anthyllis vulneraria*, *Poa alpina*, *Vigna radiata*, *Lolium perenne*) (Fellet et al. 2014; Prapagdee et al. 2014; Bopp et al. 2016).

#### **2.4. Utilisation d'une biomasse végétale issue de sols marginaux pour la production de biochar**

La conversion de terres agricoles pour la production de biomasses non alimentaires est de plus en plus problématique car cela peut menacer la sécurité alimentaire et provoquer une augmentation des prix (Evangelou et al. 2012). Ainsi, dans le but de limiter ces risques, la possibilité d'utiliser des terres dites « marginales » pour la production de biomasse non alimentaire est étudiée depuis quelques années. Les terres marginales sont généralement définies comme des terres à faibles potentialités agronomiques ou inutilisables pour la production de cultures du fait de propriétés médiocres du sol, d'une mauvaise qualité des eaux souterraines, ou encore de conditions climatiques défavorables. Ce terme englobe des terres contaminées telles que les friches industrielles, des terres agricoles en jachère ou des terres dégradées (Mehmood et al. 2017). Le développement de cultures non alimentaires sur ces terres vise à leur donner un intérêt économique tout en améliorant les services écosystémiques que ces terres peuvent rendre. De plus, dans le cas de sites contaminés, le développement de cultures

peut limiter les dangers environnementaux via la phytostabilisation des éléments métalliques (Evangelou et al. 2012) ou la rhizo/phytodégradation des polluants organiques (Cundy et al. 2016). Cependant, afin de rendre cette gestion économiquement attractive, la biomasse végétale obtenue doit être valorisée. La production de biochars est une des voies de valorisation envisageable. Dans ce but, plusieurs études ont évalué l'efficacité de biochars produits à partir de biomasses cultivées sur des terres marginales par rapport à des biochars issus de biomasses « traditionnelles ». Břendová et al. (2015) ont ainsi comparé des biochars issus de biomasses de peuplier, de saule et de maïs cultivés sur des sols contaminés en Cd, Pb et Zn à un biochar de peuplier obtenu sur un sol non contaminé. Ces auteurs ont réalisé une étude de sorption/désorption en solution et ont montré une efficacité similaire quel que soit le type de biochars. Evangelou et al. (2014) ont évalué l'impact d'un biochar de bouleau cultivé sur un sol contaminé en éléments métalliques et celui obtenu sur un sol non contaminé sur le développement et l'accumulation des métaux chez le ray-grass. Les auteurs ont montré que le biochar de bouleau obtenu sur un sol contaminé n'augmentait pas l'accumulation de Pb ou Cd dans le ray-grass et qu'il favorisait celle d'éléments essentiels tels que Zn ou K. Cependant, les biochars issus d'une biomasse contaminée doivent être analysés et caractérisés avant leur application. En effet, Buss et al. (2016a) ont observé que des biochars issus de biomasses cultivées sur des sols très fortement contaminés en métaux ( $6,5 < [Cd] < 498 \text{ mg kg}^{-1}$  et  $377 < [Zn] < 44048 \text{ mg kg}^{-1}$ ) présentaient des concentrations en éléments métalliques supérieures aux valeurs seuils des législations suisses et allemandes concernant l'épandage de boues de stations d'épuration et de compost sur des sols agricoles.

La présence de contaminants dans les biochars peut être liée à leur présence initiale dans la matière première (ex : les éléments métalliques) et/ou à leur production durant le processus de pyrolyse (ex : HAP, composés organiques volatils) (Buss et al. 2016b). Plusieurs études ont ainsi montré une augmentation de la disponibilité en éléments métalliques (tels que Cr, Cu, Ni et Zn) dans les biochars suite à une augmentation de la température de pyrolyse, notamment pour des températures de pyrolyse supérieures à 600°C (Khanmohammadi et al. 2015; Buss et al. 2016b). Beesley et al. (2015) explique ces résultats par le fait que, pour les biochars produits à forte température, la chimisorption est réduite (due à une CEC plus faible des biochars) et que les cations sont liés aux biochars par des interactions électrostatiques plus faibles. En plus des modifications de la disponibilité des métaux présents dans les biochars, des phénomènes d'accumulation et de concentration des métaux dans les biochars peuvent avoir lieu durant le processus de pyrolyse (Beesley et al. 2015). En effet, des concentrations plus élevées en métaux peuvent être observées dans les biochars par rapport aux concentrations mesurées dans la

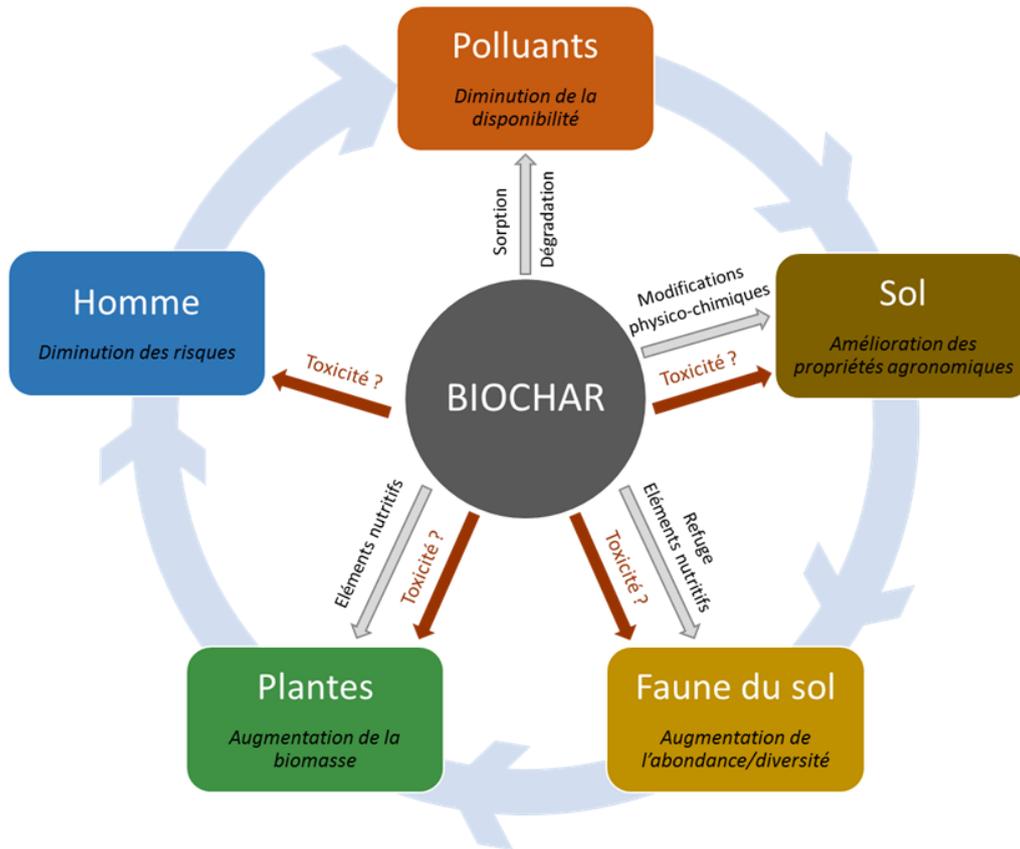
matière première, notamment dues à la dégradation de composés organiques durant la pyrolyse provoquant un enrichissement en métaux dans les biochars (Yiwei et al. 2008; Jin et al. 2016). En plus des éléments métalliques, les biochars peuvent contenir des contaminants organiques tels que les HAP avec des concentrations, pour la somme des 16 HAP de la liste de l'US EPA, pouvant atteindre  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (Bucheli et al. 2015). Ces auteurs expliquent la formation d'HAP durant le processus de pyrolyse par deux mécanismes : i) la pyrosynthèse pour des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$  et ii) la condensation/carbonisation/aromatisation pour des températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$ . Cependant, Hilber et al. (2017) ont récemment démontré que les HAP présents dans 43 biochars d'origines et de conditions de pyrolyse différentes étaient très peu biodisponibles et présentaient une très forte résistance à la désorption. Les analyses chimiques seules ne sont cependant pas un outil suffisant pour estimer les risques liés à l'utilisation de biochars présentant des concentrations élevées en éléments métalliques et composés organiques. C'est pourquoi les biotests peuvent être utilisés pour évaluer leur toxicité (Oleszczuk et al. 2013). De nos jours, de nombreux tests se développent afin d'évaluer la toxicité des biochars pour les plantes, les bactéries, la faune du sol et même l'Homme (Liesch et al. 2010; Oleszczuk et al. 2013; Anjum et al. 2014; Rizwan et al. 2016).

Au vu de l'ensemble des résultats, l'utilisation de biomasses issues de sols marginaux semble être une option avantageuse pour la production de biochars mais des caractérisations (physico-chimiques et biologiques) préalables des biochars avant toute application sur le terrain doivent être réalisées afin de s'assurer de l'innocuité des contaminants éventuellement présents dans les biochars.

### **3. Bilan et objectifs de la thèse**

#### **3.1. Bilan bibliographique**

L'étude bibliographique a souligné la nécessité de gérer les espaces dégradés et multicontaminés par les activités humaines et ceci, en vue de maîtriser les dangers environnementaux et sanitaires. Cela nécessite de réduire la biodisponibilité des polluants soit en les fixant, soit en les dégradant, ce qui peut aussi *in fine* améliorer la fonctionnalité des sols contaminés. L'état de l'art a montré que les biochars pouvaient présenter un intérêt dans un contexte de mono- et multi-contamination des sols en agissant sur les différents compartiments de l'écosystème Sol et sur l'exposition de l'Homme (Figure 1.6).



**Figure 1.6 : Schéma conceptuel des interactions entre le biochar, les différents compartiments de l'écosystème Sol et l'Homme**

Parmi les différents types de biomasses pouvant être utilisés pour la production de biochars, les biomasses végétales issues de sols contaminés pourraient être une option pour donner à ces derniers un intérêt économique sans concurrencer les productions alimentaires. De plus, la mise en place de ces biomasses sur des sols contaminés pourrait contribuer à améliorer la qualité des sols et leur fonctionnalité tout en limitant les risques.

C'est dans cet objectif que des travaux sont réalisés depuis plusieurs années sur le site atelier « Metaleurop » situé entre Lens et Douai au cœur de l'ancien bassin minier du Nord – Pas de Calais (Figure 1.7).

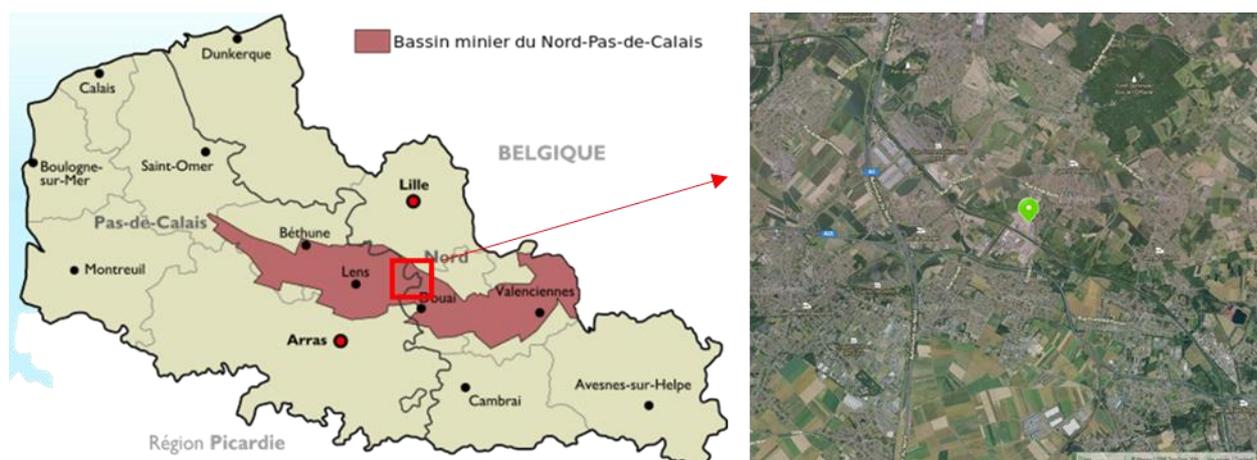


Figure 1.7 : Localisation du site atelier Metaleurop

Dans cette portion du bassin minier, une fonderie de plomb (Metaleurop Nord) située à Noyelles-Godault a rejeté des quantités considérables de poussières contaminées en éléments métalliques entre les années 1894 et 2003. Par leurs retombées, cela a ainsi entraîné une contamination en éléments métalliques (notamment en Cd, Pb et Zn) des sols et des autres compartiments environnementaux. Ainsi, du fait d'un transfert de Cd et Pb vers les végétaux, les concentrations en ces éléments peuvent excéder les seuils réglementaires au-delà desquels les productions ne peuvent être commercialisées pour l'alimentation humaine ou animale.

Parmi les projets développés sur ce site, Phytener (2009-2015) a évalué l'intérêt des phytotechnologies pour gérer ces espaces agricoles fortement contaminés par les métaux. La démarche a porté sur six parcelles, présentant un degré de contamination des sols croissant, et une espèce végétale *Miscanthus x giganteus*. Les résultats ont montré que le développement du miscanthus était peu affecté par la contamination du sol et que les métaux s'accumulaient dans les racines au détriment des parties aériennes du miscanthus (Nsanganwimana et al. 2015). En plus de son intérêt pour la phytostabilisation des sols contaminés par Cd, Pb et Zn, cette biomasse présente un intérêt pour des usages multiples tels que le chauffage, le compostage, la raffinerie (production de biofuel pour bioéthanol et autres produits dérivés), la litière pour animaux ou encore pour le mulching. En lien avec ce présent travail, des réflexions ont été engagées quant à de nouvelles valorisations de cette biomasse. L'hypothèse a été faite que le miscanthus produit sur le site atelier Metaleurop pouvait être utilisé pour la production de biochar en vue de gérer des sols multicontaminés.

### 3.2. Objectifs de la thèse

Il s'agit de contribuer aux réflexions sur la remédiation de sols multicontaminés par des polluants métalliques et organiques avec pour finalité d'utiliser les espaces gérés pour constituer des éléments de milieux et trames écologiques. La démarche s'inscrit dans le cadre d'une économie circulaire favorisant la production de biochars à partir d'une biomasse non alimentaire obtenue sur des sols contaminés pour gérer des sols multicontaminés. Le choix repose sur l'utilisation de *Miscanthus x giganteus*, cultivé sur les sols agricoles fortement contaminés du site atelier Metaleurop.

La présente étude a également pour objectif d'étudier l'impact des paramètres de pyrolyse du miscanthus sur les caractéristiques des biochars obtenus et ainsi sélectionner le(s) biochar(s) susceptible(s) de répondre au mieux aux attentes en termes de remédiation de sols multicontaminés.

La démarche expérimentale consiste à évaluer l'efficacité des biochars élaborés en complexifiant le système étudié : de la solution artificiellement contaminée au sol contaminé par des activités métallurgiques. Elle intègre donc les interactions entre les biochars, les constituants du sol, un modèle végétal (*Lolium perenne*), un modèle animal (*Eisenia fetida*) et l'Homme sur le comportement des polluants (Figure 1.8).

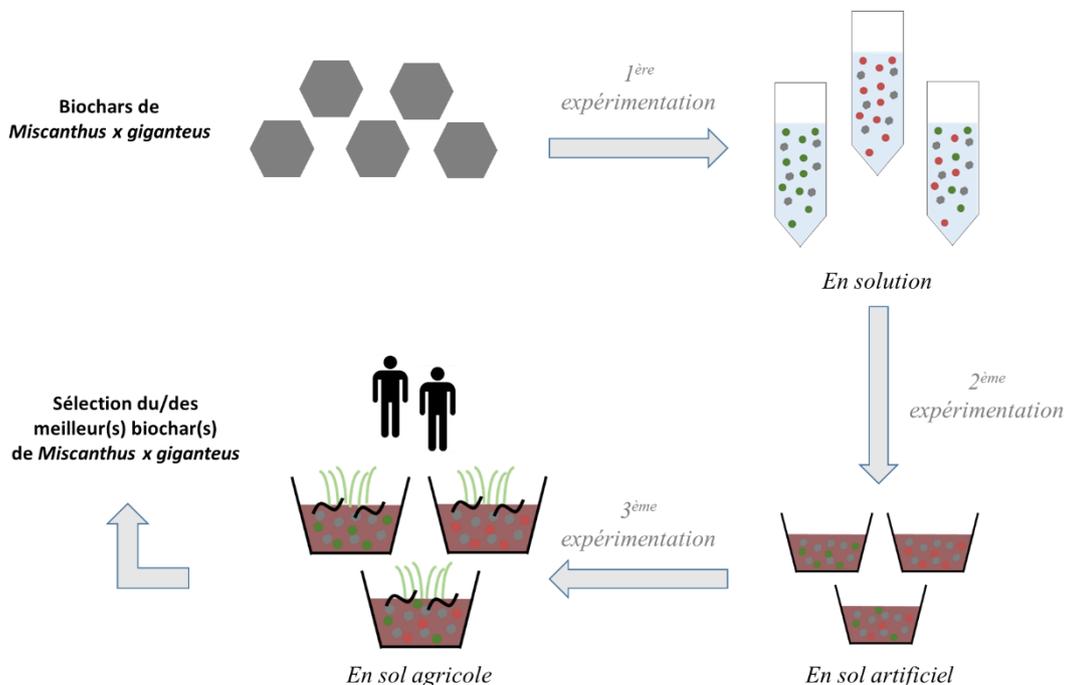


Figure 1.8 : Structure du travail de recherche

La démarche engagée dans le présent travail vise à répondre aux questions suivantes :

- Comment les paramètres de pyrolyse influent-ils sur les caractéristiques des biochars de miscanthus élaborés?
- Quels sont les effets de ces biochars sur les paramètres agronomiques du sol, la disponibilité environnementale, la biodisponibilité des polluants étudiés et l'exposition de l'Homme aux métaux ?
- La contamination des sols situés aux alentours de l'ancienne fonderie Metaleurop Nord constitue-t-elle une contrainte pour la production de biochar à des fins de remédiation de sols multicontaminés ?

**Chapitre 2 :**  
**Matériels et Méthodes**



## 1. Les biochars étudiés

### 1.1. Biochars issus de miscanthus cultivé sur un sol contaminé

#### 1.1.1. Nature et origine de la biomasse utilisée

La biomasse utilisée pour produire les biochars est issue de la récolte de *Miscanthus x giganteus*, réalisée en février 2014, au moyen d'une ensileuse à maïs. S'agissant d'une récolte tardive, la biomasse était principalement composée de tiges, les feuilles étant tombées depuis les premières phases de la senescence sous l'effet du vent et de la pluie. Après récolte, la biomasse se présentait sous la forme d'un broyat de miscanthus composé de fragments de quelques centimètres à plusieurs dizaines de centimètres de longueur.

Le miscanthus a été récolté sur une terre agricole située à environ 1,8 km au Sud Est de l'usine Metaleurop Nord sur la commune de Courcelles-lès-Lens (Figure 2.1). Les concentrations totales en Cd, Pb et Zn dans l'horizon labouré de cette parcelle sont respectivement égales à  $3,6 \pm 0,3$ ,  $226,4 \pm 19,2$  et  $301,2 \pm 28,8$  mg kg<sup>-1</sup> (Nsanganwimana et al. 2016). Les concentrations de ces éléments ont également été mesurées dans les parties aériennes du miscanthus ; les concentrations obtenues sont égales à  $0,4 \pm 0,1$  mg Cd kg<sup>-1</sup>,  $8,7 \pm 0,3$  mg Pb kg<sup>-1</sup> et  $42,8 \pm 1,0$  mg Zn kg<sup>-1</sup>. A titre de comparaison, les concentrations en Cd, Pb et Zn dans les parties aériennes de miscanthus cultivé sur un sol non contaminé sont respectivement égales à 0,2, 0,8 et 23 mg kg<sup>-1</sup> (Nsanganwimana 2014).

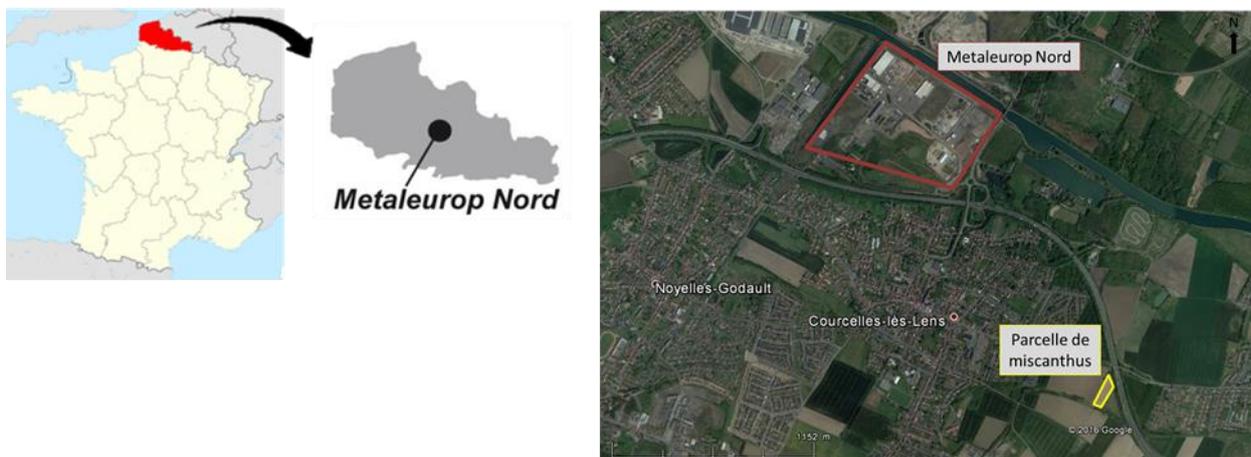


Figure 2.1 : Localisation de l'ancienne fonderie de plomb Metaleurop Nord et de la parcelle de miscanthus

1.1.2. Biochars produits au moyen d'un pyrolyseur de laboratoire

L'état de l'art a souligné l'importance des paramètres de pyrolyse d'une biomasse sur les caractéristiques des biochars. Pour la présente étude, il a été choisi de retenir trois paramètres de pyrolyse qui sont : i) la température finale dans le pyrolyseur, ii) la montée en température du pyrolyseur et iii) la durée de pyrolyse. De plus, pour chacun de ces paramètres, deux conditions ont été sélectionnées. Ainsi, huit biochars ont été produits selon les paramètres de pyrolyse résumés dans le Tableau 2.1.

**Tableau 2.1 : Paramètres de pyrolyse des huit biochars de miscanthus obtenu sur un sol contaminé**

Biochar	Température de pyrolyse (°C)	Montée en température (°C min <sup>-1</sup> )	Durée de pyrolyse (min)
BM1	400	5	45
BM2	400	5	90
BM3	400	10	45
BM4	400	10	90
BM5	600	5	45
BM6	600	5	90
BM7	600	10	45
BM8	600	10	90

En vue de la pyrolyse, la biomasse a été séchée à 105°C, broyée à l'aide d'un broyeur à couteau (IKA M20) puis tamisée pour passer au travers d'un tamis 4 mm. Les biochars ont été produits par l'unité de recherche BioWooEB (Biomasse, bois, énergie, bio-produits) du CIRAD de Montpellier (Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement). Pour la production des biochars, la biomasse a été introduite dans le réacteur (Figure 2.2a)) sur une grille (Figure 2.2b)) puis le pyrolyseur a été fermé. Le système a été placé dans un four à moufle Naberthem P330 (Figure 2.2c)) pour permettre la montée en température ainsi que le maintien de la température durant la pyrolyse. Des thermocouples ont permis de s'assurer de la température à l'intérieur du pyrolyseur. L'azote a été préchauffé à l'extérieur du four avant d'être introduit sous la biomasse à un flux de 1 L min<sup>-1</sup>. A la fin de la pyrolyse, le réacteur a été refroidi puis ouvert pour récupération des biochars. Ceux-ci ont ensuite été tamisés au LGCgE-ISA afin d'obtenir une granulométrie finale comprise entre 315 µm et 2 mm.



**Figure 2.2 : Pyrolyseur utilisé par le CIRAD pour la production des biochars de miscanthus**

### 1.1.3. Biochar produit au moyen d'un pyrolyseur industriel

La biomasse utilisée pour la production par le CIRAD des huit biochars a aussi été utilisée pour élaborer un biochar (nommé BcM) au moyen d'un pyrolyseur industriel en continu de type Lambiotte. La pyrolyse a été réalisée par la Carbonerie (Crissey, France) à 600°C durant 1 h. Le biochar obtenu a ensuite été tamisé entre 315  $\mu\text{m}$  et 2 mm.

## 1.2. Biochars de référence

Deux biochars de référence ont été utilisés : un biochar de miscanthus obtenu sur sol non contaminé et un biochar de ligneux.

### 1.2.1. Biochar de miscanthus obtenu sur un sol non contaminé

Le premier biochar de référence (nommé BuM) est un biochar de *Miscanthus x giganteus*, cultivé sur un sol non contaminé, pyrolysé durant 30 min à 600°C par Pyreg GmbH (Dörth, Allemagne). Il a également été tamisé entre 315  $\mu\text{m}$  et 2 mm. Le biochar est celui qu'a étudié David Houben dans le cadre de sa thèse (Houben 2013).

Ce biochar a été sélectionné dans la présente étude avec pour objectif d'évaluer les effets de la contamination métallique de la biomasse utilisée pour la production de biochars sur les caractéristiques et l'efficacité de ces derniers pour la gestion des sols contaminés.

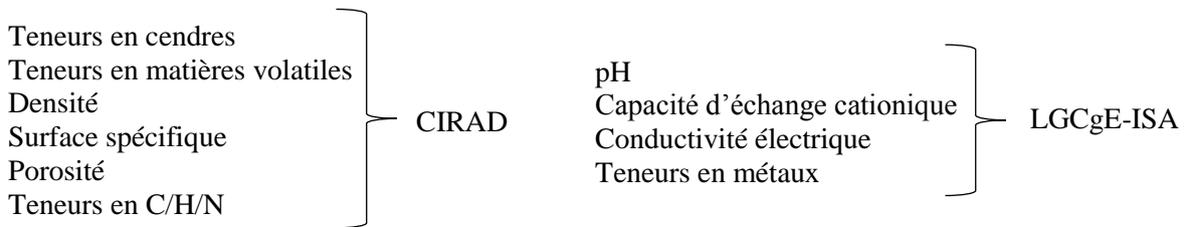
### 1.2.2. Biochar de ligneux

Le biochar de ligneux (nommé BW) est un biochar issu de la pyrolyse d'un mélange de bois de charme, hêtre et chêne. La biomasse a été broyée puis pyrolysée durant 12 h à une température de 400°C par la Carbonerie (Crissey, France) en utilisant un pyrolyseur en continu de type Lambiotte. Le biochar a été tamisé entre 315 µm et 2 mm.

Celui-ci a été choisi afin de comparer l'efficacité de biochars de miscanthus, obtenus sur sols contaminés ou non, à un biochar commercialisé.

### 1.3. Caractérisation des biochars

La caractérisation des 11 biochars a été faite au CIRAD et au LGCgE-ISA. La répartition des analyses est définie dans la Figure 2.3.



**Figure 2.3 : Liste des paramètres mesurés sur les 11 biochars étudiés**

- Teneurs en cendres

Les teneurs en cendres ont été déterminées selon la norme EN 14775 par calcul à partir de la masse de résidus obtenue après calcination de l'échantillon dans l'air à une température de 550°C dans un four à moufle Nabertherm P330.

- Teneurs en matières volatiles

Les teneurs en matières volatiles ont été déterminées selon la norme EN 15148. Pour cela, une prise d'essai de l'échantillon a été chauffée à 900°C dans un four à moufle Nabertherm P330, à l'abri de l'air dans un creuset fermé, pendant 7 min. Le pourcentage de matières volatiles a été calculé à partir de la perte de masse de l'échantillon (déduction faite de l'humidité).

- Densité

La mesure de la densité a été réalisée par détermination de la masse de l'échantillon introduit, tassé et arasé dans un cylindre de volume connu selon la norme EN 15103.

- Surface spécifique

La surface spécifique (SSA) des biochars a été déterminée après réalisation d'un isotherme d'adsorption/désorption d'azote après dégazage de l'échantillon à 200°C au moyen d'un analyseur de surface spécifique ASAP2020 (Micromeritics).

- Porosité

L'estimation de la porosité a été réalisée après mesure de la quantité de mercure inséré dans les pores de l'échantillon à différentes pressions au moyen d'un porosimètre à mercure Autopore IV 2500 (Micromeritics).

- Teneurs en C, H, N et O

Les teneurs en carbone, hydrogène et azote ont été déterminées après combustion totale d'un échantillon de biochar à 960°C sous courant d'un mélange d'hélium et d'oxygène selon la norme ASTM D5373. Le carbone et l'hydrogène ont été transformés respectivement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. L'azote a été transformé en divers oxydes d'azote qui ont ensuite été réduits en azote moléculaire. Le CO<sub>2</sub>, l'H<sub>2</sub>O et l'azote ont été séparés puis, mesurés successivement sur un détecteur à conductibilité thermique au moyen d'un analyseur élémentaire Variomacrocube (Elementar).

La teneur en oxygène a été déterminée par soustraction des teneurs en cendres, carbone, hydrogène et azote.

- pH eau

La mesure du pH a été réalisée selon la norme NF ISO 10390 définie pour les sols. La mesure a été effectuée par mélange d'un volume de biochar à 5 fois son volume d'eau osmosée mis à agiter durant 1 h à 750 rpm. La suspension a ensuite été laissée pour décantation durant 2 h. La mesure du pH a alors été effectuée dans le surnageant à l'aide d'une électrode en verre (Knick Portamess).

▪ Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) a été mesurée par la méthode à l'acétate d'ammonium (issue de la norme NF X31-130 pour les sols). Celle-ci est composée de trois étapes : i) la percolation à l'acétate d'ammonium, permettant de substituer les cations du biochar aux ions  $\text{NH}_4^+$ , ii) l'extraction au NaCl, permettant d'extraire les ions  $\text{NH}_4^+$  fixés au biochar et iii) le dosage des ions  $\text{NH}_4^+$  extraits par spectro-colorimétrie selon la norme ISO 7150/1 (1984).

Dans une première étape, 0,6 g de biochar a été placé dans une allonge de percolation préalablement lavée et au bout de laquelle un bout de coton a été placé. L'allonge a ensuite été remplie au moyen d'une solution d'acétate d'ammonium 1 M laissée à percoler. Cette opération a été répétée 9 fois puis, reproduite avec de l'éthanol afin d'éliminer toute trace d'acétate d'ammonium. Les colonnes ont ensuite été séchées pendant 24 h à température ambiante.

Dans un deuxième temps, les échantillons ont été transférés dans des tubes de centrifugation, dans lesquels ont été ajoutés 20 mL de NaCl 1 M. Les tubes ont été mis à agiter pendant 1 h sur un agitateur rotatif à 12 rpm puis centrifugés à 3000 G pendant 15 min. L'échantillon a ensuite été filtré à l'aide d'un filtre d'une porosité de 0,45  $\mu\text{m}$  (Minisart NML, Sartorius).

Enfin, deux solutions ont été ajoutées aux échantillons (Color Reagent et Sodium DichloroisoCyanurate (DIC)) afin de colorer la solution. Les ions  $\text{NH}_4^+$  ont été dosés par spectro-colorimétrie à une longueur d'onde de 655 nm grâce à un spectrophotomètre (UV/VIS spectrophotometer, MultiskanR GO).

La CEC, exprimée en  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ , a été calculée selon les équations suivantes :

$$Q_{\text{NH}_4^+} = m_{\text{NH}_4^+} \div V$$

$Q_{\text{NH}_4^+}$  (mg  $\text{L}^{-1}$ )  
 $m_{\text{NH}_4^+}$ , déduit de la droite d'étalonnage ( $\mu\text{g}$ )  
 V, volume d'échantillon

Le volume final dans lequel s'est faite la réaction est de 20 mL, d'où

$$m_{\text{NH}_4^+} = (Q_{\text{NH}_4^+} \times 0,02) \div 1000$$

$m_{\text{NH}_4^+}$  (g)

$$n_{\text{NH}_4^+} = \frac{m_{\text{NH}_4^+}}{PM} \times 100$$

$n_{\text{NH}_4^+}$  ( $\text{cmol}^+$ )

$$CEC = \frac{n_{\text{NH}_4^+} \times d}{M}$$

CEC ( $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ )  
 d, facteur de dilution  
 M, masse de la prise d'essai (kg)

- Conductivité électrique

La mesure de la conductivité électrique a été réalisée selon les lignes directrices de l'European Biochar Certificate (EBC 2016). La mesure a été effectuée par mélange de 3 g de biochar avec 30 mL d'eau bidistillée mis à agiter durant 1 h à 12 rpm. La suspension a ensuite été filtrée sur Büchner avec un papier filtre Whatman 42. La mesure de la conductivité électrique a alors été effectuée dans la solution filtrée à l'aide d'un conductimètre Cond 3110 (WTW, Germany) et d'une sonde TetraCon 325 (WTW, Germany).

- Concentrations pseudo-totales en métaux

Afin de doser les métaux présents dans les biochars, 300 mg de biochar ont été pesés dans des tubes de minéralisation dans lesquels ont été ajoutés 5 mL d'acide nitrique 70 % et 5 mL de peroxyde d'hydrogène 30 %. Les tubes ont été laissés à agir toute une nuit, mis à chauffer durant 1 h 30 à 95°C puis, durant 1 h 30 à 120°C sur une plaque chauffante (Hotblock Environmental Express, USA). Après refroidissement, le QSP a été fait avec de l'eau bidistillée à 25 mL puis, la solution a été filtrée sur Büchner avec un papier filtre Whatman 42. Les concentrations pseudo-totales en Cd, Pb et Zn ont été mesurées au moyen d'un spectromètre d'absorption atomique (SSA) (Shimadzu AA-6800 Tokyo, Japon) couplé à un échantillonneur automatique ASC-6100 (Shimadzu, Tokyo, Japon) (Waterlot et al. 2013).

## 2. Les expérimentations mises en place

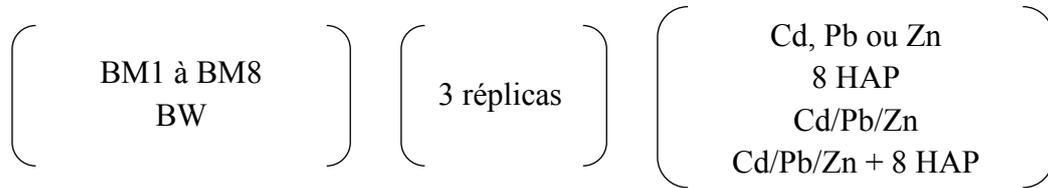
Pour l'ensemble des expérimentations, un taux d'amendement de 2 % (*m/m* ou *m/v*) de biochar a été appliqué. L'objectif a été de sélectionner un taux suffisamment élevé pour que le biochar puisse influencer sur les paramètres étudiés tout en considérant l'aspect opérationnel et économique.

### 2.1. Contamination artificielle

#### 2.1.1. Essais en solution

Cette expérimentation vise à étudier une cinétique de sorption en mettant en contact chacun des 8 biochars de miscanthus et le biochar de ligneux avec une solution contaminée par : i) un seul métal (Cd, Pb ou Zn), ii) trois métaux (Cd, Pb et Zn), iii) huit HAP et iv) un mélange des métaux et des huit HAP. La démarche a consisté à mesurer au cours du temps les concentrations en

métaux et/ou HAP dans la solution. A la suite de cette cinétique de sorption, une étape de désorption a également été réalisée. Le schéma expérimental est décrit dans la Figure 2.4.



**Figure 2.4 : Schéma expérimental des essais en solution**

▪ Solutions et éléments utilisés

Pour cette expérimentation, deux solutions différentes ont été utilisées selon le contaminant étudié. Pour l'évaluation de la sorption des métaux, une solution de chlorure de calcium 0,01 M a été sélectionnée car elle permet d'obtenir une force ionique similaire à celle présente dans les solutions de sol (Frišták et al. 2015). Du fait d'interactions entre la phase stationnaire de la colonne de l'HPLC utilisée pour le dosage des HAP et le  $\text{CaCl}_2$ , il a été utilisé une solution d'eau bidistillée pour l'évaluation de la sorption des huit HAP.

Les concentrations en métaux étaient respectivement de 0,06, 4 et 5  $\text{mg L}^{-1}$  pour Cd, Pb et Zn. Ce choix a été fait en se basant sur les valeurs moyennes des concentrations totales de ces trois métaux mesurées dans l'horizon labouré de sols agricoles situés aux alentours de l'ancienne fonderie Metaleurop Nord (Douay et al. 2009). Il est à préciser que ces concentrations totales ne reflètent pas les concentrations disponibles en métaux dans ces sols. Elles ont toutefois été choisies comme référence pour les essais en solution afin de se placer dans les conditions les plus drastiques. Les solutions métalliques ont été faites par dilution de solutions mères à 1000  $\text{mg L}^{-1}$  dans du  $\text{CaCl}_2$  0,01 M.

Les huit HAP retenus pour l'expérimentation ont été le naphthalène, l'acénaphthylène, l'acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène. Ces huit molécules ont été sélectionnées car elles présentent la solubilité la plus élevée ( $> 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) parmi les 16 HAP listés par l'US EPA. La solution de ces HAP a été réalisée par pesée et solubilisation dans de l'acétonitrile (HiPerSolv Chromanorm). Les HAP ont été fournis par la société Sigma-Aldrich avec une pureté supérieure à 99 %. Les concentrations en HAP dans les solutions durant les essais étaient égales à 3,68 mg de naphthalène, 3,77 mg d'acénaphthylène, 3,74 mg d'acénaphthène, 1,68 mg de fluorène, 1,02 mg de phénanthrène, 1,16 mg d'anthracène, 0,17 mg de fluoranthène et 0,28 mg de pyrène par litre.

- Préparation des suspensions de biochars

Pour la cinétique de sorption des éléments métalliques, 0,5 g de biochar a été pesé dans des tubes à centrifuger en polypropylène dans lesquels ont été ajoutés 23 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. La suspension a ensuite été mise à agiter à l'obscurité sur un agitateur rotatif pendant 24 h à 12 rpm, à 20°C, pour permettre la mise en équilibre du système biochar/ $\text{CaCl}_2$ . Parallèlement, des essais sans biochar ont été réalisés dans les mêmes conditions et ont montré l'absence de sorption des métaux sur les parois des tubes.

Concernant la cinétique des HAP, 0,4 g de biochar a été ajouté à 19,76 mL d'eau bidistillée dans des tubes en verre pour éviter toute éventuelle sorption des HAP sur le contenant. Des essais sans biochar ont également été réalisés pour vérifier l'absence de sorption des HAP sur les parois des tubes en verre ainsi qu'une absence de dégradation des HAP durant l'expérimentation. Pour assurer l'équilibre du système, les tubes ont été mis à agiter dans l'obscurité à 20°C durant 24 h sur un agitateur rotatif à 12 rpm.

Les essais réalisés simultanément avec les deux types de contaminants ont été scindés en deux essais distincts. Les essais visant à évaluer l'impact des HAP sur la cinétique de sorption des métaux ont été réalisés avec du  $\text{CaCl}_2$  0,01 M dans des tubes en verre avec 0,4 g de biochar et 18,16 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Les essais destinés à évaluer l'impact des métaux sur la sorption des HAP ont été également réalisés dans des tubes en verre avec 0,4 g de biochar et 18,16 mL d'eau bidistillée.

- Cinétique de sorption et désorption

Après 24 h d'équilibre, les solutions métalliques et/ou d'HAP ont été ajoutées au mélange biochar/solution ( $\text{CaCl}_2$  ou eau bidistillée) ; ceci correspond au temps T (0 min).

Pour les essais impliquant uniquement les solutions métalliques, 2 mL de solution de Cd, Pb, Zn ou du mélange Cd/Pb/Zn ont été ajoutés, afin d'obtenir un ratio biochar/ $\text{CaCl}_2$  de 2 % (*m/v*). Concernant les essais avec HAP uniquement, 240  $\mu\text{L}$  d'acétonitrile dopé en HAP ont été ajoutés, pour un ratio biochar/solution toujours égal à 2 % (*m/v*). Lors des essais évaluant la compétition entre les deux types de contaminants, les volumes de  $\text{CaCl}_2$  contaminé en métaux et d'acétonitrile contaminé en HAP ajoutés ont été de 1,6 mL et 240  $\mu\text{L}$ , respectivement.

Les tubes ont ensuite été placés en agitation dans l'obscurité à 20°C à 12 rpm. Des prélèvements de 50  $\mu\text{L}$  pour les essais métalliques (ou de 40  $\mu\text{L}$  pour les essais avec HAP et métaux/HAP) ont été réalisés à 1 min, 7 min, 15 min, 60 min, 24 h et 7 jours. Le volume total de solution prélevé durant l'ensemble de l'expérimentation n'a pas dépassé 1 % du volume initial afin de

ne pas modifier le ratio biochar/liquide (OCDE 2000). A chaque pas de temps, le prélèvement a été centrifugé (4000 rpm, 10 min) puis, dilué pour analyse au moyen du SAA pour les métaux ou au moyen d'une HPLC (Prominence, Shimadzu, Tokyo, Japon) pour les HAP dans les conditions décrites par Waterlot and Goulas (2016).

Le pourcentage de métal ou d'HAP fixé par les biochars a été calculé à partir des concentrations mesurées en solution grâce à la relation suivante :

$$S\% = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

Avec :

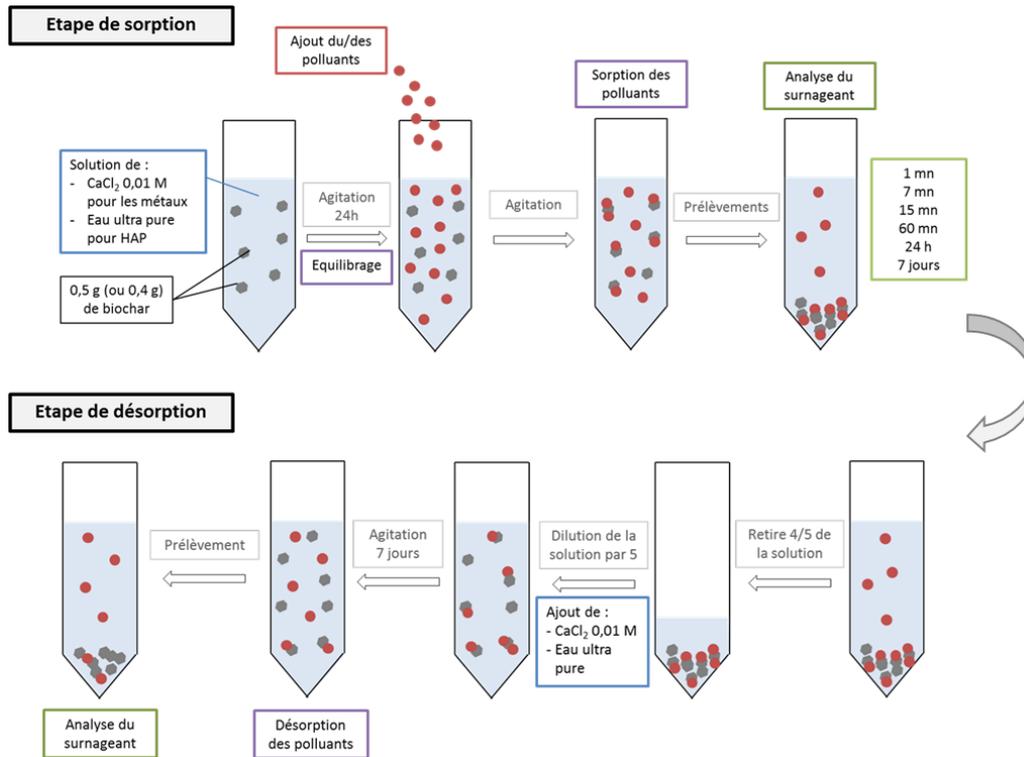
S% : le pourcentage de sorption ;

C<sub>0</sub> : la concentration initiale en Cd, Pb, Zn ou HAP en solution (mg L<sup>-1</sup>) ;

C<sub>t</sub> : la concentration en Cd, Pb, Zn ou HAP en solution aux différents temps d'échantillonnage (mg L<sup>-1</sup>).

Après 7 jours de sorption, l'étape de désorption a été lancée. Pour cela, 19,75 mL de solution pour les essais avec les métaux (ou 15,8 mL de solution pour les essais avec les HAP) ont été retirés des tubes puis, remplacés par 20 mL de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M pour les essais avec les métaux (ou 16 mL d'eau bidistillée pour les essais avec les HAP) afin de réaliser une dilution de la concentration en métaux ou HAP par 5. La solution n'a pas été remplacée entièrement afin d'éviter de prélever les particules de biochar et ainsi modifier le ratio biochar/liquide. Lors des essais comprenant les métaux et les HAP, 15,8 mL de solution ont également été retirés puis, remplacés par 16 mL de CaCl<sub>2</sub> pour la mesure des concentrations en métaux et par 16 mL d'eau bidistillée pour la mesure des concentrations en HAP. Le mélange biochar/solution a ensuite de nouveau été placé en agitation à 12 rpm pendant 7 jours à 20°C à l'obscurité. Après 7 jours, le mélange a été centrifugé puis, analysé selon le même protocole que celui utilisé pour la cinétique de sorption.

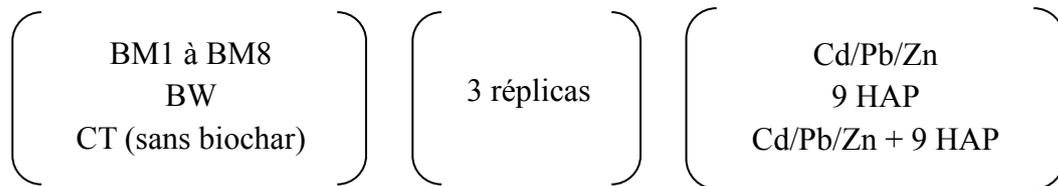
Les principales étapes du protocole d'étude de la sorption/désorption sont résumées dans la Figure 2.5.



**Figure 2.5 : Récapitulatif du protocole d'étude de la sorption/désorption des contaminants sur les biochars**

### 2.1.2. Essais avec un sol ISO

Dans cette seconde expérimentation, un sol ISO contaminé artificiellement en métaux et/ou en HAP a été mis en contact avec les 8 biochars de miscanthus et le biochar de ligneux dans le but d'évaluer leurs impacts sur l'extractabilité des contaminants étudiés. Le schéma expérimental est présenté dans la Figure 2.6.



**Figure 2.6 : Schéma expérimental des essais avec un sol ISO contaminé artificiellement**

- Préparation du sol ISO

Le sol artificiel a été construit d'après le protocole décrit dans les lignes directrices de l'OCDE (222, 2016) pour les essais de produits chimiques. Le sol est composé de la façon suivante :

- 10 % de tourbe blonde (Géolia) séchée à l'air et tamisée (315 µm – 2 mm) ;

- 20 % d'argile kaolinique (Kaolin, Carlo-Erba) ;
- 70 % de sable de Fontainebleau (Carlo-Erba). Pour éliminer les impuretés, le sable a été rincé à l'eau osmosée puis, lavé à l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 2 M) et à la soude ( $\text{NaOH}$ , 2 M). Le sable a ensuite été rincé à l'eau osmosée jusqu'à obtenir un pH neutre. Enfin, le sable a été séché à l'étuve à 40°C durant une nuit et une matinée puis, stérilisé au four Pasteur (120°C, 8 heures).

Après préparation des trois composants du sol ISO, ceux-ci ont été mélangés selon les pourcentages cités précédemment au moyen d'un mélangeur à poudre Pbinternational (36 rpm, 10 min). Le mélange a ensuite été laissé à reposer durant 2 jours, à la suite desquels le pH a été mesuré. Le pH du sol a été ajusté par ajout de  $\text{CaCO}_3$  (pureté 99 %, Acros Organics) afin d'obtenir un pH initial de  $6,0 \pm 0,5$ .

#### ▪ Contamination artificielle du sol ISO

Le sol (50 g) a été contaminé artificiellement en Cd, Pb, Zn et/ou en neuf HAP dans des pots ambrés en verre de 125 mL (Fisher). Ces neuf HAP correspondent aux huit HAP utilisés dans les essais en solution ainsi qu'au benzo(a)pyrène. Ce dernier a été ajouté à l'expérimentation car il présente, au sein des 16 HAP listés par l'US EPA, la toxicité la plus élevée étant classé dans le groupe 1 par l'IARC comme cancérigène pour l'Homme.

Pour la contamination en HAP, les neuf HAP ont été pesés puis, dissous dans du dichlorométhane (HPLC grade, Fisher). 7,5 mL de dichlorométhane ont ensuite été ajoutés aux 50 g de sol puis, les pots ont été placés sous sorbonne toute une nuit pour permettre l'évaporation du dichlorométhane. Les concentrations finales en HAP dans le sol sont de 50 mg de naphthalène, 100 mg d'acénaphthylène, 101 mg d'acénaphthène, 101 mg de fluorène, 100 mg de phénanthrène, 100 mg d'anthracène, 99 mg de fluoranthène, 101 mg de pyrène et 10 mg de benzo(a)pyrène par kg de sol. Le choix de ces concentrations repose sur les valeurs d'intervention de la norme hollandaise pour les sols pollués (Costes et Druelle, 1997) car, en France, il n'existe pas de valeurs seuils officielles de définition d'un sol contaminé. Sur l'ensemble des pots, après évaporation du dichlorométhane, de l'eau bidistillée a été ajoutée pour atteindre 60 % de la capacité maximale de rétention en eau du sol.

Les sols non contaminés en HAP mais contaminés en métaux ont également reçu 7,5 mL de dichlorométhane afin que toutes les conditions puissent être comparables. La solution métallique a été préparée par dissolution de sulfate de cadmium ( $\text{CdSO}_4$ , ACS Reagent), de sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) et d'acétate de plomb ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , ACS

Reagent), avec un degré de pureté supérieur ou égal à 99 %, dans de l'eau bidistillée. Le mélange des trois sels métalliques dans l'eau bidistillée a montré la formation d'un précipité en lien avec une réaction entre l'acétate de plomb et les sulfates de zinc et cadmium. Deux solutions ont donc été préparées : la première contenant le sulfate de cadmium et le sulfate de zinc, la seconde, l'acétate de plomb seul. La quantité d'eau bidistillée utilisée pour apporter les éléments métalliques a été définie pour atteindre 60 % de la capacité maximale de rétention en eau du sol. Les concentrations finales en Cd, Pb et Zn dans le sol sont respectivement de 4, 300 et 400 mg kg<sup>-1</sup>.

L'ensemble des pots a ensuite été placé à l'obscurité à 20°C durant un mois pour permettre l'établissement d'un équilibre entre les contaminants et les constituants du sol. Les pots ont été couverts, sans intervention particulière.

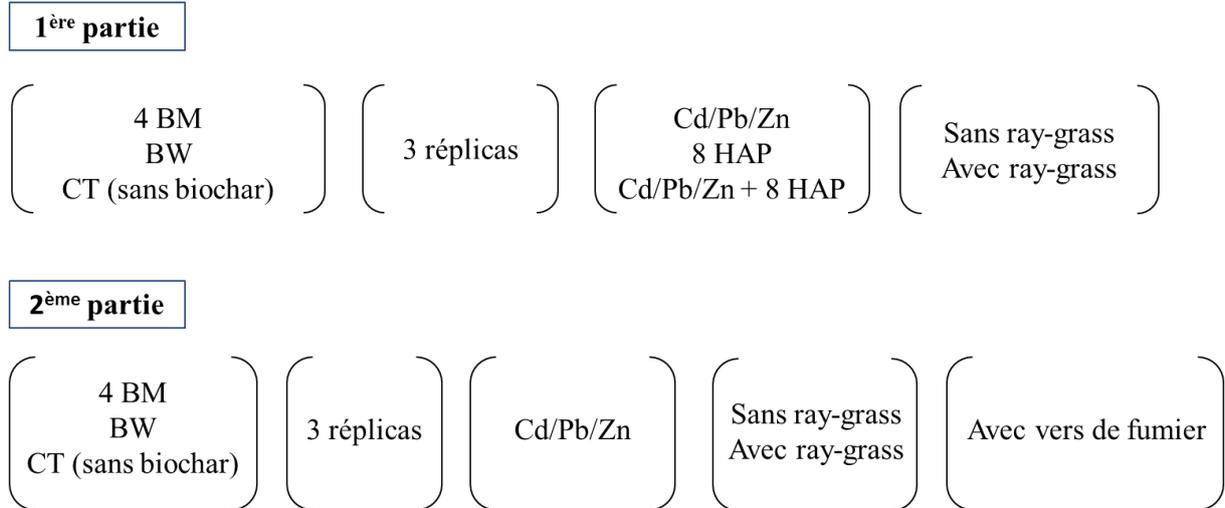
- Amendement des sols

Pour la phase d'amendement des sols, 1 g de chacun des neuf biochars étudiés a été ajouté aux 50 g de sol mis en équilibre durant un mois (taux d'amendement de 2 % (m/m)). Le tout a ensuite été soigneusement homogénéisé manuellement puis, la capacité au champ à 60 % a été ajustée au moyen d'eau bidistillée. Les pots ont de nouveau été replacés à l'obscurité à 20°C durant 8 semaines pendant lesquelles ceux-ci ont été pesés et humidifiés régulièrement avec de l'eau bidistillée afin de maintenir l'humidité à 60 % de la capacité maximale de rétention en eau du sol.

### 2.1.3. Essais avec une terre agricole

Dans cette troisième expérimentation, une terre agricole contaminée artificiellement en métaux et/ou en HAP a été amendée avec quatre biochars de miscanthus et le biochar de ligneux. Les quatre biochars de miscanthus ont été sélectionnés suite aux résultats issus des deux premières expérimentations comme répondant le mieux aux attentes en termes de capacité de sorption des polluants.

Sur une partie des terres, du ray-grass (*Lolium perenne*) a été semé. Sur une autre partie, des vers de fumier (*Eisenia fetida*) ont été ajoutés. Le but a été d'évaluer l'impact des biochars sur les teneurs en contaminants dans le sol, le ray-grass et les vers de fumier. Le schéma expérimental est présenté dans la Figure 2.7.



**Figure 2.7 : Schéma expérimental des essais réalisés avec une terre agricole contaminée artificiellement**

- Préparation et contamination de la terre agricole

Une terre agricole non contaminée a été séchée puis, broyée pour passer au travers d'un tamis de 10 mm. Comme pour le sol ISO, l'apport des HAP et des métaux s'est fait via du dichlorométhane et de l'eau bidistillée, respectivement.

Huit HAP ont été utilisés pour cette expérimentation, à savoir le naphthalène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le benzo(a)pyrène, le pyrène, l'acénaphène et le fluorène. Les concentrations testées sont les mêmes que celles utilisées pour l'expérimentation avec le sol ISO. Les huit HAP ont été dissous dans du dichlorométhane puis, ajoutés à 1/5 de la terre. Pour cela, 30 mL de dichlorométhane contaminé ont été ajoutés à 200 g de terre placée dans des pots de 4 L puis, le tout a été bien homogénéisé manuellement. Le fond des pots étant perforé pour permettre l'évacuation des eaux de percolation, celui-ci a été recouvert préalablement d'un géotextile avec pour objectif d'éviter la fuite des vers. Il a été choisi de ne contaminer qu'une partie de la terre afin de préserver la microflore du sol des effets toxiques du dichlorométhane (Brinch et al. 2002). Les pots ont ensuite été laissés sous sorbonne toute une nuit afin d'évaporer le dichlorométhane. Après la nuit d'évaporation, les 4/5 de terre restante (800 g) ont été ajoutées puis, le tout a été homogénéisé.

Pour la terre non contaminée en HAP et contaminée en métaux, 30 mL de dichlorométhane ont aussi été ajoutés afin que toutes les terres puissent être comparables. Comme les terres contaminées par les HAP, le dichlorométhane a été évaporé puis, 800 g de terre ont été ajoutées et homogénéisées. La contamination métallique de la terre a été réalisée selon un protocole

identique à celui mis en œuvre sur le sol ISO. Les concentrations testées sont respectivement égales à 5, 300 et 400 mg kg<sup>-1</sup> pour Cd, Pb et Zn.

Quelle que soit la nature des contaminants, un ajout d'eau bidistillée a été réalisé pour atteindre et maintenir l'humidité de la terre à 60 % de sa capacité maximale de rétention.

La terre de chacun des pots a été recouverte d'une feuille d'aluminium maintenue grâce à du sable de Fontainebleau afin de limiter la perte en eau de la terre ainsi que l'évaporation des HAP. Les pots ont été entreposés dans un endroit frais à l'obscurité durant 2 mois pour permettre la mise en place d'un équilibre entre contaminants et constituants de la terre.

- Amendement de la terre

Afin d'obtenir un taux d'amendement de 2 %, 20 g de chaque biochar ont été ajoutés à 1 kg de terre. Le tout a ensuite été homogénéisé manuellement puis, de l'eau bidistillée a été ajoutée afin de retrouver une capacité de rétention en eau de 60 %. Les pots ont de nouveau été placés à l'obscurité durant 1 mois pour permettre l'établissement d'un équilibre entre le biochar et la terre. Durant cette période, les pots ont été pesés et humidifiés régulièrement afin de maintenir l'humidité à 60 % de la capacité de rétention en eau de la terre.

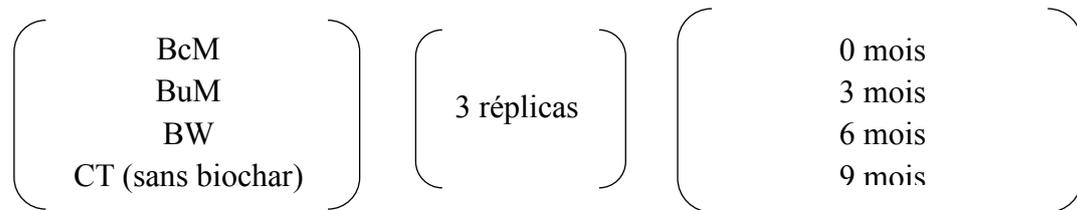
- Semi du ray-grass et apport des vers de fumier

A la fin de la période d'équilibre, la feuille d'aluminium placée au-dessus de chaque pot a été retirée puis, la terre a été de nouveau homogénéisée manuellement. Les pots ont ensuite été pesés puis humidifiés à 60 % de la capacité maximale de rétention en eau de la terre avec un mélange d'eau à pH 7 (mélange d'eau osmosée et d'eau du robinet). Par la suite, 20 g de sable de Fontainebleau (lavé à l'eau, à l'acide nitrique 2 M et à la soude 2 M) ont été ajoutés à la surface de la terre afin de limiter la volatilisation des HAP (Binet et al. 2000). Les vers *Eisenia fetida* (16 subadultes), préalablement dépurés durant 24 h, ont été ajoutés sur une partie des pots.

Enfin, 1,5 g de semences de ray-grass (*Lolium perenne*) a été appliqué régulièrement à la surface des pots. Durant les huit semaines de culture, les pots ont été régulièrement humidifiés avec un mélange eau osmosée/eau du robinet afin de conserver l'humidité de la terre pour la culture du ray-grass et la survie des vers.

## 2.2. Contamination *in situ*

Le but de cette expérimentation a été de réaliser un suivi cinétique sur un sol contaminé en métaux *in situ* et amendé avec trois biochars différents : un biochar de ligneux (BW), un biochar de miscanthus obtenu sur sol non contaminé (BuM) et un biochar de miscanthus obtenu sur sol contaminé (BcM). Le schéma expérimental est présenté dans la Figure 2.8.



**Figure 2.8 : Schéma expérimental des essais en sol contaminé *in situ***

### ▪ Préparation et amendement du sol

Le sol utilisé est issu d'une jeune peupleraie installée sur une ancienne parcelle agricole localisée à Evin Malmaison, au nord-est de l'ancienne fonderie de plomb Metaleurop Nord. Les concentrations en Cd, Pb et Zn sont respectivement égales à  $20,6 \pm 0,22$ ,  $1025 \pm 18$  et  $1476 \pm 20$  mg kg<sup>-1</sup>. Préalablement à l'ajout de biochar, le sol a été séché à 40°C et broyé pour passer au travers d'un tamis de 2 mm. Par la suite, 50 g de sol ont été mélangés à 1 g de biochar afin d'obtenir un taux d'amendement de 2 % (*m/m*) puis, transférés dans des pots en verre ambré de 125 mL (Fisher). Le tout a été humidifié à 60 % de la capacité maximale de rétention en eau du sol avec de l'eau osmosée. Les flacons ont ensuite été entreposés à 20°C à l'obscurité.

### ▪ Cinétique

Après 5 jours d'équilibre, une première série de flacons (3 pots pour chaque condition) a été retirée de l'expérimentation, correspondant au temps T<sub>0</sub>, pour la détermination des paramètres physico-chimiques du sol. De nouveaux prélèvements ont été faits à 3 mois, 6 mois et 9 mois (3 pots pour chaque condition à chaque pas de temps). Durant toute l'expérimentation, l'humidité des flacons a été maintenue à 60 % de la capacité maximale de rétention en eau du sol par pesée et ajout d'eau osmosée.

### 3. Les déterminations analytiques

#### 3.1. Paramètres physico-chimiques

##### 3.1.1. Sur les sols

- Humidité résiduelle (NF ISO 11465)

L'humidité résiduelle des échantillons (sols, végétaux) correspond à la différence de masse d'une quantité précise de sol ou de végétaux avant et après séchage. Cette valeur a été utilisée pour exprimer les concentrations en éléments par rapport à la matière sèche.

Pour cela, après avoir pesé une coupelle en verre ( $m_0$ ), environ 10 g de sol/végétaux tamisé à 250  $\mu\text{m}$  ont été ajoutés, correspondant à la masse  $m_1$ . Après une nuit à l'étuve à 105°C, les coupelles ont été sorties, refroidies dans un dessiccateur puis, repesées afin d'obtenir la masse  $m_2$ .

L'humidité résiduelle, exprimée en  $\text{g kg}^{-1}$  de sol, a été calculée selon la formule suivante :

$$\text{Humidité (g kg}^{-1}\text{)} = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_2 - m_0)} \times 1000$$

- pH eau (NF ISO 10390)

La mesure du pH a été effectuée sur un échantillon de sol broyé puis passé au travers d'un tamis de 2 mm. Le protocole employé est le même que celui utilisé pour mesurer le pH des biochars.

- Teneur en carbonates (NF EN ISO 10693)

Le dosage des carbonates dans les sols a été réalisé à partir d'un échantillon de sol broyé pour passer au travers d'un tamis de 250  $\mu\text{m}$ . La méthode a consisté à mesurer le dégagement de  $\text{CO}_2$  produit lors de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le sol au moyen d'un calcimètre Bernard. La teneur en carbonate a été estimée à partir du dégagement de  $\text{CO}_2$  produit.

Pour cela, une masse de sol (variable selon la teneur en carbonate du sol) a été placée dans un ballon à fond plat avec 20 mL d'eau (4/5 d'eau osmosée et 1/5 d'eau du robinet). Le dispositif a alors été placé sur le calcimètre Bernard puis 7 mL d'acide chlorhydrique (4 M) ont été ajoutés. Les résultats, exprimés en poids sec, résultent de la différence entre deux volumes avant et après la réaction acide. Les blancs et les étalons ont été pris en compte dans le calcul :

$$W(\text{CaCO}_3) = \frac{1000 \times m_2 \times (V_1 - V_3)}{m_1 \times (V_2 - V_3)}$$

Avec :

- $W(\text{CaCO}_3)$  la teneur en carbonate en  $\text{g kg}^{-1}$  du sol ;
- $m_1$  la masse de la prise d'essai en g ;
- $m_2$  la masse moyenne des étalons de carbonates de calcium en g ;
- $V_1$  le volume de  $\text{CO}_2$  produit par la réaction de la prise d'essai en mL ;
- $V_2$  le volume moyen de  $\text{CO}_2$  produit par la réaction des étalons carbonate en mL ;
- $V_3$  la variation en volume des réactions à blanc.

▪ Capacité d'échange cationique (NF X31-130)

La capacité d'échange cationique (CEC) a été mesurée par la méthode à l'acétate d'ammonium. Dans un premier temps, 2,5 g de sol séché et broyé pour passer au travers d'un tamis de 2 mm ont été placés dans une allonge de percolation préalablement lavée et au bout de laquelle un bout de coton a été placé. L'allonge a ensuite été remplie de solution d'acétate d'ammonium 1 M laissée à percoler. Cette opération a été répétée 5 fois puis, reproduite avec de l'éthanol afin d'éliminer toute trace d'acétate d'ammonium. Les colonnes ont ensuite été séchées pendant 24 h à température ambiante.

Les étapes suivantes ont été réalisées selon le protocole utilisé pour déterminer la CEC dans les biochars.

▪ Concentrations pseudo-totales en métaux

Afin de doser les métaux, 300 mg de sol séché et broyé pour passer au travers d'un tamis de 250  $\mu\text{m}$  ont été pesés dans des tubes de minéralisation dans lesquels ont été ajoutés 4,5 mL d'acide chlorhydrique 37 % et 1,5 mL d'acide nitrique 70 %. Les tubes ont ensuite été mis à chauffer durant 1 h 30 à 120°C sur une plaque chauffante (Hotblock Environmental Express, USA). Après refroidissement, le QSP a été fait avec de l'eau bidistillée à 25 mL puis la solution a été filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$  (Minisart NML, Sartorius). Les concentrations pseudo-totales en Cd, Pb et Zn ont été mesurées au moyen d'un spectromètre d'absorption atomique (SSA) (Shimadzu AA-6800 Tokyo, Japon) couplé à un échantillonneur automatique ASC-6100 (Shimadzu, Tokyo, Japon) (Waterlot et al. 2013).

- Extraction au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M

Dans un tube à centrifuger, 3 g de sol séché et broyé pour passer au travers d'un tamis de 250  $\mu\text{m}$  ont été déposés puis 30 ml d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  (0,01 M) ont été ajoutés. Après une agitation de 2 h à 12 rpm, à température ambiante, les tubes ont été centrifugés pendant 20 min à 4500 G. La solution a ensuite été filtrée (0,45  $\mu\text{m}$ ) puis acidifiée (92  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$  65 % pour 30 ml) pour permettre une meilleure conservation. Le dosage de Cd, Pb et Zn extraits au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M a été réalisé au moyen du SSA.

- Extractions séquentielles

L'extraction en quatre étapes préconisée par le programme SM&T (Standards, Measurements and Testing Program) de la communauté européenne (Rauret et al. 2000) a été utilisée après quelques modifications (Waterlot et al. 2012).

Dans un premier temps, une première extraction a été réalisée au moyen d'une solution d'acide acétique 0,11 M. Pour cela, 1 g d'échantillon séché et broyé pour passer au travers d'un tamis de 250  $\mu\text{m}$  a été pesé dans un tube à centrifuger dans lequel ont été ajoutés 40 mL de solution d'acide acétique. Après 16 h d'agitation à 12 rpm, à température ambiante, la solution a été centrifugée (3000 G, 20 min) puis, filtrée. Le culot a ensuite été lavé avec 20 mL d'eau osmosée par agitation à 12 rpm durant 15 min puis, de nouveau centrifugé. La solution a ensuite été éliminée et le culot conservé.

La deuxième étape d'extraction a été identique à la première, à la seule modification que la solution d'extraction utilisée était du chlorure d'hydroxylamine 0,5 M.

Dans un troisième temps, 10 mL de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %) ont été ajoutés puis les échantillons ont été laissés à température ambiante durant 1 h. Les tubes ont ensuite été placés au bain marie à 85°C pendant 1 h, bouchons posés sur les tubes. Les bouchons des tubes ont ensuite été retirés pour permettre l'évaporation de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  jusqu'à 3 mL. A nouveau, 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été ajoutés dans les tubes puis laissés au bain marie pendant 1 h avant d'ôter les bouchons pour évaporation jusqu'à 1 mL. Suite à cela, 50 mL de solution d'acétate d'ammonium 1 M ont été ajoutés puis les tubes ont été placés en agitation pendant 16 h à 12 rpm. Après centrifugation (3000 G, 20 min) et récupération de la solution, le culot a de nouveau été lavé avec 20 mL d'eau osmosée. Enfin, les tubes ont été placés à l'étuve afin d'évaporer toute l'eau présente dans l'échantillon et de récupérer le résidu sec.

La dernière fraction correspond à la fraction résiduelle. Pour cela, une minéralisation du résidu de l'extraction a été réalisée selon le protocole d'évaluation des concentrations pseudo-totales en métaux.

Les concentrations en Cd, Pb et Zn dans l'ensemble des fractions ont été mesurées au moyen du SAA.

- Concentrations en HAP

L'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine (HPCD) a été utilisée afin de réaliser une extraction ménagée des HAP et ainsi obtenir une estimation de la fraction disponible en HAP (Gomez-Eyles et al. 2011a). Le protocole a été modifié d'après celui de Reid et al. (2000). Dans des tubes de centrifugation (Oak Ridge Centrifuge Tube), 1,25 g de sol séché à l'air libre et broyé afin de passer au travers d'un tamis de 2 mm a été mélangé à 25 mL de solution d'HPCD (50 mM) durant 20 h à 12 rpm à température ambiante. Les tubes ont ensuite été centrifugés à 4500 G pendant 20 min puis 20 mL de surnageant ont été prélevés à l'aide d'une pipette en verre. 20 mL d'eau bidistillée ont été ajoutés dans les tubes de centrifugation qui ont de nouveau été centrifugés durant 20 min à 4500 G. Le surnageant a été récupéré puis ajouté au premier surnageant dans des flacons en verre. Par la suite, 10 mL de dichlorométhane ont été ajoutés puis une extraction liquide/liquide a été réalisée dans des ampoules à décanter afin de décapsuler les HAP emprisonnés dans l'HPCD. Cette opération a été réalisée deux fois de plus (deux fois 10 mL de dichlorométhane). Les 30 mL de dichlorométhane ont ensuite été évaporés à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif IKA RV10 (bain marie à 36°C, agitation à 140 rpm, pression comprise entre 750 et 800 mbar). Après évaporation du dichlorométhane, le culot a été repris dans de l'acétonitrile puis les HAP ont été dosés par HPLC (Waterlot and Goulas 2016).

- Bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn

Le groupe européen de recherche sur la bioaccessibilité (BARGE ; BioAccessibility Research Group of Europe) a développé une méthode reproductible et robuste (appelée UBM ; Unified Bioaccessibility Method) pour évaluer la bioaccessibilité orale des polluants métalliques pour l'Homme via l'ingestion de particules de sol (Wragg et al. 2011; Denys et al. 2012). Le protocole se décompose en deux étapes.

Dans la première, 0,6 g de sol séché et broyé pour passer à travers un tamis de 250  $\mu$ m a été placé dans un tube en polycarbonate dans lequel ont été ajoutés 9 mL de salive. Les tubes ont ensuite été agités manuellement puis 13,5 mL de solution gastrique ont été ajoutés. Le pH de la

solution a ensuite été ajusté à  $1,2 \pm 0,05$  avec de l'acide chlorhydrique 37 %. Les tubes ont ensuite été mis à agiter par rotation durant 1 h à 37°C au sein d'une enceinte thermostatée. Après centrifugation à 4500 G durant 5 min, le surnageant a été récupéré puis acidifié avec 50  $\mu$ L d'acide nitrique 70 %. La solution obtenue représente la phase gastrique.

Dans la seconde étape, 27 mL de solution duodénale et 9 mL de bile ont été ajoutés à la solution issue de la phase gastrique pour simuler la phase gastro-intestinale. Le pH a ensuite été ajusté à  $6,3 \pm 0,05$  avec de la soude 10 M puis les tubes ont été mis à agiter durant 4 h à 37°C. Après centrifugation à 4500 G durant 5 min, le surnageant a été acidifié avec 100  $\mu$ L d'acide nitrique à 70 %. Cette seconde étape constitue la phase dite gastro-intestinale.

Les concentrations en Cd, Pb et Zn dans les solutions issues des phases gastrique et gastro-intestinales ont ensuite été mesurées au moyen du SSA.

La composition de chaque solution digestive est présentée dans le Tableau 2.2.

**Tableau 2.2 : Composition des solutions digestives pour le test UBM**

(mg)	Réactifs	Saliva	Gastric	Duodenal	Bile
Inorganic	KCl	716,8	824	564	150,4
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	710,4	266	-	-
	KSCN	160	-	-	-
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	456	-	-	-
	NaCl	238,4	2752	7012	2103,6
	CaCl <sub>2</sub>	-	400	-	-
	NH <sub>4</sub> Cl	-	306	-	-
	NaHCO <sub>3</sub>	-	-	5607	2314
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	-	80	-
	MgCl <sub>2</sub>	-	-	50	-
	NaOH (1 M)	1,44 mL	-	-	-
	HCl (37 %)	-	8,3 mL	180 µL	72 µL
Organic	Urea	160	85	100	100
	Glucose	-	650	-	-
	Glucuronic acid	-	20	-	-
	Glucosamine hydrochloride	-	330	-	-
Additional Constituents	Alpha amylase	116	-	-	-
	Mucin	40	3000	-	-
	Uric acid	12	-	-	-
	Bovine Serum Albumin	-	1000	1000	720
	Pepsin	-	1000	-	-
	CaCl <sub>2</sub>	-	-	200	88,8
	Pancreatin	-	-	3000	-
	Lipase	-	-	500	-
	Bile	-	-	-	2400
	pH	6,5 ± 0,5	1,1 ± 0,1	7,4 ± 0,2	8,0 ± 0,2
Volume (mL)		800	1000	1000	400

### 3.1.2. Sur les végétaux

- Mesure de la biomasse aérienne

La biomasse aérienne a été évaluée après récolte des ray-grass au bout de huit semaines. Pour cela, les parties aériennes du ray-grass ont été coupées à la surface du sol à l'aide d'une paire de ciseaux, pesées puis lavées à l'eau du robinet et à l'eau osmosée. Le ray-grass a ensuite été mis à l'étuve à 40°C jusqu'à obtenir une masse constante puis de nouveau pesé afin d'obtenir la biomasse sèche.

- Concentrations en métaux

Pour l'évaluation de la teneur en métaux dans les végétaux, 300 mg de végétaux broyés pour passer au travers d'un tamis de 250  $\mu\text{m}$  (GM200, Retsch, Germany) ont été placés dans un tube dans lequel ont été ajoutés 5 mL d' $\text{HNO}_3$  70 %. Le tout a été chauffé durant 1 h 15 à 95°C sur une plaque chauffante (Hotblock Environmental Express, USA). Après refroidissement des tubes, 2,5 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) ont été ajoutés puis les tubes ont de nouveau été placés sur la plaque chauffante durant 15 min. A nouveau, 2,5 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été ajoutés puis les tubes ont été replacés durant 3 h sur la plaque chauffante. Après refroidissement, le QSP a été fait avec de l'eau bidistillée à 25 mL puis la solution a été filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$  (Minisart NML, Sartorius). Les concentrations en Cd, Pb et Zn ont été mesurées au moyen du SSA.

- Concentrations en HAP

Pour l'extraction des HAP dans la biomasse aérienne du ray-grass, une masse connue d'environ 0,5 g de biomasse sèche et broyée afin de passer à travers un tamis de 250  $\mu\text{m}$  a été transférée dans un tube en verre avec 10 mL de dichlorométhane puis placée dans un bain à ultrason (Fisherbrand FB11014, 35 kHz) durant 2 h. Après décantation, le surnageant a été récupéré à l'aide d'une pipette en verre. Trois extractions ont été réalisées successivement sur la même prise d'essai, de façon à récupérer la totalité des HAP. Les trois extraits ont été réunis puis évaporés grâce à un évaporateur rotatif IKA RV10 (bain marie à 36°C, agitation à 140 rpm, pression comprise entre 750 et 800 mbar). L'extrait a ensuite été repris dans de l'acétonitrile pour un volume final de 1,75 mL puis les HAP ont été dosés par HPLC.

### 3.1.3. Sur les vers

- Concentration en métaux

Des digestions par voie humide de vers de terre ont été réalisées en vue de caractériser la bioaccumulation des éléments traces métalliques chez ces organismes exposés à des sols contaminés. Après récupération des vers de fumier, ceux-ci ont été rincés à l'eau puis mis à jeûner afin d'éliminer leur contenu digestif. Pour cela, les vers ont été placés pendant 56 h dans un extrudât de gel d'agar réalisé avec de l'eau distillée et 0,8 % d'agar-agar (les gels d'agar ont été réduits en bouillie par passage dans une seringue de 50 mL). Le gel d'agar a été renouvelé quotidiennement. Les vers ont été conservés à -20°C après pesée. Ils ont ensuite été lyophilisés

(48 h, programme du lyophilisateur Christ© Alpha 1-4 LSC, Bioblock Scientific, Illkirch, France) et conservés à température ambiante puis réduits en poudre dans un bain de 10 mL d'azote liquide à -196°C. Dans un bécher en polytétrafluoréthylène (PTFE), 1 mL d'HNO<sub>3</sub> (65 %) a été ajouté à 100 mg d'échantillon (poids sec). Le tout a ensuite été laissé 12 h sous hotte à température ambiante puis le mélange a été chauffé à reflux (opercule) pendant 2 h à 120°C dans un bain de sable. Les opercules ont ensuite été retirés et l'évaporation s'est poursuivie jusqu'à disparition des vapeurs rousses. Les béchers ont été retirés du bain de sable jusqu'à refroidissement puis 1 mL du mélange d'acides (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub> ; 10/2/3 ; v/v/v) a été ajouté dans les béchers et ensuite le tout a été chauffé à 180°C jusqu'à évaporation de la moitié du volume. Après retour à température ambiante, l'ensemble a été transféré dans une fiole jaugée de 20 mL. Le volume a été ajusté par de l'eau milliQ (eau de rinçage du bécher comprise). Les acides utilisés sont de qualité analytique (gamme AnalaR NORMAPUR® de VWR (Fontenay-sous-Bois, France)).

Les dosages des métaux dans les tissus d'*Eisenia fetida* ont été réalisés au Département Génie Civil de l'IMT Lille Douai (LGCgE-Mines de Douai). Les concentrations en Cd, Pb et Zn dans les digestats ont été déterminées par spectrophotométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES, Modèle Varian 720-ES, Agilent Technologies, Santa Clara, USA).

#### 3.1.4. Procédure qualité

Dans le but d'assurer la qualité des analyses, des échantillons de référence ont été inclus. Pour la mesure des concentrations pseudo-totales en Cd, Pb et Zn dans les sols, le standard ERM-CC141 (LGC Standards) a été utilisé. Le standard BCR 483 (LGC Standards) a été utilisé pour valider le protocole d'extraction au CaCl<sub>2</sub> 0,01 M. Pour la minéralisation des végétaux et des biochars, la référence INCT-OBTL-5 (LGC Standards) a été employée. Pour le suivi de l'extraction séquentielle, le standard BCR 701 (LGC Standards) a été ajouté à l'analyse. Le suivi de l'estimation de la bioaccessibilité orale a été réalisé *via* le standard 2710a Montana I Soil (NIST US). Enfin, le standard NCS DC 85106a (LGC Standards) a été utilisé pour la validation du protocole d'estimation de la CEC.

## 3.2. Statistiques

Toutes les analyses de données ont été effectuées en utilisant le logiciel de statistiques R pour Windows (R Development Core Team 2008). La moyenne et l'écart-type ont été calculés pour

chaque modalité à partir des répétitions expérimentales. Les différences ont été considérées comme significatives à  $\alpha = 0,05$ .

- Caractérisation des biochars

Tout d'abord, une Analyse en Composante Principale (ACP) a été réalisée dans le but d'observer les relations entre les paramètres de pyrolyse et les caractéristiques physico-chimiques des biochars. Par la suite, des analyses de la variance (ANOVA) à trois facteurs (température de pyrolyse, montée en température du pyrolyseur et durée de pyrolyse) ont été réalisées afin de comparer les biochars et de déterminer si les paramètres de pyrolyse ont influé sur leurs caractéristiques. La distribution des résidus a été étudiée afin de vérifier l'égalité des variances et le test de Shapiro Wilk ainsi que des graphiques quantile-quantile ont été utilisés pour vérifier la normalité des résidus.

- Essais en solution

L'existence de différences pour les pourcentages de sorption a été déterminée par plusieurs ANOVA à un facteur. La distribution des résidus a été étudiée afin de vérifier l'égalité des variances et le test de Shapiro Wilk ainsi que des graphiques quantile-quantile ont été utilisés pour vérifier la normalité des résidus. Pour chaque biochar, une ANOVA 1 facteur a été réalisée afin d'évaluer l'impact du temps sur les pourcentages de sorption. De plus, à chaque pas de temps, une seconde ANOVA 1 facteur a été réalisée afin de comparer les différents biochars entre eux. Ces ANOVA ont été faites pour chaque élément étudié séparément.

- Essais avec un sol ISO

La comparaison entre les amendements ainsi qu'entre les types de contamination a été réalisée via l'utilisation d'ANOVA à un facteur. La distribution des résidus a été étudiée afin de vérifier l'égalité des variances et le test de Shapiro Wilk ainsi que des graphiques quantile-quantile ont été utilisés pour vérifier la normalité des résidus. Pour chaque type de contamination, une ANOVA 1 facteur a été réalisée dans le but de comparer les différents amendements entre eux. De plus, afin d'évaluer l'effet du type de contamination pour chaque amendement, des tests de Student ont été réalisés.

- Essais avec une terre agricole contaminée artificiellement

La comparaison entre les amendements ainsi qu'entre les types de contamination a été réalisée via l'utilisation d'ANOVA à un facteur. La distribution des résidus a été étudiée afin de vérifier l'égalité des variances et le test de Shapiro Wilk ainsi que des graphiques quantile-quantile ont été utilisés pour vérifier la normalité des résidus. Pour chaque type de contamination, une ANOVA 1 facteur a été réalisée dans le but de comparer les différents amendements entre eux. De plus, afin d'évaluer l'effet du type de contamination et de la culture de ray-grass pour chaque amendement, des tests de Student ont été réalisés.

- Essais avec un sol agricole « naturellement » contaminé

L'observation de différences pour les différents paramètres évalués a été déterminée par plusieurs ANOVA à un facteur. La distribution des résidus a été étudiée afin de vérifier l'égalité des variances et le test de Shapiro Wilk ainsi que des graphiques quantile-quantile ont été utilisés pour vérifier la normalité des résidus. Pour le sol non amendé, une ANOVA 1 facteur a été réalisée afin de comparer les valeurs obtenues entre chaque pas de temps pour évaluer l'effet du temps et de l'arrosage. De plus, à chaque pas de temps, une seconde ANOVA 1 facteur a été réalisée afin de comparer les différents biochars entre eux.

**Chapitre 3 :**  
**Caractérisation des biochars étudiés**



## 1. Introduction

Il a été montré précédemment que les biochars peuvent être produits à partir de biomasses différentes et présenter des caractéristiques très variables en fonction de la biomasse utilisée et des paramètres de pyrolyse. Un des objectifs de la thèse a porté sur la caractérisation des biochars destinés aux expérimentations et notamment ceux élaborés à partir de *Miscanthus x giganteus* et ceci, selon différents paramètres de pyrolyse. Pour cela, huit biochars de miscanthus ont été produits au moyen d'un pyrolyseur de laboratoire selon trois paramètres distincts : la température finale dans le pyrolyseur, la montée en température du pyrolyseur et la durée de pyrolyse. Pour chacun de ces paramètres, deux conditions ont été sélectionnées : 400 et 600°C pour la température, 5 et 10°C min<sup>-1</sup> pour la montée en température et 45 et 90 min pour la durée de pyrolyse. Les huit biochars obtenus ont été nommés de BM1 à BM8 (Tableau 3.1). Dans le but d'évaluer l'influence du type de pyrolyse (en laboratoire ou industrielle) sur les caractéristiques des biochars, un biochar issu de miscanthus obtenu aussi sur un sol contaminé et produit au moyen d'un pyrolyseur industriel (BcM) a été intégré (Tableau 3.1).

**Tableau 3.1 : Paramètres de pyrolyse des huit biochars de *Miscanthus x giganteus***

Biochar	Température de pyrolyse (°C)	Montée en température (°C min <sup>-1</sup> )	Durée de pyrolyse (min)
BM1	400	5	45
BM2	400	5	90
BM3	400	10	45
BM4	400	10	90
BM5	600	5	45
BM6	600	5	90
BM7	600	10	45
BM8	600	10	90
BcM	600	-	60
BuM	600	-	30
BW	400	-	720

Dans le chapitre 2, il a été montré que les parties aériennes du miscanthus cultivé sur un sol contaminé par les activités passées de Metaleurop Nord présentent des concentrations en Cd,

Pb et Zn supérieures à celles mesurées dans le miscanthus issu d'un sol non contaminé. Un deuxième objectif de la thèse a donc été de déterminer si la contamination métallique du miscanthus constitue une contrainte pour la production de biochars utilisés à des fins de remédiation de sols contaminés. Pour cela, un biochar élaboré à partir de miscanthus cultivé sur un sol non contaminé (nommé BuM) a été intégré dans la présente démarche. Enfin, un biochar de ligneux commercialisé (nommé BW) a également été inclus dans la démarche expérimentale afin de comparer l'efficacité des biochars de miscanthus, obtenus sur des sols contaminés ou non (Tableau 3.1).

Les paragraphes ci-dessous sont structurés en deux parties. La première, porte sur la caractérisation physico-chimique des 8 biochars de miscanthus. Ces résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus d'une part, sur le biochar BcM et d'autre part sur les biochars de référence BuM et BW. Dans une deuxième partie, les caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble des biochars caractérisés sont examinées en vue d'évaluer leurs efficacités présumées en termes d'immobilisation des contaminants (Cd, Pb, Zn et HAP).

Les objectifs de ce chapitre sont ainsi de : i) déterminer l'impact des paramètres de pyrolyse mis en œuvre sur les caractéristiques des biochars de miscanthus, ii) comparer les caractéristiques de l'ensemble des biochars utilisés dans les expérimentations avec pour finalité d'examiner leur capacité à gérer des sols multicontaminés.

## **2. Caractéristiques physico-chimiques des biochars étudiés : résultats et discussion**

### **2.1. Biochars de miscanthus obtenu sur un sol agricole contaminé**

#### **2.1.1. Biochars élaborés au moyen d'un pyrolyseur de laboratoire**

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des huit biochars de miscanthus est présenté dans les Tableaux 3.2, 3.3 et 3.4.

**Tableau 3.2 : Rendement et caractéristiques physiques des biochars de miscanthus** ( $n = 1$  pour le rendement,  $n = 2$  pour les teneurs en cendres et matières volatiles,  $n = 4$  pour la densité et  $n = 1$  pour la surface spécifique et la porosité).

Biochar	Rendement (%)	Cendres (%)	Matières volatiles (%)	Densité		Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Porosité (%)
		Moyenne	Moyenne	Moyenne	ET <sup>a</sup>		
BM1	35,3	6,6 - 6,9	26,5 - 26,6	0,114	0,002	0,11	73,4
BM2	35,3	6,4 - 6,5	25,6 - 26,0	0,110	0,001	0,78	77,5
BM3	35,6	6,9 - 6,9	26,2 - 26,8	0,109	0,001	0,06	61,4
BM4	36,4	6,8 - 7,0	26,5 - 26,9	0,108	0,001	0,18	79,7
BM5	28,5	9,5 - 9,8	5,3 - 5,6	0,102	0,002	111,8	75,8
BM6	27,8	9,8 - 9,9	5,8 - 5,9	0,102	0,002	103,1	8,7
BM7	27,8	10,1 - 10,3	5,3 - 5,7	0,100	0,003	152,4	80,5
BM8	28,5	9,1 - 9,2	5,9 - 6,1	0,103	0,001	140,8	20,5

<sup>a</sup> ET : Ecart-type

**Tableau 3.3 : pH, CEC (cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) et teneurs en C, H, N et O (%) des biochars de miscanthus** ( $n = 1$  pour le pH,  $n = 2$  pour la CEC et les teneurs en C, H, N et O).

Biochar	pH	CEC (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
BM1	7,9	26,7 - 27,9	71,5 - 71,5	4,03 - 4,05	0,31 - 0,38	17,1 - 17,5
BM2	7,9	26,7 - 26,9	72,3 - 72,4	4,02 - 4,04	0,31 - 0,34	16,7 - 16,9
BM3	7,9	28,6 - 29,3	71,6 - 71,7	3,98 - 3,98	0,33 - 0,35	17,1 - 17,1
BM4	8,1	25,7 - 29,0	71,6 - 71,7	3,98 - 3,99	0,34 - 0,35	17,1 - 17,2
BM5	9,4	11,7 - 12,4	81,7 - 81,9	1,97 - 2,00	0,30 - 0,34	6,2 - 6,3
BM6	9,8	10,9 - 11,1	82,0 - 82,6	1,76 - 1,78	0,31 - 0,35	5,6 - 6,0
BM7	9,8	11,4 - 12,0	81,6 - 82,3	2,12 - 2,20	0,28 - 0,28	4,9 - 5,9
BM8	9,5	11,8 - 12,6	81,0 - 81,2	2,01 - 2,13	0,29 - 0,31	7,2 - 7,6

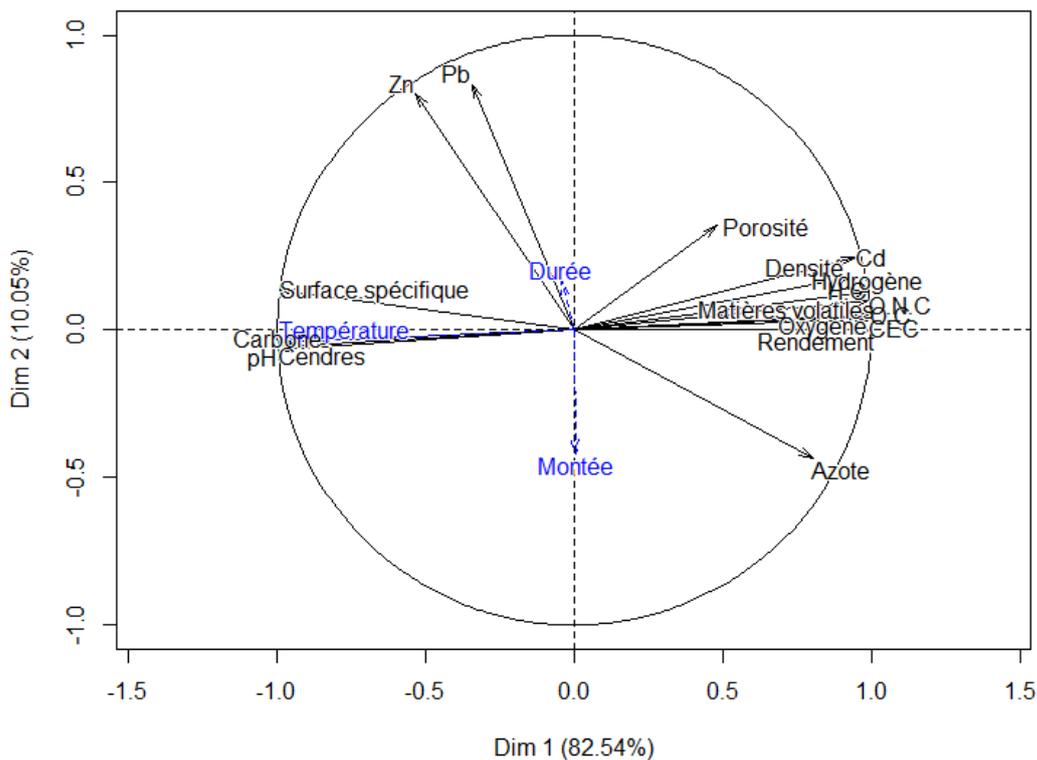
**Tableau 3.4 : Ratios H/C, O/C, (O+N)/C et concentrations en Cd, Pb et Zn (mg kg<sup>-1</sup>) des biochars de miscanthus** ( $n = 2$  pour les ratios H/C, O/C et (O+N)/C et  $n = 3$  pour les concentrations en Cd, Pb et Zn).

Biochar	H/C	O/C	(O+N)/C	Cd		Pb		Zn	
				(mg kg <sup>-1</sup> )		(mg kg <sup>-1</sup> )		(mg kg <sup>-1</sup> )	
				Moyenne	ET	Moyenne	ET	Moyenne	ET
BM1	0,056 - 0,057	0,240 - 0,245	0,245 - 0,249	1,5	0,1	25,5	1,1	82,9	7,2
BM2	0,056 - 0,056	0,231 - 0,234	0,236 - 0,238	1,5	0,1	17,1	7,1	76,4	9,7
BM3	0,056 - 0,056	0,238 - 0,239	0,243 - 0,244	1,4	0,2	19,6	1,5	50,9	22,2
BM4	0,056 - 0,056	0,239 - 0,240	0,244 - 0,244	1,3	0,0	15,2	2,3	51,9	2,4
BM5	0,024 - 0,024	0,076 - 0,077	0,080 - 0,081	1,0	0,1	19,5	8,4	66,7	5,2
BM6	0,021 - 0,022	0,068 - 0,073	0,071 - 0,077	1,0	0,1	18,0	5,2	65,7	7,5
BM7	0,026 - 0,027	0,060 - 0,072	0,063 - 0,076	1,0	0,1	25,0	7,0	106,4	15,3
BM8	0,025 - 0,026	0,088 - 0,094	0,092 - 0,098	1,1	0,0	24,2	6,6	96,7	8,3

2.1.1.1. Influence des paramètres de pyrolyse sur les caractéristiques des biochars

Une Analyse en Composantes Principales (ACP) a été réalisée en projetant les caractéristiques des biochars de miscanthus et les paramètres de pyrolyse sur deux axes, lesquels représentent plus de 92 % de la variance totale (Figure 3.1).

Au regard de l'ACP obtenue, la surface spécifique, le pH ainsi que les teneurs en carbone (C) et cendres sont corrélés à la température de pyrolyse. A l'inverse, le rendement, les teneurs en matières volatiles, hydrogène (H) et oxygène (O), la CEC, les ratios H/C, O/C et (O+N)/C, la densité ainsi que la concentration en Cd sont anti-corrélés à la température de pyrolyse. La porosité semble être corrélée à la durée de pyrolyse et anti-corrélée à la température. Au vu des résultats de l'ACP, les teneurs en Zn, Pb et azote (N) ne sont pas affectés de manière claire par les paramètres de pyrolyse.



**Figure 3.1 : Analyse en Composantes Principales (ACP) des caractéristiques physico-chimiques des huit biochars de miscanthus et des paramètres de pyrolyse**

Dans le but de comparer les caractéristiques des biochars de miscanthus entre eux et d'évaluer l'influence des paramètres de pyrolyse, des comparaisons statistiques ont été réalisées.

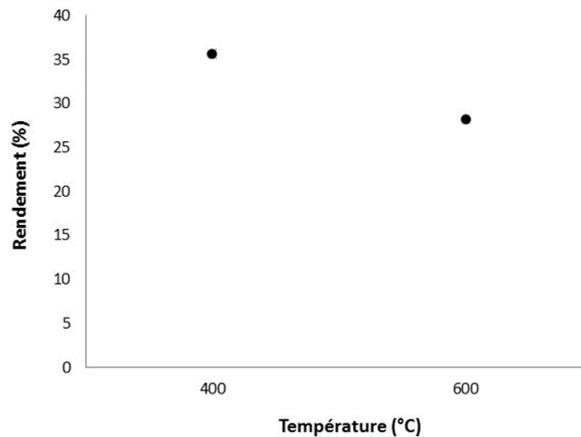
2.1.1.2. Rendement et caractéristiques physiques

▪ Rendement

Les tests statistiques ont mis en évidence un effet de la température de pyrolyse uniquement (Figure 3.2).

Les biochars produits à 400°C ont présenté le rendement le plus élevé (35,6 %) par rapport aux biochars produits à 600°C (28,1 %). Une diminution du rendement avec une augmentation de la température de pyrolyse a également été observée par de nombreux auteurs (Al-Wabel et al. 2013; Li et al. 2014b; Rafiq et al. 2016; Mundike et al. 2017). Les résultats de la présente étude sont conformes à ceux obtenus par Al-Wabel et al. (2013) qui ont atteint un rendement du même ordre de grandeur pour des biochars produits à 400 et 600°C. La diminution du rendement avec l'augmentation de la température de pyrolyse est expliquée par la déshydratation des groupes hydroxyyles ainsi que par la dégradation thermique des structures ligno-cellulosiques (Antal and Grønli 2003; Lehmann and Joseph 2009; Novak et al. 2009; Li et al. 2014b).

La durée de pyrolyse ainsi que la montée en température du pyrolyseur n'ont pas modifié le rendement en biochar. Mundike et al. (2017) ont également observé une absence d'effet de ces deux paramètres sur le rendement pour des biochars issus de *Lantana camara* et *Mimosa pigra*. A l'inverse, Hodgson et al. (2016) ont constaté une diminution du rendement avec l'augmentation de la température de pyrolyse et de la durée. Cependant, ces auteurs ont démontré que la température est le facteur influant le plus le rendement. Il est aussi à noter que les durées de pyrolyse mises en œuvre par ces auteurs (120, 240 et 360 min) sont fortement supérieures à celles de la présente étude, ce qui peut expliquer qu'aucun effet de la durée de pyrolyse n'a été observé dans notre cas.



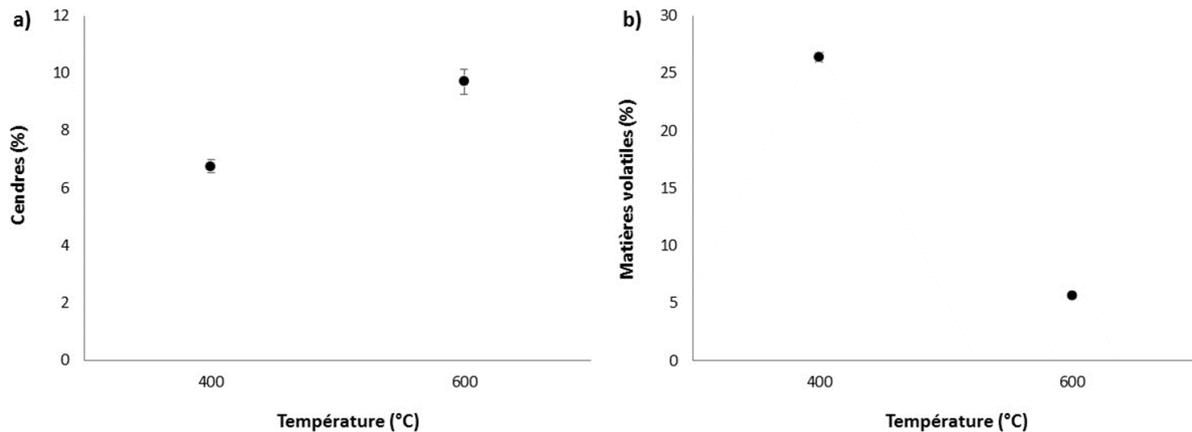
**Figure 3.2 : Rendement (en %) des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne ± écart-type)**

- Teneurs en cendres et en matières volatiles

Des différences significatives concernant les teneurs en cendres des biochars ont été obtenues entre les biochars produits à 400°C et 600°C (Figure 3.3a). L'augmentation de la température de pyrolyse a conduit à une augmentation significative de la teneur en cendres, de 6,8 à 9,7 %. Cette augmentation de la teneur en cendres avec l'élévation de la température de pyrolyse est le résultat de la concentration progressive des matières minérales et des résidus de la combustion de matières organiques (Cao and Harris 2010). Les teneurs en cendres obtenues sont en adéquation avec celles de la littérature pour des biochars de miscanthus, comprises entre 2,7 à 35 % selon les paramètres de pyrolyse employés (Kim et al. 2013; Budai et al. 2014; Schimmelpfennig et al. 2014). La teneur en cendres a été décrite comme le principal paramètre influençant le pH des biochars et pouvant augmenter leur macroporosité (Verheijen et al. 2010; Butnan et al. 2015).

Les teneurs en matières volatiles des huit biochars ont également été influencées par la température de pyrolyse (Figure 3.3b). Une diminution significative de ces teneurs, de 26,4 à 5,7 %, a été observée suite à une augmentation de la température de pyrolyse.

Cette diminution est expliquée par la décomposition des composés hémicellulosiques et celluloses (Lee et al. 2013). Dans la littérature, les teneurs en matières volatiles des biochars de miscanthus sont comprises entre 5 et 50 % (Paz-Ferreiro et al. 2014a; Budai et al. 2014). Les valeurs obtenues dans la présente étude sont donc incluses dans la gamme citée par la littérature.



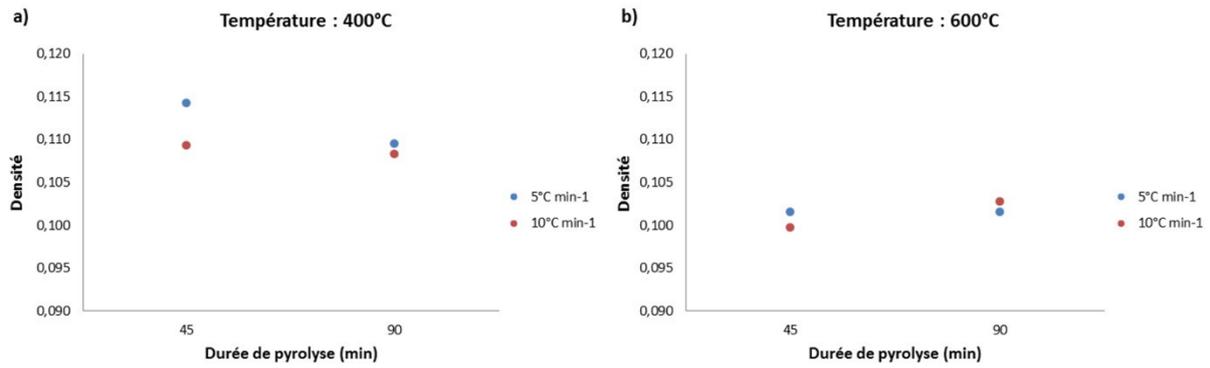
**Figure 3.3 : Teneurs en cendres et matières volatiles (en %) dans les biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne ± écart-type).**

#### ▪ Densité

Des effets significatifs de la température de pyrolyse, de la durée et de la montée en température ainsi que de l'interaction de ces trois paramètres ont été mis en évidence. Les Figures 3.4a) et 3.4b) présentent l'évolution de la densité des biochars en fonction de la durée de pyrolyse et de la montée en température et ceci, pour chacune des deux températures de pyrolyse.

A une température de 400°C, l'augmentation de la durée de pyrolyse a conduit à une diminution de la densité des biochars pyrolysés avec une montée en température de 5°C min<sup>-1</sup>. De plus, les biochars produits avec une montée en température de 5°C min<sup>-1</sup> ont présenté une densité plus élevée que celle des biochars élaborés avec une montée de 10°C min<sup>-1</sup>.

A une température de 600°C, l'augmentation de la durée a mené à une augmentation de la densité des biochars produits avec une montée en température de 10°C min<sup>-1</sup>. Enfin, par comparaison des Figures 3.4a) et 3.4b), il a été observé une plus faible densité des biochars produits à 600°C par rapport à ceux produits à 400°C. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Song and Guo (2012) qui ont observé une absence d'effet de la température de pyrolyse sur la densité de biochars issus de litières de volailles. Cependant, dans la présente étude, la différence de densité entre tous les biochars a certes été statistiquement significative, mais a été très faible (de 0,110 pour les biochars à 400°C à 0,101 pour les biochars à 600°C). De ce constat, a été conclu un faible effet des paramètres de pyrolyse sur la densité des biochars. Les valeurs de densité obtenues ont été similaires à celles de la littérature pour les biochars de miscanthus (Augustenborg et al. 2012; Prendergast-Miller et al. 2014).



**Figure 3.4 : Densité des biochars de miscanthus en fonction des paramètres de pyrolyse (n = 1)**

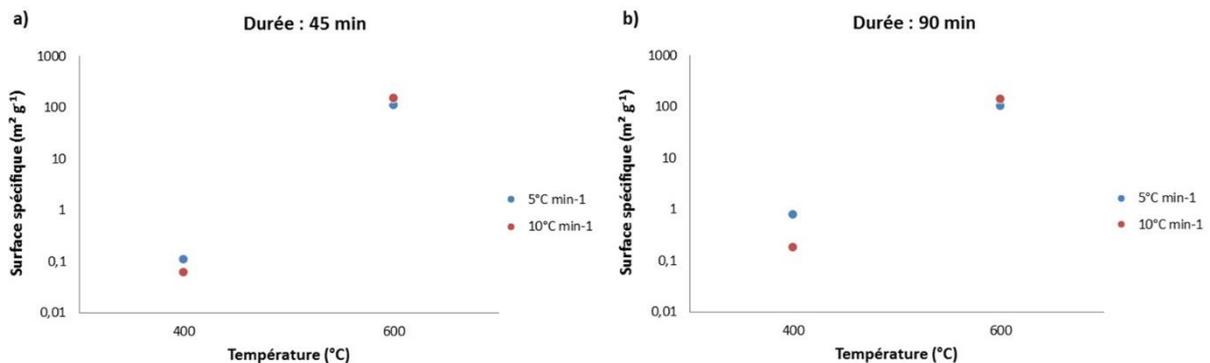
■ Surface spécifique

Les comparaisons statistiques des valeurs de la surface spécifique des biochars ont mis en évidence un effet significatif de la température de pyrolyse, de la montée en température et des interactions « température/montée en température » et « température/durée ». La Figure 3.5 représente la variation de la surface spécifique en fonction de la température et de la montée en température pour une durée de pyrolyse de 45 min (Figure 3.5a) et 90 min (Figure 3.5b). Une différence significative a tout d'abord été obtenue entre les biochars produits à 400°C (surface spécifique comprise entre 0,18 et 0,78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et ceux produits à 600°C (surface spécifique comprise entre 103,1 et 152,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) pour les deux durées. Lee et al. (2013) ont également observé une très forte augmentation de la surface spécifique entre des biochars de miscanthus produits à 300 et 700°C avec des valeurs respectivement égales à 0,49 et 369 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Plusieurs auteurs ont réalisé les mêmes constats et ont expliqué ceux-ci par l'élimination des matières volatiles et la modification de la structure physique des biochars (formation de structures en chaînes) durant le processus de pyrolyse (Ahmad et al. 2012a; Kim et al. 2013).

A une température de 400°C, il a été obtenu une surface spécifique significativement plus élevée pour les biochars produits avec une montée en température de 5°C min<sup>-1</sup> (respectivement 0,11 et 0,78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> à 45 et 90 min) par rapport aux biochars produits avec une montée en température de 10°C min<sup>-1</sup> (respectivement 0,06 et 0,18 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> à 45 et 90 min). A l'inverse, pour les biochars produits à 600°C, l'augmentation de la montée en température a conduit à une augmentation de la surface spécifique (de 111,8 à 152,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> à 45 min et de 103,1 à 140,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> à 90 min). Dans une étude réalisée sur des biochars issus de graines de carthame, Angin (2013) a observé une diminution de la surface spécifique des biochars (produits entre 400 et 600°C) avec une augmentation de la montée en température du pyrolyseur de 10 à 50°C min<sup>-1</sup>. Cet auteur a expliqué ce phénomène par la libération de matières volatiles différente selon la

montée en température. A une faible montée en température, les matières volatiles ont suffisamment de temps pour diffuser hors du biochar. En augmentant la montée en température, le temps d'évacuation des matières volatiles est raccourci, entraînant une accumulation de ces composés dans et à la surface des biochars. A l'inverse, Mohanty et al. (2013) et Chen et al. (2014) ont obtenu une augmentation de la surface spécifique de biochars (issus de pailles de blé, de fléole de prés, de bois de pin pyrolysés à 450°C et de bambou pyrolysé à 700°C) avec une augmentation de la montée en température du pyrolyseur. Ces auteurs ont ainsi conclu que l'augmentation de la montée en température augmente la surface spécifique des biochars dû à un développement plus important des pores des biochars. Il semblerait donc que la montée en température du pyrolyseur impacte différemment la surface spécifique des biochars selon la biomasse utilisée.

Enfin, dans le cas des biochars produits à 400°C, la comparaison entre les deux figures a mis en évidence une augmentation de la surface spécifique avec l'augmentation de la durée de la pyrolyse (de 0,11 à 0,75 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> à 5°C min<sup>-1</sup> et de 0,06 à 0,18 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> à 10°C min<sup>-1</sup>). Ces résultats sont en corrélation avec ceux obtenus par Gonzales et al. (2017) qui ont observé une augmentation de la surface spécifique avec une augmentation de la durée de pyrolyse de 0,5 à 3,5 heures. Cependant, ces auteurs ont aussi montré une plus forte influence de la température de pyrolyse par rapport à la durée sur la surface spécifique des biochars.



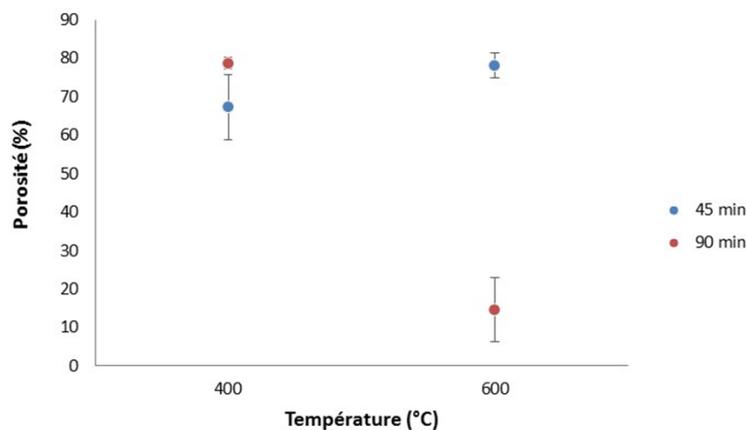
**Figure 3.5 : Surface spécifique (en m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, échelle Log10) des biochars de miscanthus en fonction des trois paramètres de pyrolyse (n = 1)**

#### ▪ Porosité

Pour la porosité, un effet de la température de pyrolyse, de la durée et de l'interaction « température/durée » a été observé (Figure 3.6). Dans le cas des biochars pyrolysés durant 45 min, une augmentation significative de la porosité a été observée suite à l'augmentation de la

température de pyrolyse (de 67,4 à 78,2 %). A l'inverse, pour les biochars pyrolysés durant 90 min, l'augmentation de la température de pyrolyse a conduit à une diminution de la porosité de 78,6 à 14,6 %. Dans la littérature, plusieurs études ont mis en évidence une augmentation de la porosité des biochars (issus de coquilles d'amandes, de déchets de production d'huile d'olive et de copeaux de pin) avec l'augmentation de la température de pyrolyse (Hmid et al. 2014; Li et al. 2014b). Ahmad et al. (2012a) ont expliqué ce phénomène par une élimination des matières volatiles conduisant à une augmentation du volume de micropores.

De plus, à 400°C, les biochars pyrolysés durant 45 min ont présenté une porosité plus faible (67,4 %) que ceux pyrolysés durant 90 min (78,6 %). En revanche, à 600°C, les biochars pyrolysés durant 45 min ont montré une porosité (78,2 %) plus élevée que ceux pyrolysés durant 90 min (14,6 %). Plusieurs études ont mis en évidence une augmentation de la porosité avec l'augmentation de la durée de pyrolyse (Shaaban et al. 2014; Yuan et al. 2014). Shaaban et al. (2014) ont expliqué cette plus forte porosité par une augmentation de la taille des micropores en raison de la déformation des parois entre les pores conduisant à un élargissement de ceux-ci.



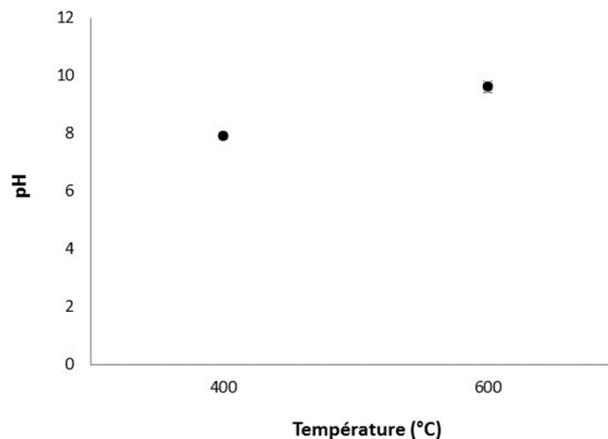
**Figure 3.6 : Porosité (%) des biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 2, moyenne ± écart-type)**

### 2.1.1.3. Caractéristiques chimiques

#### ▪ pH

L'ensemble des biochars de miscanthus a présenté un pH supérieur à 7. Les analyses statistiques ont mis en évidence un impact significatif de la température de pyrolyse sur le pH des biochars (Figure 3.7). Les biochars produits à 400°C ont présenté un pH égal à 7,9, plus faible que celui des biochars produits à 600°C, égal à 9,6. L'augmentation de la température de pyrolyse a ainsi

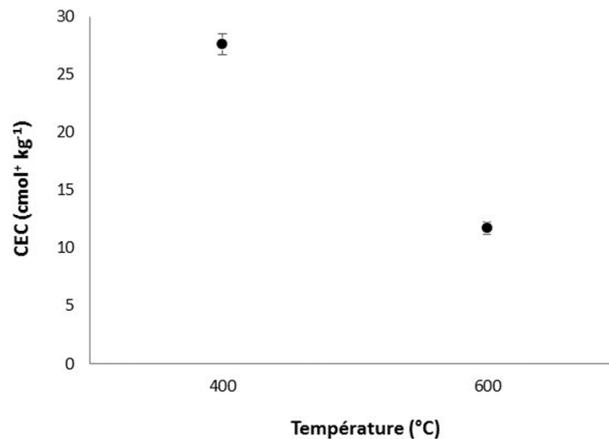
conduit à l'obtention de biochars plus basiques. De nombreux auteurs ont observé des résultats similaires et ont expliqué ceux-ci par la séparation des sels alcalins dans la matrice organique de la matière première ainsi que par la teneur plus élevée en cendres (Shinogi and Kanri 2003; Novak et al. 2009; Cantrell et al. 2012; Al-Wabel et al. 2013; Park et al. 2014; Li et al. 2014b; Butnan et al. 2015; Gonzales et al. 2017).



**Figure 3.9 : pH des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne  $\pm$  écart-type)**

- CEC

Des différences significatives de la CEC ont été observées entre les biochars élaborés à 600°C et ceux produits à 400°C. En effet, les biochars produits à 400°C ont présenté une CEC plus élevée (27,6  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) par rapport aux biochars produits à 600°C (11,7  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) (Figure 3.8). Budai et al. (2014) ont également constaté une diminution de la CEC de biochars produits à des températures supérieures à 475°C. De manière similaire, Gaskin et al. (2008) ont observé une CEC plus faible pour des biochars (issus de litières de volailles, de coques d'arachides et de copeaux de pins) produits à 500°C par rapport à ceux pyrolysés à 400°C. Ces auteurs ont expliqué ces résultats par la perte de groupes fonctionnels de surface avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Les valeurs de CEC obtenues pour les biochars ont été similaires aux valeurs citées dans la littérature (entre 13 et 43,5  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) (Luo et al. 2011; Houben et al. 2013a; Budai et al. 2014; Khan et al. 2017).



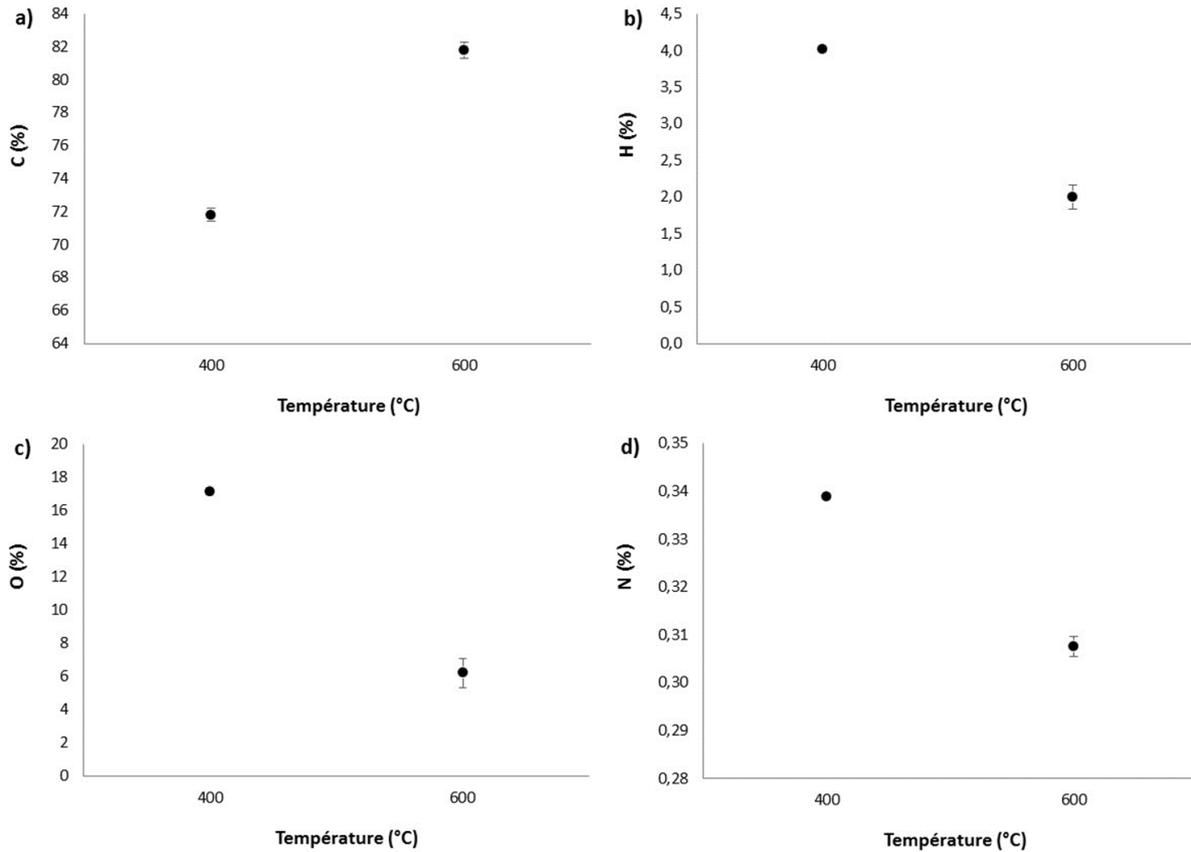
**Figure 3.8 : Capacité d'échange cationique (CEC en  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne  $\pm$  écart-type)**

- Teneurs en C, H, O et N

Les teneurs en C, H, O et N des biochars sont présentées dans la Figure 3.9. Un effet significatif de la température a été obtenu pour l'ensemble des caractéristiques.

Les biochars produits à 400°C ont présenté une teneur significativement plus faible en C (71,8 %) que les biochars produits à 600°C (81,8 %) (Figure 3.9a). En revanche, l'augmentation de la température de pyrolyse a conduit à l'obtention de teneurs en H, O et N des biochars plus faibles (respectivement 4,0, 17,1 et 0,34 % pour les biochars produits à 400°C et 2,0, 6,2 et 0,31 % pour les biochars produits à 600°C) (Figure 3.9b/c/d).

Au bilan, il a été montré une augmentation de la teneur en C ainsi qu'une diminution des teneurs en H, O et N avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Cette augmentation a donc mené à la production de biochars plus carbonisés. Ces modifications ont été causées par le clivage et les cassures de liens faibles dans la structure des biochars (Onay 2007; Rafiq et al. 2016). Les teneurs en C, H, O et N des biochars élaborés ont été similaires à celles de la littérature pour des biochars de miscanthus (Melligan et al. 2011; Bai et al. 2014; Budai et al. 2014; Mimmo et al. 2014).

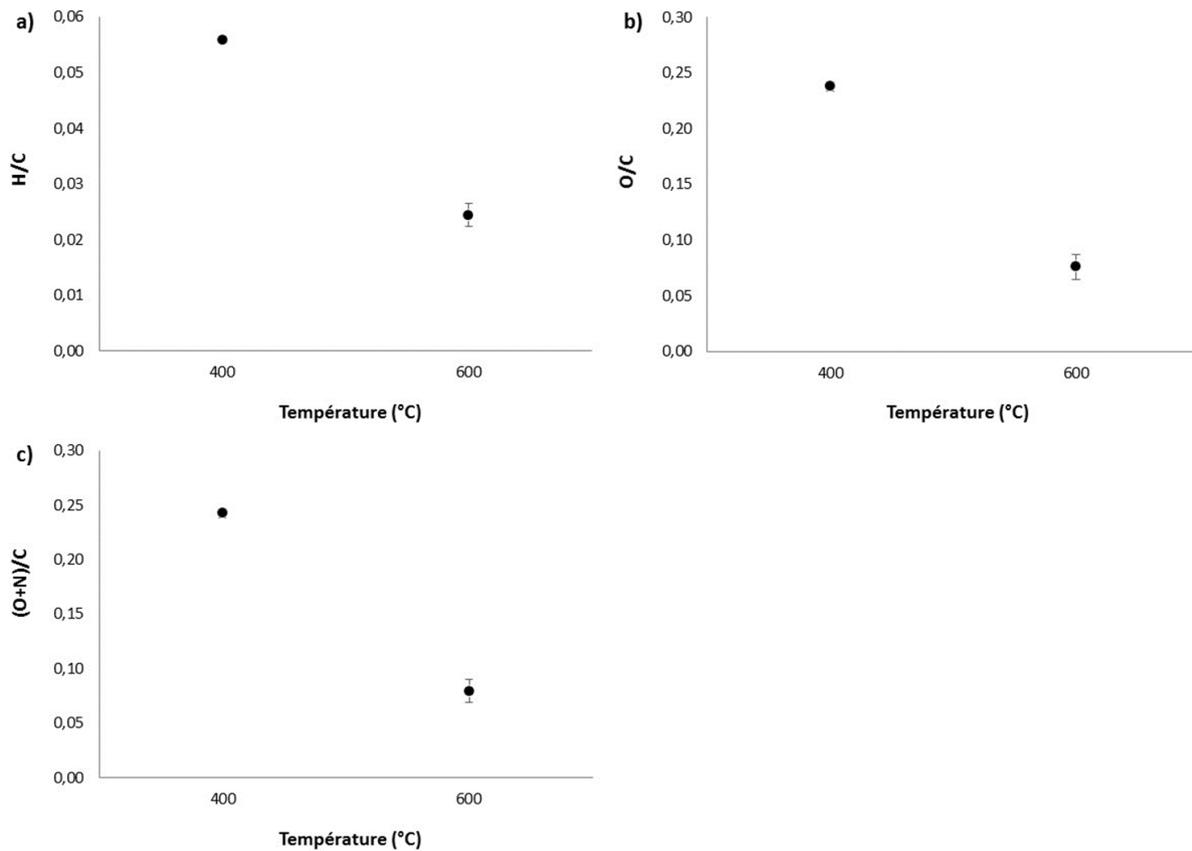


**Figure 3.9 : Teneurs en C, H, O et N (en %) des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne ± écart-type)**

▪ Ratio molaires

Les ratios H/C, O/C et (O+N)/C calculés pour les biochars de miscanthus sont présentés dans la Figure 3.10. Seule la température de pyrolyse a modifié significativement ces trois ratios. En effet, les biochars produits à 400°C ont montré des ratios H/C, O/C et (O+N)/C trois fois plus élevés (respectivement 0,06, 0,24 et 0,24) que ceux des biochars produits à 600°C (respectivement 0,02, 0,08 et 0,08).

Les ratios H/C, O/C et (O+N)/C permettent d'évaluer respectivement, l'aromaticité, l'hydrophobicité et la polarité des biochars (Chen et al. 2012). L'augmentation de la température de pyrolyse a provoqué la diminution de ces trois ratios, conduisant à la formation de biochars plus aromatiques, plus hydrophobes et moins polaires, ces résultats étant similaires à plusieurs études (Wang and Xing 2007; Chen et al. 2012; Li et al. 2014a; Wang et al. 2016). Les ratios O/C et (O+N)/C ont présenté des valeurs similaires à celles de la littérature. En revanche, le ratio H/C des biochars obtenus ont montré des valeurs inférieures à celles habituellement mentionnées pour des biochars de miscanthus (Kim et al. 2013; Schimmelpfennig et al. 2014; Bai et al. 2014; Bamminger et al. 2016).



**Figure 3.10 : Ratios H/C, O/C et (O+N)/C des biochars de miscanthus en fonction de la température de pyrolyse (n = 4, moyenne ± écart-type).**

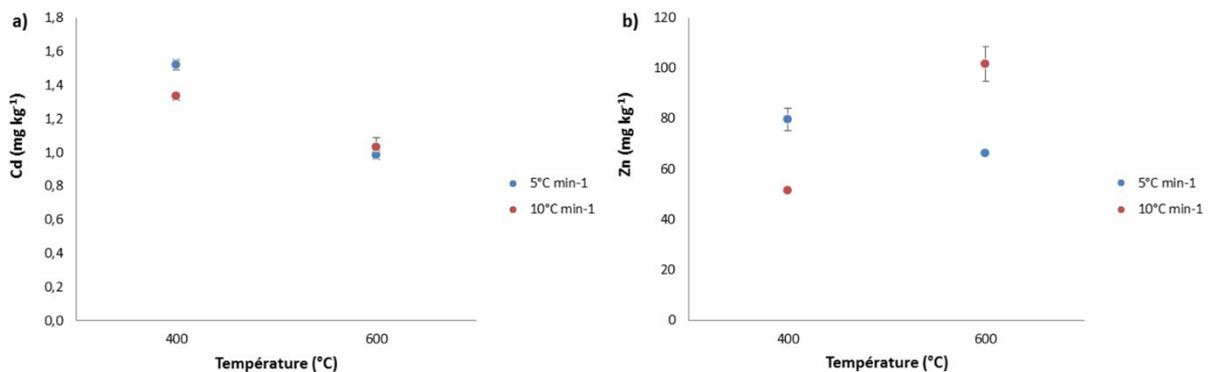
▪ Concentrations en Cd, Pb et Zn

Les concentrations en Cd et Zn des biochars sont présentées dans la Figure 3.11. Pour ces deux éléments, un effet significatif de la température et de l'interaction « température/montée en température » a été obtenu.

Pour Cd, l'augmentation de la température a conduit à une diminution de la concentration dans les biochars (de 1,52 et 1,33 mg kg<sup>-1</sup> à 400°C pour une montée en température de 5 et 10°C min<sup>-1</sup>, à respectivement 0,99 et 1,03 mg kg<sup>-1</sup> pour les biochars produits à 600°C). De plus, à une température de 400°C, les biochars pyrolysés avec une montée en température de 5°C min<sup>-1</sup> ont présenté une concentration plus élevée en Cd que ceux pyrolysés avec une montée en température de 10°C min<sup>-1</sup>. Gaskin et al. (2008) et Devi and Saroha (2014) ont également observé une diminution de la teneur en Cd avec l'augmentation de la température de pyrolyse dans des biochars de litières de volailles et de boues de papeteries. Devi and Saroha (2014) ont ainsi conclu que Cd a été volatilisé durant le processus de pyrolyse.

Pour les biochars pyrolysés avec une montée en température de 5°C min<sup>-1</sup>, l'augmentation de la température de pyrolyse a entraîné une diminution de la concentration en Zn de 79,6 à 66,2

mg kg<sup>-1</sup>. A l'inverse, avec une montée en température de 10°C min<sup>-1</sup>, une augmentation de la concentration en Zn a été observée avec l'élévation de la température de pyrolyse (de 51,4 à 101,5 mg kg<sup>-1</sup>). Hossain et al. (2011) ont également constaté une élévation de la teneur en Zn de biochars issus de boues d'eaux usées avec une augmentation de la température de pyrolyse (de 300 à 700°C) et ont expliqué ce phénomène par l'effet de la température de pyrolyse sur la composition et la structure chimique du biochar. Devi and Saroha (2014) ont observé une augmentation de la concentration en Zn dans des biochars de boues de papeterie avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Ces auteurs ont avancé deux hypothèses pour expliquer ces résultats : i) une diminution de la masse de matière première durant la pyrolyse, provoquant un enrichissement des métaux dans les biochars et ii) une décomposition de la matière organique issue de la matière première, provoquant la libération de métaux initialement liés à cette matière organique. Les modifications obtenues dans la présente étude ont provoqué l'obtention de biochars pyrolysés avec une montée en température de 5°C min<sup>-1</sup> à 400°C plus contaminés en Zn que ceux pyrolysés avec une montée en température de 10°C min<sup>-1</sup>. La tendance inverse a cependant été obtenue à 600°C.



**Figure 3.11 : Concentrations en Cd et Zn (en mg kg<sup>-1</sup>) dans les biochars de miscanthus en fonction de la température et de la montée en température (n = 2, moyenne ± écart-type)**

Les concentrations en Pb ont été comprises entre 15,2 et 25,5 mg kg<sup>-1</sup> pour l'ensemble des biochars. Aucune différence significative n'a été mise en évidence entre les huit biochars.

Les concentrations en Cd, Pb et Zn dans les biochars élaborés ont été comparées aux valeurs fournies par l'International Biochar Initiative (IBI) et par l'European Biochar Certificate (EBC) dans le but de déterminer si ces biochars sont utilisables en tant qu'amendement des sols (Tableau 3.5). Les concentrations des trois métaux de l'ensemble des biochars ont été inférieures aux valeurs maximales fournies par l'IBI. Concernant l'EBC, une différenciation est faite entre deux catégories de biochars, « premium » et « basic », chacune avec ses propres

valeurs seuils et ses exigences écologiques. Les concentrations en Pb et Zn ont été inférieures aux concentrations maximales autorisées pour le niveau « premium ». Les biochars produits à 600°C ont montré une teneur en Cd permettant leur caractérisation en niveau « premium ». En revanche, les biochars produits à 400°C ont présenté des concentrations en Cd correspondant au niveau « basic ».

**Tableau 3.5 : Concentrations maximales en Cd, Pb et Zn (mg kg<sup>-1</sup>) acceptées dans les biochars par l'IBI et l'EBC pour une utilisation en tant qu'amendement**

	IBI <sup>a</sup>	EBC <sup>b</sup>	
		Niveau "premium"	Niveau "basic"
Cd	1,4 - 39	< 1	< 1,5
Pb	70 - 500	< 120	< 150
Zn	200 - 7000	< 400	< 400

<sup>a</sup> (International Biochar Initiative 2012)

<sup>b</sup> (EBC 2016)

### 2.1.2. Biochar élaboré au moyen d'un pyrolyseur industriel

#### 2.1.2.1. Caractéristiques physiques

Le Tableau 3.6 présente les caractéristiques physiques du biochar de miscanthus obtenu sur un sol contaminé et produit au moyen d'un pyrolyseur industriel (nommé BcM).

**Tableau 3.6 : Caractéristiques physiques du biochar de miscanthus obtenu sur un sol contaminé et produit au moyen d'un pyrolyseur industriel (BcM ; n = 2 pour les teneurs en cendres et matières volatiles, n = 4 pour la densité et n = 1 pour la surface spécifique et la porosité).**

	Cendres (%)	Matières volatiles (%)	Densité		Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Porosité (%)
			Moyenne	ET		
BcM	12,0 - 12,2	0,08 - 0,09	0,116	0,003	170,7	9,7

Les valeurs obtenues concernant les caractéristiques physiques du biochar BcM sont similaires à celles citées dans la littérature pour les biochars de miscanthus (Kwapinski et al. 2010b; Kim et al. 2013, 2017; Schimmelpfennig et al. 2014; Bai et al. 2014). Seule la teneur en matières volatiles a présenté une valeur très nettement inférieure à celles habituellement mentionnées pour des biochars de miscanthus (comprises entre 5 et 50 %) (Budai et al. 2014; Paz-Ferreiro et al. 2014a).

Par rapport aux biochars de miscanthus obtenu sur un sol contaminé et produits en laboratoire, le biochar BcM a montré une teneur en cendres plus élevée (égale à 12,1 pour BcM et inférieure à 10,2 % pour BM1 à BM8). De plus, la teneur en matières volatiles (0,09 %) a été beaucoup plus faible que celles des biochars BM1 à BM8 (supérieure à 5,5 %). La densité a présenté une valeur similaire aux biochars de miscanthus pyrolysés à 400°C. La surface spécifique de BcM a été du même ordre de grandeur que les biochars pyrolysés à 600°C. Enfin, une très faible porosité a été obtenue pour BcM, avec une valeur similaire à celle du biochar BM6 (8,7 %).

### 2.1.2.2. Caractéristiques chimiques

Les Tableaux 3.7 et 3.8 présentent les caractéristiques chimiques du biochar BcM.

Les valeurs obtenues sont similaires à celles de la littérature pour les biochars de miscanthus (Luo et al. 2011; Mimmo et al. 2014; Prendergast-Miller et al. 2014; Schimmelpfennig et al. 2014). Le biochar a présenté des caractéristiques chimiques similaires à celles obtenues avec les biochars produits à 600°C (BM5 à BM8) hormis pour les teneurs en Cd et Pb (respectivement supérieures à 1,0 et 15 mg kg<sup>-1</sup> pour BM1 à BM8). Le biochar BcM a été pyrolysé à 600°C durant 1 h, ce qui permet d'expliquer les similarités obtenues entre ce biochar et les biochars BM5 à BM8. Les concentrations en Cd et Pb mesurées dans le biochar BcM ont été inférieures à celles mesurées dans les biochars BM1 à BM8. Il semblerait donc que l'utilisation d'un pyrolyseur industriel diminue les phénomènes de concentrations en éléments métalliques issus de la biomasse dans les biochars.

Les concentrations en Cd, Pb et Zn du biochar ont été comparées aux valeurs de l'IBI et l'EBC (Tableau 5). Il a été classé conforme pour l'IBI et au niveau « premium » pour l'EBC.

**Tableau 3.7 : pH et teneurs en C, H, N et O (%) du biochar de miscanthus obtenu sur un sol contaminé et produit au moyen d'un pyrolyseur industriel (BcM ; n = 1 pour le pH et n = 2 pour les teneurs en C, H, N et O).**

	pH	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
BcM	9,4	77,7 - 78,7	1,84 - 1,94	0,28 - 0,41	7,0 - 7,9

**Tableau 3.8 : Ratios H/C, O/C, (O+N)/C et concentrations en Cd, Pb et Zn (mg kg<sup>-1</sup>) du biochar de miscanthus obtenu sur un sol contaminé et produit au moyen d'un pyrolyseur industriel (BcM ; n = 2 pour les ratios H/C, O/C et (O+N)/C et n = 1 pour les concentrations en Cd, Pb et Zn).**

	H/C	O/C	(O+N)/C	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )
BcM	0,024 - 0,025	0,088 - 0,102	0,094 - 0,106	< 0,4	< 4,3	82,2

## 2.2. Biochars de référence

### 2.2.1. Caractéristiques physiques

Le Tableau 3.9 présente les caractéristiques physiques du biochar de miscanthus obtenu sur un sol non contaminé (BuM) et celles du biochar de ligneux (BW).

Le biochar BuM a montré une teneur en cendres plus élevée (19,1 %) que le biochar BW (9,3 %). A l'inverse, le biochar BW a présenté une teneur en matières volatiles plus élevée (6,6 %) que le biochar BuM (2,6 %). La surface spécifique du biochar BuM a été plus élevée (150,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) que celle du biochar BW (121,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

**Tableau 3.9 : Caractéristiques physiques du biochar de miscanthus obtenu sur un sol non contaminé (BuM) et du biochar de ligneux (BW) (n = 2 pour les teneurs en cendres et matières volatiles, n = 4 pour la densité et n = 1 pour la surface spécifique et la porosité)**

	Cendres (%)	Matières volatiles (%)	Densité		Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Porosité (%)
			Moyenne	ET		
BuM	19,1 - 19,1	2,6 - 2,6	-	-	150,8	76,0
BW	8,3 - 8,3	6,4 - 6,8	0,299	0,004	121,6	11,4

En termes de teneurs en cendres, matières volatiles et de surface spécifique, le biochar de ligneux a présenté des valeurs similaires à celles obtenues pour les biochars de miscanthus pyrolysés à 600°C. Ce biochar a également montré une valeur de porosité proche de celle obtenue avec le biochar BM6 (8,7 %). Enfin, la densité du biochar de ligneux (0,299) a été très nettement supérieure à celles mesurées pour les biochars de miscanthus (entre 0,100 et 0,114). Le biochar BuM a présenté une teneur en cendres (19,1 %) supérieure à celles mesurées pour les biochars BM1 à BM8 (entre 6,5 et 10,2 %) et à l'inverse, une teneur en matières volatiles (2,6 %) plus faible (comprise entre 5,5 et 26,7 % pour les biochars BM1 à BM8). La surface spécifique a été similaire à celles mesurées pour les biochars produits à 600°C (entre 103 et 152

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) tandis que la porosité a été dans le même ordre de grandeur que les biochars produits à  $400^\circ\text{C}$ , BM5 et BM7 (entre 61 et 81 %).

### 2.2.2. Caractéristiques chimiques

Les Tableaux 3.10 et 3.11 présentent les caractéristiques chimiques des biochars de référence BuM et BW.

Les deux biochars ont montré des pH basiques ; il est plus élevé dans le cas du biochar BuM. La CEC du biochar BuM ( $29,5 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ ) a été 33 fois supérieure à celle du biochar BW ( $0,9 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ ). Les teneurs en C des deux biochars ont été très similaires et comprises entre 77 et 79 %. En revanche, le biochar BW a montré des teneurs en H, N et O (respectivement égales à 1,51, 0,98 et 10,22 %) plus élevées que celles du biochar BuM (respectivement égales à 0,57, 0,49 et 2,89 %). Les ratios H/C, O/C et (O+N)/C les plus élevés ont été obtenus avec le biochar BW. Ils ont été respectivement 2,7, 3,4 et 3,2 fois plus élevés que ceux calculés pour le biochar BuM. Enfin, le biochar BW a montré des concentrations en Cd et Pb (respectivement 1,0 et  $24,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) plus élevées que celles du biochar BuM ( $0,1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$  et non détectable pour Pb) mais, à l'inverse, une concentration en Zn plus faible ( $12,6 \text{ mg kg}^{-1}$  pour BW et  $116,0 \text{ mg kg}^{-1}$  pour BuM). Le biochar de ligneux a été produit à partir d'un mélange de bois issus d'élagage de charmes, de chênes et de hêtres. La biomasse pourrait être issue de sols contaminés, ce qui expliquerait les plus fortes concentrations en Cd et Pb mesurées dans le biochar de ligneux par rapport au biochar de miscanthus.

Les différences obtenues entre les deux biochars sont probablement expliquées par la différence de matières premières, ce paramètre ayant un rôle important sur les caractéristiques des biochars (Antal and Grønli 2003; Novak et al. 2009; Lei and Zhang 2013). Les caractéristiques de BW et BuM ont présenté des valeurs similaires à celles de la littérature pour des biochars issus respectivement de bois (Al-Wabel et al. 2013; Lei and Zhang 2013; Zhang et al. 2014) et de miscanthus, hormis pour le ratio H/C qui a été légèrement plus faible que ceux cités dans la littérature (Kwapinski et al. 2010b; Kim et al. 2013, 2017; Schimmelpfennig et al. 2014; Bai et al. 2014).

La comparaison des concentrations en Cd, Pb et Zn dans les deux biochars de référence a été réalisée par rapport aux valeurs de l'IBI et l'EBC (Tableau 3.5). Ces deux biochars ont été classés conformes pour l'IBI et au niveau « premium » pour l'EBC.

**Tableau 3.10 : pH, CEC (cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) et teneurs en C, H, N et O du biochar de miscanthus obtenu sur un sol non contaminé (BuM) et du biochar de ligneux (BW) (n = 1 pour le pH et n = 2 pour la CEC et les teneurs en C, H, N et O)**

	pH	CEC (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
BuM <sup>a</sup>	10,2	29,5	76,2 - 77,7	0,55 - 0,58	0,38 - 0,60	2,0 - 3,8
BW	8,4	0,8 - 1,0	77,5 - 80,5	1,50 - 1,51	0,95 - 1,01	8,8 - 11,7

<sup>a</sup> Les valeurs de pH et CEC résultent des travaux de Houben et al. (2013).

**Tableau 3.11 : Ratios H/C, O/C, (O+N)/C et concentrations en Cd, Pb et Zn (mg kg<sup>-1</sup>) du biochar de miscanthus obtenu sur un sol non contaminé (BuM) et du biochar de ligneux (BW) (n = 2 pour les ratios H/C, O/C et (O+N)/C et n = 3 pour les concentrations en Cd, Pb et Zn)**

	H/C	O/C	(O+N)/C	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )		Pb (mg kg <sup>-1</sup> )		Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	
				Moyenne	ET	Moyenne	ET	Moyenne	ET
BuM <sup>a</sup>	0,007 - 0,007	0,026 - 0,049	0,034 - 0,054	0,10	-	nd	-	116,0	-
BW	0,019 - 0,019	0,109 - 0,151	0,121 - 0,164	1,00	0,05	24,2	0,7	12,6	1,6

<sup>a</sup> Les concentrations en Cd, Pb et Zn résultent des travaux de Houben et al. (2013).

Le biochar BW a présenté certaines caractéristiques assez proches de celles obtenues pour les biochars de miscanthus produits à 600°C, telles que la teneur en matières volatiles, la surface spécifique et la teneur en C et H. A l'inverse, le pH du biochar BW a montré une valeur plus proche de celle obtenue pour les biochars produits à 400°C. De fortes différences entre les deux types de biochars ont été observées pour trois paramètres : la densité, la teneur en N et la CEC. Ces deux premiers ont présenté des valeurs beaucoup plus élevées (respectivement 2,8 et 3,0 fois plus élevées en moyenne) que celles obtenues pour les biochars de miscanthus. A l'opposé, BW a montré une valeur de CEC en moyenne 55 fois plus faible que les biochars de miscanthus. Le pH et la teneur en C du biochar BuM ont été proches des valeurs obtenues pour les biochars de miscanthus pyrolysés à 600°C. La CEC a présenté une valeur similaire à celles obtenues pour les biochars pyrolysés à 400°C. Les teneurs en H et O, les ratios H/C, O/C et (O+N)/C ainsi que les concentrations en Cd et Pb ont été plus faibles pour le biochar BuM par rapport aux biochars de miscanthus. A l'inverse, les teneurs en N et Zn ont été plus élevées pour le biochar BuM.

Les différences obtenues entre les biochars sont expliquées par la matière première différente mais également par les conditions de pyrolyse employées (type de pyrolyseur, température,

durée...) (Antal and Grønli 2003; Novak et al. 2009; Kwapinski et al. 2010b; Peng et al. 2011; Lei and Zhang 2013; Yuan et al. 2014).

### **3. Aptitude présumée des biochars étudiés à immobiliser des contaminants métalliques et organiques**

La synthèse bibliographique portant sur les biochars a cité les différents mécanismes pouvant influencer sur la mobilité des éléments métalliques et des HAP dans les sols amendés. La sorption des contaminants métalliques est affectée par l'hydrophobicité, la polarité, la porosité et la surface spécifique des biochars (Kołodzyńska et al. 2012). La sorption des HAP est corrélée à l'aromaticité, l'hydrophobicité, la polarité, la porosité et la surface spécifique des biochars (Wang and Xing 2007; Chen and Chen 2009; Chen et al. 2012; Zielińska and Oleszczuk 2015; Wang et al. 2016). Les biochars peuvent également modifier les paramètres physico-chimiques du sol, influant alors sur la mobilité des contaminants. C'est notamment le cas pour les contaminants métalliques dont la mobilité peut être influencée par le pH et la CEC des biochars (Beesley et al. 2011; Jiang et al. 2012; Sizmur et al. 2016). En revanche, les concentrations en Cd, Pb et Zn des biochars peuvent être examinées comme des facteurs défavorables pour leur utilisation en tant qu'amendement et ceci, du fait d'un apport en polluants.

Il a été mis en évidence précédemment la variabilité des caractéristiques physiques et chimiques des biochars étudiés. Ceci résulte du type de pyrolyseur, des paramètres de pyrolyse, notamment de la température de pyrolyse, et de la nature des biomasses utilisées. Au vu de ces résultats, il est donc attendu des efficacités d'immobilisation différentes selon le biochar et le contaminant considéré.

Les Tableaux 3.12 et 3.13 comparent l'aptitude potentielle des 11 biochars à immobiliser respectivement les contaminants métalliques et organiques. Pour cela, pour chacune des caractéristiques, une note de 1 à 5 a été attribuée, 1 étant considéré comme facteur le plus défavorable et 5, le plus favorable. Les éléments métalliques présentant un effet négatif sur les caractéristiques physico-chimiques, des notes négatives ont été attribuées, -1 étant considéré comme le moins défavorable et -5 comme le plus défavorable. L'aptitude présumée des biochars à immobiliser les contaminants a été évaluée en sommant les notes attribuées à chacun des paramètres et ceci quel que soit leur degré d'influence.

**Tableau 3.12 : Aptitude présumée des 11 biochars étudiés à immobiliser les contaminants métalliques sur la base de leurs caractéristiques physico-chimiques**

	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8	BcM	BuM	BW
Surface spécifique	1	1	1	1	5	5	5	5	5	5	5
Porosité	5	5	4	5	5	2	5	3	2	-	2
pH	3	3	3	3	4	4	4	4	4	5	3
CEC	5	5	5	5	4	4	4	4	-	5	1
H/C	5	5	5	5	4	4	4	4	4	3	4
O/C	5	5	5	5	3	3	3	3	3	2	4
(O+N)/C	5	5	5	5	3	3	3	3	3	2	4
Cd	-2	-2	-2	-2	-1	-1	-1	-1	0	0	-1
Pb	-2	-1	-2	-1	-1	-1	-2	-2	0	0	-2
Zn	-3	-3	-1	-1	-2	-2	-4	-2	-2	-4	0
Total	22	23	23	25	24	21	21	21	19	18	20

La comparaison entre les biochars a permis de classer les biochars en fonction de leur aptitude présumée pour l'immobilisation des contaminants métalliques selon l'ordre suivant : BM4 > BM5 > BM2 = BM3 > BM1 > BM6 = BM7 = BM8 > BW > BcM > BuM.

D'une manière générale, les biochars pyrolysés à 400°C ont tendance à présenter une meilleure efficacité potentielle pour l'immobilisation des éléments métalliques, suivis des biochars pyrolysés à 600°C puis des biochars de référence.

**Tableau 3.13 : Aptitude présumée des 11 biochars étudiés à immobiliser les contaminants organiques sur la base de leurs caractéristiques physico-chimiques**

	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8	BcM	BuM	BW
Surface spécifique	1	1	1	1	5	5	5	5	5	5	5
Porosité	5	5	4	5	5	2	5	3	2	-	2
H/C	3	3	3	3	4	4	4	4	4	5	4
O/C	2	2	2	2	4	4	4	4	4	5	3
(O+N)/C	2	2	2	2	4	4	4	4	4	5	3
Total	13	13	12	13	22	19	22	20	19	20	17

Sur la base de leurs caractéristiques, les biochars ont été classés en fonction de leur aptitude présumée pour l'immobilisation des contaminants organiques selon l'ordre suivant : BM5 = BM7 > BM8 = BuM > BM6 = BcM > BW > BM1 = BM2 = BM4 > BM3.

A l'inverse des éléments métalliques, les biochars produits à 600°C présentent la meilleure efficacité présumée pour l'immobilisation de contaminants organiques, suivis des biochars de référence puis des biochars de miscanthus produits à 400°C.

#### 4. Bilan

Le présent chapitre a eu pour but d'évaluer et de comparer les caractéristiques des huit biochars de miscanthus obtenu sur un sol contaminé et pyrolysé en laboratoire (BM1 à BM8). Les résultats ont été confrontés à ceux obtenus avec des biochars produits en pyrolyse industrielle et issus de miscanthus cultivé sur un sol contaminé (BcM), sur un sol non contaminé (BuM) et de ligneux (BW).

La démarche a mis en évidence un fort impact des paramètres de pyrolyse, notamment de la température, sur les caractéristiques des biochars de miscanthus. En effet, des différences de caractéristiques ont été observées entre les biochars produits à 400°C et ceux à 600°C. L'augmentation de la température de pyrolyse a conduit à la formation de biochars plus aromatiques, plus hydrophobes et moins polaires avec un pH et une surface spécifique plus élevés.

La comparaison des caractéristiques des biochars BM1 à BM8 avec celles du biochar BcM a montré que le pyrolyseur industriel a impacté les caractéristiques des biochars, notamment en diminuant les concentrations en Cd et Pb. De plus, des différences ont été observées entre les biochars de miscanthus et les biochars de référence, démontrant l'impact de la biomasse et des conditions de pyrolyse sur les caractéristiques des biochars.

Enfin, l'aptitude potentielle des 11 biochars étudiés à immobiliser Cd, Pb, Zn et les HAP a été définie sur la base de leurs caractéristiques physico-chimiques. Le classement obtenu a différé selon la nature des polluants. Ainsi, les biochars produits à 400°C présenteraient une meilleure aptitude pour gérer des sols contaminés par des métaux. En ce qui concerne les sols contaminés par des HAP, les biochars produits à 600°C seraient plus adéquats. Cependant, les caractéristiques physico-chimiques des biochars seules ne permettent pas d'affirmer avec certitudes quel sera le biochar le plus efficace à l'immobilisation des contaminants, c'est pourquoi des expérimentations *ex situ* ou *in situ* sont nécessaires.



**Chapitre 4 :**

**Influence des paramètres de pyrolyse sur la sorption/désorption de contaminants métalliques et organiques par les biochars de miscanthus**



## 1. Introduction

L'étude bibliographique a montré que la capacité de sorption des biochars varie selon leurs caractéristiques mais également selon le contaminant considéré, métallique ou organique. La première démarche expérimentale a donc visé à évaluer l'influence des paramètres de pyrolyse sur la dynamique de sorption/désorption de Cd, Pb, Zn et des HAP en solution, seuls ou en mélange, par huit biochars (BM1 à BM8) élaborés à partir de miscanthus issu d'un sol agricole contaminé par ces mêmes éléments métalliques. Dans une première étape, la capacité de sorption des biochars a été étudiée. Pour ce faire, les contaminants métalliques et/ou organiques ont été introduits dans une suspension de biochar (de granulométrie comprise entre 315 µm et 2 mm et à raison de 20 g L<sup>-1</sup>). Les concentrations de ces contaminants en solution ont été mesurées à différents pas de temps afin de déterminer la part fixée par chacun des biochars. La capacité de sorption a été suivie durant 7 jours avec des prélèvements à 1, 7, 15, 60 min, 24 h et 7 jours. A l'issue de cette phase de sorption, une phase de désorption des polluants a été réalisée, avec un prélèvement à 7 jours, dans le but de déterminer si les processus de sorption entre les contaminants et les biochars étaient réversibles ou non dans les conditions étudiées. La synthèse bibliographique a également souligné que la pyrolyse peut conduire à un phénomène de concentration dans les biochars des éléments métalliques, initialement présents dans la matière première. De plus, il a été montré que les conditions de pyrolyse peuvent induire la formation d'HAP, lesquels peuvent être fixés par les biochars. Il a été fait l'hypothèse que ces contaminants (Cd, Pb, Zn et HAP) pouvaient être désorbés au cours de l'expérimentation. Pour tenir compte de cela, des essais en solution non contaminée ont été réalisés en parallèle. Les résultats obtenus sur les huit biochars de miscanthus ont été comparés entre eux et à ceux obtenus sur le biochar de ligneux (BW).

Les objectifs spécifiques de cette étude ont été :

- de quantifier Cd, Pb, Zn et les HAP issus de la biomasse utilisée pour l'élaboration des biochars ou de la pyrolyse et susceptibles de se désorber des biochars ;
- d'évaluer et de comparer la capacité de sorption des huit biochars de miscanthus élaborés au laboratoire et celle du biochar de ligneux issu d'un procédé industriel ;
- de déterminer si la sorption des polluants par les biochars est réversible à court terme ;
- d'étudier les effets d'une multicontamination, organique et métallique, sur la cinétique de sorption/désorption des polluants par les biochars.

La démarche expérimentale et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous en deux temps. Dans un premier temps, il est réalisé une évaluation de la capacité de sorption/désorption des trois éléments métalliques étudiés par les neuf biochars (miscanthus et ligneux) ainsi que l'influence de huit HAP (naphtalène, acénaphtylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène) sur cette sorption. Dans un second temps, la sorption/désorption des HAP par les biochars est évaluée dans le cas d'une contamination organique (huit HAP en mélange) ou multiple (huit HAP, Cd, Pb et Zn en mélange).

## **2. Capacité de sorption/désorption des métaux en solution par les biochars de miscanthus et le biochar de ligneux**

La démarche expérimentale et les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article publié dans *Environmental Science and Pollution Research* (2017, 24(22):18204-18217), sous le titre « Value of biochars from *Miscanthus x giganteus* cultivated on contaminated soils to decrease the availability of metals in multicontaminated aqueous solutions ».

La démarche a reposé sur des essais de sorption/désorption de Cd, Pb et Zn par huit biochars de miscanthus cultivé sur un sol contaminé et élaborés au moyen d'un pyrolyseur de laboratoire et par un biochar de ligneux, commercialisé, produit au moyen d'un pyrolyseur industriel.

Tout d'abord, une évaluation de la quantité de Cd, Pb et Zn initialement présents dans les biochars et désorbés en solution a été réalisée. Durant les premières 24 heures de l'expérimentation, il a été mis en évidence qu'une part de Cd et Zn présents initialement dans les biochars de miscanthus est passée en solution, notamment pour les biochars produits à 400°C (jusqu'à 0,75 µg de Cd et 16,5 µg de Zn pour les biochars élaborés à 400°C et jusqu'à 0,043 µg de Cd et 14,25 µg de Zn pour les biochars produits à 600°C). Ces transferts de Cd et Zn ont représenté respectivement jusqu'à 100 et 43 % des quantités de ces éléments présents dans les biochars obtenus à 400°C et jusqu'à 9 et 36 % de celles des biochars pyrolysés à 600°C. Cependant, après une période d'équilibre plus longue (7 jours), les quantités de ces éléments en solution ont nettement diminué (inférieures à 0,019 µg de Cd et à 0,1 µg de Zn quelle que soit la température de pyrolyse). Pour Pb, les quantités mesurées dans les solutions ont été très faibles sur toute la durée de la phase de désorption (inférieures à la limite de détection).

Bien que la cinétique de sorption ait suivi un modèle de réaction d'ordre 2 pour tous les biochars et les éléments, des différences liées à la capacité de sorption des biochars étudiés et au mode de contamination des solutions (métaux seuls, en mélange ou avec les huit HAP) ont été

observées. A l'issue de la phase de sorption, en solution monocontaminée, les biochars produits à 600°C ont montré de plus fortes capacités de sorption de Cd et Zn que les biochars produits à 400°C. La multicontamination des solutions (Cd, Pb et Zn en mélange avec ou sans HAP) a provoqué une diminution des capacités de sorption en Cd et Zn des biochars, notamment pour ceux produits à 400°C. Dans le cas de Pb, aucune différence n'a été observée entre les biochars produits à 400°C et 600°C quelle que soit la modalité (métal seul, en mélange avec Cd et Zn ou en mélange avec Cd, Zn et les huit HAP). De plus, la multicontamination des solutions n'a pas affecté les pourcentages de sorption de Pb.

Lors de la phase de désorption, il a été mis en évidence un accroissement des concentrations en Cd et Zn en solution pour les biochars produits à 400°C tandis qu'aucune différence n'a été observée concernant Pb. Néanmoins, les concentrations mesurées en solution ont mis en évidence que les quantités désorbées par les biochars ont été très faibles en comparaison de celles sorbées durant la première phase (< 12 % pour Zn, < 15 % pour Cd et < 1 % pour Pb).

D'une façon générale, la capacité de sorption des biochars est majoritairement corrélée à la polarité, l'aromaticité, la surface spécifique et à la porosité de ceux-ci (Kołodziejka et al. 2012). Or, dans la présente étude, les biochars produits à 600°C ont présenté un pH, une aromaticité et une surface spécifique plus élevés que les biochars produits à 400°C, expliquant alors les plus fortes capacités de sorption obtenues.

Les résultats ont conclu que les biochars produits à partir de *Miscanthus x giganteus* cultivé sur un sol agricole contaminé présentent : i) un faible passage en solution de Cd, Pb et Zn initialement présents dans les biochars à 7 jours, ii) une forte capacité de sorption de Cd, Pb et Zn en solution (seuls, en mélange avec ou sans HAP) et iii) une faible désorption des contaminants. Les résultats ont également montré que le biochar de ligneux arbore des pourcentages de sorption assez similaires à ceux obtenus avec les biochars produits à 400°C, notamment pour Cd et Zn, et présente des concentrations désorbées similaires aux biochars de *miscanthus*.



# Value of biochars from *Miscanthus x giganteus* cultivated on contaminated soils to decrease the availability of metals in multicontaminated aqueous solutions

Adeline Janus<sup>1</sup>  · Aurélie Pelfrêne<sup>1</sup> · Karin Sahmer<sup>1</sup> · Sophie Heymans<sup>2</sup> · Christophe Deboffe<sup>2</sup> · Francis Douay<sup>1</sup> · Christophe Waterlot<sup>1</sup>

Received: 16 December 2016 / Accepted: 12 June 2017  
© Springer-Verlag GmbH Germany 2017

**Abstract** The objective of this study was to evaluate the sorption efficiency of eight biochars, made from *Miscanthus x giganteus* cultivated on contaminated agricultural soil, in aqueous solutions contaminated with metals alone or mixed with polycyclic aromatic hydrocarbons. These biochars were produced in different pyrolysis conditions (temperature, 400/600 °C; heating rate, 5/10 °C min<sup>-1</sup>; duration, 45/90 min) and compared with an uncontaminated commercialized biochar made of wood. The physicochemical characterization of the *Miscanthus* biochars confirmed the impact of the pyrolysis on the biochar parameters with substantial differences between the biochars in terms of pH, cation exchange capacity, and specific surface area. The sorption experiment showed higher sorption efficiency of Cd, Pb, and Zn for the *Miscanthus* biochars produced at 600 °C compared with the biochars produced at 400 °C when the aqueous solutions were mono- or multicontaminated. Furthermore, the desorption study showed that the sorption process was largely irreversible. Therefore, the high sorption capacity of *Miscanthus* biochars and the low sorption reversibility confirmed that these biochars are a suitable sorbent for metals.

**Keywords** Biochar · *Miscanthus* · Contaminated biomass · Metals · Adsorption kinetics · Desorption

## Introduction

Soil is an essential and nonrenewable resource that can perform a large number of economic, social, and environmental functions such as biomass production and protection of humans and the environment (Blum 2005). However, the soil's functionality is becoming increasingly compromised due to soil contamination. In 39 countries, the European Environmental Agency inventoried more than 2.5 million potentially contaminated sites, 34.8% of which were mostly polluted by metals (EC-European Commission 2001).

Metals in soils are not biodegradable and are depleted slowly by leaching, plant uptake, and erosion (Kabata-Pendias and Pendias 1984; Kobya et al. 2005). Therefore, depending on the contamination level and the speciation of metals, soil contamination can lead to health risks, affect the soil's ecological health, transport metal, and alter the soil in terms of ecosystem functioning (Martin and Ruby 2004). Moreover, the metals present in the soil can also be found in interstitial water and be transported to plants through water uptake and groundwater through leaching.

In most cases, these contaminated sites need to be remediated for both health and economic reasons. For some years now, an in-situ technique consisting in adding amendment to contaminated soil has been shown to decrease pollutant bioavailability (Yu et al. 2009; Beesley et al. 2010). Among the different amendments that can be used to remediate contaminated soils, biochars seem promising. They are defined as the carbon-rich products obtained by pyrolysis when biomass is heated in a closed container with little or no available air (Lehmann and Joseph 2009). Many studies

Responsible editor: Zhihong Xu

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s11356-017-9520-5) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Adeline Janus  
adeline.janus@yncrea.fr

<sup>1</sup> Laboratoire Génie Civil et géoEnvironnement (LGCgE), Yncréa Hauts-de-France, 48 boulevard Vauban, 59046 Lille Cedex, France

<sup>2</sup> Néo-Eco Recycling, 59320 Haubourdin, France

have evaluated and demonstrated the ability of biochars to decrease the bioavailability of metals in soils (Chen and Chen 2009; Kim et al. 2014; Rodríguez-Vila et al. 2015). However, it has been demonstrated that the production parameters can affect the biochar characteristics and thus modify their effects on soil functions after amendment. Examination of the scientific literature showed that the types of feedstock, temperature, heating rate, and gas flow were the major parameters influencing biochar characteristics (Janus et al. 2015). Modification of these parameters can affect their chemical and physical characteristics such as the carbon (C), oxygen (O), and hydrogen (H) contents; pH; cation exchange capacity; and their specific surface area.

Among the different feedstock that can be used to produce biochars, a new type of biomass was studied for a short time. This biomass is obtained on soils contaminated by trace elements and therefore could ensure economic revenues from these lands (Evangelou et al. 2014). Indeed, these contaminated soils are generally unusable for food culture and other uses need to be found. Moreover, Břendová et al. (2015) demonstrated that the metal sorption efficiency of biochars produced on contaminated soils was similar to that of biochars produced on uncontaminated soils, with a minimal risk of metal release. Among the different species that can be cultivated on contaminated sites, *Miscanthus x giganteus*, a nonwood rhizomatous perennial grass, presents a number of advantages. *M. x giganteus* is harvested once a year (late autumn to early spring) and harvest can be delayed; it shows high persistence and is tolerant to various ecological conditions, which allows it to be established and distributed in a wide variety of climatic conditions (Lewandowski et al. 2003; Nsanganwimana et al. 2014). Recently, Nsanganwimana et al. (2015) demonstrated the ability of *M. x giganteus* to grow on metal-contaminated soils. The authors highlighted that the shoot yields of *M. x giganteus* grown on contaminated soils were comparable with those reported in uncontaminated agricultural soils. Moreover, metals were mainly accumulated in the roots and rhizomes, while very small quantities of metals (Cd, Pb, and Zn) were measured in the shoots and stems of this plant. Therefore, the shoots and stems of *M. x giganteus* may be highly useful in producing biochars for the remediation of contaminated soils.

Due to the long residence time of biochars in soils (more than 100 years), it is necessary to evaluate their efficiency with ex situ experiments before applying them to contaminated soils. In this context, many experiments consisted in evaluating the sorption efficiency of biochars in aqueous solutions contaminated with inorganic (Regmi et al. 2012; Frišták et al. 2015; Park et al. 2016) or organic (Chen and Chen 2009; Cao et al. 2011; Tang et al. 2015) contaminants. However, few studies have evaluated biochar removal efficiency in solutions contaminated with these two types of contaminants simultaneously. Moreover, to our knowledge, no study has reported the removal efficiency of biochars produced with biomass

cultivated on contaminated soils in solutions with inorganic and organic contaminants.

The purpose of this study was to evaluate the metal sorption efficiency of eight *Miscanthus* biochars in aqueous solution to simulate interstitial water. These biochars were cultivated on a contaminated agricultural soil and produced in different pyrolysis conditions. Moreover, one biochar made from wood, uncontaminated, and already commercialized, was used as a control. The aqueous solutions were contaminated with metals and organic pollutants (polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)) in order to evaluate the removal efficiency of the biochars in the case of mono- or multicontamination.

## Materials and methods

### Biochar preparation and characterization

The *M. x giganteus* plants were cultivated on agricultural land located near a former lead smelter (Metaleurop Nord, France). The soil was mainly contaminated by Cd, Pb, and Zn with concentrations equal to  $3.6 \pm 0.3$ ,  $226.4 \pm 19.2$ , and  $301.2 \pm 28.1$  mg kg<sup>-1</sup>, respectively. The concentrations of Cd, Pb, and Zn in plants were equal to  $0.4 \pm 0.1$ ,  $8.7 \pm 0.3$ , and  $42.8 \pm 1.0$  mg kg<sup>-1</sup>, respectively. The aerial parts of this plant were harvested and dried at 105 °C before pyrolysis. Eight biochar samples (BM1 to BM8) were produced by the French agricultural research organization Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) in different pyrolysis conditions (two temperatures, two heating rates, and two residence times) (Table 1). In addition to these eight biochars, a commercialized woody biochar (BW), made from hardwood (hornbeam, beech, and oak), was also used as a control throughout the experiment. It was produced by Carbonerie Ltd. (France) at a temperature of 400 °C for 12 h. All the biochars were ground and sieved to particles less than 2 mm; no other treatment was applied on the biochars.

The pH values of the nine biochars were measured with deionized water (1:5) after stirring for 1 h (NF ISO 10390).

**Table 1** The pyrolysis parameters to obtain the eight biochars of *Miscanthus x giganteus*

Biochar samples	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8
Temperature (°C)	400	400	400	400	600	600	600	600
Heating rate (°C min <sup>-1</sup> )	5	5	10	10	5	5	10	10
Residence time (min)	45	90	45	90	45	90	45	90

The cation exchange capacities (CECs) of the biochars were determined according to the French standard (NF X31-130) using the ammonium acetate method. The contents of Cd, Pb, and Zn in the biochars were measured by atomic absorption spectrometry (AA-6800, Shimadzu) after digesting the biochar with a mixture of hydrogen peroxide and nitric acid (1:1, v/v). The specific surface area (SSA), porosity, and contents of C, H, and N were measured by CIRAD. The SSA of biochars was measured from N<sub>2</sub> isotherms using a Micromeritics ASAP2020 analyzer; the data were fit to the Brunauer-Emmet-Teller equation (BET) to calculate the surface area. The biochar's porosity was determined with a Micromeritics Autopore IV 2500 mercury porosimetry analyzer. The total C, H, and N contents were measured using an elemental analyzer (Variomacrocube, Elementar).

### Sorption experiment

The sorption efficiency of the biochars was measured for the three metals studied (Zn, Cd, and Pb) in various conditions: (i) alone, (ii) mixed together, or (iii) mixed together with eight PAHs (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, and pyrene). The experiments were inspired by the OECD (2000) Guideline 106. Briefly, a mass of 0.5 g of biochar was weighed in a polypropylene centrifuge tube (or glass tube in the presence of PAHs) filled with 23 mL of 0.01 M CaCl<sub>2</sub> and placed on a rotary shaker for 24 h at 12 rpm in a dark room at 20 °C; 0.01 M CaCl<sub>2</sub> was used to keep ionic strength similar to natural soil solutions (Frišták et al. 2015). After equilibrium was reached, 2 mL of 0.01 M CaCl<sub>2</sub> spiked with (i) Zn, Cd, or Pb; (ii) Zn, Cd, and Pb; and (iii) Zn, Cd, Pb, and the eight PAHs studied were added to each tube in order to obtain a concentration of Cd, Pb, and Zn equal to 0.06, 4, and 5 mg L<sup>-1</sup>, respectively. These concentrations are similar to those found in agricultural soils located near the Metaleurop Nord smelter (Douay et al. 2009). The PAH concentrations in the aqueous solution were chosen according to their solubility in water and were equal to the following: naphthalene, 3.68 mg L<sup>-1</sup>; acenaphthylene, 3.77 mg L<sup>-1</sup>; acenaphthene, 3.74 mg L<sup>-1</sup>; fluorene, 1.68 mg L<sup>-1</sup>; phenanthrene, 1.02 mg L<sup>-1</sup>; anthracene, 1.16 mg L<sup>-1</sup>; fluoranthene, 0.17 mg L<sup>-1</sup>; and pyrene, 0.28 mg L<sup>-1</sup>. The biochar/solution ratio was 1:50. The solution was agitated at 12 rpm in the dark, and samples were taken at 1, 7, 15, and 60 min, 24 h, and 7 days in order to reach equilibrium. According to OECD (2000) Guideline 106, to prevent modification of the biochar/solution ratio, the volume of the solution removed at the end of the experiment time did not exceed 1% of the total volume; thus, 50 µL were sampled at the different sampling times. The samples were then centrifuged for 10 min at 4000 rpm. The concentrations of metals in the liquid phase were measured with flame atomic absorption spectrometry (AAS) (AA-6800, Shimadzu) for Zn

and furnace AAS for Pb and Cd. Moreover, blanks (i.e., solutions without metals) were tested to determine whether the biochars were capable of releasing the metal studied, and the sorption of these metals on the polypropylene tubes was checked with controls. Sorption of PAHs on glass tubes was also checked and revealed no adsorption of these compounds on tube walls.

The removal efficiency (*R*%) was calculated according to following equation (Eq. 1):

$$R\% = \left( \frac{c_0 - c_t}{c_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

where *R*% is the adsorption percentage (%), *c*<sub>0</sub> is the initial concentration of Cd, Pb, or Zn in solution, and *c*<sub>*t*</sub> is the concentration of Cd, Pb, or Zn in solution at the different sampling times.

### Desorption experiment

Seven days after the beginning of the sorption experiment, the concentrations of metals in the solution were measured to verify if the metals potentially sorbed on biochars could be released. To meet this goal, after sampling the last sample for the sorption measurement, a constant volume (four fifths) of the spiked solution was removed from the centrifuge tube and replaced with the same volume of 0.01 M CaCl<sub>2</sub>. The tubes were again placed in agitation at 12 rpm for 7 days. After this period, the tubes were centrifuged for 10 min at 4000 rpm and the concentrations of Cd, Pb, and Zn were determined in the supernatant.

### Kinetic equations in single-component solutions

The first step consisted in determining the sorption rate for the different biochars in single-component solutions. To reach this goal, sorbed concentrations and sorption rates were calculated following equations (Eqs. 2 and 3).

$$C_{\text{sorbed}} = C_0 - C_t \quad (2)$$

$$R = C_{\text{sorbed}}/t \quad (3)$$

with:

<i>C</i> <sub>sorbed</sub>	The concentration of metal sorbed (mg L <sup>-1</sup> )
<i>C</i> <sub>0</sub>	The initial concentration of metal (mg L <sup>-1</sup> )
<i>C</i> <sub><i>t</i></sub>	The metal concentration measured in solution at time <i>t</i> (mg L <sup>-1</sup> )
<i>t</i>	The sampling time (min)
<i>R</i>	The sorption rate of each biochar at the different times (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )

After obtaining the sorption rate of the nine biochars, graphs representing the sorption rate as a function of the

sampling time were made. Then power regressions were calculated to obtain kinetic equations for each biochar and element.

To complete the study and fit the kinetic data, mathematical equations were established to determine (i) the order in which each metal was removed from the solution by sorption and (ii) the rate constant of the reaction. With these objectives, the zero-, first-, second-, and third-order models were used.

### Statistical analysis

The experimental data were expressed as means and standard deviations ( $n = 3$ ) and were compared statistically using the Tukey test at the 5% level. The differences between values at  $p > 0.05$  were considered not statistically significant. Moreover, all data were subjected to analysis of variance (ANOVA). All statistical tests were performed using the software R for Windows.

## Results and discussion

### Characterization of biochars

The main physicochemical characteristics of the nine biochars studied, produced according to different pyrolysis parameters, are summarized in Tables 2 and 3. These results showed the impact of the pyrolysis temperature and no significant effect of the heating rate and the residence time on the biochar characteristics.

The *Miscanthus* biochar yield, expressed as the percentage ratio of biochar mass to feedstock mass, decreased as pyrolysis temperature increased. The *Miscanthus* biochars produced at 400 °C (BC400) had a yield approximately equal to 35% versus 28% for the biochars produced at 600 °C (BC600). These results correlated well with those observed by Al-Wabel et al. (2013) with the same order of values for biochars

produced at these temperatures. Thus, even though our *Miscanthus* biochars contain metallic elements, this does not seem to affect the pyrolysis yields. The low yields of biochars can be explained by the dehydration of the hydroxyl groups as well as by the thermal degradation of lignocellulosic structures, especially for the highest temperature of the pyrolysis process (Antal and Grønli 2003; Lehmann and Joseph 2009; Novak et al. 2009; Li et al. 2014). By increasing this temperature, a decrease in the volatile matter content (around 77%) was highlighted. This result can be mainly explained by the decomposition of hemicellulosic and cellulosic compounds (Lee et al. 2013). Moreover, the increase in the pyrolysis temperature led to an augmentation of the ash content (~45%) and the SSA (the BC600 SSA was multiplied by between 130 and 2500 compared with the BC400 SSA). The ash contents for BC400 were approximately 6.7% of the initial wet biomass, whereas it was 9.7% for BC600. The increase in ash resulted from the progressive concentration of minerals and organic matter combustion residues as temperature increased (Cao and Harris 2010). These percentages are in agreement with those found in the literature for *Miscanthus* biochars, ranging from 2.7 to 35% depending on the pyrolysis parameters employed (Kim et al. 2013; Budai et al. 2014; Schimmelpfennig et al. 2014). The ash contents were described as the major factor influencing the pH value of the biochars and can increase their secondary macroporosity (Verheijen et al. 2010; Butnan et al. 2015). A rise in the SSA was commonly observed with increasing temperature (Table 2). Lee et al. (2013) observed a high increase in the SSA between biochars produced at 300 and 700 °C, with SSA equal to 0.49 and 369 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively. This increase can be attributed to the removal of volatile materials and the formation of channel structures during the pyrolysis process (Ahmad et al. 2012; Kim et al. 2013). Despite the increase of the SSA, no clear trend was observed concerning the biochar porosity. These values ranged between 8.7 and 79.7%, without demonstrating that the pyrolysis parameters had a

**Table 2** Physical characteristics of the nine biochars studied

Biochar	Yield (%)	Ash (%)	Volatile matter (%)	Density	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Porosity (%)
BM1	35.267	6.775 ± 0.205a	26.535 ± 0.092c	0.114 ± 0.002c	0.110	73.400
BM2	35.311	6.447 ± 0.073a	25.755 ± 0.276c	0.110 ± 0.001bc	0.780	77.500
BM3	35.596	6.930 ± 0.014a	26.500 ± 0.467c	0.109 ± 0.001b	0.060	61.400
BM4	36.418	6.860 ± 0.127a	26.710 ± 0.297c	0.108 ± 0.001b	0.180	79.700
BM5	28.504	9.650 ± 0.226d	5.465 ± 0.219a	0.102 ± 0.002a	111.800	75.800
BM6	27.773	9.845 ± 0.064de	5.855 ± 0.035ab	0.102 ± 0.002a	103.100	8.700
BM7	27.755	10.185 ± 0.134e	5.505 ± 0.247a	0.100 ± 0.003a	152.400	80.500
BM8	28.474	9.125 ± 0.106c	5.970 ± 0.156ab	0.103 ± 0.001a	140.800	20.500
BW	–	8.300 ± 0.042b	6.605 ± 0.290b	0.299 ± 0.004d	121.600	11.400

The different letters represent significant differences (Tukey HSD test,  $p < 0.05$ )

SSA specific surface area

**Table 3** Chemical characteristics of the nine biochars studied

Biochar	C (%)	H (%)	N (%)	pH	CEC (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	Pseudo-total (mg kg <sup>-1</sup> )		
						Cd	Pb	Zn
BM1	71.520 ± 0.000a	4.040 ± 0.014f	0.345 ± 0.049a	7.920	68.295 ± 2.119c	1.543 ± 0.053c	25.499 ± 1.119a	82.886 ± 7.219cde
BM2	72.365 ± 0.035a	4.030 ± 0.014f	0.325 ± 0.021a	7.870	67.100 ± 0.368c	1.501 ± 0.122c	17.055 ± 7.074a	76.395 ± 9.676be
BM3	71.655 ± 0.049a	3.980 ± 0.000f	0.340 ± 0.014a	7.870	72.347 ± 1.202c	1.350 ± 0.171c	19.585 ± 1.523a	50.917 ± 22.208b
BM4	71.660 ± 0.085a	3.985 ± 0.007f	0.345 ± 0.007a	8.050	68.440 ± 5.825c	1.319 ± 0.049bc	15.216 ± 2.252a	51.896 ± 2.423b
BM5	81.790 ± 0.198bc	1.985 ± 0.021cd	0.320 ± 0.028a	9.350	30.213 ± 1.265b	1.005 ± 0.090a	19.454 ± 8.384a	66.709 ± 5.223bd
BM6	82.280 ± 0.382c	1.770 ± 0.014b	0.330 ± 0.028a	9.820	27.413 ± 0.386b	1.967 ± 0.113a	18.006 ± 5.240a	65.666 ± 7.474bc
BM7	81.980 ± 0.509c	2.160 ± 0.057e	0.280 ± 0.000a	9.750	29.239 ± 1.018b	1.990 ± 0.072a	25.014 ± 6.978a	106.379 ± 15.345e
BM8	81.130 ± 0.141bc	2.070 ± 0.085de	0.300 ± 0.014a	9.540	30.514 ± 1.360b	1.073 ± 0.029ab	24.244 ± 6.634a	96.715 ± 8.328de
BW	78.995 ± 2.058b	1.505 ± 0.007a	0.980 ± 0.042b	8.410	0.887 ± 0.101a	1.004 ± 0.050a	24.179 ± 0.726a	12.604 ± 1.639a

The different letters represent significant differences (Tukey HSD test,  $p < 0.05$ )

clear effect, which is inconsistent with several studies in which an increase of biochar porosity with increasing pyrolysis temperature was observed (Kılıç et al. 2013; Hmid et al. 2014). Biochar density, similar to the values obtained in the literature, showed no differences between all the *Miscanthus* biochars: this parameter was not affected by the pyrolysis process (Augustenborg et al. 2012; Prendergast-Miller et al. 2014).

The chemical characterization of biochars showed an increase in carbon contents and a decrease in hydrogen contents (14 and 50%, respectively) with increased pyrolysis temperature. These structural modifications were probably due to the breaking of weaker bonds within the biochar structure, which is favored at high temperatures (Onay 2007). On the other hand, these modifications led to a decrease in the H/C molar ratio. Moreover, the N content was not affected by the pyrolysis process. These results showed that a high pyrolysis temperature causes the production of more aromatic biochars, as observed in several studies (Ahmad et al. 2012; Kim et al. 2013). The increase in the pyrolysis temperature led to an increase in the pH of biochars and therefore the most basic biochars were obtained at 600 °C. The increase in pH was attributed to the separation of alkali salts from the organic matrix in the feedstock as well as to the higher ash contents in biochars produced at 600 °C, as observed in many other studies (Shinogi and Kanri 2003; Novak et al. 2009; Al-Wabel et al. 2013; Butnan et al. 2015). A decrease in the CEC (51%) was highlighted with the increase of the pyrolysis temperature. Budai et al. (2014) evaluated the CEC for *Miscanthus* biochars produced between 235 and 800 °C and observed an increase of the CEC up to 475 °C followed by a decrease of the biochar CEC at a pyrolysis temperature higher than 475 °C. Note that our results were consistent with those observed by Houben et al. (2013a), who obtained a CEC value equal to 29.5 cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup> for *Miscanthus* biochar produced at 600 °C.

The metal concentrations in *Miscanthus* biochars produced at 400 °C were approximately equal to 65.5, 1.4, and 19.3 mg kg<sup>-1</sup> for Zn, Cd, and Pb, respectively. The biochars produced at

600 °C showed concentrations approximately equal to 83.8, 1.0, and 21.7 mg kg<sup>-1</sup> for Zn, Cd, and Pb, respectively. These concentrations, higher than those observed in biochars from *Miscanthus* cultivated on uncontaminated soil (Houben et al. 2013b), are, however, under the threshold values imposed by French legislation on the spreading of organic amendments designed to improve soil properties (AFNOR 2006).

To check a potential release of metals initially present in the biochars produced with *Miscanthus* cultivated on contaminated agricultural soil, experiments similar to those designed to evaluate the metal sorption efficiency were conducted but without adding metals to the solutions. The analyses revealed that the biochars released between 22 and 43% of their initial Zn concentrations for BC400 and between 25 and 36% for BC600. It is worth noting that BC600 released only 9% of its initial Cd concentration, especially after 24 h of experimentation, whereas BC400 released 100% of its initial Cd concentration. However, it is important to specify that the release of these metals became lower than 0.25 and 2.5% for Zn and Cd, respectively, for all the biochars after 7 days, demonstrating their reabsorption on biochars. For Pb, all the concentrations of Pb release were lower than the detection limit.

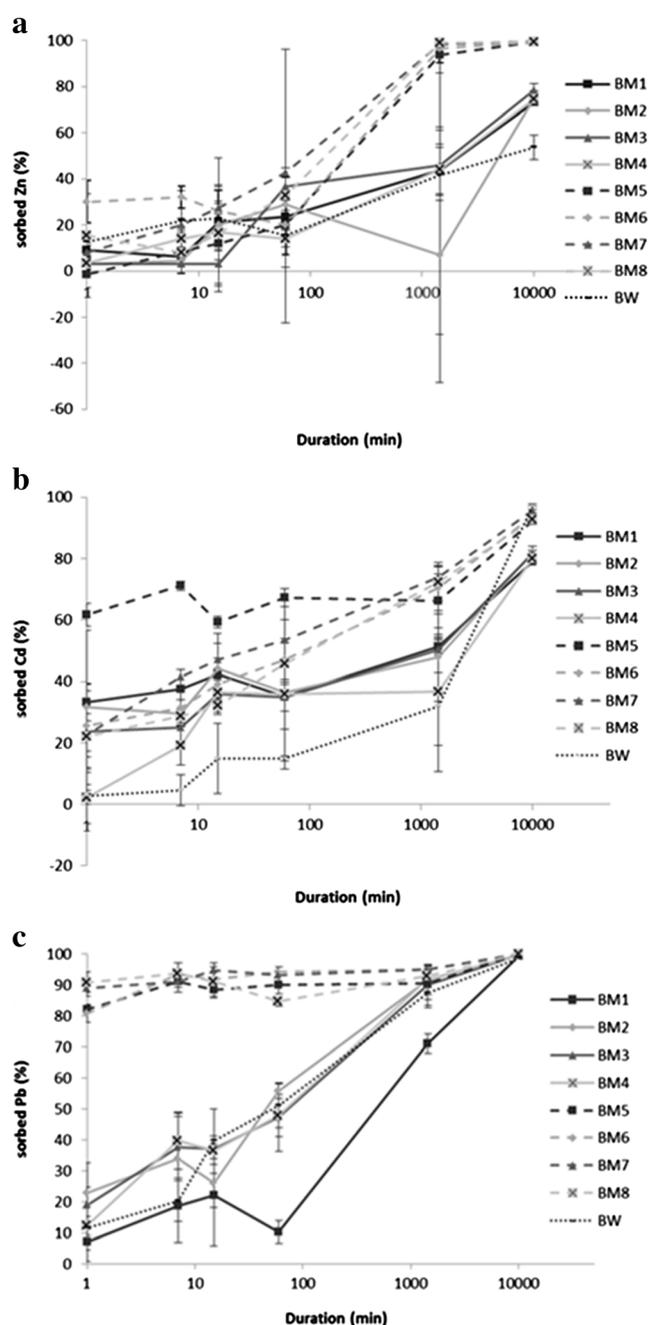
The biochar made from wood (BW) presented a basic pH and values for ash, volatile matter, C content, and SSA similar to BC600. Moreover, it showed low porosity and CEC but high N content and density. The biochar parameters were similar to those obtained by several studies that evaluated the characteristics of BWs (Al-Wabel et al. 2013; Lei and Zhang 2013; Zhang et al. 2014).

### Sorption kinetics

#### Single-component solutions

The sorption kinetics of Zn, Cd, and Pb by the nine biochars when the metals are in a single-component system is shown in

Fig. 1. For Zn and Cd, a gradual increase in the metal sorption was observed from the first minute up to the end of the experiment at 7 days. The metal sorption started slowly at the first minute with a percentage of sorption in the 3–30% range for Zn and 2–33% for Cd. Biochar BM5 was an exception, with the sorption percentage equal to 61% at the first minute for Cd. The kinetic sorption for Pb at the beginning of the experiment was different compared with Cd and Zn according to the



**Fig. 1** Sorption kinetics of **a** Zn, **b** Cd, and **c** Pb by the nine biochars when the metals were in a single component system. The *solid and dashed lines* correspond to the *Miscanthus* biochars produced at 400 and at 600 °C, respectively. The *dotted line* corresponds to the biochar made from wood

biochar tested. As for Zn and Cd, BC400 presented low sorption efficiency at the first minute (between 7 and 22%). In contrast, BC600 showed the highest sorption efficiency, ranging from 80 to 90%. This gradual increase throughout the experiment for Cd and Zn (BC400 and BC600) and Pb (BC400) differed compared with the kinetics observed in several studies that obtained a rapid metal sorption during the first 24 h. Abdel-Fattah et al. (2015) observed 100% Pb sorption within the first 25 min with a pinewood biochar. Similarly, Chen et al. (2011) and Frišták et al. (2015) obtained a rapid sorption of Cd, Pb, and Zn during the first 120 min and reached equilibrium at 24 h with biochars made from hardwood, corn straw, beech wood chips, and garden green waste residues. However, the concentrations tested in their studies were much higher than those tested in this experiment and so our solutions were more diluted. Therefore, as shown by Abdel-Fattah et al. (2015), this behavior may be due to a higher metal concentration compared with the exposed surface functional groups on the biochar.

Despite these differences, high sorption efficiency was observed for all the biochars studied and the three metals tested after 7 days of experimentation. The percentages of metal removal by biochars of *Miscanthus* varied between 73 and 99%, 78 and 96%, and 98 and 99% for Zn, Cd, and Pb, respectively. Similar percentages were also obtained in different studies (Inyang et al. 2012; Komnitsas et al. 2015; Doumer et al. 2016).

Concerning the sorption of Zn and Cd, differences were observed between BC400 and BC600. Seven days after the beginning of the experiment, the biochars produced at the highest temperature presented higher sorption efficiency than the other biochars (Supplementary data, Table S1, S2, and S3 for Zn, Cd, and Pb, respectively). Kołodyńska et al. (2012) explained that the biochar sorption efficiency depends mainly on the polarity, aromaticity, surface area, and pore size of biochars. For biochars obtained at different temperatures, the sorption of contaminants occurs by the partitioning mechanism or by surface adsorption depending on the degree of carbonization. The effect of pore distribution on sorption is important because this parameter affects the accessibility of solute molecules and can increase the number of sorption sites. Finally, metal adsorption can be caused by the formation of a surface complex with free and complexed carboxyl or hydroxyl functional groups as well as co-precipitation or surface precipitation. The active functional sites containing oxygen atoms enhance hydrophobicity and affinity for metal ions and reduce the competitive adsorption of water molecules (Kołodyńska et al. 2012). In the present experiments, the increased pyrolysis temperature led to a higher biochar pH, aromaticity, and SSA, explaining greater metal removal for BC600. This hypothesis is supported by several studies that demonstrated higher sorption efficiency with biochars produced at higher temperatures (Kołodyńska et al. 2012; Kim

et al. 2013). In the only study evaluating the efficiency of *Miscanthus* biochar in sorbing metals (Hodgson et al. 2016), the authors observed higher Zn sorption efficiency for *Miscanthus* biochars produced at temperatures higher than 450 °C.

The biochar made from wood (BW), already commercialized and used herein as a control, presented different trends in terms of the sorption of the three metals. After 7 days, the Zn removal percentage reached 53%, the lowest rate obtained of all the biochars. In contrast, for Cd and Pb, the BW presented high sorption efficiencies (96 and 99%, respectively), which were similar to those obtained with the *Miscanthus* biochars. Tan et al. (2015) clearly demonstrated the impact of the feedstock used to produce biochars on their sorption efficiency. Depending on the type of feedstock, the biochar properties were different, which explains their differences in metal removal. They notably explained that the mineral components (such as  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) originating from the feedstocks could play a major role in biochar sorption efficiency.

Multimetal solutions

The potential phenomena of competition between the metals for their sorption on biochars were evaluated, and the results are presented in Fig. 2. When the three metals were mixed together, the Zn sorption presented different trends, depending on the biochars. For BM1, BM2, and BM4, low removal percentages were observed at the beginning of the experiment (<4%). After 7 days, the sorption became more efficient, reaching a removal percentage ranging from 45 to 66%. The BM3 presented higher sorption than the other biochars produced at 400 °C at the first minute (62%), but at the end of the experiment, the sorption efficiency of BM3 was similar to the other BC400 (50%). These values were lower than those obtained for the same biochars when Zn was alone in the solution. In contrast, BC600 presented high sorption values from the first minute, between 83 and 99%, which increased during the experiment to achieve removal percentages similar to those obtained when Zn was alone in the solution (99%) after 7 days (Supplementary data, Table S4). This trend was also observed for the BW, which presented a removal percentage (54%) similar to the percentages obtained when Zn was in a single-component solution (53%).

The sorption kinetics of Cd were quite different from those of Zn. Indeed, low sorption efficiency was obtained at the first minute (0–22%) for all the biochars, but thereafter a particular trend was observed. At 24 h, negative removal percentages were obtained with BC400 and BW. Negative removal percentages indicate measured Cd concentrations higher than the initial concentration. At 7 days, the removal percentages became positive, reaching values ranging from 9 to 28% for the *Miscanthus* biochars produced at 400 °C and 73% for the BW. As for Zn, these values were much lower than those observed

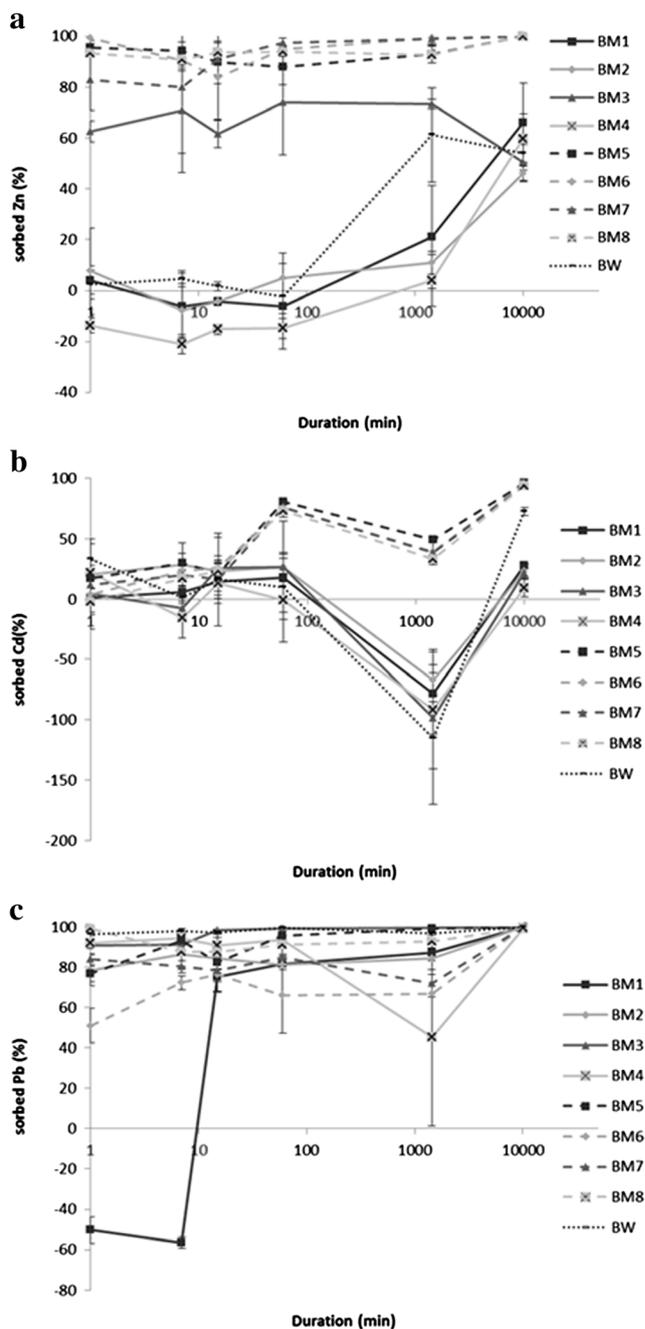


Fig. 2 Sorption kinetics of a Zn, b Cd, and c Pb by the nine biochars when the metals were mixed together. The solid and dashed lines correspond to the *Miscanthus* biochars produced at 400 and at 600 °C, respectively. The dotted line corresponds to the biochar made from wood

when the metal was alone in the solution. BC600 presented the same trend but to a lesser extent. A decrease in the removal percentages was observed at 24 h; however, these percentages stayed positive with values varying between 33 and 49%, finishing with percentages higher than 94% at 7 days (Supplementary data, Table S5). As for Zn, BC600 were not affected by the presence of several metals; these biochars presented the same sorption efficiency as those obtained with the

solution that only contained Cd. The negative removal efficiency obtained at 24 h for BC400 can be explained by a release of Cd by the biochars. As mentioned in “Characterization of biochars,” the percentage of Cd released by the biochars and measured in the extracts were near 100% at 24 h for BC400 and lower than 9% for BC600. These concentrations found in BC400 accounted for up to 275% of the Cd concentration added to the solution at the beginning of the experiment. Therefore, this release can explain the decrease of the removal efficiency observed at 24 h for BC400. Moreover, this was also demonstrated for Cd reabsorption at 7 days, explaining the rise of the sorption efficiency at the end of the experiment. Furthermore, Cd release can also be explained by competition phenomena between the three metals. Indeed, the Pb/Cd and Zn/Cd ratios were equal to 66.6 and 83.3, respectively. Therefore, the strong Cd release can be caused by a substitution of this metal by Pb and Zn on the sorption sites due to a higher presence of these two metals in the solution and greater stability between the biochars and Pb/Zn. However, to our knowledge, no study has assessed the formation constants between metals and biochars.

The presence of the Cd and Zn also modified the sorption kinetics of Pb. Contrary to the kinetics observed when Pb was alone in the solution, the sorption of Pb were very high from the first minute for all the biochars studied, with removal percentages varying between 51 and 99%, except for BM1. This trend demonstrated higher biochar removal efficiency in the first few minutes when the metals were mixed than when each metal was taken alone. These results showed faster metal sorption by the biochars, probably explained by higher mobility of the metals. Park et al. (2015) demonstrated that in a solution containing Cd, Cu, and Zn, the competitive adsorption among metals increases the mobility of these metals. BM1 presented negative sorption efficiency at 1 and 7 min. Beginning at 15 min, the percentages became positive and reached values equal to the other biochars. At the end of the experiment, the removal percentages for all the biochars studied were higher than 99%. These percentages were similar to those obtained when Pb was alone in the solution (Supplementary data, Table S6).

For Cd and Zn, different trends in removal efficiency between BC400 and BC600 and smaller removal efficiencies for BC400 were observed when the biochars were exposed to the three metals simultaneously compared with the experiments conducted with each metal taken alone, indicating that both metals and biochar types played important roles in the sorption processes. The biochar parameters that affected the removal efficiency were mainly the biochar’s polarity, aromaticity, surface area, and pore size (Kołodziejńska et al. 2012). Due to the higher biochar pH, aromaticity, and SSA, higher removal efficiency for BC600 was logically expected. Moreover, the fact that the presence of the other metals did not affect removal efficiency for BC600 allows one to assume

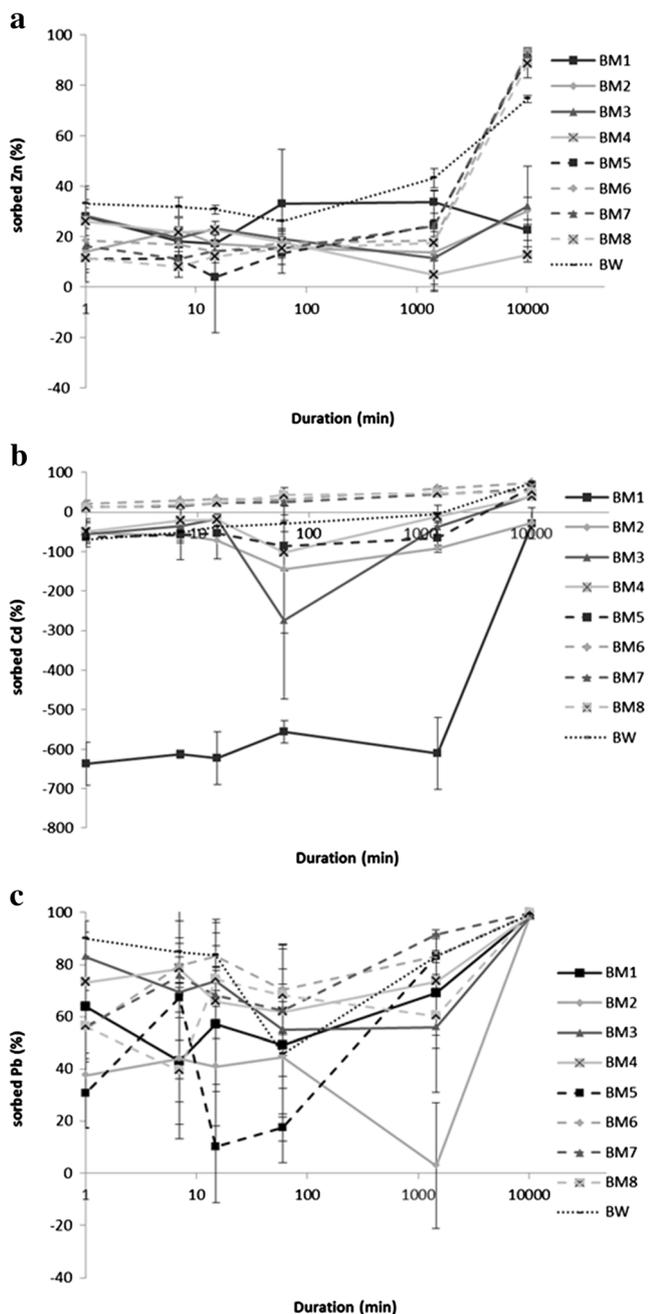
that the biochars did not reach saturation. This hypothesis can be corroborated by several studies that evaluated the adsorption capacities of different biochars exposed to metals (Kołodziejńska et al. 2012; Mohan et al. 2014; Park et al. 2015; Park et al. 2016). In these studies, all these maximum adsorption capacities are much higher than the concentrations tested in the present study, which confirms that the *Miscanthus* biochars probably did not reach saturation.

In contrast, Pb removal efficiency for BC400 and BC600 was not affected by the presence of the two other metals. This trend is quite similar to the results obtained by Park et al. (2016), who compared the removal of Pb, Cd, Zn, and Cu by sesame straw biochar when the metals were alone or mixed together in the solution. These authors observed that Pb removal efficiency was less affected by the presence of the other metals than the removal rates for Cd and Zn. They concluded that Cd and Zn could be easily exchanged and substituted with other metals, whereas Pb was more effective for ion competition against Cd and Zn for sorption sites in the biochar. The authors explained this higher affinity of Pb for biochars by Pb’s different characteristics, namely that (i) the hydrated radius of  $Pb^{2+}$  (4.01 Å) is smaller than that of  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  (4.26 and 4.30 Å, respectively), (ii) Pb has a greater affinity for functional groups, including carboxylic and phenolic groups, and (iii) Pb has a lower  $pK_H$  (negative log of hydrolysis constant) than the other two metals. Thus, Pb is more favorably adsorbed through inner sphere surface complexation or sorption.

#### Multicontaminated solutions

In the case of multicontamination (i.e., three metals and eight PAHs), the sorption kinetics differed depending on the metal tested (Fig. 3). Concerning Zn sorption, as for the condition when Zn is alone, low sorption was observed at the first minute (11–28 and 33% for the *Miscanthus* biochars and the BW, respectively). The removal percentages remained constant throughout the experiment for BC400, finishing with removal percentages ranging from 13 to 32%. These values were lower than those observed when Zn was mixed with Cd and Pb. For BC600, a significant increase in the Zn sorption was observed at 7 days, reaching removal percentages higher than 88% (Supplementary data, Table S7). These percentages were lower than those obtained when Zn was mixed with Cd and Pb. The BW presented a trend similar to BC600 with a final removal percentage equal to 74%, which was higher than the percentage obtained in the case of a multimetal contamination.

Particular trends were obtained for Cd sorption. Of all the biochars produced at 400 °C, BM5 and the BW presented a negative removal percentage, especially for BM1 ( $\leq 600\%$  during the first 24 h). The other biochars presented negative percentages, ranging from –69 to –37%. At 7 days, the removal percentages of BM3, BM4, BM5, and BW became



**Fig. 3** Sorption kinetics of **a** Zn, **b** Cd, and **c** Pb by the nine biochars when the metals were mixed together with eight PAHs. The *solid and dashed lines* correspond to the *Miscanthus* biochars produced at 400 and at 600 °C, respectively. The *dotted line* corresponds to the biochar made from wood

positive and ranged from 40 to 63%. These values were higher than those observed when the three metals were mixed together. The BM1 and BM2 biochars presented percentages still negative 7 days after the beginning of the experiment (−28 and −29%, respectively). These negative removal percentages obtained for BC400 point to a release of Cd from the biochars and thus a competition between the PAHs and Cd for the sorption sites. Moreover, these negative percentages were

obtained during the first 24 h and then rose at 7 days. This seems to show that the PAHs are first sorbed on biochars and then followed by Cd. The other biochars (BM6, BM7, and BM8) showed a more common pattern with removal percentages ranging from 11 to 21% at the beginning of the experiment to finish with percentages between 53 and 74% (Supplementary data, Table S8). However, these values were lower than those obtained when Cd was mixed with Zn and Pb, demonstrating competition between these two metals and PAHs. As observed with multimetal contamination, BC400 was more affected by the presence of several pollutants than BC600. These differences between the two types of biochar can be assigned to their characteristics, those favoring a higher sorption capacity for BC600.

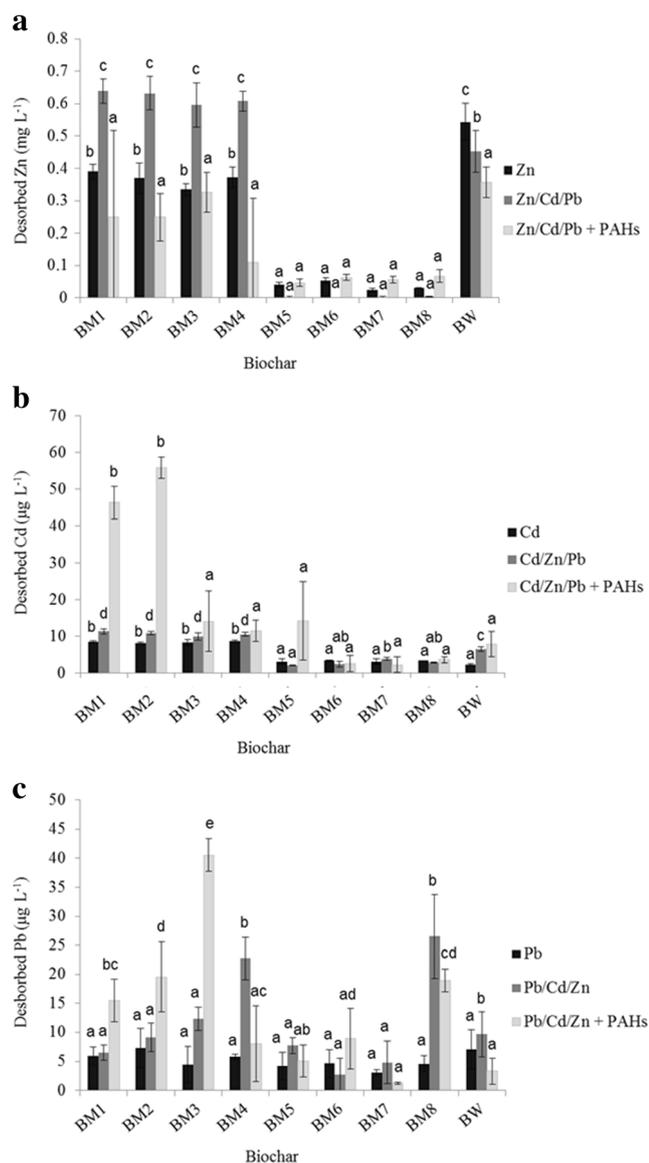
Finally, the Pb sorption in the case of multicontamination did not show a clear trend between all the biochars. At the first minute, the removal percentages were between 31 and 89%, without a clear distinction between the biochars, and at the end of the experiments, percentages were higher than 98% for all the biochars (Supplementary data, Table S9). These values were equal to those observed when Pb was alone in the solution or mixed with the two other metals.

To our knowledge, only one study has been conducted to evaluate the competition for sorption sites on biochar between PAHs and metals (Kong et al. 2011). The authors evaluated the efficiency of soybean stalk-based biochar on phenanthrene and mercury sorption, from single and binary component solutions. As in the present study, they demonstrated that the presence of phenanthrene decreased metal sorption. According to these authors, the sorption of phenanthrene, which is a nonpolar compound, was mainly caused by hydrophobic interactions, namely surface adsorption and partitioning. Mercury was bound to the biochar mainly by ion exchange, physicochemical adsorption, and precipitation and reduction reactions. In this way, the two components could compete for sorption sites on the biochars, leading to a decrease in the metal sorption. These results are in agreement with the present results and demonstrate the possible competition between organic and inorganic contaminants for the sorption on biochars, especially for the biochars produced at the lowest temperature.

**Desorption**

To ensure the irreversibility of metal sorption by biochars, the concentration of Zn, Cd, and Pb potentially released by the biochars was evaluated at the end of the sorption experiment using 0.01 M CaCl<sub>2</sub> to simulate the soil solution (see “Desorption experiment”) for three conditions: when the solution contains (i) only one metal, (ii) the three metals, and (iii) the three metals and eight PAHs (Fig. 4).

For Zn released, a similar trend was observed for the first two conditions. BC400 and BW showed a greater release of



**Fig. 4** Concentrations of **a** Zn, **b** Cd, and **c** Pb desorbed by the nine biochars during 7 days following the sorption experiment. The letters compared the efficiency of the nine biochars for each conditions (i.e., metals alone, mixed with two other metals, or mixed with two other metals and PAHs). Different letters correspond to values statistically different ( $p < 0.05$ )

Zn than BC600. BC400 released between 0.3 and 0.6 mg Zn L<sup>-1</sup>, which accounted for approximately 6–12% of the initial Zn concentration. The difference between the initial Zn concentration and that released in the solution was below 1% for BC600. This result highlighted that the chemical bounds between Zn and the chemical functions of biochars were energetically high in the context of this study. For each biochar, statistical analyses were done to compare the biochar desorption according to the three conditions. These analyses revealed higher Zn releases for the BM1, BM2 and BM3 biochars when the three metals were mixed together in

solution. No differences were observed for the other biochars when they were exposed to metals and PAHs.

For Cd, the results were quite similar to those obtained for Zn. When Cd was alone or mixed with Pb and Zn, the release of Cd by BC400 was higher than by BC600 (approximately 15 and 5% of the initial Cd concentration, respectively). When biochars were exposed to metals and PAHs, a high desorption of Cd was observed for the BM1 and BM2 biochars, corresponding to 77 and 92% of the initial Cd concentrations, respectively. The comparison for each biochar according to the three conditions revealed no differences between them, except for the BM1 and BM2 biochars, which present greater release in presence of the mix of metals and PAHs.

The Pb desorption revealed no differences between all the biochars when Pb is alone in the solution. The release of Pb was very low and accounted for 0.25% of its initial concentration. In a mixed solution of Pb, Cd, and Zn, differences were obtained between the biochars with a higher Pb desorption for the BM4 and BM8 biochars. However, the releases were still low with desorption percentages under 1% for all the biochars studied. On the other hand, the presence of metals and PAHs generated differences between the biochars. A higher desorption was observed in the presence of PAHs for the BM1, BM2, BM3, and BM8 biochars. But, as for biochars with the three metals, the desorption percentages were very low (under 1%). The comparison of the desorption for each biochar according to the three conditions revealed higher Pb desorption for (i) BM3, BM4, and BM8 when the solution contained the three metals and (ii) BM1, BM2, BM3, and BM8 when metals and PAHs were mixed in the solution than the desorption of Pb when it was alone in the solution

The desorption study revealed low desorption of Cd, Pb, and Zn for all the biochars studied, notably for BC600. These results were consistent with those obtained by other authors who concluded that the sorption of metals by the biochars is largely irreversible. Doumer et al. (2016) evaluated the sorption reversibility of biochars from sugarcane bagasse, eucalyptus forest residues, castor meal, green coconut pericarp, and water hyacinth with four metals (Cd, Cu, Pb, and Zn): most desorption values were below 2%. Similarly, Trakal et al. (2014) observed a minimum desorption of Cu from brewer's draff biochar. These various results allowed us to conclude that Cd, Pb, and Zn are not weakly bound to biochars and that the risk of their release is low.

### Kinetic equations in single-component solutions

The kinetic equations obtained with the determination of the sorption rates for the nine biochars and the three elements are detailed in Table 4. The graphs representing the sorption rate in relation to the sampling time are available in the Supplementary data (Fig. S1).

**Table 4** Kinetic equations and coefficients of determination for the nine biochars for Zn, Cd, and Pb in the single-component solution

Biochar	Element					
	Zn		Cd		Pb	
	Equation	R <sup>2</sup>	Equation	R <sup>2</sup>	Equation	R <sup>2</sup>
BM1	$y = 0.3681x^{-0.75}$	0.9805	$y = 0.0186x^{-0.916}$	0.9981	$y = 0.3056x^{-0.725}$	0.9698
BM2	$y = 0.211x^{-0.669}$	0.9546	$y = 0.0171x^{-0.905}$	0.9970	$y = 0.8892x^{-0.824}$	0.9869
BM3	$y = 0.1682x^{-0.633}$	0.9606	$y = 0.0114x^{-0.848}$	0.9981	$y = 0.9027x^{-0.824}$	0.9978
BM4	$y = 0.2642x^{-0.705}$	0.9818	$y = 0.0042x^{-0.713}$	0.9193	$y = 0.749x^{-0.795}$	0.9899
BM5	$y = 0.234x^{-0.63}$	0.9734	$y = 0.036x^{-0.967}$	0.9990	$y = 3.3751x^{-0.984}$	0.9999
BM6	$y = 1.0375x^{-0.834}$	0.9809	$y = 0.0153x^{-0.858}$	0.9998	$y = 3.4339x^{-0.983}$	0.9999
BM7	$y = 0.5518x^{-0.726}$	0.9893	$y = 0.0169x^{-0.861}$	0.9979	$y = 3.5841x^{-0.989}$	1.0000
BM8	$y = 0.46649x^{-0.726}$	0.9712	$y = 0.0131x^{-0.839}$	0.9997	$y = 3.5548x^{-0.992}$	0.9998
BW	$y = 0.6435x^{-0.831}$	0.989	$y = 0.0032x^{-0.722}$	0.9695	$y = 0.6047x^{-0.77}$	0.9899

The graphs clearly showed two distinct kinetics for the three metals and the nine biochars. Fast sorption rates were first observed for the first 30 min followed by a slow sorption rate until the end of the experiment. The kinetics adequately fit the power regression with a coefficient of determination higher than 0.95, 0.91, and 0.96 for Zn, Cd, and Pb, respectively. Moreover, differences were observed between BC400 and BC600, with generally higher sorption rates for BC600, especially for Pb. Lastly, differences between metals were also observed. A higher sorption rate was obtained at 1 min for Pb (ranging between 0.28 and 3.6 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), followed by Zn (0.14–1.5 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) and Cd (0.0014–0.03 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). These results are in agreement with those summarized in Fig. 1 and described above, which also revealed differences between BC400 and BC600 and between metals.

The kinetic data showed that the removal of each metal from the solution by sorption fit well with the second-order model (Eq. 4), which can be defined as:

$$\frac{1}{M_t} = \frac{1}{M_i} + kt \tag{4}$$

Indeed, the intercepts obtained with the experimental data were very similar to the theoretical intercepts (Table 5). Moreover, the coefficients of determination for linear regressions were high with values ranging between 0.8483 and 0.9998 for Zn, between 0.9758 and 0.9989 for Cd, and between 0.9788 and 0.9963 for Pb. However, for Cd, the sorption process did not fit the second-order model with the biochars BM5 and BW. These results are in agreement with those summarized in Fig. 1b), which showed different sorption efficiencies, compared with the other biochars, especially for

**Table 5** Second-order model constants for sorption process of Zn, Cd, and Pb by the nine biochars

Biochar	Element								
	Zn			Cd			Pb		
	k (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1/Zn <sub>i</sub> <sup>a</sup> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (L μg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1/Cd <sub>i</sub> <sup>b</sup> (L μg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (L μg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1/Pb <sub>i</sub> <sup>c</sup> (L μg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
BM1	5.00E-05	0.2439	0.9843	5.00E-06	0.0265	0.9958	4.00E-06	0.0003	0.9811
BM2	6.00E-05	0.2178	0.9554	7.00E-06	0.0253	0.9908	7.00E-06	0.0003	0.9869
BM3	7.00E-05	0.2387	0.9762	7.00E-06	0.0241	0.9966	8.00E-06	0.0003	0.9844
BM4	6.00E-05	0.2361	0.9891	6.00E-06	0.0215	0.9758	5.00E-06	0.0003	0.9916
BM5	0.0038	0.2000	0.9992	–	–	–	2.00E-05	0.0003	0.9788
BM6	0.0027	0.2000	0.9926	2.00E-05	0.0249	0.9989	2.00E-05	0.0003	0.9821
BM7	0.0132	0.2000	0.9998	3.00E-05	0.0260	0.9974	2.00E-05	0.0003	0.9802
BM8	0.0035	0.2000	0.9954	2.00E-05	0.0259	0.9976	2.00E-05	0.0003	0.9795
BW	2.00E-05	0.2572	0.8483	–	–	–	2.00E-06	0.0003	0.9963

<sup>a</sup> For Zn, C<sub>i</sub> = 5 mg L<sup>-1</sup> => 1/Zn<sub>i</sub> = 0.2 L mg<sup>-1</sup> (theoretical value)

<sup>b</sup> For Cd, C<sub>i</sub> = 60 μg L<sup>-1</sup> => 1/Cd<sub>i</sub> = 0.02 L μg<sup>-1</sup> (theoretical value)

<sup>c</sup> For Pb, C<sub>i</sub> = 4000 μg L<sup>-1</sup> => 1/Pb<sub>i</sub> = 0.00025 L μg<sup>-1</sup> (theoretical value)

BM5. Once again, substantial differences were observed between BC400 and BC600, with higher slope values for BC600 (Supplementary data, Fig. S2), demonstrating the impacts of the pyrolysis process on the sorption of metals by biochars.

## Conclusion

The present study showed that biochars from *Miscanthus* cultivated on contaminated agricultural soil are efficient in removing Cd, Pb, and Zn from aqueous solutions. Moreover, the effect of the pyrolysis temperature on biochar removal efficiency was demonstrated. Higher efficiency in the removal of metals was reported for the biochars produced at the highest temperature. Moreover, from an environmental risk point of view associated with the release of Cd (and Zn) by biochars produced from biomass grown on contaminated lands, the utilization of biochars produced at high temperature seems more appropriate. Furthermore, the desorption study indicated that the sorption process was largely irreversible. Therefore, the high sorption capacity of *Miscanthus* biochars and the low sorption reversibility confirmed that these biochars were suitable materials for the treatment of water contaminated with organic and inorganic contaminants. However, it would also be useful to evaluate the biochar's PAH removal efficiency and whether metals affect this sorption, and if so, how they affect it. The next step consists in studying and understanding the impact of biochars made from biomass cultivated on contaminated soils polluted with organic and inorganic contaminants while ensuring a durable decrease in the contaminant's environmental availability.

**Acknowledgments** The authors wish to thank the Hauts-de-France Regional Council and Bpifrance for the financial support of this research and the CIRAD for the production and characterization of the biochars.

## Compliance with ethical standards

**Conflict of interest** The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

- Abdel-Fattah TM, Mahmoud ME, Ahmed SB, Huff MD, Lee JW, Kumar S (2015) Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. *J Ind Eng Chem* 22:103–109. doi:10.1016/j.jiec.2014.06.030
- Afinor B (2006) NFU 44-051. Amendements organiques. Dénominations, spécifications, marquages
- Ahmad M, Lee SS, Dou X, Mohan D, Sung JK, Yang JE, Ok YS (2012) Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour Technol* 118:536–544. doi:10.1016/j.biortech.2012.05.042
- Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman AR (2013) Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresour Technol* 131:374–379. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.165
- Antal MJ, Gronli M (2003) The art, science, and technology of charcoal production. *Ind Eng Chem Res* 42:1619–1640. doi:10.1021/ie0207919
- Augustenborg CA, Hepp S, Kammann C, Hagan D, Schmidt O, Müller C (2012) Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions. *J Environ Qual* 41:1203–1209. doi:10.2134/jeq2011.0119
- Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles JL (2010) Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ Pollut* 158:2282–2287. doi:10.1016/j.envpol.2010.02.003
- Blum WE (2005) Functions of soil for society and the environment. *Rev Environ Sci Biotechnol* 4:75–79. doi:10.1007/s11157-005-2236-x
- Břendová K, Tlustoš P, Száková J (2015) Can biochar from contaminated biomass be applied into soil for remediation purposes? *Water Air Soil Pollut* 226:193–204. doi:10.1007/s11270-015-2456-9
- Budai A, Wang L, Gronli M, Strand LT, Antal MJ, Abiven S, Rasse DP (2014) Surface properties and chemical composition of corncob and miscanthus biochars: effects of production temperature and method. *J Agric Food Chem* 62:3791–3799. doi:10.1021/jf501139f
- Butnan S, Deenik JL, Toomsan B, Antal MJ, Vityakon P (2015) Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy. *Geoderma* 237:105–116. doi:10.1016/j.geoderma.2014.08.010
- Cao X, Harris W (2010) Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour Technol* 101:5222–5228. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.052
- Cao X, Ma L, Liang Y, Gao B, Harris W (2011) Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environ Sci Technol* 45:4884–4889
- Chen B, Chen Z (2009) Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* 76:127–133. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.02.004
- Chen X, Chen G, Chen L, Chen Y, Lehmann J, McBride MB, Hay AG (2011) Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresour Technol* 102:8877–8884. doi:10.1016/j.biortech.2011.06.078
- Douay F, Pruvot C, Waterlot C, Fritsch C, Fourrier H, Loriette A, Scheifler R (2009) Contamination of woody habitat soils around a former lead smelter in the north of France. *Sci Total Environ* 407:5564–5577. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.06.015
- Doumer ME, Rigol A, Vidal M, Mangrich AS (2016) Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn from aqueous solutions by biochars. *Environ Sci Pollut Res* 23:2684–2692. doi:10.1007/s11356-015-5486-3
- EC-European Commission (2001). Green paper—towards a European strategy for the security of energy supply. European Commission DG Energy and Transport, COM (2000), 769
- Evangeliou MW, Brem A, Ugolini F, Abiven S, Schulin R (2014) Soil application of biochar produced from biomass grown on trace element contaminated land. *J Environ Manag* 146:100–106. doi:10.1016/j.jenvman.2014.07.046
- Frišták V, Pipiška M, Lesný J, Soja G, Friesl-Hanl W, Packová A (2015) Utilization of biochar sorbents for Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> ions separation from aqueous solutions: comparative study. *Environ Monit Assess* 187(1):4093–4108. doi:10.1007/s10661-014-4093-y
- Hmid A, Mondelli D, Fiore S, Fanizzi FP, Al Chami Z, Dumontet S (2014) Production and characterization of biochar from three-

- phase olive mill waste through slow pyrolysis. *Biomass Bioenergy* 71:330–339. doi:10.1016/j.biombioe.2014.09.024
- Hodgson E, Lewys-James A, Ravella SR, Thomas-Jones S, Perkins W, Gallagher J (2016) Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks. *Bioresour Technol* 214:574–581. doi:10.1016/j.biortech.2016.05.009
- Houben D, Evrard L, Sonnet P (2013a) Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.) *Biomass Bioenergy* 57:196–204. doi:10.1016/j.biombioe.2013.07.019
- Houben D, Evrard L, Sonnet P (2013b) Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere* 92:1450–1457. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.03.055
- Inyang M, Gao B, Yao Y, Xue Y, Zimmerman AR, Pullammanappallil P, Cao X (2012) Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresour Technol* 110:50–56. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.072
- Janus A, Pelfrène A, Heymans S, Deboffe C, Douay F, Waterlot C (2015) Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on *Miscanthus* biochars. *J Environ Manag* 162:275–289. doi:10.1016/j.jenvman.2015.07.056
- Kabata-Pendias A, Pendias H (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton
- Kılıç M, Kirbıyık Ç, Çepeliogullar Ö, Pütün AE (2013) Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. *Appl Surf Sci* 283:856–862. doi:10.1016/j.apsusc.2013.07.033
- Kim WK, Shim T, Kim YS, Hyun S, Ryu C, Park YK, Jung J (2013) Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresour Technol* 138:266–270. doi:10.1016/j.biortech.2013.03.186
- Kim M-S, Min H-G, Koo N, Park J, Lee SH, Bak GI, Kim JG (2014) The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments. *J Environ Manag* 146:124–130. doi:10.1016/j.jenvman.2014.07.001
- Kobyas M, Demirbas E, Senturk E, Ince M (2005) Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour Technol* 96:1518–1521. doi:10.1016/j.biortech.2004.12.005
- Kołodnyńska D, Wnętrzak R, Leahy JJ, Hayes MHB, Kwapiński W, Hubicki Z (2012) Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chem Eng J* 197:295–305. doi:10.1016/j.cej.2012.05.025
- Komnitsas K, Zaharaki D, Pyliotis I, Vamvuka D, Bartzas G (2015) Assessment of pistachio shell biochar quality and its potential for adsorption of heavy metals. *Waste Biomass Valoriz* 6:805–816. doi:10.1007/s12649-015-9364-5
- Kong H, He J, Gao Y, Wu H, Zhu X (2011) Cosorption of phenanthrene and mercury(II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar. *J Agric Food Chem* 59:12116–12123. doi:10.1021/jf202924a
- Lee Y, Eum PRB, Ryu C, Park YK, Jung JH, Hyun S (2013) Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of *Geodae-Uksae* 1. *Bioresour Technol* 130:345–350. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.012
- Lehmann J, Joseph S (2009) Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan, Sterling
- Lei O, Zhang R (2013) Effects of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. *J Soils Sediments* 13:1561–1572. doi:10.1007/s11368-013-0738-7
- Lewandowski I, Scurlock JM, Lindvall E, Christou M (2003) The development and current status of perennial rhizomatous grasses as energy crops in the US and Europe. *Biomass Bioenergy* 25:335–361. doi:10.1016/S0961-9534(03)00030-8
- Li J, Li Y, Wu Y, Zheng M (2014) A comparison of biochars from lignin, cellulose and wood as the sorbent to an aromatic pollutant. *J Hazard Mater* 280:450–457. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.033
- Martin TA, Ruby MV (2004) Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil. *Remediat J* 14:35–53. doi:10.1002/rem.20011
- Mohan D, Sarswat A, Ok YS, Pittman CU (2014) Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresour Technol* 160:191–202. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.120
- Novak JM, Lima I, Xing B, Gaskin JW, Steiner C, Das KC, Schomberg H (2009) Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Ann Environ Sci* 3:195–206
- Nsanganwimana F, Pourrut B, Mench M, Douay F (2014) Suitability of *Miscanthus* species for managing inorganic and organic contaminated land and restoring ecosystem services. A review. *J Environ Manag* 143:123–134. doi:10.1016/j.jenvman.2014.04.027
- Nsanganwimana F, Pourrut B, Waterlot C, Louvel B, Bidar G, Labidi S, Douay F (2015) Metal accumulation and shoot yield of *Miscanthus x giganteus* growing in contaminated agricultural soils: insights into agronomic practices. *Agric Ecosyst Environ* 213:61–71. doi:10.1016/j.agee.2015.07.023
- OECD (2000) Guideline TG 106. OECD Guideline for the testing of chemicals. Adsorption–desorption using a batch equilibrium method
- Onay O (2007) Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Process Technol* 88:523–531. doi:10.1016/j.fuproc.2007.01.001
- Park J-H, Cho J-S, Ok YS, Kim SH, Kang SW, Choi IW, Seo DC (2015) Competitive adsorption and selectivity sequence of heavy metals by chicken bone-derived biochar: batch and column experiment. *J Environ Sci Health A* 50:1194–1204. doi:10.1080/10934529.2015.1047680
- Park JH, Ok YS, Kim SH, Cho JS, Heo JS, Delaune RD, Seo DC (2016) Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere* 142:77–83. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.05.093
- Prendergast-Miller MT, Duvall M, Sohi SP (2014) Biochar-root interactions are mediated by biochar nutrient content and impacts on soil nutrient availability: biochar-root interactions. *Eur J Soil Sci* 65:173–185. doi:10.1111/ejss.12079
- Regmi P, Moscoso JLG, Kumar S, Cao X, Mao J, Schafraan G (2012) Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J Environ Manag* 109:61–69. doi:10.1016/j.jenvman.2012.04.047
- Rodríguez-Vila A, Covelo EF, Forján R, Asensio V (2015) Recovering a copper mine soil using organic amendments and phytomanagement with *Brassica juncea* L. *J Environ Manag* 147:73–80. doi:10.1016/j.jenvman.2014.09.011
- Schimmelpennig S, Müller C, Grünhage L, Koch C, Kammann C (2014) Biochar, hydrochar and uncarbonized feedstock application to permanent grassland—effects on greenhouse gas emissions and plant growth. *Agric Ecosyst Environ* 191:39–52. doi:10.1016/j.agee.2014.03.027
- Shinogi Y, Kanri Y (2003) Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresour Technol* 90:241–247. doi:10.1016/S0960-8524(03)00147-0
- Tan X, Liu Y, Zeng G, Wang X, Hu X, Gu Y, Yang Z (2015) Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125:70–85. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.058

- Tang J, Lv H, Gong Y, Huang Y (2015) Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. *Bioresour Technol* 196:355–363. doi:[10.1016/j.biortech.2015.07.047](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.047)
- Trakal L, Šigut R, Šillerová H, Faturíková D, Komárek M (2014) Copper removal from aqueous solution using biochar: effect of chemical activation. *Arab J Chem* 7:43–52. doi:[10.1016/j.arabjc.2013.08.001](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.001)
- Verheijen F, Jeffery S, Bastos AC, van der Velde M, Dias I (2010) Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. *EUR*, 24099, 162. doi:[10.2788/472](https://doi.org/10.2788/472)
- Yu XY, Ying GG, Kookana RS (2009) Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere* 76:665–671. doi:[10.1016/j.chemosphere.2009.04.001](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.001)
- Zhang X, He L, Samah AK, Lin K, Liu Y, Li J, Wang H (2014) Retention and release of diethyl phthalate in biochar-amended vegetable garden soils. *J Soils Sediments* 14:1790–1799. doi:[10.1007/s11368-014-0929-x](https://doi.org/10.1007/s11368-014-0929-x)

### 3. Capacité de sorption/désorption des HAP en solution par les biochars de miscanthus et le biochar de ligneux

La démarche a reposé sur des essais de sorption/désorption de huit HAP (naphtalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène) par huit biochars de miscanthus et par un biochar de ligneux, commercialisé. Afin d'évaluer les effets de la contamination métallique sur la sorption/désorption des HAP, les solutions ont été contaminées soit par un mélange des huit HAP, soit par un mélange des huit HAP et de Cd, Pb et Zn.

#### 3.1. Résultats des expérimentations de sorption et désorption

##### 3.1.1. Comportement des huit HAP issus de la pyrolyse

Dans le but d'évaluer les interférences potentielles des HAP apportés avec les biochars dans l'évaluation de leur capacité de sorption de ces contaminants, il a été réalisé un essai préliminaire de désorption en solution non contaminée. Les résultats obtenus de l'expérimentation sont donnés dans le Tableau 4.1.

**Tableau 4.1 : Concentrations maximales en HAP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) rejetés par les biochars de miscanthus (BM1 à BM8) et le biochar de ligneux (BW) en solution non contaminée sur toute la durée de l'expérimentation**

	Naphtalène	Acénaphthylène	Acénaphtène	Fluorène	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène	Pyrène	$\Sigma$ 8 HAP
BM1	9,5	< 2,8	36,3	< 2,04	< 2,99	11,7	< 4,08	< 3,09	<b>57,5</b>
BM2	< 0,88	< 2,8	63,3	< 2,04	5,5	12,9	< 4,08	< 3,09	<b>81,7</b>
BM3	9,4	< 2,8	36,2	< 2,04	< 2,99	14,3	< 4,08	< 3,09	<b>59,9</b>
BM4	< 0,88	< 2,8	< 9,16	< 2,04	< 2,99	14,3	< 4,08	< 3,09	<b>14,3</b>
BM5	9,5	< 2,8	< 9,16	< 2,04	< 2,99	18,1	< 4,08	< 3,09	<b>27,5</b>
BM6	< 0,88	< 2,8	< 9,16	< 2,04	< 2,99	15,2	< 4,08	< 3,09	<b>15,2</b>
BM7	9,5	< 2,8	< 9,16	< 2,04	7,8	14,2	< 4,08	< 3,09	<b>31,5</b>
BM8	< 0,88	< 2,8	< 9,16	< 2,04	< 2,99	14,3	< 4,08	< 3,09	<b>14,3</b>
BW	27,0	< 2,8	36,3	< 2,04	< 2,99	20,9	< 4,08	< 3,09	<b>84,1</b>

La concentration maximale mesurée en solution pour l'ensemble des huit HAP a été égale à  $84,1 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le biochar de ligneux (Tableau 4.1). Les concentrations des huit HAP mesurées dans les solutions pour les biochars de miscanthus ont été comprises entre  $14,3$  et  $81,7 \mu\text{g L}^{-1}$ . Par ailleurs, il est à noter que les concentrations les plus élevées en HAP ont été mesurées pour le naphtalène, l'acénaphtène et l'anthracène.

La comparaison de la concentration en huit HAP entre les biochars a montré une quantité plus importante d'HAP rejetés par les biochars produits à 400°C (en moyenne 53,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) par rapport à ceux obtenus à 600°C (en moyenne 22,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

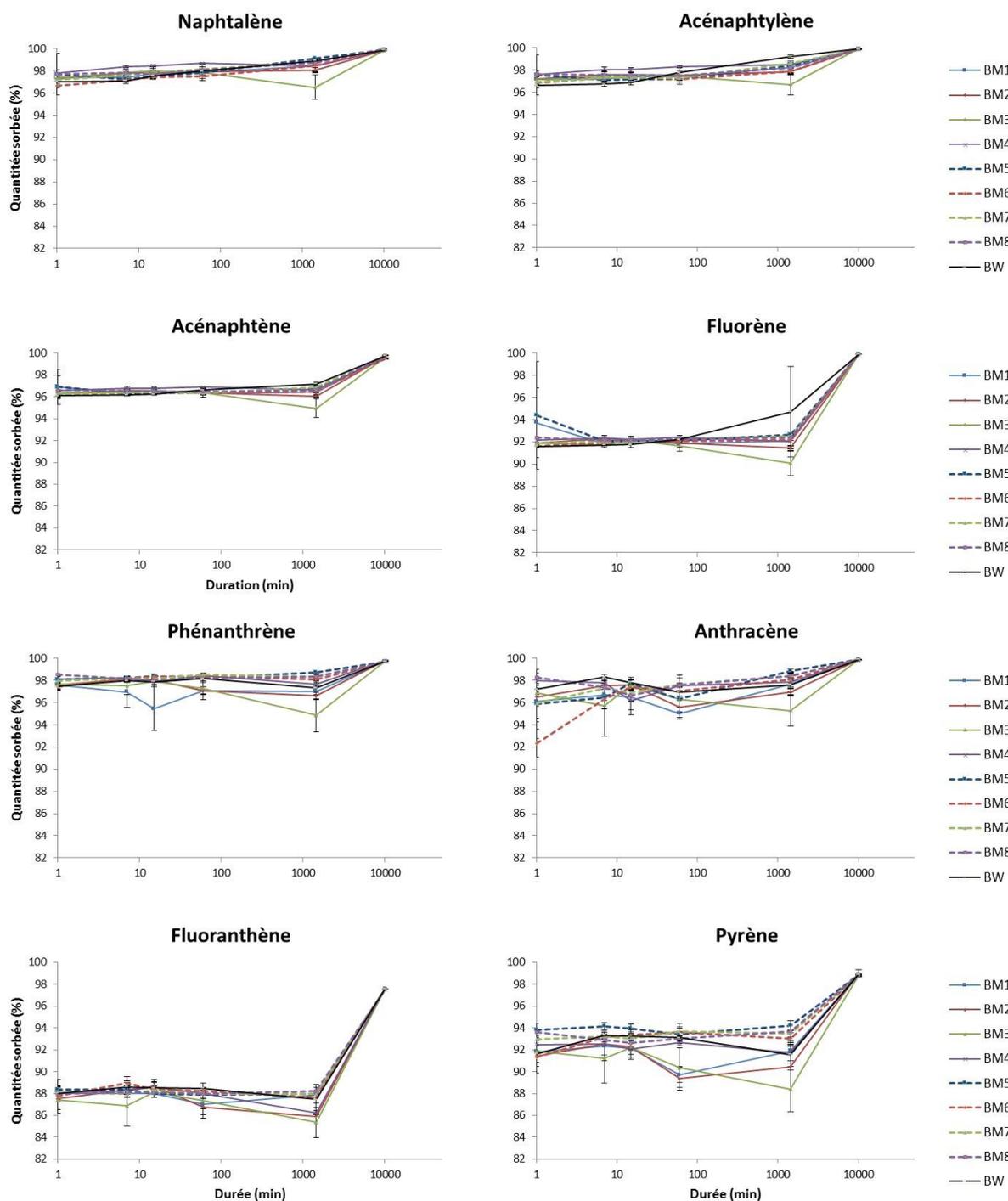
Pour certains HAP, des différences ont été observées selon les biochars. Les solutions correspondant aux biochars BM1, BM3, BM5 et BM7 ont présenté des concentrations en naphthalène plus élevées (entre 9,4 et 9,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) que celles des solutions des autres biochars (concentrations inférieures à la limite de détection). Dans le cas de l'acénaphène, les biochars BM1, BM2 et BM3 ont rejeté des quantités plus élevées (entre 36,2 et 63,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) que les autres biochars (concentrations inférieures à la limite de détection). De plus, les biochars BM2 et BM7 ont rejeté respectivement 5,5 et 7,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  de phénanthrène, tandis que les concentrations pour les autres biochars ont été inférieures à la limite de détection. Dans le cas de l'anthracène, l'ensemble des biochars a rejeté des quantités comprises entre 11,7 et 20,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Les biochars produits à 400°C ont rejeté en moyenne 13,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  d'anthracène contre 15,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  pour les biochars produits à 600°C. Enfin, dans le cas de l'acénaphthylène, du fluorène, du fluoranthène et du pyrène, toutes les concentrations ont été inférieures à la limite de détection.

Les biochars de miscanthus ont présenté les plus faibles concentrations en huit HAP rejetés en solution (entre 14,3 et 81,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) par rapport au biochar de ligneux (84,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). De plus, ce biochar a arboré la concentration en naphthalène et en anthracène rejetée en solution la plus élevée.

Pour les quatre HAP ayant montré des concentrations rejetées par les biochars quantifiables, celles-ci ont été comparées aux concentrations en HAP ajoutées dans les essais en solution. Ces concentrations en HAP rejetés en solution n'ont pas excédé 1,8 % de la concentration en HAP ajoutés dans les essais. Au vu de la faiblesse de ce ratio, les concentrations en HAP rejetés par les biochars n'ont pas été prises en compte dans la démarche.

### 3.1.2. Sorption des huit HAP apportés en mélange

La Figure 4.1 présente, pour chacun des huit HAP retenus, l'évolution temporelle des pourcentages sorbés pour les neuf biochars dans un contexte de contamination organique uniquement.



**Figure 4.1 : Cinétique de sorption des huit HAP par les neuf biochars en solution contaminée en HAP uniquement.** Les lignes de couleur pleines ou en tirets représentent respectivement les biochars de miscanthus pyrolysés à 400°C (BM1 à BM4) et à 600°C (BM5 à BM8). La ligne noire correspond au biochar de ligneux (BW).

Dès la première minute de l'expérimentation, il a été observé une très forte capacité de sorption du biochar de ligneux et cela pour les huit HAP avec des pourcentages de sorption supérieurs à 88,0 %. Quelques différences ont cependant été notées selon les HAP. Le fluorène, le

fluoranthène et le pyrène ont présenté des pourcentages de sorption légèrement plus faibles (en moyenne, respectivement 92,4, 88,2 et 92,6 %) que les autres HAP (sorption moyenne comprise entre 96,5 et 97,8 %) durant les 24 premières heures.

Les biochars de miscanthus ont également montré une très forte capacité de sorption pour les huit HAP. En effet, les pourcentages de sorption ont tous été supérieurs à 87,4 %. De nouveau, le fluorène, le fluoranthène et le pyrène ont présenté des pourcentages de sorption légèrement plus faibles (en moyenne, respectivement 92,1, 87,8 et 92,4 %) que les autres HAP (sorption moyenne comprise entre 96,5 et 97,8 %) durant les 24 premières heures.

La comparaison de la capacité de sorption entre les biochars n'a pas montré de réelles différences durant la phase de sorption. Cependant, sur les premières 24 heures de l'expérimentation, bien que cela ne soit pas significatif sur le plan statistique, la capacité de sorption des biochars de miscanthus produits à 600°C (BM5 à BM8) a été sensiblement supérieure à celle observée pour les biochars issus d'une pyrolyse à 400°C (BM1 à BM4). Cependant, après 7 jours, tous les biochars ont montré des capacités de sorption similaires pour l'acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène (sorption de l'ordre respectivement de 99,5 - 99,8 %, 99,9 %, 99,7 - 99,8 %, 97,6 % et 98,8 - 99,0 %).

Pour le naphthalène, l'acénaphthylène et l'anthracène, des différences significatives ont été observées entre les biochars (Tableau 4.2). En effet, l'analyse statistique a mis en évidence une plus forte capacité de sorption des biochars BM6, BM7 et BM8 en comparaison des biochars BM2, BM3 et BM4. Cependant, les différences significatives obtenues entre les biochars pour ces trois HAP sont à mettre en relation avec de très faibles écart-types au regard de ceux se rapportant aux autres HAP. Sur l'ensemble des biochars, les pourcentages de sorption obtenus ont été respectivement compris entre 99,9 – 100 %, 99,8 – 99,9 % et 99,8 – 99,9 % pour le naphthalène, l'acénaphthylène et l'anthracène.

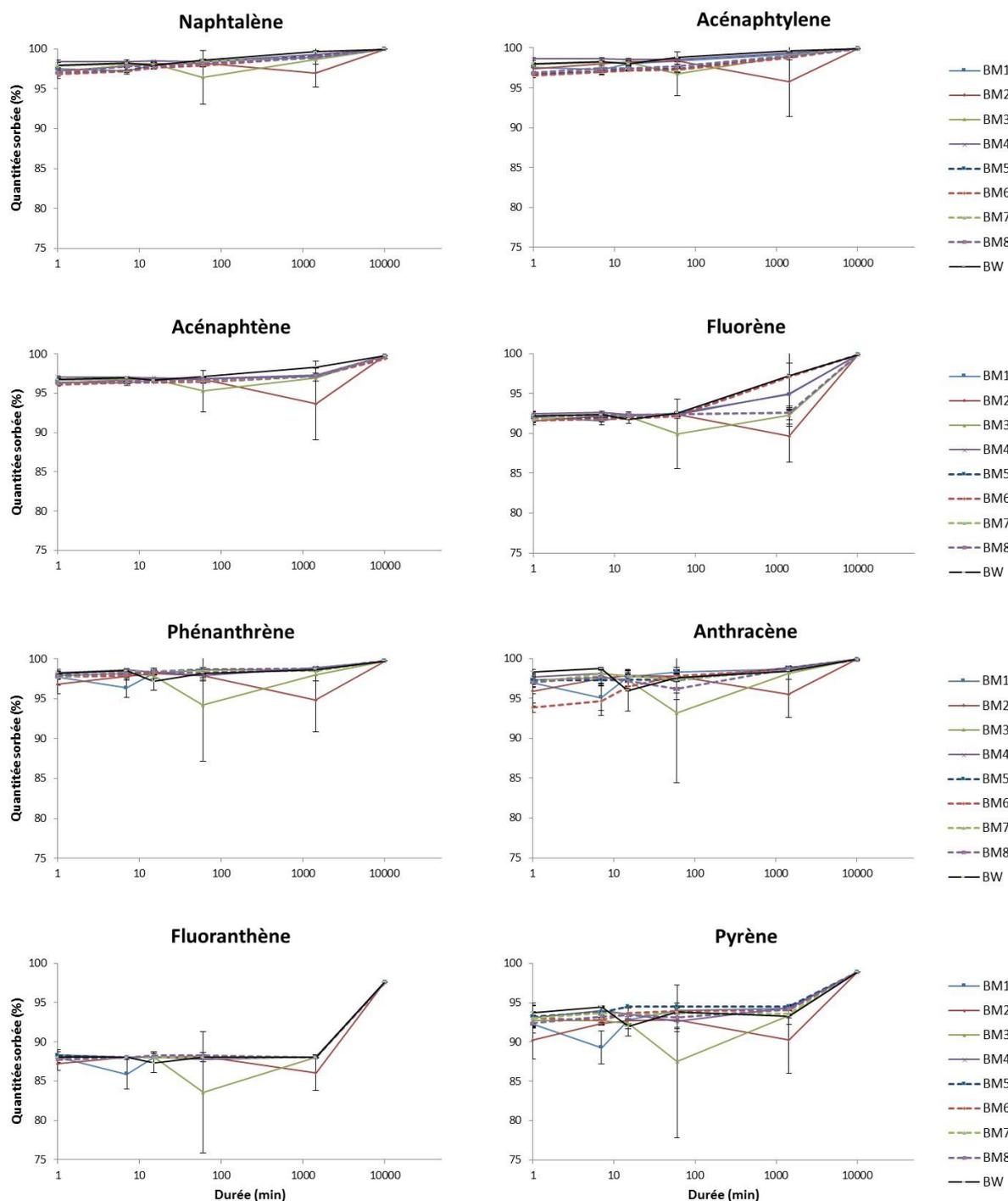
Au bilan, l'ensemble de ces résultats a montré une très forte capacité de sorption de tous les biochars (miscanthus et ligneux) pour les huit HAP, avec des pourcentages proches de 100 %.

**Tableau 4.2 : Comparaison de la capacité de sorption du naphthalène, de l'acénaphthylène et de l'anthracène entre les neuf biochars à l'issue de la phase de sorption dans les solutions contaminées uniquement en HAP. Le signe « ≈ » signifie une capacité de sorption identique, le signe « > », une capacité de sorption significativement plus élevée et le signe « < », une capacité de sorption significativement plus faible. Chaque signe compare la capacité du biochar de la ligne avec celle du biochar de la colonne.**

		BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8	BW
BM1	Naphtalène	[hatched]	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	Acénaphthylène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	Anthracène		>	>	>	>	≈	≈	≈	≈
BM2	Naphtalène	[hatched]	≈	≈	≈	<	<	<	≈	
	Acénaphthylène		<	≈	<	≈	≈	≈	≈	
	Anthracène		≈	≈	≈	<	<	<	<	
BM3	Naphtalène	[hatched]	≈	≈	≈	<	<	<	≈	
	Acénaphthylène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Anthracène		≈	≈	≈	<	<	<	<	
BM4	Naphtalène	[hatched]	≈	≈	≈	<	<	<	≈	
	Acénaphthylène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Anthracène		≈	≈	≈	<	<	<	<	
BM5	Naphtalène	[hatched]	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Acénaphthylène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Anthracène		≈	≈	≈	<	<	<	<	
BM6	Naphtalène	[hatched]	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Acénaphthylène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Anthracène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
BM7	Naphtalène	[hatched]	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Acénaphthylène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Anthracène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
BM8	Naphtalène	[hatched]	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Acénaphthylène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Anthracène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
BW	Naphtalène	[hatched]	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Acénaphthylène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
	Anthracène		≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	

### 3.1.3. Influence des métaux sur la sorption des HAP apportés en mélange

La Figure 4.2 présente, pour chacun des huit HAP, l'évolution temporelle des pourcentages sorbés par les neuf biochars et ceci, en solution contaminée en HAP et en Cd, Pb et Zn.



**Figure 4.2 : Cinétique de sorption des huit HAP par les neuf biochars en solution contaminée en HAP et en métaux.** Les lignes de couleur pleines ou en tirets représentent respectivement les biochars de miscanthus pyrolysés à 400°C (BM1 à BM4) et à 600°C (BM5 à BM8). La ligne noire correspond au biochar de ligneux (BW).

Dès la première minute de l'expérimentation, il a été observé une très forte capacité de sorption du biochar de ligneux et cela pour les huit HAP avec des pourcentages de sorption supérieurs à 88,0 %. Quelques différences ont cependant été notées selon les HAP. Durant les 24 premières

heures, le fluorène, le fluoranthène et le pyrène ont présenté des sorptions plus faibles (en moyenne, respectivement 93,2, 87,9 et 93,5 %) en comparaison des autres HAP (sorptions moyennes comprises entre 97,2 et 98,6 %).

Les biochars de miscanthus ont également montré une très forte capacité de sorption dès les premières minutes de l'expérimentation et ceci, pour les huit HAP, avec des pourcentages d'HAP sorbés supérieurs à 87,2 %. De nouveau, le fluorène, le fluoranthène et le pyrène ont présenté des pourcentages de sorption plus faibles (en moyenne, respectivement 92,5, 87,8 et 93,0 %) que les autres HAP (sorptions moyennes comprises entre 96,6 et 98,0 %), durant les 24 premières heures.

Durant les 24 premières heures, il n'a pas été observé de différences statistiques entre les biochars de miscanthus produits à 400°C et ceux produits à 600°C. Après 7 jours, tous les biochars ont montré une capacité de sorption similaire pour le naphthalène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène et le fluoranthène (pourcentages de sorption compris entre 97,6 et 99,9 %).

Pour l'acénaphthylène et l'acénaphène, des différences significatives ont été observées entre les biochars (Tableau 4.3). A la différence des résultats en solution contaminée en HAP uniquement, les biochars BM5 et BM6 ont présenté des pourcentages de sorption de ces deux HAP inférieures à ceux obtenus pour les autres biochars. Cependant, les différences significatives obtenues entre les biochars pour ces deux HAP sont, de nouveau, à mettre en relation avec de très faibles écart-types au regard de ceux se rapportant aux autres HAP. Sur l'ensemble des biochars, les pourcentages obtenus étaient respectivement compris entre 99,8 – 99,9 % et 99,4 – 99,8 % pour l'acénaphthylène et l'acénaphène. Ainsi, l'ensemble de ces résultats a montré une très forte capacité de sorption de tous les biochars (miscanthus et ligneux) pour les huit HAP, avec des pourcentages proches de 100 %.

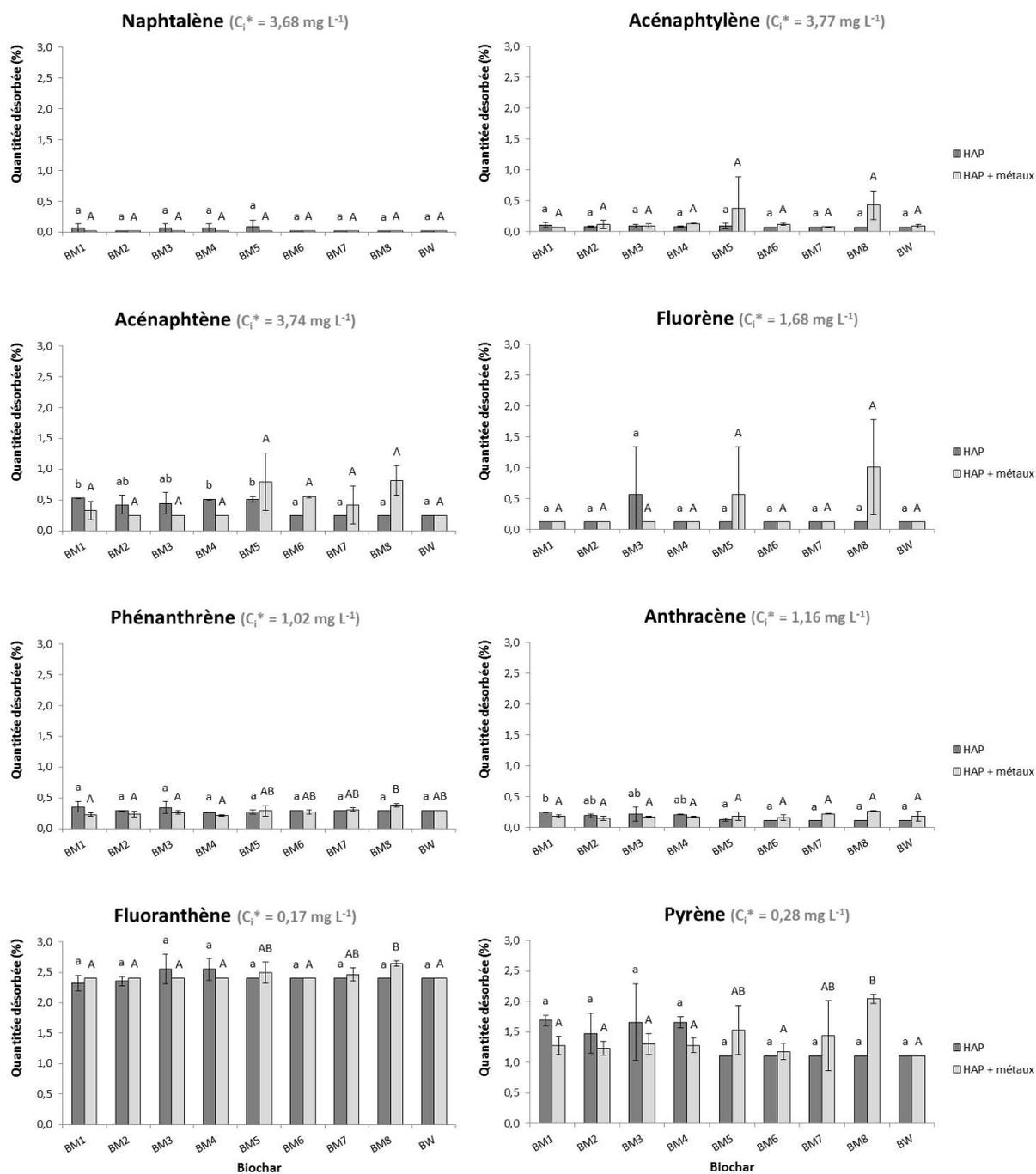
**Tableau 4.3 : Comparaison de la capacité de sorption de l'acénaphthylène et de l'acénaphène entre les neuf biochars à l'issue de la phase de sorption dans les solutions contaminées en HAP et en métaux. Le signe « ≈ » signifie une capacité de sorption identique, le signe « > », une capacité de sorption significativement plus élevée et le signe « < », une capacité de sorption significativement plus faible. Chaque signe compare la capacité du biochar de la ligne avec celle du biochar de la colonne.**

		BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8	BW
BM1	Acénaphthylène		≈	≈	≈	>	≈	≈	≈	≈
	Acénaphène		≈	≈	≈	>	>	≈	≈	≈
BM2	Acénaphthylène			≈	≈	>	≈	≈	≈	≈
	Acénaphène			≈	≈	>	>	≈	≈	≈
BM3	Acénaphthylène				≈	>	≈	≈	≈	≈
	Acénaphène				≈	>	>	≈	≈	≈
BM4	Acénaphthylène					>	≈	≈	≈	≈
	Acénaphène					>	>	≈	≈	≈
BM5	Acénaphthylène						<	<	<	<
	Acénaphène						≈	<	<	<
BM6	Acénaphthylène							≈	≈	≈
	Acénaphène							<	<	<
BM7	Acénaphthylène								≈	≈
	Acénaphène								≈	≈
BM8	Acénaphthylène									≈
	Acénaphène									≈
BW	Acénaphthylène									
	Acénaphène									

### 3.1.4. Influence des métaux sur la désorption des HAP apportés en mélange

Afin de s'assurer du caractère irréversible de la sorption des HAP par les neuf biochars, les concentrations en HAP ont été mesurées dans la solution après les 7 jours de désorption et comparées aux concentrations initialement fixées par les biochars (Figure 4.3).

## Chapitre 4 : Influence des paramètres de pyrolyse sur la sorption/désorption de contaminants métalliques et organiques par les biochars de miscanthus



**Figure 4.3 : Quantité en HAP désorbés (%) par les neuf biochars durant les 7 jours suivant la phase de sorption.** Les pourcentages ont été calculés par rapport aux concentrations initiales en HAP ajoutés au lancement de la phase de sorption. Les lettres minuscules comparent l'aptitude à la désorption des HAP des biochars pour la modalité « solution contaminée en HAP » et les lettres majuscules comparent l'aptitude à la désorption des HAP des biochars pour la modalité « solution contaminée par des HAP et des métaux ». Les lettres différentes correspondent à des valeurs statistiquement différentes ( $p < 0,05$ ).  $*C_i$  = concentration initiale de l'HAP introduit au début de la phase de sorption.

Les quantités désorbées par le biochar de ligneux ont été très faibles pour l'ensemble des HAP. La plus faible désorption a été observée pour le naphtalène avec un pourcentage de désorption

égal à 0,02 % et la plus forte désorption a été obtenue dans le cas du fluoranthène (2,4 %). La présence de Cd, Pb et Zn en solution n'a pas significativement modifié les pourcentages de désorption des huit HAP.

Les biochars de miscanthus ont également montré une très faible désorption de l'ensemble des HAP. La plus faible quantité désorbée a été obtenue pour le naphthalène (avec un pourcentage de désorption compris entre 0,02 et 0,09 %) et la plus forte quantité pour le fluoranthène (pourcentage de désorption compris entre 2,3 et 2,6 %).

Des différences ont cependant été observées entre les biochars selon la contamination de la solution. En présence d'HAP uniquement, la désorption de l'acénaphthène et de l'anthracène a présenté des différences selon le biochar considéré. Dans le cas de l'acénaphthène, les biochars BM1, BM4 et BM5 ont montré une désorption plus élevée (respectivement 0,53 %, 0,51 % et 0,51 %) que les biochars BM6 à BM8 qui ont présenté un pourcentage de désorption égal à 0,24 %. Pour l'anthracène, le biochar BM1 a présenté un pourcentage de désorption (égal à 0,25 %) significativement plus élevé que ceux relatifs aux biochars BM5 à BM8 (dont les pourcentages de désorption ont été compris entre 0,11 et 0,13 %). Dans le cas des essais en solution avec HAP et métaux, le biochar BM8 a présenté une désorption plus élevée que celles des autres biochars pour le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène. Dans le cas du phénanthrène, le pourcentage de désorption de BM8 (0,38 %) a été significativement plus élevé que celui des biochars BM1 à BM4 (compris entre 0,22 et 0,26 %). Pour le fluoranthène, la désorption du biochar BM8 (2,64 %) a été plus importante que celles des biochars BM1 à BM4 et BM6 (2,40 % pour l'ensemble de ces biochars). Enfin, pour le pyrène, le biochar BM8 a également présenté un pourcentage de désorption (2,04 %) supérieur à ceux des biochars BM1 à BM4 et BM6 (compris entre 1,10 et 1,30 %).

La comparaison des valeurs de désorption obtenues avec les biochars de miscanthus et de celles obtenues avec le biochar de ligneux a montré quelques différences. Dans les solutions contaminées uniquement en HAP, les biochars BM1, BM2 et BM5 ont présenté une plus forte désorption que le biochar BW dans le cas de l'acénaphthène (respectivement 0,53, 0,51 et 0,51 % pour BM1, BM2 et BM5 et 0,24 % pour BW). De plus, dans le cas de l'anthracène, le biochar BM1 a montré une plus forte désorption que BW (0,25 % pour BM1 et 0,11 % pour BW). En présence d'HAP et de métaux, une plus forte désorption de BM8 a été obtenue dans le cas du fluoranthène et du pyrène (respectivement 2,64 et 2,04 %) par rapport à BW (2,40 et 1,10 %).

Des tests statistiques ont été réalisés dans le but de comparer la désorption des HAP de chaque biochar entre les modalités « solution contaminée en HAP » et « solution contaminée en HAP

et en métaux ». Il s'est avéré que des différences ont été observées pour cinq HAP, soit l'acénaphthylène, l'acénaphthène, le phénanthrène, l'anthracène et le fluoranthène (Tableau 4.4). Ces comparaisons ont ainsi montré une augmentation de la désorption, majoritairement pour les biochars produits à 600°C (notamment BM6 et BM8) en cas de présence de Cd, Pb et Zn en solution. La désorption des biochars produits à 400°C et le biochar de ligneux n'a pas été négativement affectée par la présence d'éléments métalliques dans la solution ou a même été diminuée.

**Tableau 4.4 : Comparaison de la désorption de l'acénaphthylène, de l'acénaphthène, du phénanthrène, de l'anthracène et du fluoranthène pour les neuf biochars en cas de multicontamination (HAP et métaux en mélange) par rapport aux essais en solution avec des HAP uniquement.** Le signe «  $\approx$  » signifie une désorption identique, le signe «  $\nearrow$  », une désorption significativement plus élevée et le signe «  $\searrow$  », une désorption significativement plus faible.

	Acénaphthylène	Acénaphthène	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène
BM1	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\searrow$	$\approx$
BM2	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$
BM3	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$
BM4	$\nearrow$	$\searrow$	$\searrow$	$\searrow$	$\approx$
BM5	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$
BM6	$\nearrow$	$\nearrow$	$\approx$	$\approx$	$\approx$
BM7	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\nearrow$	$\approx$
BM8	$\approx$	$\nearrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	$\nearrow$
BW	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$	$\approx$

## 3.2. Discussion

### 3.2.1. Désorption des HAP issus de la pyrolyse et apporté avec les biochars

Les quantités en HAP rejetés par les biochars mesurées en solution ont été très faibles pour l'ensemble des biochars et des HAP considérés. Seuls le naphthalène, l'acénaphthène, le phénanthrène et l'anthracène ont été quantifiés. Ces quatre molécules correspondent à des HAP à deux ou trois cycles. Ce résultat est conforme aux travaux de Freddo et al. (2012) qui ont montré pour différents biochars (issus de séquoia, paille de riz, maïs ou bambou) que les HAP à faibles poids moléculaires sont plus abondants que ceux à forts poids moléculaires. De manière similaire, Hilber et al. (2017) ont constaté sur 43 biochars issus de différentes biomasses que la disponibilité environnementale des HAP (mesurée au moyen d'un préleveur passif) est à mettre en relation avec leur faible masse molaire moléculaire. C'est notamment le cas pour le naphthalène.

Dans la présente expérimentation, la somme des concentrations des huit HAP en solution a été comprise entre 14,3 et 84,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , soit pour une dose de biochar de 20  $\text{g L}^{-1}$ , des quantités de HAP rejetés en solution comprises entre 0,7 et 4,2  $\mu\text{g g}^{-1}$  de biochar. Ces données ont été comparées à celles issues des travaux de Hale et al. (2012) portant sur 50 biochars et de Hilber et al. (2017) cités précédemment. La somme des 16 HAP (listés par l'US EPA) calculée par Hale et al. (2012) est inférieure à 0,02  $\mu\text{g g}^{-1}$  de biochar apporté à la solution. Pour Hilber et al. (2017), la somme des 16 HAP est comprise entre 0,02 et 0,17  $\mu\text{g g}^{-1}$  de biochar. Les plus fortes concentrations mesurées dans les solutions obtenues dans la présente étude pourraient être expliquées par des concentrations totales en HAP dans les biochars supérieures à celles des biochars décrits dans la littérature. D'autres facteurs pouvant expliquer ces différences sont le type de biomasse utilisée pour la production des biochars, les facteurs liés à la technique de pyrolyse mais aussi, le matériel utilisé (type de four, taille, ventilation...). De surcroît, il est à noter que les solutions contenant les biochars produits à 400°C ont présenté, en moyenne, des concentrations en HAP plus élevées que celles contenant les biochars produits à 600°C. Ces différences laissent alors supposer, à ce stade de l'étude, une concentration en HAP dans les biochars produits à 400°C plus élevée que celle des biochars produits à 600°C. Cette hypothèse est confortée par les résultats de Freddo et al. (2012) qui ont mesuré des concentrations en HAP plus élevées dans des biochars produits à 300°C que dans ceux produits à 600°C. Enfin, des concentrations en HAP en solution plus élevées ont été mesurées avec le biochar de ligneux par rapport aux biochars de miscanthus. Ces résultats ont démontré l'importance de la biomasse utilisée pour la production de biochars sur leurs caractéristiques, comme observé par Freddo et al. (2012), Hale et al. (2012) et Hilber et al. (2017).

### 3.2.2. Atteinte de l'équilibre de sorption des huit HAP

Les cinétiques de sorption des HAP, présents en mélange avec ou sans métaux, ont mis en évidence que l'équilibre de sorption est atteint entre 1 et 7 jours. Plusieurs études ont montré la nécessité d'un temps plus important pour atteindre l'équilibre. Wang and Xing (2007) ont atteint un équilibre après 8 jours d'expérimentation pour le naphtalène et le phénanthrène avec des biochars issus de chitine et de cellulose (concentration en biochars en solution respectivement égale à 125  $\text{mg L}^{-1}$  pour l'étude du naphtalène et 25  $\text{mg L}^{-1}$  pour le phénanthrène). Plus récemment, deux études ont montré que l'équilibre de sorption du phénanthrène était atteint en 10 jours pour des biochars issus de paille de blé, de poussières de bois et de lisiers de porc (Wang et al. 2016) et en 14 jours pour des biochars issus de paille de

blé et de coquilles d'arachides (Zhou et al. 2016). Cependant, les résultats de la présente étude sont en adéquation avec ceux obtenus par Tang et al. (2015) qui ont observé l'atteinte de l'équilibre à 3 jours dans le cas d'une cinétique de sorption du phénanthrène avec du biochar de paille de blé modifié ou non avec du graphène (concentration en biochars égale à 70,8 mg L<sup>-1</sup>).

Dans le but d'expliquer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption du phénanthrène par les biochars, les caractéristiques des biochars de miscanthus (ratio H/C, O/C, (O+N)/C et surface spécifique) ont été comparées à celles des biochars des études citées précédemment. Il est à noter une très large dispersion des caractéristiques des biochars de miscanthus mais également des biochars des études citées précédemment. Ceci est à mettre en relation avec la diversité des biomasses utilisées et des températures de pyrolyse. En l'état des connaissances, il s'est avéré difficile de relier le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption aux caractéristiques des biochars. En revanche, une explication pourrait résider dans les concentrations des solutions en HAP. Ainsi, les concentrations en phénanthrène mises en œuvre par Wang et al. (2016) et Zhou et al. (2016) ont varié entre 2 et 1000 µg L<sup>-1</sup>. Tang et al. (2015) ont expérimenté avec des concentrations en phénanthrène égale à 1000 µg L<sup>-1</sup> (soit une concentration similaire à celle de la présente étude). L'hypothèse faite est que de faibles concentrations pourraient expliquer un temps plus long pour atteindre l'équilibre de sorption.

### 3.2.3. Capacité de sorption des HAP par les biochars

Après 7 jours d'expérimentation, les pourcentages de sorption obtenus ont été proches de 100 % pour tous les biochars et HAP étudiés en présence ou non de Cd, Pb et Zn. Ces résultats sont similaires à ceux de Kong et al. (2011) qui ont obtenu des pourcentages de sorption du phénanthrène compris entre 96,6 et 99,5 % pour des concentrations allant de 1 à 10 mg L<sup>-1</sup> avec un biochar issu de tiges de soja (0,3 g L<sup>-1</sup>). Li et al. (2014a) ont également obtenu des pourcentages de sorption du phénanthrène (concentration initiale égale à 9,07 mg L<sup>-1</sup>), du fluoranthène (concentration initiale égale à 10,05 mg L<sup>-1</sup>) et du pyrène (concentration initiale égale à 10,57 mg L<sup>-1</sup>) compris entre 80 et 99 % avec des biochars issus de paille de blé ajoutés à la solution à une concentration de 8 g L<sup>-1</sup>. Dans la présente étude, la dose de biochar a été égale à 20 g L<sup>-1</sup> pour une concentration en phénanthrène de 1,02 mg L<sup>-1</sup>. Le ratio HAP/biochar étant beaucoup plus faible dans notre étude, se traduisant par une plus grande quantité de biochar par rapport à la quantité d'HAP ajouté, il est donc cohérent d'obtenir des pourcentages de sorption élevés. Cependant, des résultats contradictoires ont été obtenus par Tang et al.

(2015) qui ont obtenu un pourcentage de sorption de 63,3 % dans le cas du phénanthrène (1 mg L<sup>-1</sup>) avec un biochar de paille de blé ajouté à une dose de 70 mg L<sup>-1</sup>. Ces différences de comportement attestent de l'existence de facteurs ayant un rôle dans la capacité de sorption des biochars autres que le simple ratio HAP/biochar.

#### 3.2.4. Influence de Cd, Pb et Zn sur la sorption/désorption des HAP

Les forts pourcentages obtenus en solutions contaminées en HAP avec ou sans métaux ont montré l'absence d'effets de Cd, Pb et Zn sur la sorption des HAP par les biochars. A notre connaissance, peu de publications ont évalué l'impact de la présence d'éléments métalliques sur la sorption des HAP. Kong et al. (2011) ont observé une diminution de la sorption du phénanthrène par un biochar de tiges de soja en présence de mercure à des concentrations supérieures à 32 µg L<sup>-1</sup>. Ces auteurs ont suggéré que le mécanisme par « partitioning » a été le principal mécanisme de sorption du phénanthrène en présence de mercure et que ce mécanisme a été diminué avec l'augmentation de la concentration en Hg. A l'inverse, une étude menée par Jin et al. (2014) a montré que la présence de Cd<sup>2+</sup> en solution pouvait augmenter, diminuer ou ne pas modifier la sorption du phénanthrène selon le biochar considéré. Les auteurs ont expliqué ces différences de comportement par deux phénomènes antagonistes. Le premier résulte de la sorption de Cd<sup>2+</sup> sur les biochars, diminuant ainsi la sorption du phénanthrène. Cependant, Cd<sup>2+</sup> peut également favoriser la sorption du phénanthrène en diminuant l'hydrophilicité des sites de sorption sur lesquels il est complexé. Ainsi, l'impact de Cd<sup>2+</sup> sur la sorption du phénanthrène dépend de la différence d'importance entre ces deux mécanismes. Dans la présente étude, l'absence d'effet de Cd, Pb et Zn sur la sorption des huit HAP montre qu'il n'y a pas de phénomènes de compétition entre les polluants métalliques et organiques. Ces résultats peuvent être expliqués soit, par des phénomènes de sorption sur les biochars différents entre ces éléments métalliques et les HAP soit, par la présence d'un nombre de sites de sorption sur les biochars suffisamment important pour éviter toute compétition.

La phase de désorption a montré une augmentation des quantités désorbées dans le cas de cinq HAP (acénaphthylène, acénaphène, phénanthrène, anthracène et fluoranthène) en présence de Cd, Pb et Zn, notamment pour BM6 et BM8. Il semble donc que la présence de ces éléments métalliques en mélange ait affecté la réversibilité de la sorption des HAP, principalement pour les biochars produits à 600°C. Cependant, les quantités désorbées ont été très faibles (inférieures à 2,46 % de la quantité initialement ajoutée en HAP), signifiant ainsi que, pour les

concentrations en HAP et la durée étudiées, les HAP sont fortement liés aux biochars et ont présenté un potentiel de désorption faible.

### 3.2.5. Influence des paramètres de pyrolyse sur la sorption des HAP

Des différences ont été observées entre les biochars produits à 400 et 600°C durant la phase de sorption des HAP en solution contaminée en HAP uniquement. En effet, une tendance à une plus forte sorption des biochars produits à 600°C a été observée durant les premières 24 heures de l'expérimentation. Cependant, après 7 jours, l'ensemble des biochars a présenté des pourcentages de sorption similaires. Dans le cas de solutions multicontaminées (HAP + métaux), aucune différence n'a été observée entre les différents biochars sur toute la durée de l'expérimentation. Ces résultats sont en contradiction avec de nombreuses études qui ont mis en évidence une augmentation de la capacité de sorption des HAP corrélée avec l'augmentation de la température de pyrolyse (Wang and Xing 2007; Chen and Chen 2009; Chen et al. 2012; Zielińska and Oleszczuk 2015; Wang et al. 2016). Ces études ont expliqué l'augmentation de la sorption par divers facteurs : i) une augmentation de la surface spécifique des biochars, ii) une augmentation de l'aromaticité des biochars (ratio H/C plus faible) favorisant les interactions  $\pi$ - $\pi$ , iii) une augmentation de l'hydrophobicité des biochars (ratio O/C plus faible) favorisant les interactions hydrophobes, iv) une diminution de la polarité des biochars (ratio (O+N)/C plus faible) les rendant plus accessibles pour les molécules non polaires et v) une augmentation de la porosité des biochars. En revanche, nos résultats corroborent ceux de Li et al. (2014a) qui ont obtenu des pourcentages de sorption du phénanthrène, du fluoranthène et du pyrène similaires avec des biochars de paille de blé produits à 400 et 600°C. Le biochar produit à 600°C présentant une surface spécifique plus élevée que celle du biochar produit à 400°C, ces auteurs ont conclu que la surface spécifique ne gouverne pas à elle seule la sorption des HAP. Ainsi, il ne semble pas exister de relation simple entre les conditions de pyrolyse, notamment la température, et la sorption des HAP en solution (en l'absence ou en présence d'éléments métalliques). Dans la présente étude, les biochars produits à 600°C ont montré une plus forte surface spécifique et de plus faibles ratio H/C, O/C et (O+N)/C que les biochars produits à 400°C. L'absence de différences entre les biochars produits à 400°C et 600°C dans notre étude peut alors être expliquée par de plus faibles ratio HAP/biochar que ceux de la littérature, laissant supposer que la sorption maximale des biochars n'a pas été atteinte.

### 3.2.6. Comparaison des capacités de sorption selon les HAP étudiés

Les résultats obtenus ont mis en évidence des différences de sorption des biochars étudiés selon les HAP. En effet, lorsque les HAP étaient seuls en mélange ou avec les métaux, les sorptions du fluorène, du fluoranthène et du pyrène ont été plus faibles durant le 1<sup>er</sup> jour de l'expérimentation. Il n'est pas rare d'observer des différences de sorption entre les HAP. En effet, plusieurs publications ont mis en évidence des phénomènes de compétition entre différents types de contaminants organiques et entre HAP eux-mêmes (Wang et al. 2006, 2016; Wang and Xing 2007; Sun et al. 2011; Li et al. 2014a; Zielińska and Oleszczuk 2015; Zhou et al. 2016). Ces auteurs ont relié ces différences au caractère hydrophobe des composés ainsi qu'à leur taille. Ainsi, plus un HAP présente un caractère hydrophobe marqué et une taille élevée, plus celui-ci est susceptible d'être fixé par les biochars. Dans la présente étude, le fluorène, le fluoranthène et le pyrène sont caractérisés par les  $\log K_{ow}$  les plus élevés (respectivement 6,58, 4,9 et 4,9), traduisant une plus forte hydrophobicité que celle des autres HAP étudiés et donc des interactions plus fortes avec les biochars. Le fait que les pourcentages de sorption de tous les HAP aient été proches de 100% dans la présente étude peut donc s'expliquer par des effets antagonistes entre affinité des HAP pour les biochars et concentration de chacun d'entre eux.

## 4. Bilan

L'expérimentation menée en solution visait à comparer la capacité de sorption de Cd, Pb, Zn et des HAP, seuls ou en mélange, par huit biochars de miscanthus issus d'un sol agricole contaminé et pyrolysé au moyen d'un pyrolyseur de laboratoire. Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux obtenus en utilisant un biochar de ligneux commercialisé et produit au moyen d'un procédé industriel.

La démarche a mis en évidence la capacité des biochars étudiés (miscanthus et ligneux) à fixer Cd, Pb et Zn en solution mono ou multicontaminée. Un effet de la température de pyrolyse sur l'efficacité des biochars a été montré. Ainsi, les biochars produits à 600°C ont présenté de plus fortes capacités de sorption des métaux par rapport aux biochars produits à 400°C et au biochar de ligneux. L'évaluation des quantités en métaux apportés avec les biochars et de leur désorption en solution a mis en évidence que l'utilisation de biochars produits à 600°C pourrait présenter moins de risques d'un point de vue environnemental que les biochars produits à 400°C dans les conditions testées. Enfin, l'étude de désorption a montré que les phénomènes de

sorption entre les éléments métalliques et les biochars semblaient forts dans les conditions étudiées, notamment pour les biochars produits à 600°C.

Une forte efficacité de sorption a également été obtenue dans le cas des HAP, en absence et présence d'éléments métalliques pour l'ensemble des biochars (miscanthus et ligneux). A l'inverse des essais en solution portant sur la sorption de Cd, Pb et Zn, il n'y a pas eu de différences majeures en termes de capacité de sorption entre les biochars de miscanthus. De plus, des résultats similaires ont été obtenus entre les biochars de miscanthus et le biochar de ligneux. De nouveau, l'évaluation de la quantité d'HAP, initialement présents dans les biochars, rejetée en solution a mis en évidence le faible risque que pouvait représenter ces biochars d'un point de vue environnemental sur la durée de l'expérimentation. De plus, de forts mécanismes de sorption ont été mis en évidence dans cette expérimentation du fait de la faible désorption des HAP dans les conditions testées.

Au bilan, la forte capacité de sorption des biochars issus de miscanthus obtenu sur un sol agricole contaminé, similaire à celle obtenu avec un biochar de ligneux commercialisé, permet de considérer ces amendements comme étant appropriés pour le traitement de solutions contaminées en polluants inorganiques et/ou organiques.



## **Chapitre 5 :**

**Disponibilité environnementale des contaminants  
métalliques et organiques dans un sol ISO amendé avec les  
biochars de miscanthus**



## **1. Introduction**

Les expérimentations décrites dans le chapitre 4 ont mis en évidence une forte capacité des biochars de miscanthus à fixer les contaminants métalliques et organiques en solution. Celle-ci est comparable à celle du biochar de ligneux utilisé comme témoin. Les biochars de miscanthus produits à 600°C ont toutefois présenté une plus forte capacité de sorption des éléments métalliques par rapport à celle des biochars produits à 400°C et au biochar de ligneux.

Lors de l'application des biochars dans les sols, il a été souligné que des interactions directes ont lieu entre les biochars et les contaminants. Des phénomènes indirects ont également été démontrés via la modification des paramètres physico-chimiques du sol suite à l'ajout de biochar, pouvant alors modifier la disponibilité environnementale des contaminants.

Dans le but d'une part, de valider la capacité de sorption des contaminants métalliques et organiques des huit biochars de miscanthus élaborés au laboratoire et d'autre part, de déterminer les effets des paramètres de pyrolyse sur la capacité des biochars à diminuer la disponibilité environnementale, des essais ont été réalisés en utilisant un sol normalisé ISO. Celui-ci a été contaminé artificiellement selon trois conditions : i) un mélange de Cd, Pb et Zn (respectivement 4, 300 et 400 mg kg<sup>-1</sup>), ii) un mélange de neuf HAP (naphtalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène et benzo(a)pyrène avec des concentrations comprises entre 10 et 100 mg kg<sup>-1</sup>) et iii) un mélange de Cd, Pb, Zn et des neuf HAP. Après une mise en équilibre des sols durant 1 mois, les biochars ont été appliqués à une dose de 2 % (*m/m*). Les sols ont ensuite été laissés à l'obscurité durant 8 semaines avant d'être analysés.

Les résultats obtenus sur les huit biochars de miscanthus ont été comparés entre eux puis, à ceux résultant d'un amendement avec le biochar de ligneux (BW) et enfin, à ceux d'essais réalisés avec un sol ISO non amendé (CT).

Les objectifs spécifiques de cette étude ont été :

- de déterminer l'impact des biochars sur les caractéristiques du sol ISO ;
- d'évaluer la capacité des huit biochars de miscanthus à diminuer la disponibilité environnementale des contaminants métalliques (Cd, Pb et Zn) et organiques (HAP) ;
- de comparer la capacité des biochars de miscanthus à celle du biochar de ligneux ;
- d'évaluer les effets d'une multicontamination, métallique et organique, du sol sur la capacité des biochars à diminuer la disponibilité environnementale des contaminants ;

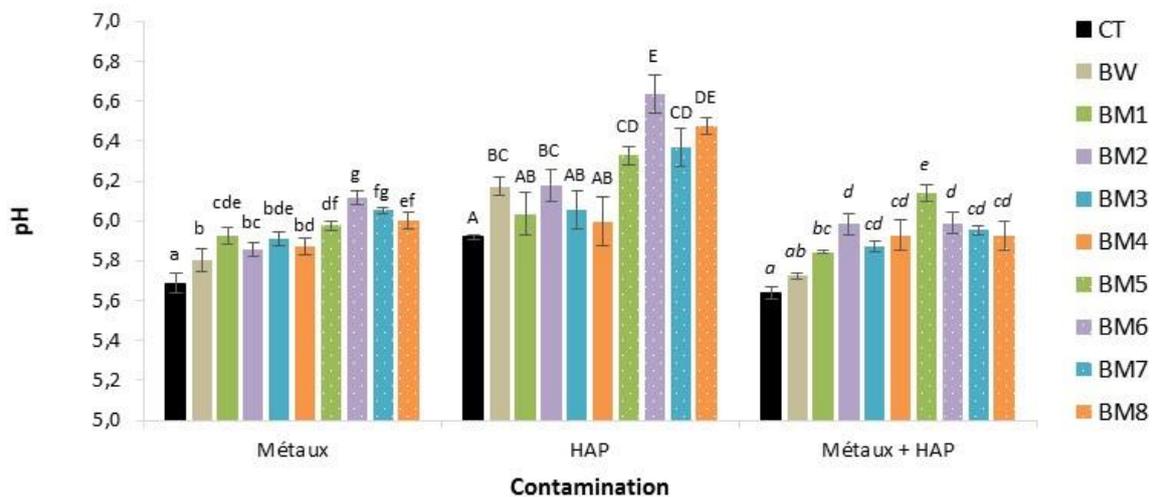
- de réaliser, à l'issue des résultats issus des essais en solution et de la présente expérimentation, une première sélection des biochars apparaissant comme étant les plus aptes à la remédiation de sols contaminés en éléments métalliques (Cd, Pb et Zn) et organiques (HAP).

La démarche expérimentale et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous en deux volets. Dans un premier volet, il est réalisé une évaluation de la capacité des neuf biochars (miscanthus et ligneux) à diminuer la disponibilité environnementale des contaminants métalliques et organiques. Dans un second temps, sur la base des résultats issus des essais en solution et sur le sol ISO, une sélection des biochars les plus efficaces pour la gestion de sols contaminés est effectuée.

## 2. Influence des biochars sur les paramètres physico-chimiques du sol ISO

### 2.1. Sur le pH

L'influence de l'application des biochars sur le pH du sol ISO selon le type de contamination (métaux, HAP ou métaux + HAP) est présentée dans la Figure 5.1.



**Figure 5.1 : Influence des biochars sur le pH du sol ISO selon le type de contamination (métaux, HAP ou métaux + HAP) (n = 3, moyenne ± écart-type).** Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques ( $p < 0,05$ ) entre les différents amendements pour la modalité « sol contaminé en métaux », les lettres majuscules, pour la modalité « sol contaminé en HAP » et les lettres en italique, pour la modalité « sol contaminé en métaux + HAP ».

L'application des biochars (issus de miscanthus ou de ligneux) a systématiquement conduit à une augmentation significative du pH du sol ISO contaminé par les éléments métalliques en comparaison du sol ISO non amendé. Bien que significative, l'augmentation du pH générée par l'ajout des biochars est restée très modérée : 0,1 unité pour le biochar de ligneux, de 0,2 à 0,4 unité pour les biochars de miscanthus. Parmi les biochars de miscanthus, le sol amendé avec BM6 a présenté le pH le plus élevé (6,1), significativement supérieur à ceux mesurés dans les sols amendés avec les biochars produits à 400°C, BM5 et BM8.

Pour le sol contaminé en HAP uniquement, les pH ont été compris entre 5,9 et 6,6. Le biochar de ligneux et les biochars de miscanthus BM2 et BM5 à BM8 ont significativement augmenté le pH du sol ISO. Cette augmentation a été de 0,3 unité pour le biochar de ligneux et entre 0,3 et 0,7 unité pour les biochars de miscanthus. Les biochars produits à 600°C ont conduit à des pH du sol (compris entre 6,3 et 6,6) significativement plus élevés que ceux obtenus avec les biochars BM1, BM3 et BM4 (pH compris entre 6,0 et 6,1). De plus, les pH du sol amendé avec les biochars BM6 et BM8 (respectivement 6,6 et 6,5) ont été significativement plus élevés que celui du sol amendé avec le biochar de ligneux (6,2).

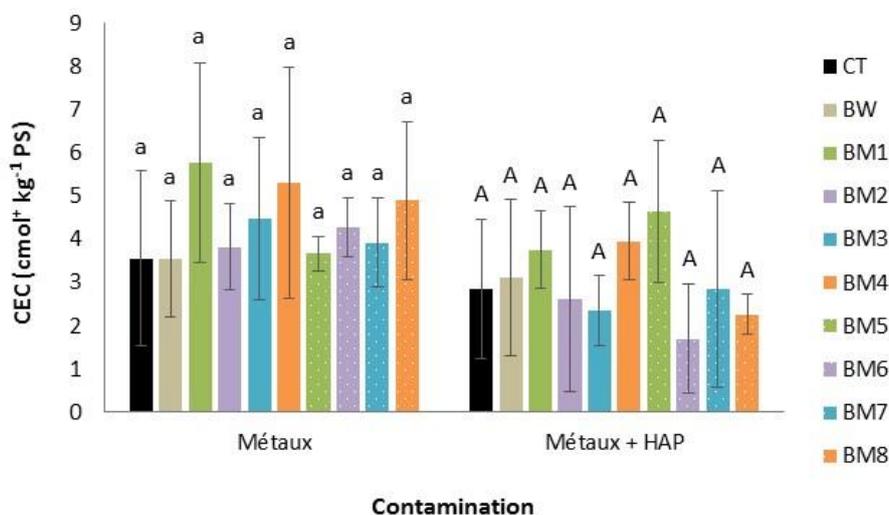
Dans le cas d'une contamination métallique et organique du sol, les pH ont été compris entre 5,6 et 6,1. Le pH du sol amendé avec le biochar de ligneux (5,7) n'a pas montré de différence significative par rapport à celui du sol non amendé (5,6). En revanche, l'ensemble des biochars de miscanthus a conduit à une augmentation significative mais modérée du pH, celle-ci étant comprise entre 0,2 et 0,5 unité. Parmi ceux-ci, le sol amendé avec le biochar BM5 a présenté un pH statistiquement plus élevé que ceux amendés avec les autres biochars de miscanthus. De plus, les biochars BM2 et BM6 ont conduit à une augmentation significativement plus importante du pH du sol que le biochar BM1 (6,0 pour BM2 et BM6 et 5,8 pour BM1). Enfin, le sol amendé avec les biochars BM2 à BM8 a présenté des pH significativement plus élevés que celui mesuré dans le sol amendé avec le biochar de ligneux.

De manière générale, l'apport de biochars au sol ISO a conduit à une augmentation du pH. Ces résultats sont en adéquation avec de nombreuses études pour lesquelles une augmentation du pH du sol a été observée avec l'apport de biochar pour des doses variant entre 1 % et 10 % (*m/m*) (Novak et al. 2009; Muhammad et al. 2014; Butnan et al. 2015; Liu et al. 2016; Yang et al. 2016a). Ces auteurs ont lié cette augmentation du pH du sol à la nature alcaline des biochars. Dans la présente étude, parmi les biochars étudiés, des différences ont été observées. Le sol amendé avec les biochars de miscanthus pyrolysés à 600°C a eu tendance à présenter des pH plus élevés que ceux obtenus pour le sol amendé avec les biochars pyrolysés à 400°C. De

manière similaire, Novak et al. (2009) ont également observé des pH d'un sol amendé à un taux d'application de 2 % (*m/m*) avec des biochars (issus de coquilles de noix de pécan, de litières de volaille et de panic érigé) produits à haute température (entre 500 et 700°C) plus élevés que ceux obtenus avec un sol amendé en biochars produits à plus faible température (entre 250 et 350°C). Dans la présente étude, les biochars produits à 600°C ont présenté des pH (entre 9,4 et 9,8) plus élevés que ceux des biochars à 400°C (entre 7,9 et 8,1), expliquant les différences de pH obtenues dans le sol amendé. Des différences de pH ont aussi été constatées entre le sol amendé avec le biochar de ligneux et celui amendé avec les biochars de miscanthus, notamment avec ceux pyrolysés à 600°C. De nouveau, cela a été expliqué par le pH plus élevé des biochars pyrolysés à 600°C (compris entre 9,4 et 9,8) par rapport à celui du biochar de ligneux (8,4).

## 2.2. Sur la CEC

L'influence de l'application des biochars sur la CEC du sol ISO selon le type de contamination (métaux en mélange ou métaux + HAP) est présentée dans la Figure 5.2.



**Figure 5.2 : Influence des biochars sur la CEC du sol ISO (en cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup> PS) selon le type de contamination (métaux ou métaux + HAP) (n = 3, moyenne ± écart-type).** Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques ( $p < 0,05$ ) entre les différents amendements pour la modalité « sol contaminé en métaux » et les lettres majuscules, pour la modalité « sol contaminé en métaux + HAP ».

Les CEC du sol contaminé uniquement par des métaux ont été comprises entre 3,6 et 5,8 cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>, sans différence significative entre les amendements. En présence de métaux et de HAP, les CEC ont varié entre 1,7 et 4,6 cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>, à nouveau sans différence significative entre les amendements. Les valeurs de CEC obtenues sont légèrement plus faibles que celles

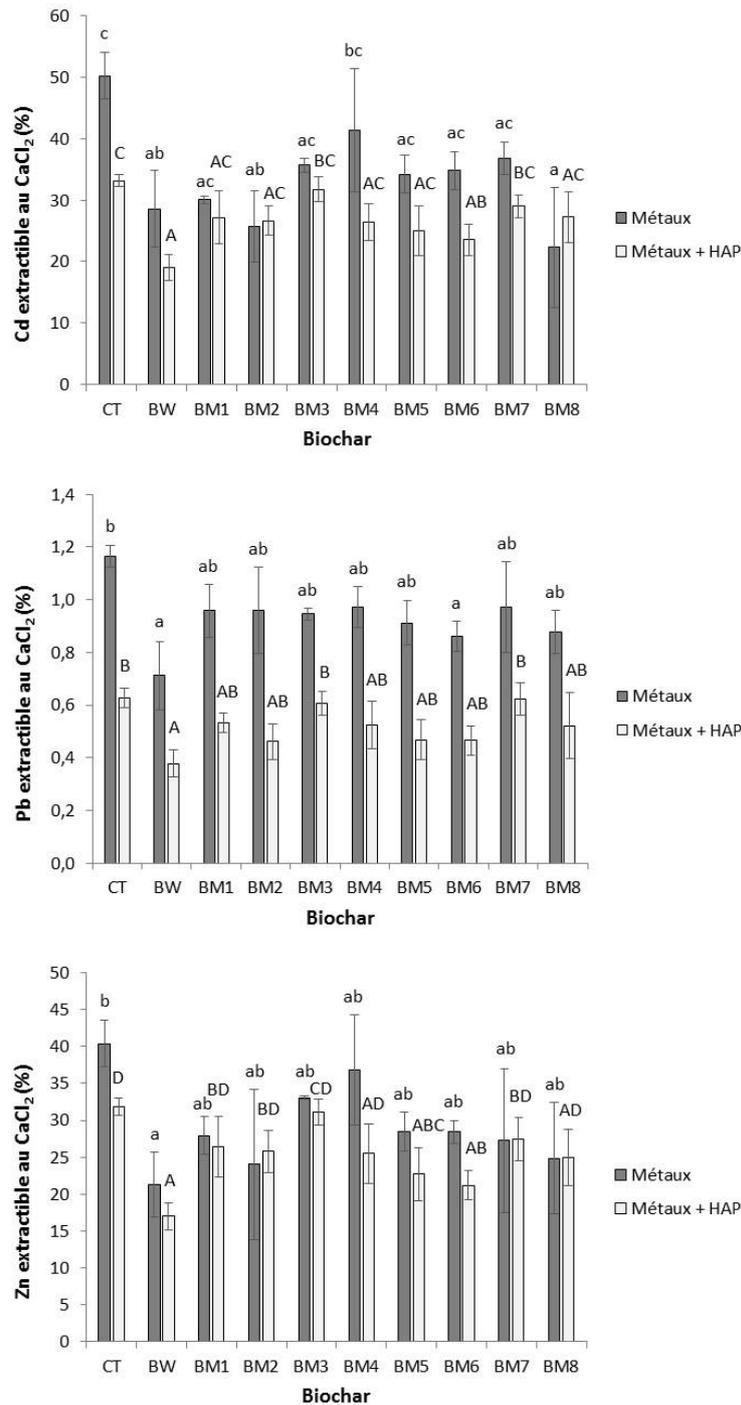
habituellement mentionnées dans la littérature pour des sols ISO. Ces différences peuvent être expliquées par la préparation du sol artificiel. En effet, dans une étude comparant 25 sols artificiels préparés selon les lignes directrices de l'OCDE, Bielská et al. (2012) ont mis en évidence une forte variabilité des paramètres des sols, notamment de la CEC, avec des valeurs comprises entre 6,8 et 21  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ .

Bien que la CEC des biochars de miscanthus (comprise entre 11 et 29  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) ait été supérieures à celles mesurées dans le sol non amendé (entre 2,8 et 3,6  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ), une absence d'effet des biochars a été mise en évidence. Ces résultats ont également été observés par Méndez et al. (2012) et Houben et al. (2013a) pour des taux d'application respectivement inférieur à 8 % et égal à 1 % (*m/m*). Il peut donc être supposé que le faible taux d'amendement dans la présente étude (2 % (*m/m*)) est la cause de l'absence d'effet des biochars.

### **3. Influence des biochars sur la disponibilité environnementale des contaminants**

#### **3.1. Eléments métalliques**

La disponibilité environnementale des éléments métalliques a été évaluée au moyen d'une extraction au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Les pourcentages de Cd, Pb et Zn extraits sont présentés dans la Figure 5.3.



**Figure 5.3 : Influence des biochars sur les quantités en Cd, Pb et Zn extraits au CaCl<sub>2</sub> 0,01 M (en %) dans le sol ISO selon le type de contamination (métaux ou métaux + HAP) (n = 3, moyenne ± écart-type). Les pourcentages ont été calculés par rapport à la concentration pseudo-totale en élément métallique du sol. Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques (p < 0,05) entre les différents amendements pour la modalité « sol contaminé en métaux » et les lettres majuscules, pour la modalité « sol contaminé en métaux + HAP ».**

Dans le cas de Cd, pour le sol uniquement contaminé en métaux, les pourcentages d'extractabilité ont varié entre 22,3 et 50,3 %. L'apport de biochar de ligneux a

significativement diminué l'extractabilité de Cd de 50,3 à 28,6 %. Par rapport au sol non amendé, les biochars BM2 et BM8 ont significativement diminué l'extractabilité de Cd jusqu'à respectivement 25,7 et 22,3 %. Aucune autre différence significative n'a été observée entre le contrôle et les autres biochars. Des différences significatives ont toutefois été observées entre les biochars BM4 et BM8, ce dernier présentant une plus faible extractabilité (22,3 %) que BM4 (41,4 %). Enfin, aucune différence significative n'a été obtenue entre le biochar de ligneux et les biochars de miscanthus.

En présence d'HAP dans le sol, les pourcentages d'extractabilité de Cd ont été compris entre 19,0 et 33,2 %. Le biochar BW a significativement diminué l'extractabilité de Cd de 33,2 à 19,0 %. Pour les biochars de miscanthus, seul le biochar BM6 a eu un effet significatif sur le pourcentage de Cd extrait au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M par rapport au sol non amendé (respectivement 23,5 % et 33,2 %). Les comparaisons statistiques ont montré qu'il n'y a aucune différence significative entre le sol amendé avec les différents biochars de miscanthus. Enfin, les biochars BM3 et BM7 ont montré une extractabilité (respectivement 31,8 et 29,0 %) significativement plus importante que celle mesurée avec le biochar BW (19,0 %).

Concernant Pb dans le sol contaminé uniquement en métaux, l'extractabilité a été comprise entre 0,7 et 1,2 %. Le biochar de ligneux a significativement diminué la quantité de Pb extrait de 1,2 à 0,7 %. Pour les biochars de miscanthus, seul BM6 a significativement diminué l'extractabilité de Pb de 1,2 à 0,9 %. Aucune différence significative n'a été obtenue entre les biochars de miscanthus. De plus, ceux-ci ont présenté des extractabilités similaires à celle obtenue avec le biochar de ligneux.

Dans le cas du sol contaminé en métaux et en HAP, l'extractabilité de Pb a varié entre 0,4 et 0,6 %. Une quantité de Pb extrait significativement plus faible a été obtenue avec le biochar BW (0,4 %) par rapport au sol non amendé (0,6 %). En revanche, aucune différence significative n'a été obtenue entre le sol non amendé et celui amendé avec les biochars de miscanthus. Le sol amendé avec les biochars BM3 et BM7 a montré des extractabilités (0,6 %) significativement plus élevées que celle mesurée dans le sol amendé avec le biochar de ligneux (0,4 %).

Les extractabilités de Zn dans le sol contaminé uniquement en métaux ont été comprises entre 40,4 et 21,3 %. Le biochar de ligneux a significativement diminué l'extractabilité de Zn (21,3 %) par rapport au sol non amendé (40,4 %). L'apport des biochars de miscanthus n'a pas

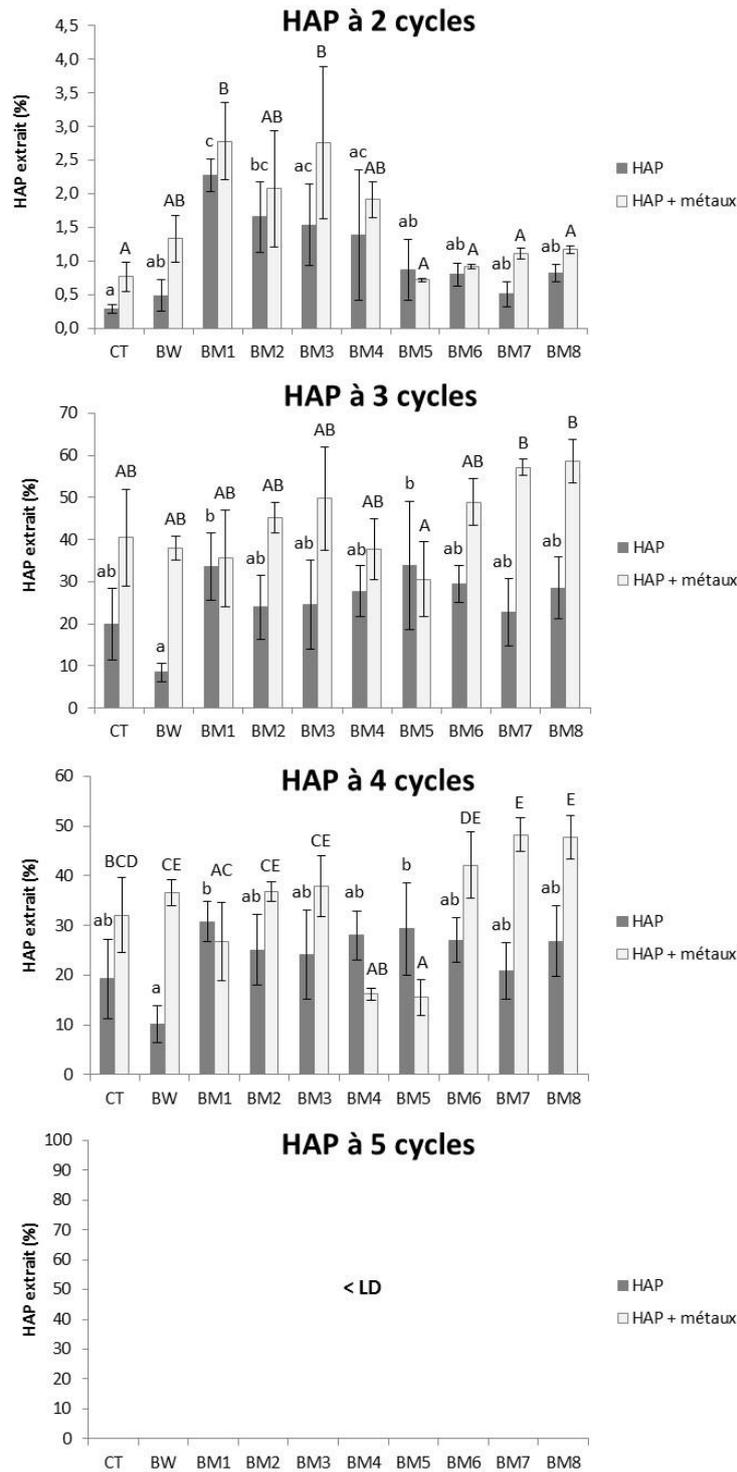
significativement modifié les quantités de Zn extrait. De plus, aucune différence significative n'a été obtenue entre les biochars de miscanthus ainsi qu'entre ceux-ci et le biochar de ligneux. En présence d'HAP dans le sol, les quantités de Zn extrait ont varié entre 17,0 et 31,8 %. De nouveau, le biochar de ligneux a significativement diminué l'extractabilité de Zn (17,0 %) par rapport au contrôle (31,8 %). Les biochars BM5 et BM6 ont également significativement diminué les quantités de Zn extrait (respectivement 22,7 et 21,2 %) par rapport au sol non amendé (31,8 %). Parmi les biochars de miscanthus, le biochar BM3 a montré une extractabilité (31,1 %) significativement plus importante que le biochar BM6 (21,2 %). Enfin, avec les biochars BM1, BM2, BM3 et BM7, il a été obtenu des extractabilités en Zn (respectivement 26,1, 25,8, 31,1 et 27,4 %) significativement plus importantes que celle obtenue avec le biochar de ligneux (17,0 %).

Les pourcentages d'extractabilité des trois métaux au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M ont été classés selon l'ordre suivant :  $\text{Cd} > \text{Zn} \gg \text{Pb}$  ; ce classement est conforme à ceux décrits dans la littérature (Gandois et al. 2010; Houben et al. 2013a; Yang et al. 2016a).

De manière générale, le biochar de ligneux et les biochars BM5 et BM6 ont diminué l'extractabilité de Cd, Pb et Zn au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Plusieurs études ont également mis en évidence une diminution de l'extractabilité au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M de ces trois éléments métalliques dans des sols contaminés *in situ* suite à l'ajout de biochars issus de bambous, de paille de riz, de miscanthus et de paille de blé dès 1 % (*m/m*) (Houben et al. 2013b; Yang et al. 2016a; Liu et al. 2016; Lu et al. 2017). La principale explication avancée pour interpréter ces résultats a été l'augmentation du pH du sol. Celle-ci induit une immobilisation des métaux en favorisant leur précipitation, en diminuant leur solubilité et en favorisant leur adsorption. Dans la présente étude, l'apport du biochar de ligneux et des biochars de miscanthus a significativement augmenté le pH du sol. De plus, un pH plus élevé a généralement été mesuré dans les sols amendés avec les biochars produits à 600°C, expliquant la diminution de l'extractabilité des métaux avec BM5 et BM6.

### 3.2. HAP

Les pourcentages en HAP à deux, trois, quatre et cinq cycles extraits à l'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine 50 mM (HPCD) sont présentés dans la Figure 5.4.



**Figure 5.4 : Influence des biochars sur les quantités en HAP à deux, trois, quatre et cinq cycles extraits à l'hydroxypropyl-β-cyclodextrine (50 mM) (en %) dans le sol ISO selon le type de contamination (HAP seuls ou HAP + métaux) (n = 3, ± écart-type). Les pourcentages ont été calculés par rapport à la concentration initiale ajoutée en HAP. Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques (p < 0,05) entre les différents amendements pour la modalité « sol contaminé en HAP » et les lettres majuscules pour la modalité « sol contaminé en HAP + métaux ».**

Dans le cas de l'HAP à deux cycles (naphtalène) et pour le sol contaminé uniquement en HAP, les quantités extraites ont varié entre 0,3 et 2,3 %. L'apport de biochar de ligneux n'a pas significativement modifié l'extractabilité du naphtalène (0,5 %) par rapport au sol non amendé (0,3 %). Les biochars de miscanthus BM1 et BM2 ont significativement augmenté les quantités en naphtalène extraites jusqu'à respectivement 2,3 et 1,7 %. Parmi les biochars de miscanthus, BM1 a présenté une quantité en naphtalène extraite (2,3 %) significativement plus importante que celles obtenues avec les biochars produits à 600°C (entre 0,5 et 0,9 %). De plus, le biochar BM1 a significativement augmenté la quantité en naphtalène extrait par rapport au biochar de ligneux.

En présence de métaux dans le sol, les quantités en naphtalène extraites ont été comprises entre 0,7 et 2,8 %. De nouveau, le biochar de ligneux n'a pas significativement modifié la quantité extraite en naphtalène par rapport au sol non amendé (respectivement 1,3 et 0,8 %). Les biochars BM1 et BM3 ont significativement augmenté l'extractabilité de 2,8 % par rapport au contrôle. De plus, ces deux biochars ont conduit à des quantités extraites en naphtalène significativement plus élevées que celles mesurées avec les biochars produits à 600°C (comprises entre 0,7 et 1,2 %). Il est à noter qu'aucune différence significative n'a été observée entre le biochar de ligneux et les biochars de miscanthus.

Pour les HAP à trois cycles (acénaphthylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène et anthracène) et une contamination du sol uniquement en HAP, les quantités extraites en HAP ont été comprises entre 8,4 et 33,8 %. L'ajout de biochar de ligneux au sol contaminé n'a pas significativement modifié l'extractabilité des HAP à trois cycles par rapport au sol non amendé (respectivement 8,4 et 20,0 %). Les biochars de miscanthus n'ont également pas significativement changé les quantités en HAP à trois cycles extraits par rapport au contrôle. De plus, aucune différence significative n'a été observée entre les biochars de miscanthus. Enfin, les biochars BM1 et BM5 (quantités extraites respectivement égales à 33,6 et 33,8 %) ont conduit à une augmentation significative de l'extractabilité des HAP à trois cycles par rapport au biochar de ligneux (8,4 %).

En cas d'une contamination du sol en métaux et HAP, les quantités en HAP à trois cycles extraits ont varié entre 30,6 et 58,5 %. Les amendements du sol en biochar de ligneux et en biochar de miscanthus n'ont pas significativement modifié l'extractabilité des HAP à trois cycles par rapport au contrôle. Cependant, les biochars BM7 et BM8 ont conduit à une augmentation significative des quantités en HAP extraits (respectivement 57,1 et 58,5 %) par

rapport au biochar BM5 (30,6 %). Aucune différence significative de l'extractabilité des HAP à trois cycles n'a été observée entre le biochar de ligneux et les biochars de miscanthus.

Dans le cas des HAP à quatre cycles (fluoranthène et pyrène) pour le sol contaminé uniquement en HAP, les quantités extraites ont été comprises entre 10,1 et 30,7 %. La quantité extraite dans le sol amendé avec le biochar de ligneux (10,1 %) et celles extraites dans le sol amendé avec les biochars de miscanthus (comprises entre 20,9 et 30,7 %) n'ont pas montré de différence par rapport à la quantité extraite dans le sol non amendé (19,3 %). De plus, aucune différence significative n'a été observée entre les biochars de miscanthus. Enfin, les biochars BM1 et BM5 ont conduit à des extractabilités en HAP à quatre cycles (respectivement 30,7 et 29,3 %) significativement plus importantes que celle obtenue avec le biochar de ligneux (10,1 %).

Lorsque le sol a été contaminé en HAP et en métaux, les quantités en HAP à quatre cycles extraits ont varié entre 15,6 et 48,2 %. Le biochar de ligneux n'a pas significativement modifié l'extractabilité des HAP (36,6 %) par rapport au sol non amendé (32,1 %). Le biochar BM5 a significativement diminué la quantité en HAP à quatre cycles extraits (15,6 %) par rapport au contrôle (32,1 %). A l'inverse, les biochars BM7 et BM8 ont augmenté de manière significative les quantités extraites (respectivement 48,2 et 47,7 %) par rapport au sol non amendé. Des extractabilités en HAP à quatre cycles significativement plus élevées ont été obtenues avec les biochars BM6, BM7 et BM8 (respectivement 42,1, 48,2 et 47,7 %) par rapport aux biochars BM1, BM4 et BM5 (respectivement 26,7, 16,2 et 15,6 %). De plus, les biochars BM2 et BM3 ont également présenté des quantités en HAP extraits (respectivement 36,8 et 37,9 %) significativement plus importantes que celles obtenues avec les biochars BM4 et BM5 (respectivement 16,2 et 15,6 %). Pour finir, les biochars BM4 et BM5 ont montré des extractabilités en HAP significativement plus faibles que celle obtenue avec le biochar de ligneux.

Dans le cas des HAP à cinq cycles (benzo(a)pyrène), lorsque le sol a été contaminé uniquement en HAP ou en HAP et métaux, les concentrations extraites ont été inférieures à la limite de détection pour l'ensemble des conditions.

Les pourcentages en HAP extraits à l'HPCD ont été comparés à ceux obtenus dans la littérature. Dans un sol agricole contaminé artificiellement en phénanthrène à 10 mg kg<sup>-1</sup>, Ogbonnaya et al. (2014) ont obtenu des pourcentages en phénanthrène extrait, après 40 jours d'expérimentation, égaux à 76 % pour le sol non amendé et compris entre 8 et 14 % pour le sol

amendé en biochar issu d'érable, de chêne et de frêne (granulométrie < 2 mm, taux d'application compris entre 1 et 10 %). Le pourcentage obtenu dans le sol non amendé est fortement supérieur à celui obtenu dans la présente étude lorsque le sol a été uniquement contaminé en HAP (24 %). Cependant, l'extractabilité a été mesurée dans la présente étude après 56 jours d'expérimentation. Le temps plus long entre l'amendement et l'extraction peut être une hypothèse pour expliquer ces différences de résultats. De plus, les différences en termes de type de sol étudié (sol agricole et sol ISO) peuvent également expliquer ces résultats. En effet, Rhodes et al. (2008) ont mis en évidence des différences de pourcentage d'extraction en phénanthrène selon le type de sol considéré.

L'absence de benzo(a)pyrène extrait est liée au type d'extractant utilisé. En effet, l'HPCD, qui est une molécule cage permettant d'encapsuler les HAP, est connue pour facilement extraire les HAP de petites tailles (deux et trois cycles). Cependant pour les plus grosses molécules de HAP (quatre et cinq cycles), la taille des cavités est généralement trop petite, expliquant ainsi des concentrations en benzo(a)pyrène inférieures à la limite de détection (Brack 2011).

La comparaison de l'extractabilité des HAP entre le contrôle et les sols amendés a mis en évidence une absence de diminution de la disponibilité environnementale des HAP. De plus, certains biochars ont conduit à une augmentation de la disponibilité environnementale des HAP, notamment les biochars BM1, BM2, BM3, BM7 et BM8. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus dans de nombreuses études, pour lesquelles une diminution des quantités en HAP extraits avec de l'HPCD a été observée (Beesley et al. 2010; Ogbonnaya et al. 2014, 2016, Ni et al. 2017a, b; Oleszczuk et al. 2017). Ces auteurs ont mis en relation la diminution de l'extractabilité des HAP avec leur sorption sur les biochars. A notre connaissance, aucune étude n'a mis en évidence une augmentation des quantités extraites en HAP suite à l'ajout de biochars. Il est supposé que l'augmentation des quantités extraites pourrait être liée aux concentrations en HAP apportés avec les biochars, c'est-à-dire issus de la pyrolyse. En effet, les résultats issus du chapitre 4 ont mis en évidence la présence d'HAP, issus des biochars, désorbés en solution. Les biochars ayant conduit à une augmentation de l'extractabilité ont présenté, dans le chapitre précédent, les plus fortes concentrations en HAP désorbés en solution. Ces résultats confortent donc un peu plus l'hypothèse d'une extraction des HAP présents dans les biochars avec l'HPCD.

La comparaison de l'effet des biochars sur la disponibilité environnementale des HAP a mis en évidence des différences entre les biochars de miscanthus. De nombreuses études ont également

souligné une différence d'efficacité des biochars selon les paramètres de pyrolyse. De manière générale, une plus forte diminution de l'extractabilité est obtenue avec les biochars produits à hautes températures (Chen and Yuan 2011; Ni et al. 2017a, b). Ces auteurs ont expliqué la plus forte capacité de sorption de ces biochars par leurs caractéristiques physico-chimiques. En effet, les biochars produits à hautes températures ont présenté une surface spécifique et une porosité plus élevées, une plus faible polarité et une aromaticité plus importante, favorisant la sorption des HAP sur les biochars. Dans la présente étude, seuls les biochars BM4, BM5 et BM6 n'ont pas conduit à une augmentation de l'extractabilité quels que soient le type d'HAP étudié et le type de contamination du sol. Dans le chapitre 4, ces biochars ont présenté les quantités en HAP rejetés en solution les plus faibles, ce qui peut alors expliquer que ces biochars n'ont pas engendré une augmentation de la quantité en HAP extraits. De plus, l'évaluation de l'aptitude présumée des biochars à immobiliser les contaminants métalliques et organiques sur la base de leurs caractéristiques physico-chimiques réalisée dans le chapitre 3 a mis en évidence une forte potentialité des biochars BM5 et BM6. En effet, ces biochars ont présenté une surface spécifique élevée, une forte aromaticité et hydrophobicité ainsi qu'une faible polarité.

Des différences ont également été obtenues entre le biochar de ligneux et les biochars de miscanthus. De manière générale, une plus forte extractabilité des HAP a été obtenue avec les biochars de miscanthus, notamment BM1, par rapport au biochar de ligneux. Oleszczuk et al. (2017) ont également mis en évidence une différence d'efficacité sur l'extractabilité des HAP entre un biochar de saule et un biochar issu de paille de blé pyrolysés à une température comprise entre 600 et 700°C. De manière similaire, Ogbonnaya et al. (2016) ont démontré une meilleure efficacité d'un biochar issu de déchets de bois pyrolysé à 1000°C par rapport à un biochar issu d'érable, de chêne et de frêne pyrolysé à 450-500°C. Ces auteurs ont aussi associé les différences d'extractabilité aux différences de caractéristiques physico-chimiques des biochars (surface spécifique, porosité, aromaticité, hydrophobicité et polarité). En comparaison du biochar BM1, BW présente une plus forte surface spécifique, une aromaticité et une hydrophobicité plus élevées ainsi qu'une plus faible polarité, ce qui peut expliquer les meilleurs résultats obtenus avec le biochar BW.

### **3.3. Influence de la multicontamination du sol sur l'extractabilité de Cd, Pb, Zn et des HAP**

Le Tableau 5.1 compare les extractabilités de Cd, Pb et Zn entre les modalités « sol contaminé en métaux » et « sol contaminé en métaux et en HAP ».

Dans le sol non amendé, la présence d'HAP n'a pas modifié l'extractabilité de Cd et Pb mais a diminué celle de Zn. Dans le sol amendé, une diminution de l'extractabilité ou une absence d'effet suite à la présence d'HAP a été observée selon le contaminant et le biochar étudié. Dans le cas de Cd, la présence des HAP a significativement diminué son extractabilité dans le sol amendé avec les biochars BM5, BM6 et BM7. Pour Pb, l'ensemble des modalités (hormis le sol amendé avec BM7) a montré une diminution significative de son extractabilité en présence d'HAP dans le sol. Enfin, seul le sol amendé avec le biochar BM6 a montré une diminution significative de l'extractabilité de Zn en présence d'HAP.

**Tableau 5.1 : Influence des HAP sur l'extractabilité de Cd, Pb et Zn.** Le signe «  $\approx$  », correspond à une extractabilité statistiquement identique et le signe «  $\searrow$  », à une extractabilité significativement plus faible ( $p < 0,05$ ).

	Cd	Pb	Zn
CT	$\approx$	$\approx$	$\searrow$
BW	$\approx$	$\searrow$	$\approx$
BM1	$\approx$	$\searrow$	$\approx$
BM2	$\approx$	$\searrow$	$\approx$
BM3	$\approx$	$\searrow$	$\approx$
BM4	$\approx$	$\searrow$	$\approx$
BM5	$\searrow$	$\searrow$	$\approx$
BM6	$\searrow$	$\searrow$	$\searrow$
BM7	$\searrow$	$\approx$	$\approx$
BM8	$\approx$	$\searrow$	$\approx$

Dans la littérature, peu d'études ont évalué l'impact des HAP sur l'extractabilité des éléments métalliques sur des sols non amendés. Dans un sol contaminé artificiellement en Cu (200 et 400 mg kg<sup>-1</sup>) et en pyrène (50, 100 et 500 mg kg<sup>-1</sup>), Lin et al. (2007) ont observé une tendance à l'augmentation de la concentration en Cu extractible à l'eau en présence de pyrène en comparaison de celle obtenue en l'absence de pyrène. Les auteurs ont ainsi conclu que la contamination du sol en pyrène modifiait la concentration en Cu dans la solution du sol, sans toutefois réussir à déterminer les mécanismes en cause. A l'inverse, dans un sol contaminé artificiellement en Cd (10 et 50 mg kg<sup>-1</sup>), phénanthrène (50 et 250 mg kg<sup>-1</sup>) et pyrène (50 et 250 mg kg<sup>-1</sup>), Zhang et al. (2011) ont obtenu une diminution de la concentration en Cd extractible à l'eau, notamment à la plus forte concentration en HAP. En revanche, aucune modification de la concentration en Cd extrait à l'EDTA n'a été observée. Les auteurs ont ainsi avancé l'hypothèse que les noyaux aromatiques des HAP présentent des capacités de chélation des métaux, diminuant leur solubilité et disponibilité. Cette hypothèse avait précédemment été

énoncée par Wetzal et al. (1994) qui ont observé une diminution des teneurs en Cu et Pb dans du blé cultivé en hydroponie dans des solutions contaminées en Cu (100 mg L<sup>-1</sup>), Pb (100 mg L<sup>-1</sup>) et fluoranthène (0,15 et 0,21 mg L<sup>-1</sup>, respectivement pour l'étude de Cu et Pb).

En présence de biochars, une diminution ou une absence d'effet suite à la présence des HAP a été observée selon le métal et le biochar étudié. A notre connaissance, aucune étude n'a évalué l'influence des HAP sur l'extractabilité des métaux en présence de biochars. Les seules études traitant de cet aspect ont été réalisées en solution. Kong et al. (2011) ont mis en évidence une diminution de la sorption de Hg sur des biochars de tiges de soja pyrolysés à 700°C en présence de phénanthrène et ont expliqué ce résultat par des phénomènes de compétition entre les deux éléments pour la sorption sur le biochar. A l'inverse, Cao et al. (2009) n'ont pas observé de différence de sorption du plomb sur des biochars de fumiers pyrolysés à 250 et 350°C en présence d'atrazine. Ces auteurs ont ainsi conclu que Pb était fixé sur les biochars par des phénomènes de précipitation tandis que l'atrazine était sorbée sur les biochars par « partitioning » dans la fraction non carbonisée, ne provoquant pas de phénomènes de compétition. Cependant, aucune étude n'a mentionné une diminution de l'extractabilité des éléments métalliques dans des sols amendés en présence de biochars. Il est donc supposé l'existence d'interactions entre les biochars, les HAP et les éléments métalliques, diminuant ainsi l'extractabilité de ces derniers.

A ce jour, les effets des HAP sur l'extractabilité des éléments métalliques dans les sols, amendés ou non, restent très peu étudiés et des études complémentaires sont nécessaires afin d'évaluer les mécanismes mis en cause.

Le Tableau 5.2 compare l'extractabilité des HAP à deux, trois et quatre cycles entre les modalités « sol contaminé en HAP » et « sol contaminé en HAP et en métaux ».

Dans le sol non amendé, aucune différence d'extractabilité des HAP n'a été observée entre les deux modalités. Pour le sol amendé, la présence de Cd, Pb et Zn a influé sur l'extractabilité des HAP de différente manière. La présence des éléments métalliques a significativement augmenté les quantités de naphthalène extrait dans le cas du sol amendé avec les biochars BW, BM7 et BM8. Dans le cas des HAP à trois cycles, une augmentation significative de l'extractabilité a été observée dans le sol amendé avec les biochars BW, BM2, BM6, BM7 et BM8. Enfin, pour les HAP à quatre cycles, le sol amendé avec BW, BM6, BM7 et BM8 a présenté des quantités en HAP extraits significativement plus élevées en présence de Cd, Pb et Zn. En revanche, le sol amendé avec le biochar BM4 a présenté une extractabilité des HAP à 4 cycles significativement plus faible en présence d'éléments métalliques.

**Tableau 5.2 : Influence de Cd, Pb et Zn sur l'extractabilité des HAP.** Le signe « ≈ », correspond à une extractabilité statistiquement identique, le signe « ↘ », à une extractabilité significativement plus faible et le signe « ↗ », à une extractabilité significativement plus élevée ( $p < 0,05$ ).

	2 cycles	3 cycles	4 cycles
CT	≈	≈	≈
BW	↗	↗	↗
BM1	≈	≈	≈
BM2	≈	↗	≈
BM3	≈	≈	≈
BM4	≈	≈	↘
BM5	≈	≈	≈
BM6	≈	↗	↗
BM7	↗	↗	↗
BM8	↗	↗	↗

Dans le sol non amendé, la présence de Cd, Pb et Zn n'a pas modifié l'extractabilité des HAP. De nombreuses études ont mis en évidence une augmentation de la quantité extraite en HAP dans les sols suite à l'ajout de métaux. Par exemple, Lu et al. (2014b) ont observé dans un sol contaminé artificiellement en pyrène (100 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (100 et 500 mg kg<sup>-1</sup>), Cd (100 et 500 mg kg<sup>-1</sup>) et Pb (500 et 2000 mg kg<sup>-1</sup>) une augmentation de la concentration extraite en pyrène après 90 jours d'expérimentation en présence des trois métaux. D'une manière similaire, Lin et al. (2007) ont obtenu une augmentation de la concentration en pyrène suite à l'ajout de Cu (200 et 400 mg kg<sup>-1</sup>) dans un sol contaminé artificiellement (50 à 500 mg pyrène kg<sup>-1</sup>). Saison et al. (2004) ont également observé une augmentation de l'extractabilité du phénanthrène dans des sols contaminés artificiellement en Cd (12 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (135 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (1000 mg kg<sup>-1</sup>) et Zn (2850 mg kg<sup>-1</sup>). Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer l'augmentation des concentrations extraites en HAP dans les sols en présence de métaux. La première, explique ces résultats par une modification des communautés microbiennes, de leurs activités et de leur biomasse. En effet, la présence de métaux dans les sols peut provoquer une toxicité pour les microorganismes du sol, modifiant ainsi leur composition et leur efficacité à dégrader les HAP (Saison et al. 2004; Lin et al. 2007; Zhang et al. 2009; Chigbo et al. 2013). Wang et al. (2012) ont confirmé cette hypothèse en observant une diminution de l'activité déshydrogénase des sols, considérée comme un bon indice de l'activité biologique des sols, suite à l'ajout de Cd (6 mg kg<sup>-1</sup>) dans un sol contaminé en pyrène (25 et 150 mg kg<sup>-1</sup>) et phénanthrène (25 et 150 mg kg<sup>-1</sup>). La deuxième hypothèse explique ces différences par des interactions entre les métaux et la matière organique du sol. Il a été supposé qu'en présence de métaux, la structure de la matière organique peut être modifiée, diminuant les interactions entre les HAP et la matière organique,

augmentant ainsi la disponibilité de ces derniers (Saison et al. 2004). Sur la base de la première hypothèse, il est donc supposé, dans la présente étude, que la présence de Cd, Pb et Zn n'a pas entraîné d'effets toxiques pour les microorganismes du sol, ne modifiant donc pas l'extractabilité des HAP. La deuxième hypothèse est plus difficile à appliquer. En effet, le sol ISO est un assemblage de trois fractions spécifiques (sable, kaolin et tourbe), et ses caractéristiques diffèrent grandement de celles d'un sol naturel, notamment au regard des matières organiques et de leurs compositions. Le sol ISO ne permet donc pas de considérer pleinement les mécanismes d'interaction entre les éléments métalliques et les constituants organiques qui caractérisent les sols naturels.

En présence de biochars, une augmentation de l'extractabilité ou une absence d'effet a été observée selon le type d'HAP et le biochar étudié. A notre connaissance, aucune étude n'a évalué l'influence des métaux sur l'extractabilité des HAP dans les sols en présence de biochars. Les seules études traitant de cet aspect ont été réalisées en solution. Kong et al. (2011) ont ainsi mis en évidence une diminution de la sorption du phénanthrène sur un biochar de tiges de soja pyrolysé à 700°C en présence de Hg, traduisant une compétition entre les deux contaminants pour la sorption sur le biochar. A l'inverse, Jin et al. (2014) ont observé que la présence de Cd<sup>2+</sup> en solution pouvait augmenter, diminuer ou ne pas modifier la sorption du phénanthrène selon le biochar considéré. Selon les auteurs, deux phénomènes antagonistes ont expliqué ces résultats : i) la sorption de Cd sur les biochars, diminuant la sorption du phénanthrène et ii) une diminution de l'hydrophilicité des sites de sorption sur les biochars provoquée par la sorption de Cd sur ceux-ci. Ainsi, l'impact de Cd<sup>2+</sup> sur la sorption du phénanthrène dépend de la différence d'importance entre ces deux mécanismes. Dans la présente étude, l'augmentation de l'extractabilité des HAP dans le sol amendé avec le biochar de ligneux et les biochars de miscanthus pyrolysés à 600°C peut donc s'expliquer par des phénomènes de compétition entre les contaminants pour les sites de sorption des biochars. En revanche, l'absence d'effet observée dans le sol amendé avec les biochars produits à 400°C laisse supposer des phénomènes de sorption de ces contaminants différents sur les biochars.

#### **4. Bilan**

L'expérimentation menée sur un sol ISO visait à comparer l'efficacité des huit biochars de miscanthus à diminuer l'extractabilité de Cd, Pb, Zn et des HAP (naphtalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène et benzo(a)pyrène). Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux obtenus avec le biochar de ligneux.

Le Tableau 5.3 synthétise les résultats obtenus sur l'extractabilité des contaminants en fonction des biochars testés. Le biochar de ligneux a présenté la meilleure efficacité en termes de diminution de l'extractabilité des contaminants, notamment pour les éléments métalliques. Concernant les biochars de miscanthus, BM5 et BM6 ont montré une meilleure efficacité en comparaison des autres biochars. A l'inverse, les biochars BM1, BM3 et BM7 ont présenté les moins bons résultats, principalement expliqués par une augmentation de l'extractabilité des HAP à deux cycles. Il a été supposé que ces résultats sont liés aux teneurs en HAP présents dans les biochars suite au processus de pyrolyse.

**Tableau 5.3 : Synthèse de l'influence des biochars de miscanthus et du biochar de ligneux sur l'extractabilité de Cd, Pb, Zn et des HAP à deux, trois et quatre cycles dans un sol ISO par rapport au sol non amendé.** Le signe « ≈ » correspond à une extractabilité statistiquement identique, le signe « ↗ », à une extractabilité significativement plus élevée et le signe « ↘ », à une extractabilité significativement plus faible. La dernière ligne représente l'effet général des biochars sur l'extractabilité des contaminants. Le signe « ↘ », correspond à un score de +1, le signe « ↗ », à un score de -1 et le signe « ≈ », à un score de 0.

		BW	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6	BM7	BM8
Cd	métaux	↘	≈	↘	≈	≈	≈	≈	≈	↘
	métaux/HAP	↘	≈	≈	≈	≈	≈	↘	≈	≈
Pb	métaux	↘	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	métaux/HAP	↘	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
Zn	métaux	↘	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	métaux/HAP	↘	≈	≈	≈	≈	↘	↘	≈	≈
HAP 2 cycles	HAP	≈	↗	↗	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	HAP/métaux	≈	↗	≈	↗	≈	≈	≈	≈	≈
HAP 3 cycles	HAP	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	HAP/métaux	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
HAP 4 cycles	HAP	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	HAP/métaux	≈	≈	≈	≈	≈	↘	≈	↗	↗
Somme		6	-2	0	-1	0	2	2	-1	0

De plus, un effet de la multicontamination du sol (métaux et HAP) a également été montré. La présence d'HAP dans les sols a ainsi contribué à une diminution de l'extractabilité des métaux, ces résultats variant selon le type de biochar et l'élément considéré. Il a alors été supposé l'existence de phénomènes de chélation entre les noyaux aromatiques des HAP et les métaux. De plus, l'ajout de métaux dans le sol a conduit à une augmentation de la quantité en HAP extraits dans le sol amendé avec certains biochars. Ces résultats ont été expliqués par des phénomènes de compétition entre les deux types de contaminants pour les sites de sorption des biochars. Cependant, à ce jour, peu d'études ont évalué et déterminé les mécanismes mis en cause.

L'objectif principal du travail de recherche est de sélectionner le(s) biochar(s) issu(s) de miscanthus cultivé sur un sol contaminé le(s) plus apte(s) à gérer des sols contaminés en éléments métalliques (Cd, Pb et Zn) et en composés organiques (HAP). Au regard des résultats obtenus, les biochars BM5 et BM6 présentent une plus grande aptitude à la gestion de sols contaminés en Cd, Pb, Zn et HAP. Ces biochars ont été produits à une température de 600°C, avec une montée en température de 5°C min<sup>-1</sup> et une durée de pyrolyse de 45 et 90 min pour BM5 et BM6, respectivement. La discussion des résultats issus des différentes expérimentations a mis en évidence un fort impact de la température de pyrolyse sur les caractéristiques des biochars et leur efficacité à fixer et diminuer l'extractabilité des contaminants. Il a donc été choisi de sélectionner les biochars produits avec la même montée en température et durée de pyrolyse que BM5 et BM6 mais à une température de 400°C, soit BM1 et BM2. Ces quatre biochars seront donc utilisés dans une dernière expérimentation avec une terre agricole contaminée artificiellement en métaux et HAP avec pour objectif d'accroître le réalisme et la complexité du système (présence d'un modèle végétal et animal) afin de déterminer le(s) biochar(s) le(s) plus efficace(s) à la gestion de sites multicontaminés.



## **Chapitre 6 :**

**Disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale des contaminants métalliques et organiques dans une terre agricole amendée avec les biochars de miscanthus**



## 1. Introduction

Les résultats des expérimentations menées en solution et sur le sol ISO ont abouti à sélectionner les biochars BM5 et BM6, au regard d'une meilleure aptitude à sorber les métaux et les HAP étudiés. L'étude bibliographique ayant montré le fort impact de la température de pyrolyse sur les caractéristiques des biochars, il a été choisi d'inclure dans la présente expérimentation, à titre de comparaison, deux autres biochars, BM1 et BM2, produits à une température de 400°C avec des montées en température et des durées de pyrolyse identiques à celles des biochars BM5 et BM6. Le Tableau 6.1 rappelle les paramètres de pyrolyse des quatre biochars étudiés. Pour mémoire, ces biochars ont été produits par le CIRAD. Pour répondre aux besoins de l'expérimentation, notamment sur le plan quantitatif, mais aussi pour refléter davantage des techniques opérationnelles, les quatre biochars utilisés dans la présente démarche ont été produits au moyen d'un pyrolyseur pilote, avec du miscanthus broyé grossièrement, sous un flux d'azote de 10 L min<sup>-1</sup>.

**Tableau 6.1 : Paramètres de pyrolyse des quatre biochars de miscanthus**

Biochar	Température de pyrolyse (°C)	Montée en température (°C min <sup>-1</sup> )	Durée de pyrolyse (min)
BM1	400	5	45
BM2	400	5	90
BM5	600	5	45
BM6	600	5	90

Dans le but d'évaluer les effets des paramètres de pyrolyse sur la capacité des biochars à diminuer la disponibilité environnementale, la biodisponibilité et la bioaccessibilité orale pour l'Homme des contaminants métalliques et organiques, des essais ont été réalisés en utilisant une terre agricole. Celle-ci a été contaminée artificiellement selon trois conditions : i) un mélange de Cd, Pb et Zn (respectivement 5, 300 et 400 mg kg<sup>-1</sup>), ii) un mélange de huit HAP (naphtalène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène et benzo(a)pyrène avec des concentrations comprises entre 10 et 100 mg kg<sup>-1</sup>) et iii) un mélange de Cd, Pb, Zn et des huit HAP. Après une mise en équilibre des terres pendant deux mois, les biochars ont été appliqués à une dose de 2 % (*m/m*) puis, à nouveau, les pots ont été laissés à l'obscurité durant un mois pour permettre l'équilibre du système. Après cette période, du ray-grass (*Lolium perenne*) a été semé et des vers de fumier (*Eisenia fetida*) ont été ajoutés sur une partie des terres dans le but d'évaluer

la biodisponibilité des contaminants. Après huit semaines, le ray-grass, les vers et les terres ont été échantillonnés afin d'être analysés.

Les résultats obtenus sur les quatre biochars de miscanthus ont été comparés entre eux puis, à ceux résultant d'un amendement avec le biochar de ligneux (BW) et enfin, à ceux d'essais réalisés avec une terre non amendée (CT). Ont été examinés les effets des biochars sur les paramètres connus pour influencer sur le comportement des polluants dans les sols, à savoir le pH et la CEC, puis sur la disponibilité environnementale et la biodisponibilité des métaux et HAP et sur la bioaccessibilité orale des métaux. Le Tableau 6.2 renseigne sur les interactions considérées dans le système Sol-Plante étudié.

**Tableau 6.2 : Effets des biochars sur l'extractabilité, la biodisponibilité et la bioaccessibilité orale des contaminants selon les modalités expérimentales**

Facteurs	Paramètres	Métaux			HAP
		Disponibilité environnementale	Biodisponibilité		Disponibilité environnementale
			Ray-grass	Vers	
Avec/Sans biochar	Métaux seuls	X	X	X	X
	HAP seuls		X		X
	Métaux + HAP	X	X	X	X
	Ray-grass	X		X	X

*L'effet des vers sur les paramètres étudiés n'a pas été pris en compte du fait de la perte d'un certains nombres de vers dans les pots.*

Les objectifs spécifiques de cette étude ont été :

- de déterminer l'impact des biochars sur le pH et la CEC de la terre agricole ;
- d'évaluer la capacité des quatre biochars de miscanthus à diminuer la disponibilité environnementale, la biodisponibilité et la bioaccessibilité orale pour l'Homme des contaminants métalliques (Cd, Pb et Zn) et organiques (huit HAP) ;
- de comparer les capacités des quatre biochars de miscanthus à celle du biochar de ligneux.

Les paragraphes ci-dessous sont structurés en cinq parties. La première, porte sur la caractérisation physico-chimique des quatre biochars de miscanthus. Dans une deuxième partie, il est réalisé une évaluation des effets des biochars sur les paramètres chimiques de la terre. Enfin, les troisième, quatrième et cinquième parties décrivent et discutent les effets des biochars sur la disponibilité environnementale, la biodisponibilité et la bioaccessibilité orale des contaminants métalliques et organiques dans la terre.

## 2. Caractéristiques physico-chimiques des biochars étudiés

Le rendement et les caractéristiques physico-chimiques des quatre biochars de miscanthus sont présentés dans les Tableaux 6.3, 6.4 et 6.5.

**Tableau 6.3 : Rendement et caractéristiques physiques des biochars de miscanthus** ( $n = 2$  pour le rendement, les teneurs en cendres et matières volatiles,  $n = 4$  pour la densité et  $n = 1$  pour la surface spécifique et la porosité)

Biochar	Rendement (%)	Cendres (%)	Matières volatiles (%)	Densité		Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Porosité (%)
				Moyenne	ET <sup>a</sup>		
BM1	30,6 - 31,6	6,7 - 6,8	18,4 - 18,8	0,141	0,004	0,49	82,2
BM2	30,4 - 31,1	6,6 - 6,7	16,3 - 16,6	0,140	0,002	0,21	82,1
BM5	26,7 - 27,6	8,0 - 8,1	2,8 - 2,9	0,129	0,001	261,2	83,0
BM6	26,5 - 26,6	7,8 - 7,9	4,0 - 4,1	0,141	0,002	78,42	83,4

<sup>a</sup> ET : Ecart-type

**Tableau 6.4 : pH, CEC (cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) et teneurs en C, H, N et O (%) des biochars de miscanthus** ( $n = 3$  pour le pH et la CEC et  $n = 2$  pour les teneurs en C, H, N et O.

Biochar	pH		CEC (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )		C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
	Moyenne	ET	Moyenne	ET				
BM1	9,6	0,2	9,5	1,0	78,7 - 78,8	3,50 - 3,50	0,28 - 0,35	10,6 - 10,7
BM2	9,7	0,1	8,1	0,7	79,6 - 79,6	3,37 - 3,38	0,32 - 0,34	10,0 - 10,1
BM5	9,5	0,1	8,3	0,5	87,6 - 87,7	1,97 - 1,98	0,42 - 0,45	1,8 - 2,0
BM6	9,6	0,1	7,7	0,4	87,4 - 87,7	1,87 - 1,87	0,38 - 0,46	2,0 - 2,6

**Tableau 6.5 : Ratios H/C, O/C, (O+N)/C et concentrations en Cd, Pb, Zn et HAP (mg kg<sup>-1</sup>) des biochars de miscanthus** ( $n = 2$  pour les ratios H/C, O/C et (O+N)/C,  $n = 3$  pour les concentrations en Cd, Pb et Zn et  $n = 1$  pour les concentrations en HAP)

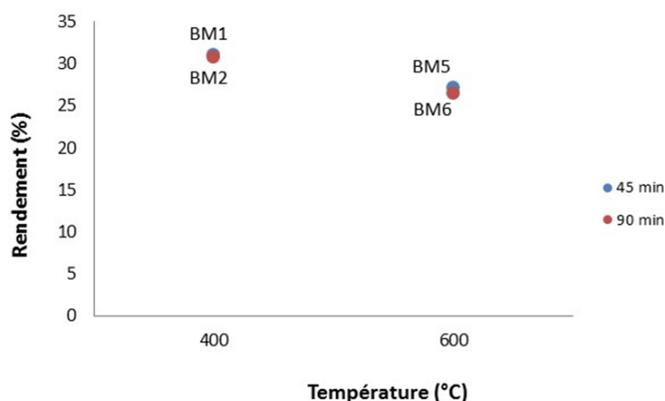
Biochar	H/C	O/C	(O+N)/C	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )		Pb (mg kg <sup>-1</sup> )		Zn (mg kg <sup>-1</sup> )		Σ 16 HAP (mg kg <sup>-1</sup> )
				Moyenne	ET	Moyenne	ET	Moyenne	ET	
BM1	0,044 - 0,045	0,135 - 0,136	0,139 - 0,139	0,53	0,15	6,1	2,7	49,1	9,1	<0,28
BM2	0,042 - 0,042	0,126 - 0,126	0,130 - 0,131	0,62	0,07	5,1	0,4	73,6	12,9	<0,25
BM5	0,022 - 0,023	0,021 - 0,023	0,025 - 0,028	<0,4	-	5,1	1,6	58,9	4,9	<0,19
BM6	0,021 - 0,021	0,023 - 0,029	0,029 - 0,034	<0,4	-	5,2	0,0	66,6	6,6	<0,22

Dans le but de comparer les caractéristiques des biochars de miscanthus entre eux et d'évaluer l'influence des paramètres de pyrolyse, des comparaisons ont été réalisées. Pour des raisons statistiques, l'évaluation a porté uniquement sur l'influence de la température et de la durée de la pyrolyse seule, sans considérer les interactions potentielles entre ces deux paramètres.

## 2.1. Rendement et caractéristiques physiques

### 2.1.1. Rendement

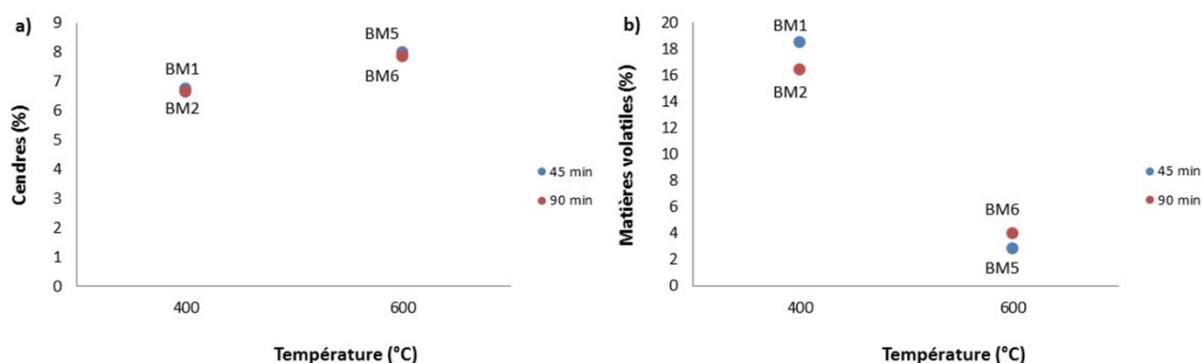
Les tests statistiques ont uniquement mis en évidence un effet de la température de pyrolyse (Figure 6.1). Ainsi, les biochars produits à 400°C ont présenté les rendements les plus élevés (31 %) par rapport aux biochars produits à 600°C (27 %). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec les biochars de miscanthus produits au moyen d'un pyrolyseur de laboratoire et à ceux cités dans la littérature (Chapitre 3).



**Figure 6.1 : Rendement (en %) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1)**

### 2.1.2. Teneurs en cendres et en matières volatiles

Des différences significatives concernant les teneurs en cendres des biochars ont été obtenues entre les biochars produits à 400°C et 600°C (Figure 6.2a). L'augmentation de la température de pyrolyse a conduit à une augmentation significative de la teneur en cendres, de 6,7 à 8,0 %. Cette augmentation est en adéquation avec les constats exposés dans le chapitre 3 et avec la littérature. En revanche, les tests statistiques n'ont pas mis en évidence une influence significative de la température et de la durée de pyrolyse sur les teneurs en matières volatiles (Figure 6.2b). Cependant, avec l'augmentation de la température, une très forte diminution des teneurs en matières volatiles a été observée, de 17,5 % à 3,5 %. Une diminution de la teneur en matières volatiles est habituellement décrite dans la littérature en lien avec l'augmentation de la température de pyrolyse (Chapitre 3).



**Figure 6.2 : Teneurs en cendres et matières volatiles (en %) dans les quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1)**

### 2.1.3. Densité

Aucun effet significatif de la température et de la durée de pyrolyse n'a été observé sur la densité des biochars élaborés. En effet, ce paramètre a été compris entre 0,13 et 0,14 pour l'ensemble des conditions. Ceci est conforme aux constats rapportés dans la littérature (Chapitre 3).

### 2.1.4. Surface spécifique

Les comparaisons statistiques des valeurs de la surface spécifique des biochars n'ont pas mis en évidence de différences significatives entre les différents biochars (Figure 6.3). Cependant, il a été observé une très forte augmentation de la surface spécifique des biochars avec l'augmentation de la température, de 0,49 à 261 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour les biochars pyrolysés durant 45 min et de 0,21 à 78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour les biochars pyrolysés durant 90 min. De plus, les biochars pyrolysés durant 90 min ont systématiquement présenté des surfaces spécifiques plus faibles (respectivement 0,21 et 78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> à 400°C et 600°C) que celles mesurées sur les biochars pyrolysés à 45 min (respectivement 0,49 et 261 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> à 400°C et 600°C). De nombreuses études ont mis en évidence un accroissement de la surface spécifique des biochars avec une augmentation de la température de pyrolyse (Chapitre 3).

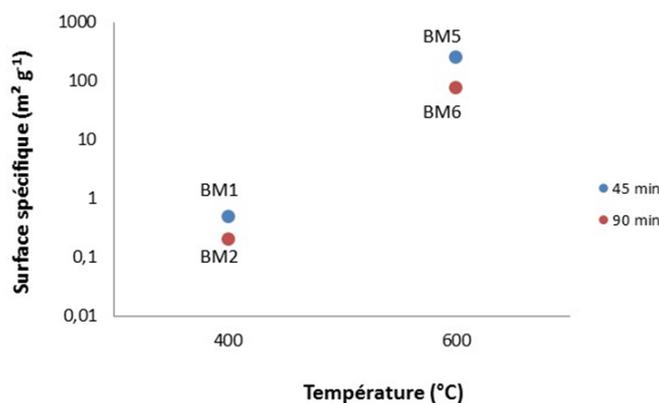


Figure 6.3 : Surface spécifique (en  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , échelle  $\log_{10}$ ) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse ( $n = 1$ )

### 2.1.5. Porosité

Pour la porosité, aucune différence significative n'a été observée entre les différents biochars. La porosité des biochars a été comprise entre 82,1 et 83,4 %. Brewer et al. (2014) ont également observé peu de différence de la porosité des biochars de miscanthus avec l'augmentation de la température de pyrolyse (350 – 700°C).

## 2.2. Caractéristiques chimiques

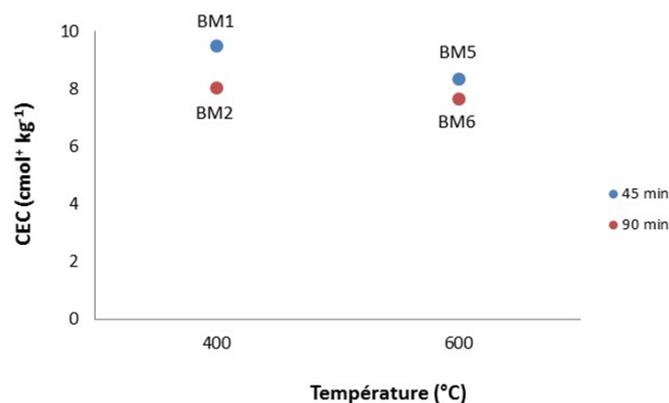
### 2.2.1. pH

Les biochars de miscanthus ont présenté un pH supérieur à 9. Les analyses statistiques ont mis en évidence un impact significatif de la température et de la durée de pyrolyse sur le pH des biochars. Cependant, pour l'ensemble des biochars, les pH ont été compris entre 9,5 et 9,7, démontrant un impact modéré des paramètres de pyrolyse sur cette caractéristique. L'absence d'effet de la température de pyrolyse sur le pH a également été observée par Singh et al. (2010) pour des biochars issus de fumier de vache pyrolysé à 400°C et 550 °C (pH respectivement égal à 9,0 et 8,9).

### 2.2.2. Capacité d'échange cationique

Aucune différence significative n'a été observée entre les quatre biochars de miscanthus (Figure 6.4). Les biochars produits à 400°C et 600°C ont présenté une CEC, respectivement, égale à 9,5 et 8,3  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$  pour une durée de pyrolyse de 45 mn. La CEC a été égale à 8,1 et 7,7  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$  pour les biochars produits à 90 min de pyrolyse. Cependant, il a été observé une tendance à la diminution de la CEC avec l'augmentation de la durée de pyrolyse, la CEC des biochars

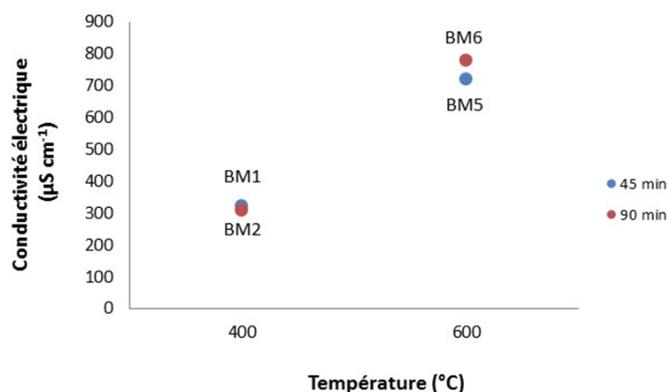
pyrolysés à 45 min étant supérieure à celle des biochars pyrolysés à 90 min. Wang et al. (2013) ont également observé une tendance à la diminution de la CEC avec l'augmentation de la durée de pyrolyse (de 4 h à 16 h) pour des biochars issus de bambous et d'ormes. Les valeurs des CEC obtenues ont été similaires à celles mentionnées dans la littérature pour des biochars de miscanthus (Chapitre 3).



**Figure 6.4 : Capacité d'échange cationique (CEC, en cmol<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1)**

### 2.2.3. Conductivité électrique

Les analyses statistiques n'ont pas mis en évidence de différences statistiques entre les quatre biochars (Figure 6.5). Cependant, il a été observé une forte augmentation de la conductivité électrique des biochars avec l'augmentation de la température, de 324 à 720  $\mu\text{S cm}^{-1}$  pour les biochars pyrolysés durant 45 min et de 309 à 780  $\mu\text{S cm}^{-1}$  pour les biochars pyrolysés durant 90 min. La conductivité électrique est utilisée pour estimer la quantité de sels dissous totaux ou la quantité totale d'ions dissous (Gai et al. 2014). Plusieurs études ont montré une augmentation de la conductivité électrique des biochars avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Cette augmentation est liée à la perte des matériaux volatiles, provoquant une concentration des éléments (Cantrell et al. 2012; Al-Wabel et al. 2013; Gai et al. 2014). Les valeurs obtenues dans la présente étude sont incluses dans la gamme citées par la littérature pour des biochars de miscanthus (Subedi et al. 2013; Wiedner et al. 2013; Paz-Ferreiro et al. 2014a).

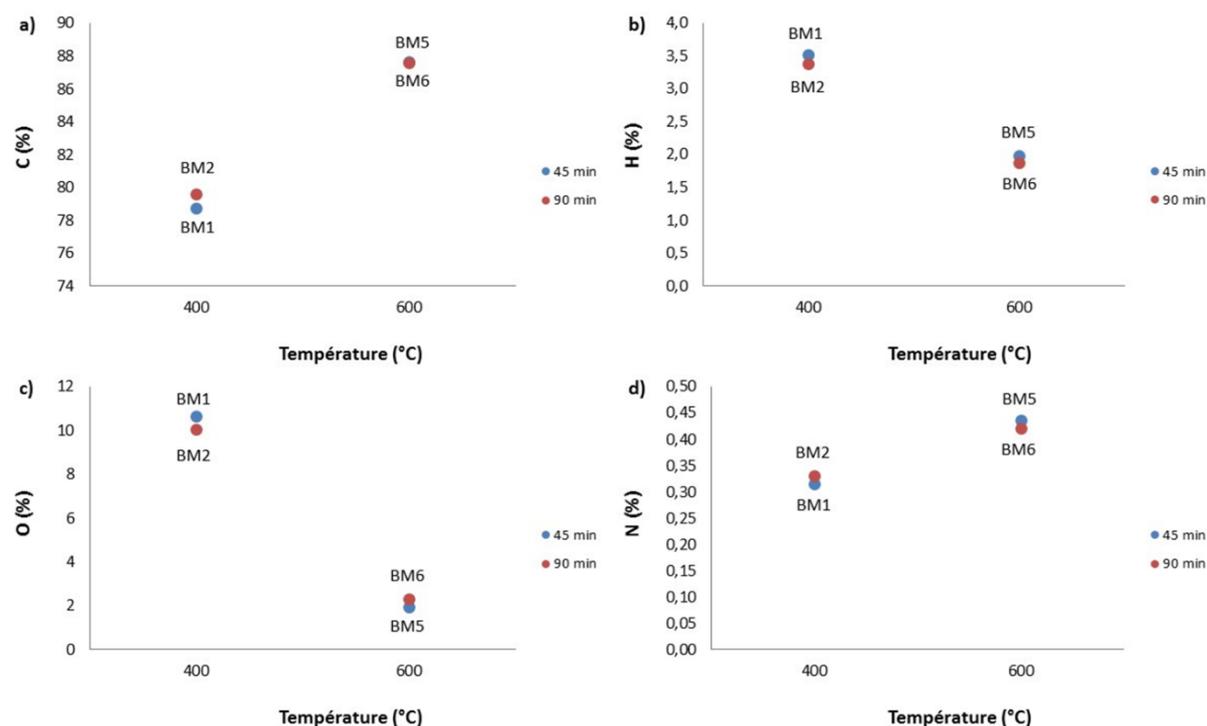


**Figure 6.5 : Conductivité électrique (en  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1)**

#### 2.2.4. Teneurs en C, H, O et N

Les teneurs en C, H, N et O des biochars sont présentées dans la Figure 6.6.

Pour les teneurs en C, un effet significatif de la température a été obtenu (Figure 6.6a). Les biochars produits à 400°C ont présenté une teneur significativement plus faible en C (79,2 %) que les biochars produits à 600°C (87,6 %). En revanche, l'augmentation de la température de pyrolyse a conduit à l'obtention de teneurs en H et O des biochars significativement plus faibles (respectivement 3,4 et 10,3 % pour les biochars produits à 400°C et 1,9 et 2,1 % pour les biochars produits à 600°C) (Figure 6.6b/c). Enfin, aucune différence significative n'a été observée pour la teneur en N entre les différents biochars (valeurs comprises entre 0,32 et 0,44 %) (Figure 6.6d). Au bilan, l'augmentation de la température de pyrolyse a conduit à la production de biochars dont la part de carbone a augmenté. Ces résultats sont similaires à ceux décrits dans la littérature (Chapitre 3).



**Figure 6.6 : Teneurs en C, H, O et N (en %) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1)**

### 2.2.5. Ratios molaires

Les ratios H/C, O/C et (O+N)/C calculés pour les biochars de miscanthus sont présentés dans la Figure 6.7. Seule la température de pyrolyse a modifié significativement ces trois ratios. En effet, les biochars produits à 400°C ont montré des ratios H/C, O/C et (O+N)/C plus élevés (respectivement 0,04, 0,13 et 0,14) que ceux des biochars produits à 600°C (respectivement 0,02, 0,02 et 0,03). Ces tendances ainsi que les valeurs obtenues sont en adéquation avec la littérature, hormis pour le ratio H/C qui a montré des valeurs inférieures à celles habituellement mentionnées pour des biochars de miscanthus (Chapitre 3).

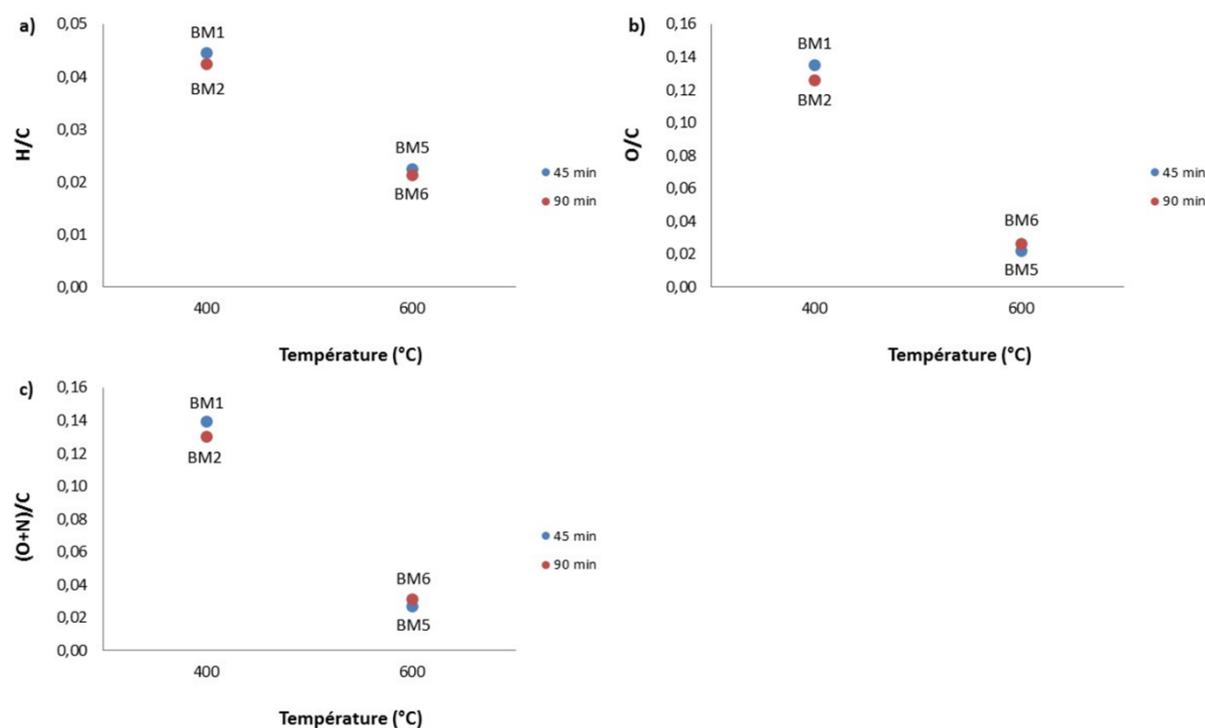
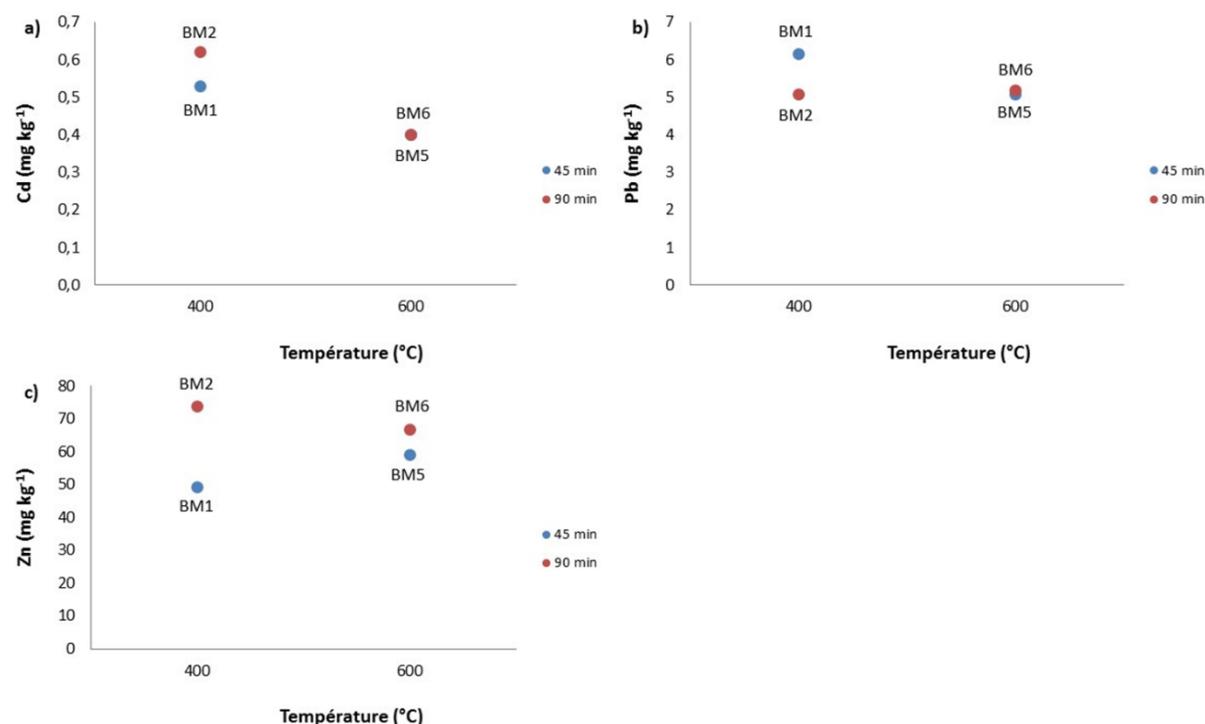


Figure 6.7 : Ratios H/C, O/C et (O+N)/C des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1)

#### 2.2.6. Concentrations en Cd, Pb et Zn

Les concentrations en Cd, Pb et Zn des biochars sont présentées dans la Figure 6.8. Les comparaisons statistiques n'ont mis en évidence aucune différence significative entre les biochars. Les concentrations en Cd ont été comprises entre 0,5 et 0,6 mg kg<sup>-1</sup> pour les biochars produits à 400°C tandis que ceux obtenus à 600°C ont présenté des concentrations inférieures à la limite de détection (0,4 mg kg<sup>-1</sup>). Pour Pb, l'ensemble des biochars a montré des concentrations comprises entre 5,1 et 6,1 mg kg<sup>-1</sup>. Enfin, les concentrations en Zn ont été comprises entre 49 et 73 mg kg<sup>-1</sup> pour les biochars produits à 400°C et entre 59 et 67 mg kg<sup>-1</sup> pour ceux produits à 600°C.

La comparaison de ces concentrations avec les références fournies par l'International Biochar Initiative et l'European Biochar Certificate a permis de classer ces biochars comme conformes pour l'IBI et au niveau « premium » pour l'EBC.



**Figure 6.8 : Concentrations en Cd, Pb et Zn (en mg kg<sup>-1</sup>) des quatre biochars de miscanthus en fonction de la température et de la durée de pyrolyse (n = 1)**

### 2.2.7. Concentrations en HAP

Les concentrations en HAP (somme des 16 HAP de l'US EPA) pour les quatre biochars ont été respectivement inférieures à 0,28 mg kg<sup>-1</sup> pour BM1, 0,25 mg kg<sup>-1</sup> pour BM2, 0,19 mg kg<sup>-1</sup> pour BM5 et 0,22 mg kg<sup>-1</sup> pour BM6. Ces concentrations sont nettement inférieures à celles habituellement observées dans la littérature pour des biochars de miscanthus (28 – 40 mg kg<sup>-1</sup>) (Hilber et al. 2012; Oleszczuk et al. 2013; Koltowski and Oleszczuk 2015).

Ces concentrations en HAP des quatre biochars ont été aussi comparées aux valeurs fournies par l'International Biochar Initiative (IBI) et par l'European Biochar Certificate (EBC) (Tableau 6.6). Elles ont toutes été inférieures aux valeurs maximales recommandées par l'IBI et l'EBC (niveau « premium »).

**Tableau 6.6 : Concentrations maximales en 16 HAP (mg kg<sup>-1</sup>) acceptées dans les biochars par l'IBI et l'EBC pour une utilisation en tant qu'amendement**

	IBI <sup>a</sup>	EBC <sup>b</sup>	
		Niveau "premium"	Niveau "basic"
∑ 16 HAP	6 - 20	< 4	< 12

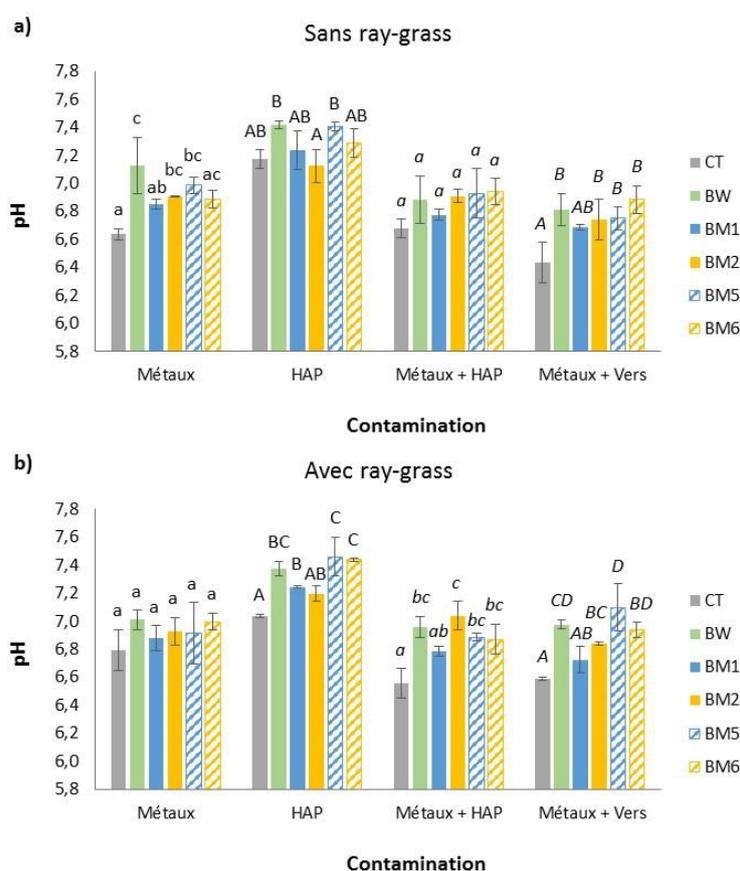
<sup>a</sup> (International Biochar Initiative 2012)

<sup>b</sup> (EBC 2016)

### 3. Influence des biochars sur les paramètres physico-chimiques de la terre

#### 3.1. Sur le pH

Les pH de la terre en fonction des différentes modalités étudiées (biochars, types de contamination, présence ou pas de ray-grass) sont présentés dans la Figure 6.9.



**Figure 6.9 : Influence des biochars sur le pH de la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, HAP seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne ± écart-type). Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques (p < 0,05) entre les différents amendements pour la modalité « terre contaminée en métaux », les lettres majuscules pour la modalité « terre contaminée en HAP », les lettres minuscules en italique pour la modalité « terre contaminée en métaux + HAP » et les lettres majuscules en italique pour la modalité « terre contaminée en métaux avec vers ».**

### 3.1.1. En absence de ray-grass

Les pH de la terre contaminée en Cd, Pb et Zn ont été compris entre 6,6 et 7,1, le pH le plus faible correspondant à la terre non amendée (CT). Bien que significative, l'augmentation du pH de la terre générée par l'ajout des biochars a été très modérée : 0,5 unité pour le biochar de ligneux, 0,3 unité pour les biochars de miscanthus produits à 400°C et de 0,3 à 0,4 unité pour ceux produits à 600°C.

Les pH de la terre contaminée uniquement en HAP ont été compris entre 7,1 et 7,4. Aucune différence significative n'a été obtenue entre les terres amendées au moyen des différents biochars et la terre contrôle. La terre amendée avec le biochar BM2 a présenté un pH significativement plus faible que ceux de la terre amendée avec les biochars BW et BM5, cependant cette différence n'a été que de 0,3 unité.

Aucune différence significative n'a été obtenue entre les pH de la terre contaminée en métaux et en HAP, ceux-ci étant compris entre 6,7 et 6,9.

Enfin, pour la terre contaminée en métaux en présence de vers, les pH ont été compris entre 6,4 et 6,9, le pH le plus faible étant obtenu avec la terre non amendée. L'apport de biochars a significativement augmenté le pH de la terre (hormis pour la terre amendée avec le biochar BM1), cette augmentation restant très faible (entre 0,3 et 0,5 unité).

### 3.1.2. En présence de ray-grass

Pour la terre uniquement contaminée en métaux, les pH ont été compris entre 6,8 et 7,0, sans différence significative entre les différents amendements.

Dans le cas de la terre contaminée en HAP, les pH ont été compris entre 7,0 et 7,5, le pH le plus faible correspondant à la terre non amendée. L'ajout des biochars BW, BM1, BM5 et BM6 a significativement augmenté le pH de la terre. Cependant, ces différences ont été très modérées : 0,4 unité pour le biochar de ligneux, 0,2 unité pour BM1 et de 0,4 à 0,5 unité pour BM5 et BM6. En présence de métaux et de HAP, les pH de la terre ont varié entre 6,6 (pour la terre non amendée) et 7,0. De nouveau, des différences significatives ont été obtenues entre la terre contrôle et celle amendée avec les biochars BW, BM2, BM5 et BM6 ; ces différences ont cependant toutes été inférieures à 0,4 unité.

En présence de vers, les pH de la terre ont varié entre 6,6 (sol non amendé) et 7,1. Une augmentation significative du pH a été obtenue suite à l'apport des biochars, hormis avec BM1. Ces différences n'ont cependant pas excédé 0,5 unité.

### 3.1.3. Bilan de l'influence des biochars sur le pH du système Sol-Plante étudié et discussion

D'une manière générale, l'apport de biochars a modérément augmenté le pH de la terre avec ou sans ray-grass. Ces résultats sont en adéquation avec plusieurs études qui ont également mis en évidence des augmentations de pH inférieures à une unité pour des taux d'amendement inférieurs à 5 % (*m/m*) avec des biochars issus de paille de riz, de déchets d'industries papetières et de miscanthus (Van Zwieten et al. 2010; Houben et al. 2013b; Yang et al. 2016a). Ces auteurs ont expliqué cette augmentation du pH par la nature alcaline des biochars. Les résultats obtenus dans notre expérimentation s'expliquent par le fait que les pH des biochars ont été compris entre 9,5 et 9,7 alors que ceux de la terre sont faiblement acides à neutres (entre 6,6 et 7,2). La faible augmentation du pH peut être expliquée par le faible taux d'amendement (2% (*m/m*)).

Pour les quatre types de contamination étudiés, les analyses statistiques ont mis en évidence l'absence d'effet de la présence du ray-grass sur le pH de la terre. D'autres études ont également mis en évidence l'absence d'effet d'une culture végétale (*Lolium perenne*, *Juncus subsecundus*) sur le pH des sols (Waldrup et al. 2011; Zhang et al. 2011).

## 3.2. Sur la CEC

Les CEC de la terre en fonction des différentes modalités étudiées (biochars, types de contamination, présence ou pas de ray-grass) sont présentées dans la Figure 6.10.

### 3.2.1. En absence de ray-grass

L'ajout des biochars n'a pas modifié significativement la CEC de la terre contaminée uniquement par des métaux, avec des valeurs comprises entre 11,3 et 12,0  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ .

En présence de métaux et de HAP, les CEC ont varié entre 8,7 et 12,0  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ . La terre amendée avec les biochars BM5 et BM6 a présenté des valeurs de CEC (respectivement égales à 9,4 et 8,7  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) significativement plus faibles que celles de la terre contrôle (égale à 11,9  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ) et de la terre amendée avec les biochars BW et BM2 (respectivement 12,0 et 11,9  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ). De plus, la terre amendée avec le biochar BM6 a présenté une CEC significativement plus faible que celle mesurée dans la terre amendée avec BM1 (11,7  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ).

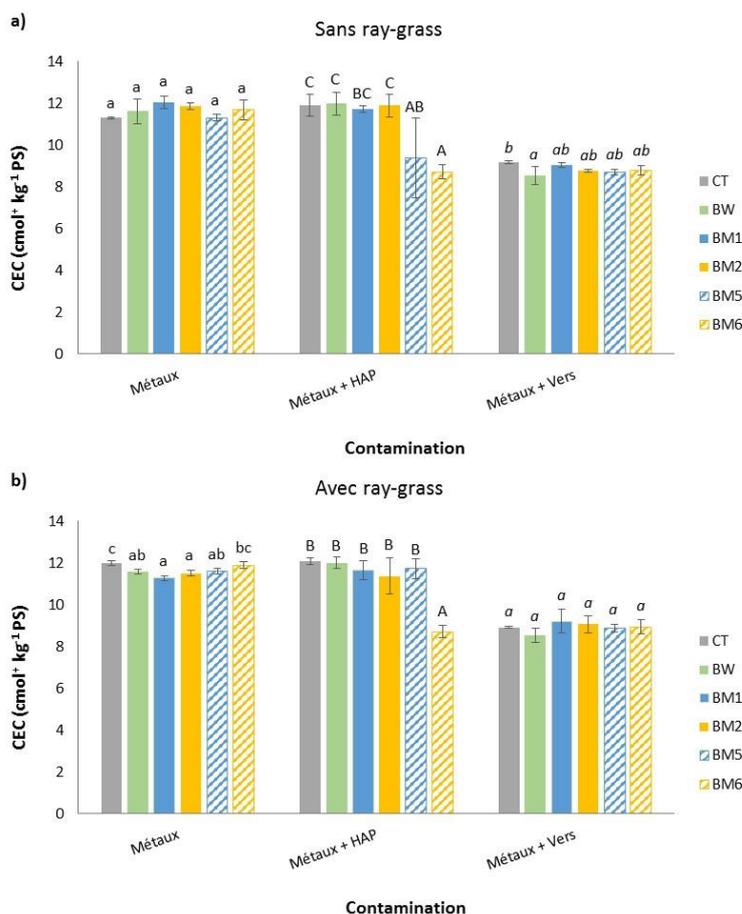
Pour la terre contaminée en métaux en présence de vers, les CEC ont été comprises entre 8,5 et 9,2  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ . Seul le biochar de ligneux a significativement diminué la CEC de la terre. Cependant cette diminution a été très modérée (de 9,2 à 8,5  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ).

### 3.2.2. En présence de ray-grass

Dans la terre contaminée en métaux, les CEC ont été comprises entre 11,3 et 12,0  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ . Des CEC significativement plus faibles ont été mesurées dans la terre amendée avec les biochars BW, BM1, BM2 et BM5, cette diminution étant toutefois assez faible (CEC égale à 12,0  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$  pour la terre non amendée et comprise entre 11,3 et 11,6  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$  pour la terre amendée avec les biochars cités précédemment).

Dans le cas d'une contamination de la terre en métaux et en HAP, la CEC a varié entre 12,1 et 8,67  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ . Seul l'amendement de la terre avec le biochar BM6 a conduit à une diminution significative de la CEC de 12,1 à 8,7  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ .

Dans la terre contaminée en métaux et en présence de vers, les CEC ont été comprises entre 8,6 et 9,2  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ , sans différence significative entre les différents amendements.



**Figure 6.10 : Influence des biochars sur la capacité d'échange cationique (CEC,  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1} \text{PS}$ ) de la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne  $\pm$  écart-type). Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques ( $p < 0,05$ ) entre les différents amendements pour la modalité « terre contaminée en métaux », les lettres majuscules pour la modalité « terre contaminée en métaux + HAP » et les lettres minuscules en italique pour la modalité « terre contaminée en métaux avec vers ».**

### 3.2.3. Bilan de l'influence des biochars sur la CEC dans le système Sol-Plante étudié et discussion

Le biochar de ligneux (BW) et les biochars BM1 et BM2 n'ont généralement pas modifié les CEC de la terre avec ou sans ray-grass. Ces résultats sont en adéquation avec plusieurs études dans lesquelles a été mise en évidence l'absence de modification de la CEC des sols suite à l'ajout de biochars issus de boues de stations d'épuration (4 et 8 % (m/m)) et de biochars de miscanthus (1 % (m/m)) (Méndez et al. 2012; Houben et al. 2013a).

Pour la terre amendée avec les biochars BM5 et BM6, une diminution de la CEC a été observée pour la terre contaminée en métaux et HAP. A notre connaissance, aucune publication n'a mis en évidence une diminution de la CEC d'un sol suite à l'ajout de biochars. Il pourrait être supposé que cette diminution est liée à la CEC des biochars (8,3 et 7,7  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$  pour BM5 et BM6), plus faible que celle de la terre contaminée en métaux et HAP non amendée (12  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ).

Des comparaisons statistiques ont été réalisées dans le but d'évaluer l'influence de la culture de ray-grass sur les CEC de la terre. Dans la terre contaminée en métaux, une influence significative de la culture du ray-grass a été observée pour la terre contrôle et celle amendée avec les biochars BM1 et BM2. Cependant, ces différences ont été très modérées, celles-ci étant inférieures à 0,8  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ . Aucun effet de la culture du ray-grass n'a été observé dans la terre contaminée en métaux et HAP. Enfin, dans la terre contaminée en métaux en présence d'*Eisenia fetida*, une différence significative, mais cependant très faible (0,3  $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ ), a été obtenue pour la terre non amendée. Pernes-Debuysse and Tessier (2002) ont mis en évidence que la CEC d'un sol était corrélée au pH de celui-ci. Ainsi, l'augmentation du pH du sol conduit à l'augmentation de la CEC. Dans la présente étude, la culture de ray-grass n'a pas significativement modifié le pH des sols, pouvant expliquer l'absence d'effet du végétal sur la CEC du sol.

## 4. Influence des biochars sur la disponibilité environnementale des contaminants

La disponibilité environnementale permet d'estimer la mobilité des contaminants. Celle-ci est généralement estimée par des méthodes d'extraction chimique simple ou séquentielle, ces dernières permettant d'obtenir des informations sur le fractionnement des éléments dans les sols. Dans la présente étude, la disponibilité environnementale des éléments métalliques a été évaluée au moyen d'extractions séquentielles permettant de déterminer la distribution des éléments métalliques entre les différentes fractions : échangeable (A), réductible (B), oxydable (D) et résiduelle (R). La disponibilité environnementale des HAP a été évaluée au moyen d'une extraction à l'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine à 50 mM.

## 4.1. Eléments métalliques

### 4.1.1. Cadmium

La distribution de Cd dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle est présentée dans la Figure 6.11.

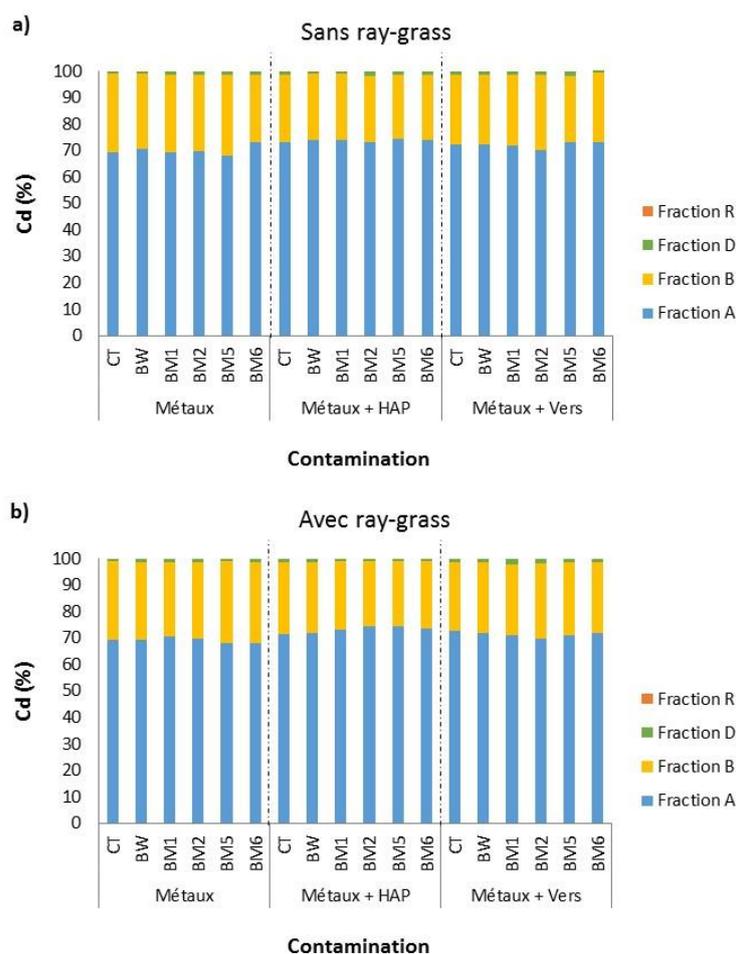


Figure 6.11 : Influence des biochars sur la distribution de Cd (exprimée en % par rapport à la somme des concentrations des quatre fractions de l'extraction séquentielle) dans la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne).

#### 4.1.1.1. En absence de ray-grass

En ce qui concerne la fraction A et pour la terre contaminée en métaux uniquement, l'apport du biochar BM6 a significativement augmenté la part de Cd (73 %) par rapport à la terre non amendée (69 %) et à celle amendée avec les biochars BM1, BM2 et BM5 (respectivement 69, 70 et 68 %). Pour la modalité métaux + HAP, aucune différence significative n'a été observée entre les différents amendements (73 – 74 %). Pour la terre avec vers, aucune différence significative

n'a été obtenue entre le contrôle et la terre amendée avec les biochars (70 – 73 %). En revanche, la terre amendée avec le biochar BM2 a présenté une plus faible part en Cd (70 %) dans la fraction A par rapport à la terre amendée avec les biochars BM5 et BM6 (73 %).

Pour la fraction B, dans la terre contaminée uniquement en métaux, une diminution significative de la part en Cd suite à l'ajout du biochar BM6 (26 %) a été obtenue par rapport à l'ensemble des autres conditions (29 – 31 %). Pour la terre contaminée en métaux + HAP, aucune différence significative n'a été observée entre les différentes conditions (24 – 26 %). Enfin, en présence de vers, une plus forte part en Cd dans la fraction B a été obtenue dans la terre amendée avec le biochar BM2 (29 %) par rapport aux autres modalités (25 – 27 %), ceci étant en lien avec la diminution de la part de Cd dans la fraction A.

Dans la fraction D, pour l'ensemble des contaminations (métaux, métaux + HAP et métaux + vers), aucune différence significative n'a été observée entre les différents amendements. Le pourcentage de Cd dans cette fraction a été compris entre 0,8 et 1,4 % pour la terre contaminée en métaux, entre 1,0 et 1,6 % pour la terre contaminée en métaux + HAP et entre 0,8 et 1,8 % pour la terre contaminée en métaux avec vers.

Pour finir, dans la fraction résiduelle, toutes les concentrations mesurées ont été inférieures à la limite de détection pour l'ensemble des conditions testées.

#### *4.1.1.2. En présence de ray-grass*

Dans la fraction A, pour la terre contaminée en métaux uniquement, aucune différence n'a été observée entre le contrôle et la terre amendée avec les biochars (68 – 71 %). En revanche, une présence significativement plus faible en Cd dans cette fraction a été mesurée dans la terre amendée avec les biochars BM5 et BM6 (68 %) par rapport à la terre amendée avec le biochar BM1 (71 %). Pour la modalité métaux + HAP, aucune différence significative n'a été obtenue entre les différents amendements (72 – 75 %). En présence de vers, la part de Cd dans la fraction A pour la terre amendée avec le biochar BM2 (70 %) a été significativement plus faible que celle de la terre non amendée (73 %).

Pour la fraction B, dans la terre contaminée en métaux, l'apport de biochars n'a pas significativement modifié la distribution en Cd par rapport à la terre non amendée (28 – 31 %). En revanche, la terre amendée avec les biochars BM5 et BM6 a présenté une part en Cd significativement plus élevée (31 %) que celle mesurée dans la terre amendée avec le biochar BM1 (28 %). Pour la modalité métaux + HAP, l'apport des biochars BM2 et BM5 a significativement diminué les parts en Cd dans la fraction B (respectivement 25 et 24 %) par

rapport à la terre non amendée (27 %). Enfin, dans la terre contaminée en métaux avec vers, l'amendement de la terre avec le biochar BM2 a significativement augmenté la part en Cd dans la fraction B (29 %) par rapport à la terre non amendée (26 %).

Dans la fraction D, aucune différence significative n'a été observée entre les différents amendements, et cela pour l'ensemble des contaminations. Les pourcentages ont été compris entre 1,0 et 1,3 % dans la terre contaminée en métaux, entre 0,9 et 1,2 % pour la terre contaminée en métaux + HAP et entre 1,2 et 2,1 % pour la terre contaminée en métaux avec vers.

Dans la fraction R, toutes les concentrations mesurées ont été inférieures à la limite de détection pour l'ensemble des conditions testées.

#### 4.1.2. Plomb

La distribution de Pb dans les fractions A, B, D et R de l'extraction séquentielle est présentée dans la Figure 6.12.

##### 4.1.2.1. *En absence de ray-grass*

Aucune différence significative de la part en Pb dans la fraction A (14 – 16 %) n'a été observée entre les différents amendements pour les modalités « terre contaminée en métaux » et « terre contaminée en métaux + HAP ». Dans la terre contaminée en métaux avec des vers, un pourcentage de Pb significativement plus élevé a été mis en évidence dans la terre amendée avec le biochar BM6 (12 %) par rapport à la terre contrôle et à la terre amendée avec les biochars BW et BM2 (11 %).

Pour la fraction B, aucune différence significative de la part en Pb (76 – 81 %) n'a été observée entre les différents amendements, et cela pour les trois types de contamination.

La fraction D de la terre contaminée en métaux n'a pas montré de différences significatives entre les différents amendements (2,3 – 4,0 %). Pour la modalité métaux + HAP, le biochar BM6 a conduit à une augmentation significative de la part en Cd (5,4 %) par rapport à la terre non amendée (2,4 %). En présence de vers, aucune différence significative n'a été obtenue entre les différents amendements (3,6 – 5,7 %).

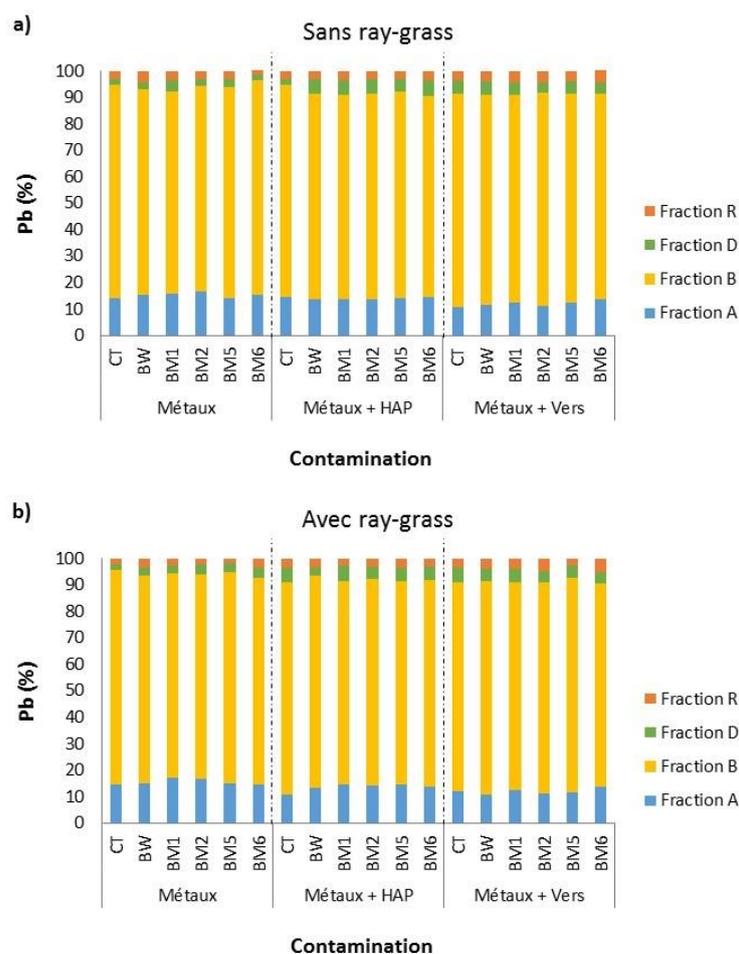
Enfin, les parts en Pb dans la fraction R ont été statistiquement identiques pour l'ensemble des amendements et des contaminations de la terre (2,0 – 4,2 % pour la terre contaminée en métaux, 2,9 – 3,7 % pour la terre contaminée en métaux + HAP et 3,4 – 6,5 % pour la terre contaminée en métaux avec vers).

*4.1.2.2. En présence de ray-grass*

Pour la terre contaminée en métaux uniquement, seule celle amendée avec le biochar BM1 a présenté une part en Pb dans la fraction A (17 %) significativement plus élevée que celle obtenue dans la terre non amendée (14 %). De plus, le biochar BM1 a conduit à une part en Pb dans la terre plus élevée que celles mesurées dans la terre amendée avec BM5, BM6, et BW (respectivement 15, 14 et 15 %). Pour la modalité métaux + HAP, les biochars BM1, BM2 et BM5 ont conduit à une augmentation significative de la part en Pb (14 – 15 %) par rapport à la terre non amendée (11 %). En présence de vers, une part en Pb significativement plus élevée a été observée dans la terre amendée avec le biochar BM6 (13 %) par rapport à la terre témoin et à celle amendée avec BW (respectivement 12 et 11 %).

Aucune différence significative n'a été observée dans la fraction B entre les différents amendements lorsque la terre a été contaminé en métaux avec ou sans HAP (parts comprises entre 77 et 81 % pour les deux types de contamination). En présence de vers, la terre amendée avec le biochar BM6 a montré une part en Pb significativement plus faible (77 %) par rapport à la terre contrôle (79 %) et à celle amendée avec BW, BM2 et BM5 (respectivement 81, 80 et 81 %).

Pour les fractions D et R, aucune différence n'a été observée entre les différents amendements pour les trois types de contamination. Les parts en Pb dans les phases D et R ont été comprises entre 2,4 – 3,9 % et 1,7 – 3,7 % pour la terre contaminée en métaux, entre 3,2 – 5,8 % et 2,6 – 3,7 % pour la terre contaminée en métaux + HAP et entre 4,3 – 5,4 % et 2,8 – 5,0 % pour la terre contaminée en métaux avec vers.



**Figure 6.12 : Influence des biochars sur la distribution de Pb (exprimée en % par rapport à la somme des concentrations des quatre fractions de l'extraction séquentielle) dans la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne).**

#### 4.1.3. Zinc

La distribution de Zn dans les fractions de l'extraction séquentielle est présentée dans la Figure 6.13.

##### 4.1.3.1. En absence de ray-grass

Les parts en Zn mesurées dans les fractions A et B ne sont pas significativement différentes entre les amendements et ceci, quelle que soit la contamination. Pour la fraction A, elles ont été comprises entre 69 et 73 % pour la terre contaminée en métaux, entre 71 et 74 % pour la terre contaminée en métaux + HAP et entre 68 et 73 % en présence de métaux et de vers. Pour la fraction B, les parts ont été respectivement comprises dans les gammes 19 – 20 %, 17 – 19 % et 19 – 21 %.

Pour la fraction D, aucune différence significative n'a été observée entre les amendements pour la terre contaminée en métaux sans et avec vers. En absence de vers, les parts en Zn ont été comprises entre 1,9 et 2,1 %. En présence de vers, celles-ci ont été comprises entre 1,5 et 2,2 %. Dans le cas d'une contamination de la terre en métaux + HAP, la terre amendée avec l'ensemble des biochars a présenté des proportions en Zn dans la fraction D significativement plus élevées (entre 1,9 et 2,2 %) que celle mesurée dans la terre contrôle (1,5 %).

Dans la fraction R, l'ensemble des biochars n'a pas modifié significativement les parts en Zn mesurées pour les trois types de contamination. Elles ont été comprises entre 5,8 et 9,6 % pour la terre contaminée en métaux, entre 7,0 et 8,0 % pour la terre contaminée en métaux + HAP et entre 7,5 et 9,0 % pour la terre contaminée en métaux en présence de vers.

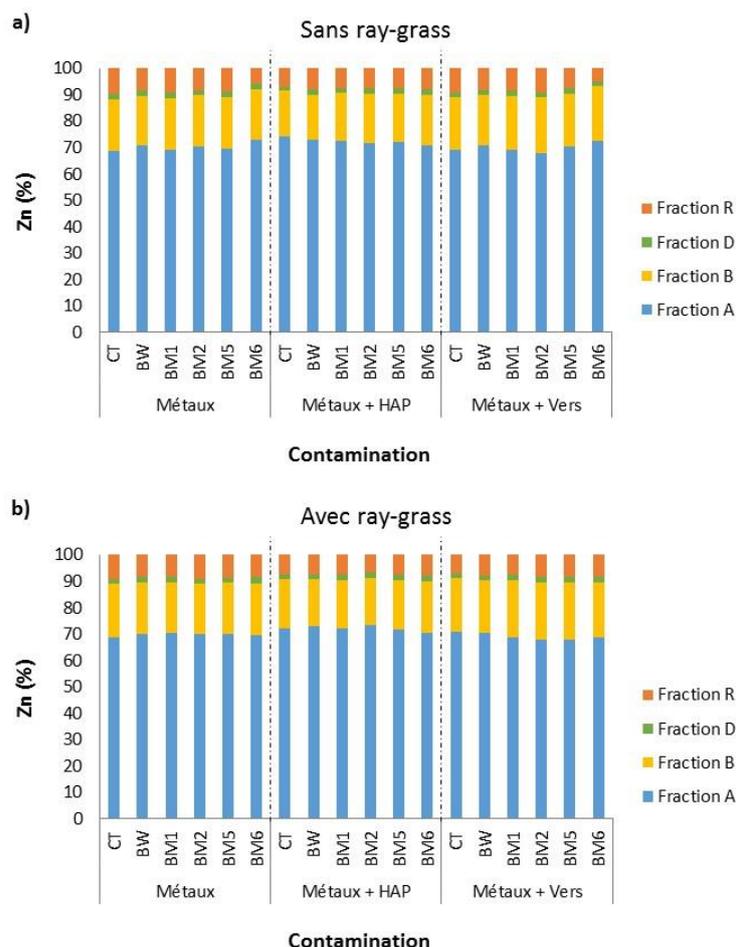
#### *4.1.3.2. En présence de ray-grass*

Dans la fraction A, les biochars n'ont pas significativement modifié les pourcentages en Zn dans la terre contaminée en métaux (69 – 70 %) et celle contaminée en métaux + HAP (71 – 74 %). En présence de vers, les biochars BM1, BM2 et BM5 ont significativement diminué les parts en Zn (68 – 69 %) par rapport à la terre contrôle et à celle amendée avec BW (71 %).

Les proportions de Zn dans la fraction B n'ont pas montré de différences significatives entre les différents amendements pour la terre contaminée en métaux seuls et en métaux + HAP (respectivement 19 – 21 % et 18 – 20 %). En présence de vers, les biochars BM1, BM2 et BM5 ont conduit à une augmentation significative de la part en Zn (22 %) par rapport à la terre amendée avec le biochar de ligneux (20 %).

Dans la fraction D, les parts en Zn de la terre contaminée en métaux amendée ou non n'ont pas été significativement différentes (1,8 – 2,2 %). En revanche, en présence d'HAP, la terre amendée avec les biochars de miscanthus a présenté des parts significativement plus élevées (entre 2,0 et 2,2 %) que celle mesurée dans la terre contrôle (1,7 %). De plus, les biochars BM1, BM5 et BM6 ont significativement augmenté la proportion en Zn dans la terre par rapport à la terre amendée avec le biochar de ligneux (1,7 %). Dans la terre avec les vers, la part en Zn a été significativement plus élevée dans la terre amendée avec les biochars BM2, BM5, BM6 et BW (2,0 – 2,1 %) par rapport à la terre non amendée (1,7 %).

Dans la fraction R, aucune différence significative n'a été observée entre les amendements pour les trois contaminations de la terre. Les parts ont été comprises entre 8,3 et 8,9 % pour la terre contaminée en métaux, entre 6,8 et 7,9 % pour la terre contaminée en métaux + HAP et entre 7,1 et 8,5 % pour la terre contaminée en métaux avec vers.



**Figure 6.13 : Influence des biochars sur la distribution de Zn (exprimée en % par rapport à la somme des concentrations des quatre fractions de l'extraction séquentielle) dans la terre agricole selon le type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence (a) ou présence (b) de ray-grass (n = 3, moyenne).**

#### 4.1.4. Influence du ray-grass sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux

Les comparaisons statistiques ont mis en évidence une absence d'effet du ray-grass sur les distributions de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle et ceci, pour l'ensemble des contaminations et des amendements testés.

#### 4.1.5. Influence des HAP sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux

Des comparaisons statistiques ont été réalisées dans le but d'évaluer l'influence des HAP sur la distribution de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle (Tableaux 6.7, 6.8 et 6.9).

▪ Cadmium

Dans la terre non amendée, la présence d'HAP a conduit à une diminution de la part de Cd dans la fraction B en absence de ray-grass et n'a pas modifié la répartition de Cd en présence de ray-grass. Pour la terre amendée avec les biochars (ligneux et miscanthus), la présence des HAP a généralement conduit à une augmentation de la part de Cd dans la fraction A et à une diminution de celle se rapportant à la fraction B. La fraction D n'a pas montré de différence significative entre les deux types de contamination.

**Tableau 6.7 : Influence des HAP sur la distribution de Cd dans les quatre fractions de l'extraction séquentielle.** Le signe «  $\approx$  », correspond à une part statistiquement identique, le signe «  $\nearrow$  », à une part significativement plus élevée et le signe «  $\searrow$  », à une part significativement plus faible ( $p < 0,05$ )

	Sans ray-grass				Avec ray-grass			
	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R
CT	$\approx$	$\searrow$	$\approx$	ND <sup>a</sup>	$\approx$	$\approx$	$\approx$	ND
BW	$\nearrow$	$\searrow$	$\approx$	ND	$\nearrow$	$\searrow$	$\approx$	ND
BM1	$\nearrow$	$\searrow$	$\approx$	ND	$\nearrow$	$\approx$	$\approx$	ND
BM2	$\approx$	$\searrow$	$\approx$	ND	$\nearrow$	$\searrow$	$\approx$	ND
BM5	$\nearrow$	$\searrow$	$\approx$	ND	$\nearrow$	$\searrow$	$\approx$	ND
BM6	$\approx$	$\approx$	$\approx$	ND	$\nearrow$	$\searrow$	$\approx$	ND

<sup>a</sup> ND : Non défini

▪ Plomb

Dans la terre non amendée, en absence de ray-grass, la présence d'HAP n'a pas significativement modifié la répartition de Pb entre les différentes fractions de l'extraction séquentielle. En présence de ray-grass, une diminution de la part de Pb dans la fraction A a été observée, ainsi qu'une augmentation de la part de Pb dans la fraction D.

En absence de ray-grass, une diminution significative de la part en Pb dans la fraction A a été constatée dans la terre amendée avec le biochar BW. Une augmentation significative de la part de Pb dans la fraction D a été obtenue dans la terre amendée avec les biochars BM2, BM5 et BM6. En présence de ray-grass, la part en Pb dans la fraction A a diminué significativement pour la terre amendée avec le biochar BM2.

**Tableau 6.8 : Influence des HAP sur la distribution de Pb dans les quatre fractions de l'extraction séquentielle.** Le signe « ≈ », correspond à une part statistiquement identique, le signe « ↗ », à une part significativement plus élevée et le signe « ↘ », à une part significativement plus faible ( $p < 0,05$ )

	Sans ray-grass				Avec ray-grass			
	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R
CT	≈	≈	≈	≈	↘	≈	↗	≈
BW	↘	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
BM1	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
BM2	≈	≈	↗	≈	↘	≈	≈	≈
BM5	≈	≈	↗	≈	≈	≈	≈	≈
BM6	≈	≈	↗	≈	≈	≈	≈	≈

▪ Zinc

Dans la terre non amendée, en absence de ray-grass, une augmentation significative de la part de Zn dans la fraction A a été observée en présence d'HAP, ainsi qu'une diminution significative de la part de Zn dans les fractions B, D et R. En présence de ray-grass, la présence d'HAP n'a pas significativement modifié la répartition de Zn dans les fractions de l'extraction séquentielle. En absence de ray-grass, dans la terre amendée avec le biochar BM1, une augmentation de la part de Zn dans la fraction A ainsi qu'une diminution de Zn dans la fraction B ont été observées en présence d'HAP. De plus, dans la terre amendée avec BM5, la part de Zn a significativement augmenté dans la fraction D et a significativement diminué dans la fraction R en présence d'HAP. En présence de ray-grass, la présence d'HAP a significativement augmenté la part de Zn dans la fraction A dans la terre amendée avec BW et BM2 et l'a significativement diminué dans la fraction R de la terre amendée avec BM2. De plus, ont été observées une augmentation de la part de Zn dans la fraction D pour la terre amendée avec BM5 ainsi qu'une diminution dans la fraction D pour la terre amendée avec BM6.

**Tableau 6.9 : Influence des HAP sur la distribution de Zn dans les quatre fractions de l'extraction séquentielle.** Le signe « ≈ », correspond à une part statistiquement identique, le signe « ↗ », à une part significativement plus élevée et le signe « ↘ », à une part significativement plus faible ( $p < 0,05$ )

	Sans ray-grass				Avec ray-grass			
	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R
CT	↗	↘	↘	↘	≈	≈	≈	≈
BW	≈	≈	≈	≈	↗	≈	≈	≈
BM1	↗	↘	≈	≈	≈	≈	≈	≈
BM2	≈	≈	≈	≈	↗	≈	≈	↘
BM5	≈	≈	↗	↘	≈	≈	↗	≈
BM6	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↘	≈

#### 4.1.6. Bilan des résultats et discussion

- Distribution de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions de la terre contaminée non amendée

Le cadmium a été majoritairement présent dans la fraction A (entre 69 et 73 %) et dans une moindre part dans la fraction B (entre 26 et 30 %). Il a été peu présent dans les fractions D et R (moins de 1,6 %). Le plomb a été majoritairement présent dans la fraction B (entre 79 et 81 %) puis dans la fraction A (entre 11 et 15 %) et enfin dans les fractions D (entre 2,4 et 5,4 %) et R (2,1 et 3,7 %). Enfin, Zn a été principalement présent dans la fraction A (entre 69 et 74 %), puis dans la fraction B (entre 17 et 21 %) et les fractions R (entre 7,0 et 9,6 %) et D (entre 1,5 et 2,0 %). Ces résultats sont en adéquation avec plusieurs études évaluant la distribution de ces éléments dans des sols contaminés artificiellement par  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à des concentrations de l'ordre de 20 à 50 mg Cd kg<sup>-1</sup>, 4000 mg Pb kg<sup>-1</sup> et 2000 mg Zn kg<sup>-1</sup> (Kulikowska et al. 2015; Zhao et al. 2016).

- Influence des biochars

Le Tableau 6.10 résume les effets des biochars de ligneux et de miscanthus sur la distribution de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle par rapport à la terre non amendée.

**Tableau 6.10 : Tableau récapitulatif de l'influence des biochars sur les distributions en Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle par rapport à la terre non amendée. Le signe « ≈ », correspond à une part statistiquement identique, le signe « ↗ », à une part significativement plus élevée et le signe « ↘ », à une part significativement plus faible ( $p < 0,05$ )**

		Cd					Pb					Zn						
		BW	BM1	BM2	BM5	BM6	BW	BM1	BM2	BM5	BM6	BW	BM1	BM2	BM5	BM6		
Métaux	Sans ray-grass	A	≈	≈	≈	≈	↗	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
		B	≈	≈	≈	≈	↘	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	
		D	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		R	ND	ND	ND	ND	ND	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	Avec ray-grass	A	≈	≈	≈	≈	≈	↗	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		B	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		D	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		R	ND	ND	ND	ND	ND	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
Métaux + HAP	Sans ray-grass	A	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		B	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		D	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗	↗
		R	ND	ND	ND	ND	ND	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	Avec ray-grass	A	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↗	↗	↗	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		B	≈	≈	↘	↘	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		D	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↗	↗	↗	↗	↗	↗
		R	ND	ND	ND	ND	ND	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
Métaux + Vers	Sans ray-grass	A	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↗	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		B	≈	≈	↗	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		D	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		R	ND	ND	ND	ND	ND	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
	Avec ray-grass	A	≈	≈	↘	≈	≈	≈	≈	≈	↗	≈	↘	↘	↘	≈	≈	≈
		B	≈	≈	↗	≈	≈	≈	≈	≈	↘	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈
		D	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↗	≈	↗	↗	↗	↗	↗
		R	ND	ND	ND	ND	ND	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈

Dans la littérature, plusieurs études ont évalué l'impact des biochars sur la distribution des métaux dans les sols. De manière générale, une diminution des concentrations en Cd, Cr, Cu, Mn, Pb et Zn dans la fraction échangeable (A) est généralement observée suite à l'ajout de biochars au profit d'une augmentation des concentrations en éléments dans les autres fractions (Park et al. 2011a; Jiang et al. 2012; Houben and Sonnet 2015; Ahmad et al. 2016; Lu et al. 2017; Zhou et al. 2017). Ces résultats sont en corrélation avec ceux obtenus dans la présente étude pour Cd et Zn dans la terre contaminée en métaux en présence de vers et de ray-grass amendée avec les biochars BM1, BM2 et BM5. En effet, une diminution des concentrations dans la fraction A a été observée ; elle est accompagnée d'une augmentation des concentrations dans les fractions B ou D. Ces résultats traduisent une diminution de la mobilité de Cd et Zn. Selon plusieurs études, les mécanismes principalement impliqués dans la diminution des concentrations en éléments métalliques dans la fraction échangeable en lien avec l'apport de biochars sont i) l'augmentation du pH du sol, favorisant la précipitation des métaux, ii) l'augmentation de la CEC du sol,

augmentant l'affinité du sol amendé pour les cations, iii) la précipitation des métaux avec les phosphates des biochars et iv) la complexation des métaux avec les groupes fonctionnels oxygénés des biochars (Jiang et al. 2012; Houben and Sonnet 2015; Ahmad et al. 2016; Zhou et al. 2017). Cependant, dans la présente étude, l'apport de biochars a conduit à une très faible augmentation du pH de la terre (entre 0,2 et 0,5 unité) ainsi qu'à une absence d'augmentation de la CEC. Il semble donc que la diminution des concentrations en Cd et Zn dans la fraction A soit principalement le résultat de réactions entre la surface des biochars et ces éléments métalliques. Néanmoins, une augmentation des concentrations dans la fraction A a été observée pour Pb dans la terre amendée avec les biochars de miscanthus et pour Cd dans la terre contaminée en métaux amendée avec le biochar BM6, traduisant une plus forte disponibilité de ces éléments. Ippolito et al. (2017) ont également observé une augmentation de la concentration en Cd dans la fraction A dans des sols miniers amendés avec des biochars issus de pins ou de tamaris pyrolysés à une température comprise entre 300 et 550°C (5, 10 et 15 % (m/m)). Cependant, ces auteurs ont observé une absence d'augmentation de la disponibilité environnementale évaluée au moyen d'une extraction au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Selon eux, avec le mode d'extraction séquentielle SM&T, il est impossible de séparer le pool échangeable de celui lié aux carbonates dans la fraction A. Or, l'augmentation des concentrations en Cd dans la fraction A serait majoritairement liée à l'augmentation de la quantité de métaux liés aux carbonates. Ils ont expliqué ce phénomène par une augmentation de pH du sol (entre 0,5 et 3,5 unités) suite à l'apport de biochars, favorisant la précipitation de  $\text{Cd}(\text{CO}_3)$ .

- Influence du ray-grass sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux

Pour les trois éléments métalliques considérés, la présence de ray-grass n'a pas significativement modifiée leur distribution. Selon différents auteurs, la modification de l'extractabilité des éléments métalliques en lien avec la culture de sols est principalement liée à l'acidification de la rhizosphère (Loosemore et al. 2004; Hashimoto et al. 2011; Houben and Sonnet 2015). Dans la présente étude, la culture de ray-grass n'a pas significativement modifié le pH de la terre, expliquant ainsi l'absence d'effet du ray-grass sur la distribution de Cd, Pb et Zn dans la terre.

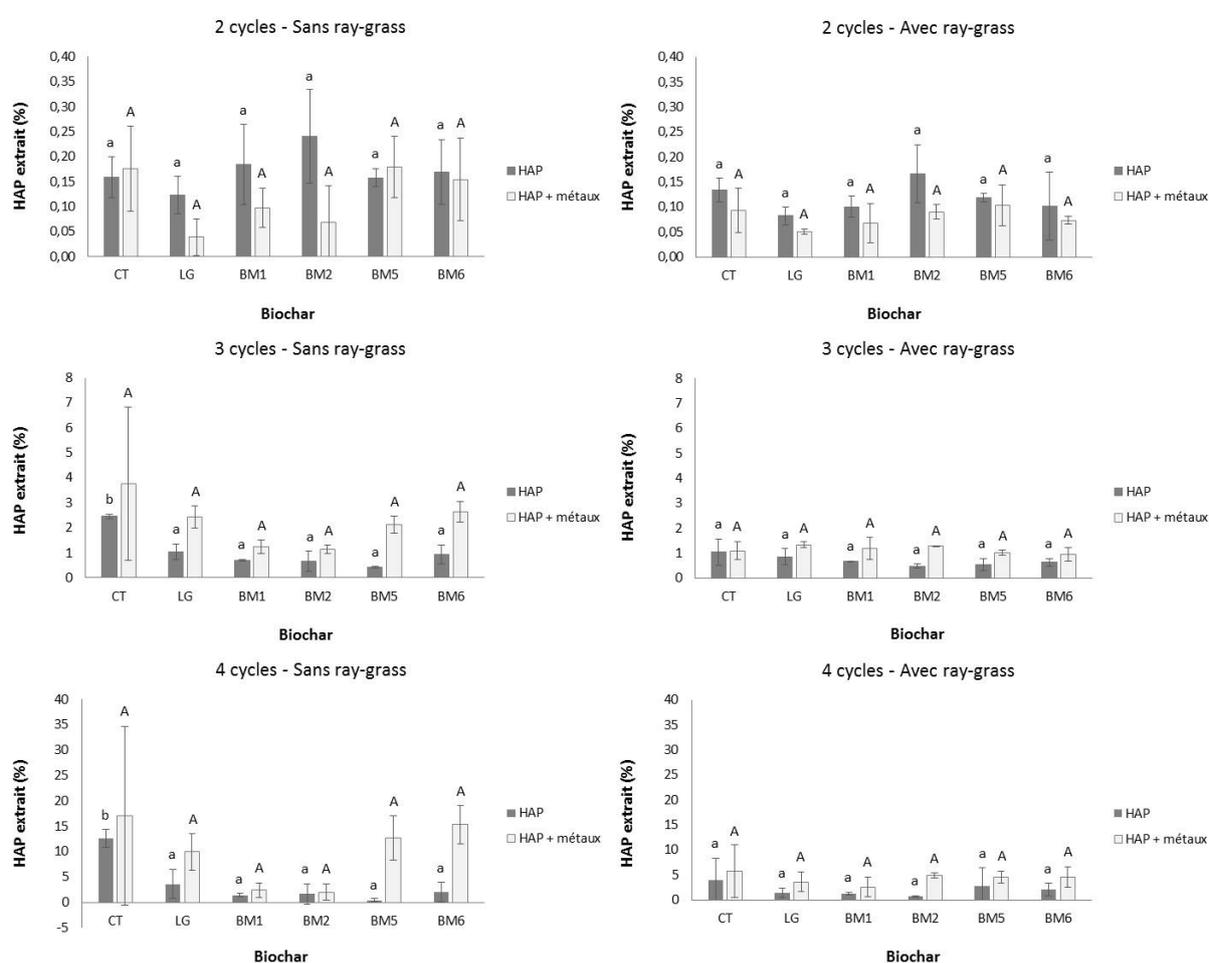
- Influence des HAP sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux

D'une manière générale, la présence d'HAP n'a pas modifié l'extractabilité de Cd, Pb et Zn ou l'a augmenté dans la terre amendée ou non. Comme expliqué dans le chapitre 5, peu d'études ont

évalué l'effet des HAP sur l'extractabilité. Les résultats obtenus ont été contradictoires, sans réussir à déterminer les mécanismes exacts mis en cause.

## 4.2. HAP

Les pourcentages en HAP à deux, trois et quatre cycles extraits à l'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine (HPCD) 50 mM sont présentés dans la Figure 6.14. Dans le cas de l'HAP à cinq cycles (benzo(a)pyrène), les concentrations extraites ont été inférieures à la limite de détection pour l'ensemble des conditions.



**Figure 6.14 : Influence des biochars sur les quantités en HAP à deux, trois et quatre cycles extraits à l'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine (50 mM) (en %) dans la terre agricole selon le type de contamination (HAP seuls ou HAP + métaux) en absence ou présence de ray-grass (n = 3, moyenne  $\pm$  écart-type). Les pourcentages ont été calculés par rapport à la concentration initiale ajoutée en HAP. Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques (p < 0,05) entre les différents amendements pour la modalité « terre contaminée en HAP » et les lettres majuscules pour la modalité « terre contaminée en HAP + métaux ».**

#### 4.2.1. En absence de ray-grass

Pour l'HAP à deux cycles (naphtalène), les parts extraites ont été comprises entre 0,12 et 0,24 % pour la terre contaminée en HAP et entre 0,04 et 0,18 % pour la terre contaminée en HAP + métaux. Parmi les amendements, aucune différence significative n'a été obtenue et cela, pour les deux types de contamination.

Dans le cas des HAP à trois cycles (acénaphène, fluorène, phénanthrène et anthracène), les pourcentages ont varié entre 0,4 et 2,5 % pour la terre contaminée en HAP et entre 1,1 et 3,8 % en cas de contamination en HAP + métaux. Pour la condition « terre contaminée en HAP », l'apport du biochar de ligneux et des biochars de miscanthus a significativement diminué l'extractabilité des HAP à trois cycles (compris entre 0,4 et 1,0 %) par rapport à la terre non amendée (2,5 %). En présence d'HAP + métaux, aucune différence significative n'a été obtenue entre les différents amendements.

Une tendance similaire a été obtenue concernant les HAP à quatre cycles (fluoranthène et pyrène). Dans la terre contaminée en HAP, l'ensemble des biochars a significativement diminué les parts de HAP à quatre cycles extraits (entre 0,4 et 3,6 %) par rapport à la terre non amendée (12,6 %). En revanche, dans le cas de la contamination de la terre en HAP + métaux, l'apport des biochars n'a pas eu d'effet significatif sur l'extractabilité des HAP (entre 2,0 et 17,1 % pour l'ensemble des conditions).

#### 4.2.2. En présence de ray-grass

Pour l'ensemble des HAP, aucune différence significative n'a été obtenue entre les amendements et cela, pour les deux types de contamination.

Pour l'HAP à deux cycles (naphtalène), l'extractabilité a varié entre 0,08 et 0,17 % pour la terre contaminée en HAP et entre 0,05 et 0,10 % pour la terre contaminée en HAP + métaux.

Les parts d'HAP à trois cycles extraits ont été comprises entre 0,5 et 1 % pour la terre contaminée en HAP et entre 1,0 et 1,3 % en cas de contamination en HAP + métaux.

Pour les HAP à quatre cycles, les parts extraites ont été comprises entre 0,6 et 3,9 % pour la terre contaminée par les HAP et entre 2,6 et 5,7 % en cas de contamination métallique et organique.

#### 4.2.3. Bilan de l'influence des biochars sur la disponibilité des HAP dans le système Sol-Plante étudié et discussion

Les pourcentages en HAP à deux, trois et quatre cycles extraits ont été respectivement inférieurs à 0,3, 4 et 18 %. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles mentionnées dans la littérature pour des sols contaminés artificiellement en HAP. Par exemple, Ogbonnaya et al. (2016) ont montré que la part de naphtalène extrait à l'HPCD a été de 17,3 % après 72 jours d'expérimentation (concentration initiale en naphtalène de 50 mg kg<sup>-1</sup>). Rhodes et al. (2008) ont obtenu des pourcentages d'extraction après 100 jours de vieillissement compris entre 36,5 et 62,8 % selon le type de sol considéré (concentration initiale en phénanthrène de 10 mg kg<sup>-1</sup>). A l'inverse, après 120 et 240 jours d'expérimentation, Puglisi et al. (2007) n'ont pas réussi à extraire de phénanthrène avec de l'HPCD dans un sol contaminé artificiellement en phénanthrène à 150 mg kg<sup>-1</sup>. Ces auteurs ont expliqué ces résultats par une dégradation microbienne de l'HAP durant l'expérimentation mais également par un processus de vieillissement, diminuant ainsi la disponibilité du phénanthrène.

L'amendement de la terre par les biochars a significativement diminué les concentrations en HAP à trois et quatre cycles extraits dans la terre uniquement contaminée en HAP en absence de ray-grass. Ces résultats sont en adéquation avec de nombreuses études pour lesquelles une diminution des concentrations extraites en HAP a été observée suite à un amendement en biochar. Ogbonnaya et al. (2014) ont ainsi constaté une diminution significative des concentrations extraites en phénanthrène à l'HPCD 50 mM suite à l'ajout dès 1 % (*m/m*) d'un biochar issu d'érable, de chêne et de frêne pyrolysé entre 450 et 500°C. Dans une seconde étude, Ogbonnaya et al. (2016) ont aussi observé une diminution de la concentration extraite en naphtalène avec l'ajout de ce même biochar mais également avec un biochar issu de déchets de bois de démolition (produit à 1000°C par gazéification) dès un taux d'application de 0,5 % (*m/m*). Dans un sol contaminé en HAP, Song et al. (2017) ont également mis en évidence une diminution des concentrations extraites en HAP suite à l'ajout de biochars de paille de blé pyrolysés à 300 et 600°C appliqués à 1 et 2 % (*m/m*). Ces diminutions de la disponibilité des HAP sont expliquées par une immobilisation de ces molécules dans les sols amendés. Celle-ci est la conséquence de processus de séquestration des HAP, incluant des phénomènes de sorption et de piégeage physique facilités par la structure aromatique des biochars, leur forte porosité, leur surface spécifique et leur teneur en carbone (Ogbonnaya et al. 2014, 2016; Cao et al. 2016; Song et al. 2017; Bielská et al. 2017).

Malgré des caractéristiques physico-chimiques différentes, aucune différence n'a été observée entre les biochars. Ces résultats peuvent s'expliquer par les très faibles pourcentages d'HAP extraits, ceux-ci ne permettant pas d'obtenir des différences significatives entre les biochars testés.

#### 4.2.4. Influence du ray-grass sur les effets des biochars dans une terre contaminée en HAP

Des comparaisons statistiques ont été réalisées dans le but d'évaluer l'effet du ray-grass sur l'extractabilité des HAP à deux, trois et quatre cycles (Tableau 6.11).

Dans la terre non amendée, contaminée en HAP uniquement, la présence de ray-grass a significativement diminuée l'extractabilité des HAP à trois et quatre cycles. Pour la terre témoin contaminée en HAP et en métaux, la présence de ray-grass n'a pas modifié l'extractabilité des HAP.

L'extractabilité de l'HAP à deux cycles a significativement été diminuée pour la terre contaminée en HAP uniquement et amendée avec BM5. De plus, l'extractabilité des HAP à trois et quatre cycles a été diminuée pour la terre amendée avec les biochars BW, BM5 et BM6 en cas de contamination en HAP + métaux.

**Tableau 6.11 : Influence du ray-grass sur l'extractabilité des HAP.** Le signe « ≈ », correspond à une extractabilité statistiquement identique, le signe « √ », à une extractabilité significativement plus faible et le signe « ↗ », à une extractabilité significativement plus élevée ( $p < 0,05$ ).

	HAP			HAP + métaux		
	2 cycles	3 cycles	4 cycles	2 cycles	3 cycles	4 cycles
CT	≈	√	√	≈	≈	≈
BW	≈	≈	≈	≈	√	√
BM1	≈	≈	≈	≈	≈	≈
BM2	≈	≈	≈	≈	≈	≈
BM5	√	≈	≈	≈	√	≈
BM6	≈	≈	≈	≈	√	√

De nombreuses études ont évalué l'influence de la culture de végétaux, notamment du ray-grass, sur les concentrations en HAP dans des sols contaminés artificiellement ou naturellement. La présence de végétaux a généralement conduit à une diminution des concentrations en HAP dans les sols (Binet et al. 2000; Chiapusio et al. 2007; Cheema et al. 2010; Fu et al. 2012; Liu et al. 2013). Ces auteurs ont expliqué ces diminutions par deux facteurs principaux : i) une modification des communautés microbiennes (en nombre et en diversité) due à un relargage de

composés organiques par les végétaux facilement dégradables et une amélioration des propriétés physico-chimiques des sols, et ii) une augmentation de l'humification et de l'adsorption des HAP, diminuant ainsi leur extractabilité.

#### 4.2.5. Influence des métaux sur les effets des biochars dans une terre contaminée en HAP

Des comparaisons statistiques ont été réalisées dans le but d'évaluer l'effet des métaux sur l'extractabilité des HAP (Tableau 6.12).

Dans la terre non amendée, la présence de Cd, Pb et Zn n'a pas significativement modifié l'extractabilité des HAP à deux, trois et quatre cycles en absence et en présence de ray-grass.

Une diminution de l'extractabilité de l'HAP à deux cycles a été observée dans la terre amendée avec BW en absence de ray-grass ainsi qu'une augmentation de celles en HAP à trois et quatre cycles pour la terre amendée avec les biochars BW, BM5 et BM6. En présence de ray-grass, une augmentation de l'extractabilité des HAP à trois et quatre cycles a été observée pour la terre amendée avec le biochar BM2.

**Tableau 6.12 : Influence de Cd, Pb et Zn sur l'extractabilité des HAP.** Le signe « ≈ », correspond à une extractabilité statistiquement identique, le signe « ∨ », à une extractabilité significativement plus faible et le signe « ↗ », à une extractabilité significativement plus élevée ( $p < 0,05$ ).

	Sans ray-grass			Avec ray-grass		
	2 cycles	3 cycles	4 cycles	2 cycles	3 cycles	4 cycles
CT	≈	≈	≈	≈	≈	≈
BW	∨	↗	≈	≈	≈	≈
BM1	≈	≈	≈	≈	≈	≈
BM2	≈	≈	≈	≈	↗	↗
BM5	≈	↗	↗	≈	≈	≈
BM6	≈	↗	↗	≈	≈	≈

Dans la terre non amendée, la présence des trois métaux n'a pas significativement modifiée l'extractabilité des HAP. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le chapitre 5 en sol ISO. La principale explication retenue a été que la présence de Cd, Pb et Zn, aux concentrations testées, n'a pas entraîné d'effets toxiques pour les microorganismes du sol, ne modifiant donc pas l'extractabilité des HAP.

Dans la terre amendée, l'ajout des trois métaux n'a généralement pas modifié l'extractabilité des HAP (terre amendée avec les biochars pyrolysés à 400°C) ou l'a augmenté (terre amendée avec le biochar BW et ceux pyrolysés à 600°C), tout comme dans le chapitre 5 en sol ISO. A notre connaissance, aucune publication n'a évalué l'influence des métaux sur l'extractabilité des HAP

dans des sols amendés. Sur la base de résultats issus d'essais en solution dans la littérature, il avait été supposé que l'augmentation de l'extractabilité des HAP pouvait s'expliquer par des phénomènes de compétition entre les contaminants pour les sites de sorption des biochars. En revanche, l'absence d'effet observée dans la terre amendée avec les biochars produits à 400°C laissait supposer des phénomènes de sorption de ces contaminants différents sur les biochars.

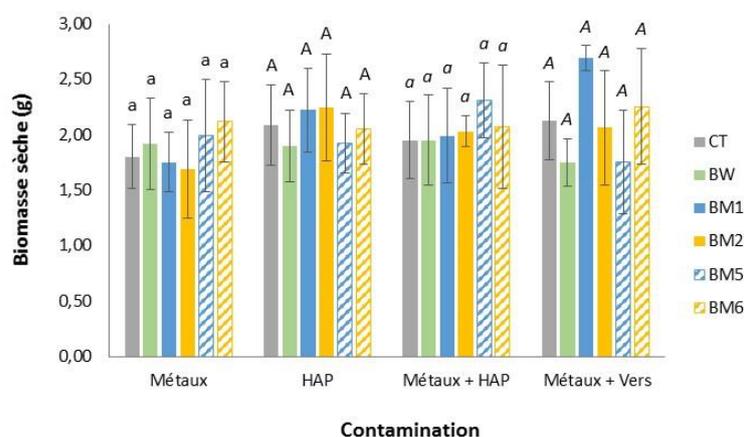
## 5. Influence des biochars sur la biodisponibilité des contaminants

### 5.1. En utilisant le ray-grass comme modèle végétal

#### 5.1.1. Biomasse des parties aériennes du ray-grass

La Figure 6.15 présente les biomasses du ray-grass obtenues pour les quatre types de contamination de la terre et ceci, pour toutes les conditions étudiées, qu'elles soient sans ou avec un biochar.

Pour l'ensemble des contaminations étudiées, aucune différence significative n'a été observée entre les différents amendements. Les biomasses de ray-grass ont été comprises entre 1,7 et 2,1 g pour la terre contaminée en métaux, entre 1,9 et 2,3 g pour la terre contaminée en HAP, entre 2,0 et 2,3 g pour la terre contaminée en métaux + HAP et entre 1,8 et 2,7 g pour la terre contaminée en métaux avec vers.



**Figure 6.15 : Influence des biochars sur la biomasse du ray-grass (en g PS) en fonction du type de contamination (métaux seuls, HAP seuls, métaux + HAP et métaux + vers) (n = 3, moyenne ± écart-type).** Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques ( $p < 0,05$ ) entre les différents amendements pour la modalité « terre contaminée en métaux », les lettres majuscules pour la modalité « terre contaminée en HAP », les lettres minuscules en italique pour la modalité « terre contaminée en métaux + HAP » et les lettres majuscules en italique pour la modalité « terre contaminée en métaux avec vers ».

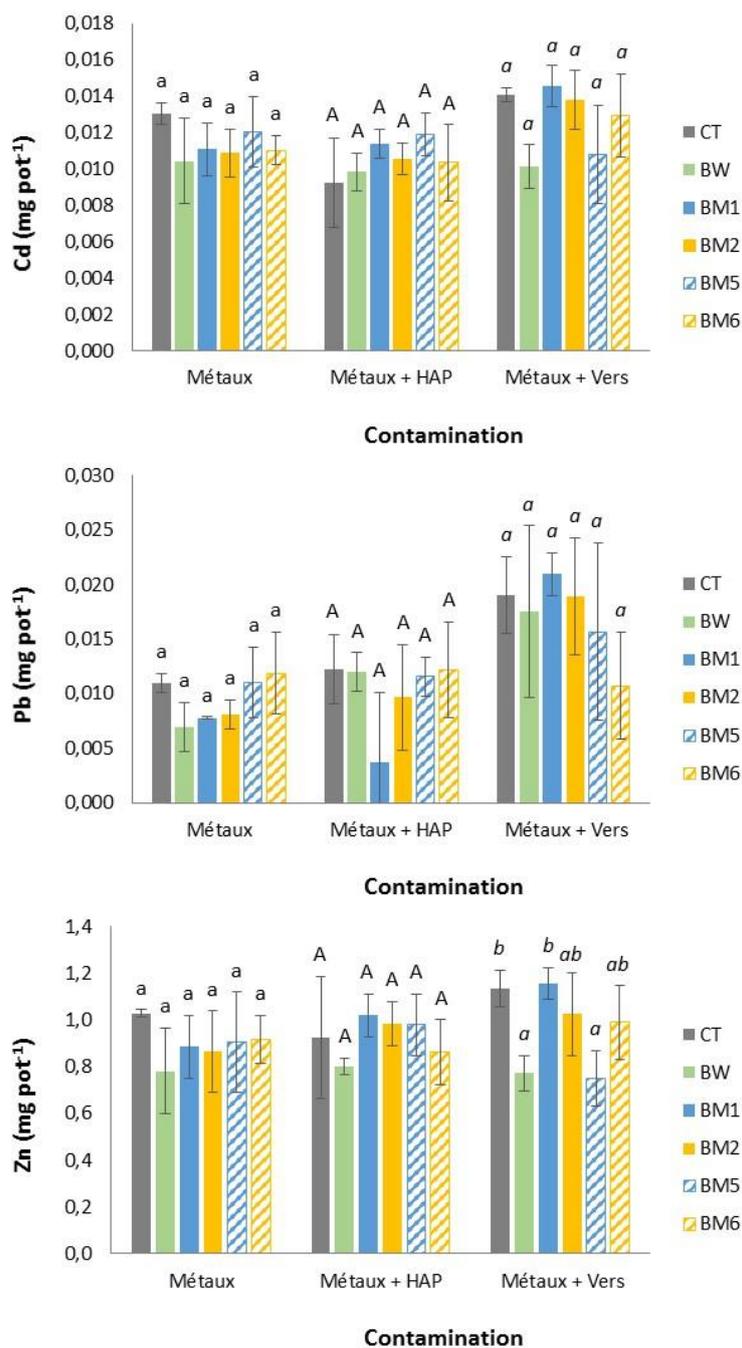
Des comparaisons statistiques ont été réalisées dans le but d'évaluer l'effet des HAP sur la biomasse de ray-grass cultivés sur une terre contaminée en métaux ainsi que l'influence des métaux sur la biomasse de ray-grass cultivés sur une terre contaminée en HAP. Les tests statistiques ont montré qu'aucune différence significative sur la biomasse ne pouvait être attribuée à une contamination multiple associant les métaux étudiés et les HAP en comparaison des contaminations métalliques ou organiques (HAP).

Dans la présente étude, l'apport des biochars de ligneux et de miscanthus à un taux d'amendement de 2 % (*m/m*) n'a pas significativement influé sur la biomasse du ray-grass. Dans la littérature, des résultats variables ont été obtenus concernant l'effet des biochars sur la biomasse du ray-grass dans des sols contaminés en éléments métalliques et organiques. Ainsi, il a été observé des augmentations (Karami et al. 2011; Gregory et al. 2014), des diminutions de la biomasse (Xu et al. 2016a; Han et al. 2016) ou une absence d'effet (Houben et al. 2013b; Rees et al. 2015) selon le biochar utilisé, la dose appliquée et le type de sol. L'augmentation de la biomasse de ray-grass a été expliquée par une immobilisation des contaminants ainsi qu'à une augmentation de l'activité des microorganismes du sol. A l'inverse, la plus faible biomasse mesurée pour les sols amendés a été expliquée dans la littérature par une immobilisation des nutriments du sol par les biochars. Rees et al. (2015) ont ainsi mis en évidence une augmentation significative de la biomasse du ray-grass pour des taux d'application de biochar (issu de conifères et de feuillus pyrolysés à 450°C) égaux à 0,5 et 1 % (*m/m*), une absence d'effet du biochar à 5 % puis, une diminution de la biomasse pour un taux d'application égal à 10 %. Ces auteurs ont ainsi conclu qu'aux faibles doses de biochar, celui-ci a immobilisé les métaux présents dans le sol favorisant la culture du ray-grass. Cependant, aux fortes doses, les biochars ont également réduit la disponibilité des nutriments dans le sol, diminuant ainsi la croissance du ray-grass.

D'une manière générale, dans la présente étude, l'apport des biochars a peu influé sur les concentrations en Cd, Pb, Zn et HAP dans la terre. Ces résultats peuvent donc expliquer l'absence d'effet des biochars (ligneux et miscanthus) sur la biomasse du ray-grass.

#### 5.1.2. Quantités de Cd, Pb et Zn dans les parties aériennes du ray-grass

La Figure 6.16 présente les effets des biochars sur les quantités de Cd, Pb et Zn dans les parties aériennes du ray-grass en fonction du type de contamination.



**Figure 6.16 : Influence des biochars sur les quantités de Cd, Pb et Zn dans les parties aériennes du ray-grass (en mg pot<sup>-1</sup>) en fonction du type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) (n = 3, moyenne ± écart-type). Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques ( $p < 0,05$ ) entre les différents amendements pour la modalité « terre contaminée en métaux », les lettres majuscules pour la modalité « terre contaminée en métaux + HAP » et les lettres minuscules en italique pour la modalité « terre contaminée en métaux avec vers ».**

Pour Cd et Pb, les tests statistiques n'ont pas mis en évidence de différences significatives entre la terre non amendée et celle amendée avec les biochars et cela, pour les trois types de contamination.

Les quantités de Cd ont été comprises entre 0,010 et 0,013 mg pot<sup>-1</sup> dans la terre contaminée en métaux, entre 0,009 et 0,012 mg pot<sup>-1</sup> dans la terre contaminée en métaux + HAP et entre 0,010 et 0,015 mg pot<sup>-1</sup> dans la terre contaminée en métaux en présence de vers.

Les quantités de Pb ont été comprises dans la gamme 0,007 – 0,012 mg pot<sup>-1</sup> pour la terre contaminée en métaux, 0,004 – 0,012 mg pot<sup>-1</sup> pour la terre contaminée en métaux + HAP et 0,011 – 0,021 mg pot<sup>-1</sup> pour la terre contaminée en métaux avec vers.

Concernant Zn, aucune différence significative n'a été observée entre les amendements pour les modalités « terre contaminée en métaux » et « terre contaminée en métaux + HAP ». Pour ces deux modalités, les quantités de Zn mesurées ont été respectivement comprises entre 0,78 et 1,03 mg pot<sup>-1</sup> et entre 0,80 et 1,02 mg pot<sup>-1</sup>. En présence de vers, les quantités de Zn ont été comprises entre 0,75 et 1,16 mg pot<sup>-1</sup>. La terre amendée avec les biochars BW et BM5 a présenté des quantités extraites significativement plus faibles (respectivement 0,77 et 0,75 mg pot<sup>-1</sup>) par rapport à la terre contrôle et à la terre amendée avec le biochar BM1 (respectivement 1,13 et 1,16 mg pot<sup>-1</sup>).

Plusieurs publications ont mis en évidence un effet des biochars sur les concentrations en éléments métalliques dans le ray-grass (Houben et al. 2013b; Rees et al. 2015; Xu et al. 2016a). De manière générale, ces auteurs ont constaté une diminution des concentrations en Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans la biomasse aérienne du ray-grass suite à l'ajout de biochars (issus de miscanthus, de bambou ou d'un mélange de conifères et de feuillus) et ceci, dès un taux d'application de 0,5 % (*m/m*). Ces diminutions ont été majoritairement expliquées par une réduction de la disponibilité des éléments métalliques dans le sol suite à une augmentation du pH avec l'apport de biochars ainsi qu'à des phénomènes de sorption des éléments métalliques sur les biochars. Rees et al. (2014) ont d'ailleurs démontré, dans des expérimentations en solution, que la sorption des métaux induite par les biochars était majoritairement gouvernée par l'augmentation du pH. Dans la présente étude, une diminution de la phytodisponibilité a uniquement été observée pour Zn pour la modalité « terre contaminée en métaux avec vers » suite à l'ajout du biochar de ligneux ou du biochar BM5. La terre ayant reçu ces deux biochars a présenté les pH le plus élevés au regard de l'ensemble des amendements étudiés. De plus, une diminution de la part de Zn dans la fraction A de l'extraction séquentielle a été observée pour la terre amendée avec le biochar BM5 par rapport à la terre non amendée. Enfin, une augmentation des parts de Zn dans la fraction D a également été observée pour la terre amendée avec ces deux biochars. Ainsi, les plus faibles quantités de Zn mesurées dans le ray-grass pour ces deux amendements peuvent être expliquées par une diminution de la disponibilité environnementale de cet élément dans la terre,

probablement induite par l'augmentation du pH de cette dernière. Les absences d'effets des biochars sur les concentrations en Cd et Pb dans les parties aériennes du ray-grass peuvent, quant à elle, être expliquées par les absences de diminution de ces éléments dans la fraction A suite à l'apport de biochars.

- Influence des HAP sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux

Les comparaisons statistiques ont mis en évidence une absence d'effet de la présence des HAP sur les concentrations en Cd, Pb et Zn dans les ray-grass.

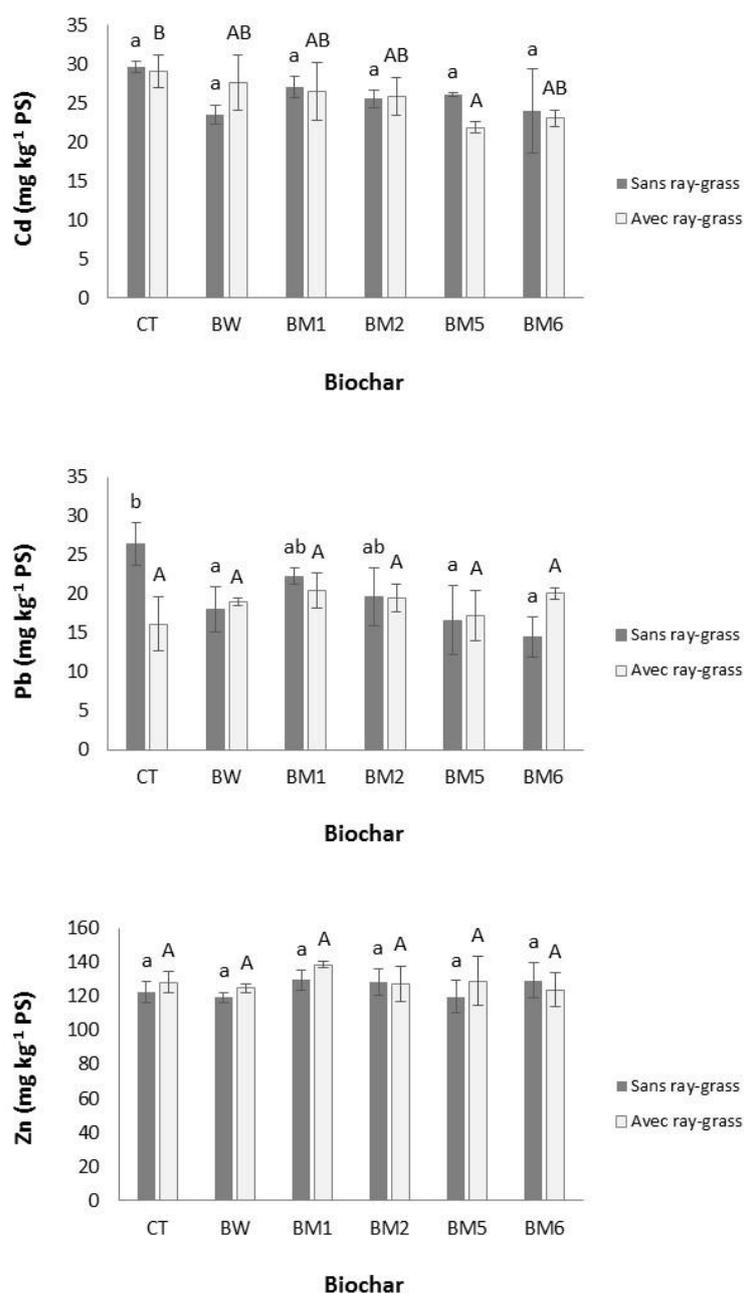
Dans la littérature, l'effet des HAP sur les concentrations en éléments métalliques dans les plantes sont variables. Ainsi, il a été montré un effet antagoniste des HAP (Zhang et al. 2011; Wang et al. 2012), un effet synergique (Khan et al. 2011; Lu et al. 2014b) ou une absence d'effet sur les concentrations en éléments métalliques dans différentes espèces végétales (*Juncus subsecundus*, *Festuca arundinacea*, *Lolium multiflorum*, *Sedum alfredii*). Les hypothèses avancées pour expliquer ces résultats ont reposé sur une possible interaction entre les HAP et les métaux, diminuant ainsi leur accumulation dans les végétaux ou au contraire une perturbation de la membrane des cellules racinaires par les HAP, facilitant le passage des métaux dans les végétaux. Zhang et al. (2011) ont conclu que l'effet des HAP sur les concentrations en métaux dans les végétaux dépendaient de l'espèce considérée, de son stade de développement, des concentrations et caractéristiques des polluants ainsi que des caractéristiques physico-chimiques du sol tel que le pH ou la teneur en matière organique.

### 5.1.3. Quantités de HAP dans les parties aériennes du ray-grass

Pour l'ensemble des modalités (avec ou sans biochar, HAP seul ou HAP + métaux), les quantités en HAP à deux, trois et quatre cycles dans les parties aériennes du ray-grass ont toutes été inférieures aux limites de détection.

## 5.2. En utilisant le vers comme modèle animal

Les concentrations en Cd, Pb et Zn dans *Eisenia fetida* à la suite de leur digestion par voie humide sont présentées dans la Figure 6.17.



**Figure 6.17 : Influence des biochars sur les concentrations en Cd, Pb et Zn (mg kg<sup>-1</sup> PS) dans les vers *Eisenia fetida* en absence ou présence de ray-grass (2 < n < 3, moyenne ± écart-type). Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques (p < 0,05) entre les différents amendements pour la modalité « en absence de ray-grass », les lettres majuscules pour la modalité « en présence de ray-grass ».**

Pour Cd, en absence de ray-grass, les concentrations ont été comprises entre 23,5 et 29,6 mg kg<sup>-1</sup>, sans différence significative entre les amendements. En présence de ray-grass, les concentrations ont été comprises entre 21,9 et 29,1 mg kg<sup>-1</sup>. Une diminution significative de la concentration en Cd dans *E. fetida* a été observée dans la terre amendée avec le biochar BM5 (21,9 mg kg<sup>-1</sup>) par rapport à la terre non amendée (29,1 mg kg<sup>-1</sup>).

Dans le cas de Pb, en absence de ray-grass, les concentrations ont varié entre 14,1 et 26,5 mg kg<sup>-1</sup>. Les biochars BW, BM5 et BM6 ont significativement diminué les concentrations en Pb dans *E. fetida* (respectivement 18,0, 16,6 et 14,4 mg kg<sup>-1</sup>) par rapport à celle mesurée dans la terre contrôle (26,5 mg kg<sup>-1</sup>). En présence de ray-grass, aucune différence significative n'a été observée entre les concentrations des différents amendements (16,2 – 20,5 mg kg<sup>-1</sup>).

Dans le cas de Zn, aucune différence significative n'a été observée entre les traitements en absence et en présence de ray-grass. Les concentrations dans les vers ont été respectivement comprises entre 119,2 et 129,6 mg kg<sup>-1</sup> et entre 123,8 et 138,6 mg kg<sup>-1</sup>.

Dans la littérature, peu d'études ont évalué l'effet des biochars sur l'accumulation des éléments métalliques chez les vers dans des sols contaminés. Les études recensées ont mis en évidence des différences selon l'espèce, l'élément métallique, le type de biochar ou encore les caractéristiques du sol. Gomez-Eyles et al. (2011b) ont ainsi observé une diminution de la concentration en Cu et une augmentation des concentrations en Co et Zn dans *Eisenia fetida* exposé à un sol contaminé *in situ* en HAP et métaux suite à l'apport de biochar de bois de feuillus (pyrolysé à 600°C, taux d'application 10 % (m/m)). Cao et al. (2011) ont mis en évidence une diminution de la concentration en Pb chez *Eisenia fetida* suite à l'amendement de biochars produits à partir de fumier pyrolysé à 450°C dès 2,5 % (m/m) de taux d'application dans un sol contaminé en Pb. Ces auteurs ont relié ces modifications de concentrations dans les vers à la modification de la disponibilité des éléments métalliques dans les sols suite à l'ajout de biochars.

Dans la présente étude, une diminution de la concentration en Cd dans les vers a été observée pour la terre amendée avec le biochar BM5 en présence de ray-grass ainsi qu'une diminution de Pb dans la terre amendée avec les biochars BW, BM5 et BM6 en absence de ray-grass. Les concentrations en éléments métalliques dans la terre, mesurées au moyen d'extractions séquentielles, n'ont pas été significativement modifiées par l'apport des biochars. Ces résultats ne peuvent donc pas expliquer la diminution de l'accumulation de Cd et Pb par les vers. Il peut alors être supposé que la plus faible accumulation de Cd et Pb dans ces conditions peut être due à une diminution de la consommation des vers, éventuellement provoquée par les biochars BW, BM5 et BM6. Gomez-Eyles et al. (2011b) ont mis en évidence une plus forte perte de masse des vers *Eisenia fetida* exposés à un sol contaminé en HAP et métaux suite à l'apport de biochar de bois de feuillus (pyrolysé à 600°C, taux d'application 10 % (m/m)). Ces auteurs ont expliqué ces résultats soit par une diminution de la quantité de nourriture disponible (e.g. microorganismes, molécules de carbone organique soluble) due à des phénomènes de sorption sur les biochars ou soit par une diminution de la consommation dans le but d'éviter l'ingestion de particules de

biochars. Cependant, dans la présente étude, la biomasse des vers n'a pas été étudiée, ne permettant pas de confirmer cette hypothèse.

- Influence du ray-grass sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux

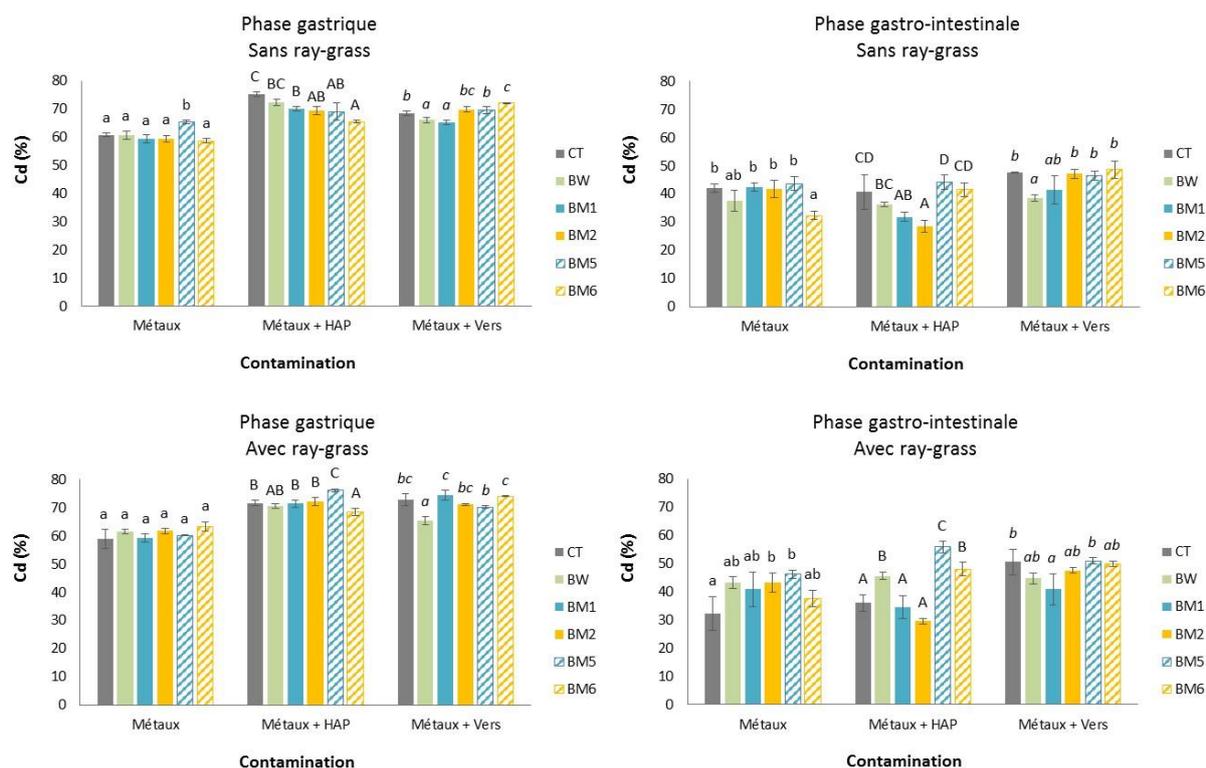
Pour Cd, les comparaisons statistiques ont mis en évidence une diminution de la concentration dans *E. fetida* uniquement pour la terre amendée avec le biochar BM5. Concernant Pb, la présence de ray-grass a significativement diminué la concentration pour la terre contrôle. Enfin, aucune différence n'a été observée concernant les concentrations en Zn pour les différents amendements.

Dans un sol contaminé naturellement en éléments métalliques, Ruiz et al. (2009) ont mis en évidence une diminution de la concentration en Pb dans *Eisenia fetida* lorsque le sol était cultivé avec du maïs ou de l'orge. Selon ces auteurs, la présence des vers a augmenté la disponibilité de Pb dans le sol, favorisant son extraction par les plantes et diminuant ainsi sa disponibilité pour *E. fetida*. Cependant, dans notre expérimentation, la présence de ray-grass n'a pas significativement modifié la disponibilité des éléments métalliques dans les sols. Centofanti et al. (2016) ont également montré une diminution des concentrations en Pb et Mn chez les vers *Lumbricus terrestris* et ceci, dans des sols contaminés en DDT, dieldrine et Pb cultivés avec une plante herbacée (*Dactylis glomerata*). Cependant, ces auteurs ont avancé une autre hypothèse. Selon eux, en présence de plantes, les vers se sont préférentiellement nourris de débris de végétaux et de racines mortes qui contenaient de plus faibles quantités de métaux que les sols, expliquant ainsi leur plus faible accumulation en éléments métalliques. Il peut donc être supposé, dans notre cas, que les vers ont consommé les racines du ray-grass, diminuant leur accumulation de Cd et Pb.

## 6. Influence des biochars sur la bioaccessibilité orale des contaminants métalliques

### 6.1. Cadmium

La Figure 6.18 présente les pourcentages de bioaccessibilité orale de Cd dans les phases gastrique et gastro-intestinale pour la terre non amendée et amendée, en absence et en présence de ray-grass.



**Figure 6.18 : Influence des biochars sur la bioaccessibilité orale de Cd dans les phases gastrique et gastro-intestinale (résultats exprimés en pourcentage des concentrations pseudo-totales) en fonction du type de contamination (métaux seuls, métaux + HAP et métaux + vers) en absence ou présence de ray-grass (n = 3, moyenne ± écart-type). Les lettres minuscules soulignent les différences statistiques (p < 0,05) entre les différents amendements pour la modalité « terre contaminée en métaux », les lettres majuscules pour la modalité « terre contaminée en métaux + HAP » et les lettres minuscules en italique pour la modalité « terre contaminée en métaux avec vers ».**

### 6.1.1. En absence de ray-grass

#### ■ Phase gastrique

Les pourcentages de bioaccessibilité gastrique de Cd ont été compris entre 59 et 65 % pour la terre contaminée en métaux. La terre amendée avec le biochar BM5 a présenté un pourcentage de bioaccessibilité gastrique significativement supérieur (65 %) par rapport à la terre non amendée et à celle amendée avec les autres biochars (59 – 61 %).

En présence d'HAP, les pourcentages de bioaccessibilité gastrique de Cd ont été compris entre 66 et 75 %. L'ensemble des biochars de miscanthus a significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Cd (pourcentages respectivement égaux à 70, 70, 69 et 66 % pour BM1, BM2, BM5 et BM6) par rapport à la terre non amendée (75 %). De plus, la bioaccessibilité gastrique de Cd dans la terre amendée avec le biochar BM5 (69 %) a été significativement plus

faible que celles obtenues pour la terre amendée avec les biochars BW et BM1 (respectivement 72 et 70 %).

Dans la terre contaminée en métaux avec vers, les pourcentages de bioaccessibilité gastrique ont varié entre 65 et 72 %. Les biochars BW et BM1 ont significativement diminué les pourcentages de bioaccessibilité gastrique (respectivement 66 et 65 %) par rapport à la terre non amendée (69 %). A l'inverse, la terre amendée avec le biochar BM6 a présenté une bioaccessibilité gastrique significativement plus élevée (72 %) que la terre contrôle. Enfin, la terre amendée avec les biochars BW et BM1 (66 et 65 %) a montré des pourcentages de bioaccessibilité gastrique significativement plus faibles que ceux obtenus pour la terre amendée avec les biochars BM2, BM5 et BM6 (respectivement 70, 70 et 72 %).

- Phase gastro-intestinale

Pour la terre contaminée en métaux, les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale ont varié entre 32 et 44 %. Le biochar BM6 a significativement diminué la bioaccessibilité gastro-intestinale de la terre (32 %) par rapport à la terre non amendée (42 %) et à celle amendée avec les biochars BM1, BM2 et BM5 (respectivement 42, 42 et 44 %).

Dans la terre contaminée en métaux + HAP, les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd ont été compris entre 29 et 44 %. Les biochars BM1 et BM2 ont significativement diminué les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale (respectivement 32 et 29 %) par rapport à la terre contrôle (41 %) et à la terre amendée avec les biochars BM5 et BM6 (respectivement 44 et 42 %). De plus, la terre amendée avec le biochar de ligneux a présenté une bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus faible (36 %) que celle mesurée dans la terre amendée avec le biochar BM5 (44 %).

En présence de vers, la bioaccessibilité gastro-intestinale a été comprise entre 39 et 49 %. L'apport du biochar BW a significativement diminué le pourcentage de bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd (39 %) par rapport à la terre non amendée (48 %) et à celle amendée avec les biochars BM2, BM5 et BM6 (respectivement 47, 46 et 49 %).

#### 6.1.2. En présence de ray-grass

- Phase gastrique

Pour la terre contaminée en métaux uniquement, la bioaccessibilité gastrique de Cd a varié entre 59 et 63 %. Aucune différence significative n'a été obtenue entre les différents amendements.

Dans la terre contaminée en métaux + HAP, les pourcentages de bioaccessibilité gastrique ont été compris entre 69 et 76 %. Le biochar BM6 a significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Cd (69 %) par rapport à la terre contrôle (72 %) et à la terre amendée avec les biochars BM1, BM2 et BM5 (respectivement 72, 72 et 76 %). De plus, la terre amendée avec le biochar BM5 a présenté une bioaccessibilité gastrique significativement supérieure (76 %) par rapport à la terre non amendée (72 %) et à celle amendée avec les biochars BW, BM1, BM2 et BM6 (respectivement 71, 72, 72 et 69 %).

Dans la terre contaminée en métaux avec vers, la bioaccessibilité gastrique a varié entre 66 et 74 %. La terre amendée avec le biochar de ligneux a présenté un pourcentage de bioaccessibilité gastrique significativement plus faible (66 %) que celui obtenu dans la terre contrôle (73 %). Les biochars de miscanthus n'ont pas significativement modifié la bioaccessibilité gastrique de Cd par rapport à la terre non amendée. Cependant, la terre amendée avec le biochar BM5 a présenté une bioaccessibilité gastrique significativement plus faible (70 %) que celles mesurées dans la terre amendée avec les biochars BM1 et BM6 (74 %). De plus, la terre amendée avec l'ensemble des biochars de miscanthus a présenté des pourcentages de bioaccessibilité gastrique significativement plus élevés (70 – 74 %) par rapport à la terre amendée avec le biochar de ligneux (66 %).

- Phase gastro-intestinale

Pour la terre contaminée en métaux, la bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd a été comprise entre 32 et 46 %. La terre amendée avec les biochars BM2 et BM5 a présenté une bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus élevée que celle de la terre non amendée (respectivement 43 et 46 % contre 32 %).

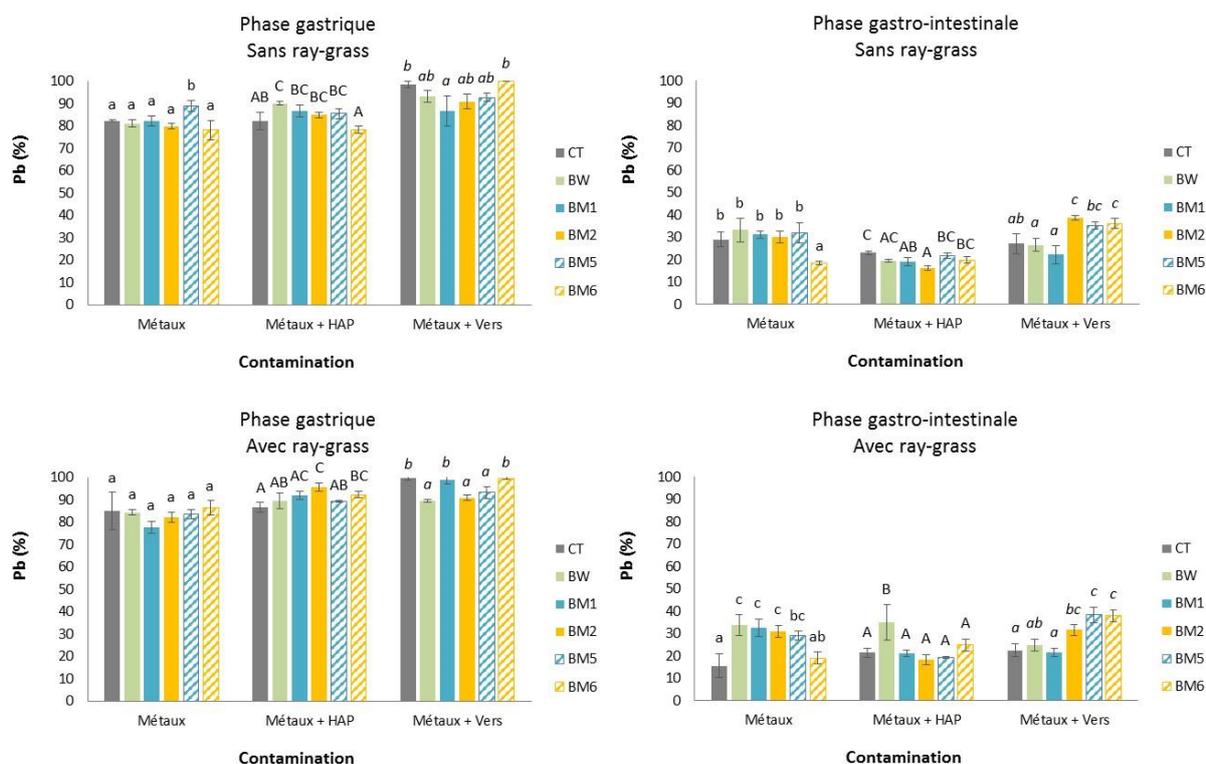
En présence d'HAP, les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd ont varié entre 30 et 56 %. Le biochar de ligneux a significativement augmenté la bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd (46 %) par rapport à la terre non amendée (36 %), tout comme les biochars BM5 et BM6 (respectivement 56 et 48 %). De plus, la terre amendée avec les biochars BM5 et BM6 a présenté une bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus élevée que celles obtenues pour la terre amendée avec les biochars BM1 et BM2 (respectivement 35 et 30 %). La bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd de la terre amendée avec le biochar BM5 a également été significativement plus élevée que celle mesurée dans la terre amendée avec le biochar BM6. Enfin, vis-à-vis de la terre amendée avec le biochar de ligneux, des pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus faibles ont été obtenus dans la terre

amendée avec les biochars BM1 et BM2 ; la bioaccessibilité gastro-intestinale a été significativement plus élevée dans la terre amendée avec le biochar BM5.

Dans la terre contaminée en métaux avec vers, les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd ont été compris entre 41 et 51 %. La terre amendée avec le biochar BM1 a présenté un pourcentage de bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus faible (41 %) que ceux obtenus dans la terre contrôle (51 %) ou amendée avec le biochar BM5 (51 %).

## 6.2. Plomb

La Figure 6.19 présente les pourcentages de bioaccessibilité orale de Pb dans les phases gastrique et gastro-intestinale, en absence et en présence de ray-grass.



### 6.2.1. En absence de ray-grass

#### ▪ Phase gastrique

Les pourcentages de bioaccessibilité gastrique ont été compris entre 78 et 89 % pour la terre contaminée en métaux. La terre amendée avec le biochar BM5 a présenté un pourcentage significativement supérieur (89 %) à ceux de la terre non amendée et amendée avec les autres biochars (78 – 82 %).

Dans la terre contaminée en métaux + HAP, la bioaccessibilité gastrique en Pb a varié entre 78 et 90 %. La terre amendée avec le biochar de ligneux a présenté un pourcentage de bioaccessibilité gastrique significativement plus élevé (90 %) par rapport à la terre non amendée (82 %). Les biochars de miscanthus n'ont pas significativement modifié la bioaccessibilité gastrique de Pb (78 – 87 %) par rapport à la terre contrôle. Cependant, la terre amendée avec le biochar BM6 a montré un pourcentage de bioaccessibilité gastrique (78 %) significativement plus faible que ceux de la terre amendée avec les biochars BM1, BM2 et BM5 (85 – 87 %). Enfin, la terre amendée avec le biochar BW a présenté une bioaccessibilité gastrique significativement plus élevée (90 %) que celle mesurée dans la terre amendée avec le biochar BM6 (78 %).

Dans la terre contaminée en métaux avec vers, les pourcentages de bioaccessibilité gastrique ont été compris entre 87 et 100 %. Seul le biochar BM1 a significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Pb (87 %) par rapport à la terre contrôle (99 %). De plus, la terre amendée avec le biochar BM1 a présenté un pourcentage significativement plus faible que celui obtenu pour la terre amendée avec le biochar BM6 (100 %).

#### ▪ Phase gastro-intestinale

Les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale de Pb dans la terre contaminée en métaux ont été compris entre 18 et 33 %. Le biochar BM6 a diminué significativement la bioaccessibilité gastro-intestinale (18 %) par rapport à la terre non amendée (29 %) et à celle amendée avec les autres biochars (30 – 33 %).

En présence d'HAP, les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale ont varié entre 16 et 23 %. La terre amendée avec les biochars BM1 et BM2 a présenté une bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus faible (respectivement 19 et 16 %) par rapport à la terre contrôle (23 %). De plus, la terre amendée avec le biochar BM2 a montré un pourcentage de bioaccessibilité gastro-intestinale (16 %) significativement plus faible que ceux mesurés dans la terre amendée avec les biochars BM5 et BM6 (respectivement 22 et 20 %).

En présence de vers, la bioaccessibilité gastro-intestinale a été comprise entre 22 et 39 %. Les biochars BM2 et BM6 ont significativement augmenté la bioaccessibilité gastro-intestinale de Pb (respectivement 39 et 36 %) par rapport à la terre contrôle (27 %). De plus, la terre amendée avec les biochars BM2, BM5 et BM6 a montré une bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus élevée (35 – 39 %) par rapport à la terre amendée avec le biochar BW (27 %) et le biochar BM1 (22 %).

#### 6.2.2. En présence de ray-grass

##### ▪ Phase gastrique

Pour la terre contaminée en métaux, les pourcentages de bioaccessibilité gastrique de Pb ont été compris entre 78 et 87 %. Aucune différence significative n'a été observée entre les différents amendements.

Dans la terre contaminée en métaux + HAP, la bioaccessibilité gastrique a varié entre 87 et 96 %. Le biochar BM2 a significativement augmenté la bioaccessibilité gastrique de Pb (96 %) par rapport à la terre non amendée (87 %). De plus, ce biochar a conduit à une bioaccessibilité gastrique significativement plus élevée que celles mesurées dans la terre amendée avec les biochars BM5 et BW (respectivement 89 et 90 %).

En présence de vers, les pourcentages de bioaccessibilité gastrique ont été compris entre 90 et 100 %. Les biochars BW, BM2 et BM5 ont significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Pb (90 – 93 %) par rapport à la terre non amendée (100 %). De plus, ces trois biochars ont présenté des pourcentages significativement plus faibles que ceux obtenus dans la terre amendée avec les biochars BM1 et BM6 (respectivement 99 et 100 %).

##### ▪ Phase gastro-intestinale

Les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale de Pb ont été compris entre 16 et 34 % dans la terre contaminée en métaux. Les biochars BW, BM1, BM2 et BM5 ont significativement augmenté la bioaccessibilité gastro-intestinale de Pb (29 – 34 %) par rapport à la terre contrôle (16 %). De plus, les biochars BW, BM1 et BM2 ont présenté des pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus élevés (31 – 34 %) que celui pour la terre amendée avec le biochar BM6 (19 %).

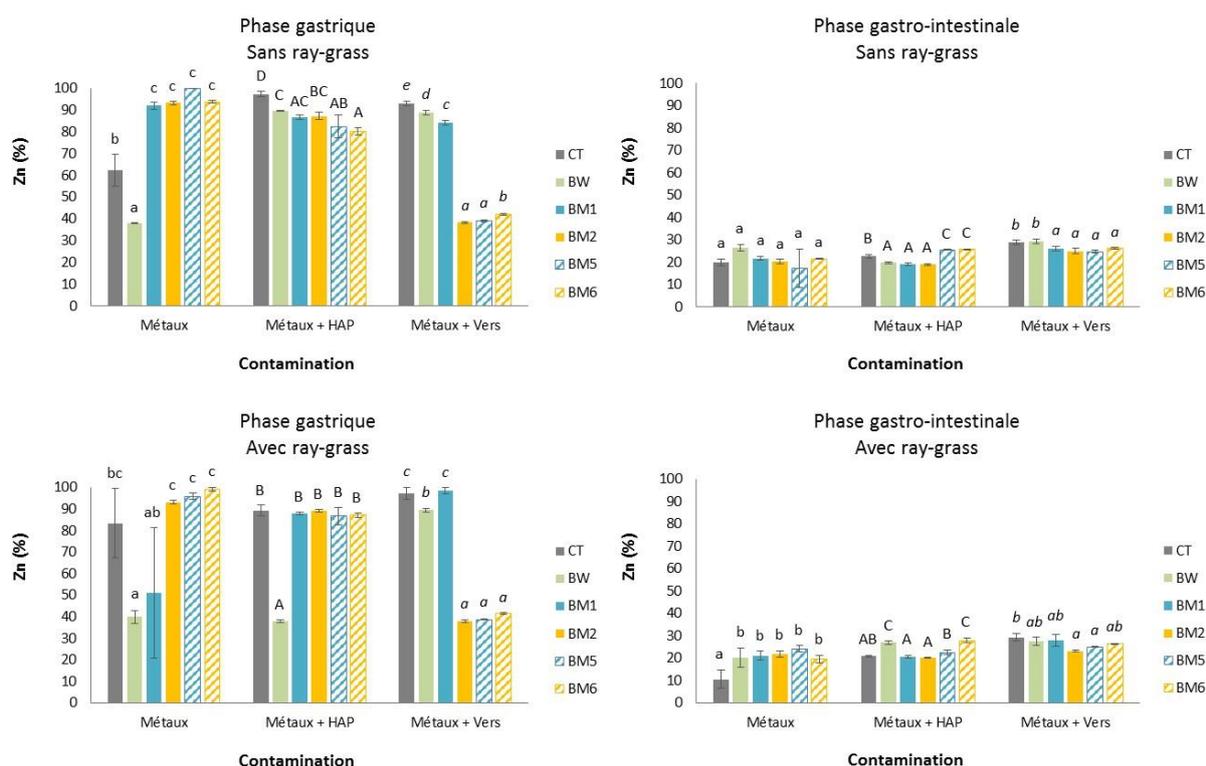
En présence de métaux et d'HAP, les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale ont été compris entre 18 et 35 %. Le biochar de ligneux a significativement augmenté la bioaccessibilité

gastro-intestinale de Pb (35 %) par rapport à la terre contrôle (21 %) et à la terre amendée avec les biochars de miscanthus (18 – 25 %).

Dans la terre contaminée en métaux avec vers, la bioaccessibilité gastro-intestinale a varié entre 22 et 38 %. La terre amendée avec les biochars BM2, BM5 et BM6 a présenté une bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus élevée (32 – 38 %) par rapport à la terre contrôle. De plus, ces trois biochars ont conduit à des pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus élevés que pour la terre amendée avec le biochar BM1 (22 %). Enfin, par rapport au biochar de ligneux, les biochars BM5 et BM6 ont significativement augmenté la bioaccessibilité gastro-intestinale de Pb (respectivement 25, 38 et 38 % pour BW, BM5 et BM6).

### 6.3. Zinc

La Figure 6.20 présente les pourcentages de bioaccessibilité orale de Zn dans les phases gastrique et gastro-intestinale, en absence et en présence de ray-grass.



### 6.3.1. En absence de ray-grass

- Phase gastrique

Pour la terre contaminée en métaux, la bioaccessibilité gastrique a été comprise entre 38 et 100 %. Le biochar de ligneux a significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Zn (38 %) par rapport à la terre non amendée (62 %). A l'inverse, les biochars de miscanthus ont significativement augmenté la bioaccessibilité gastrique de Zn (92 – 100 %) par rapport à la terre contrôle. De plus, la terre amendée avec les biochars de miscanthus a présenté des pourcentages de bioaccessibilité gastrique significativement supérieurs à celui obtenu pour la terre amendée avec le biochar BW.

En présence de métaux et d'HAP, les pourcentages de bioaccessibilité gastrique ont varié entre 80 et 97 %. Le biochar de ligneux ainsi que l'ensemble des biochars de miscanthus ont significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Zn (respectivement 90 % pour BW et entre 80 et 87 % pour les biochars de miscanthus) par rapport à la terre non amendée (97 %). De plus, la terre amendée avec le biochar BM6 a présenté une bioaccessibilité gastrique significativement plus faible (80 %) que celle mesurée dans la terre amendée avec le biochar BM2 (87 %). Enfin, la terre amendée avec les biochars BM5 et BM6 a montré des pourcentages de bioaccessibilité gastrique significativement plus faibles (82 et 80 %) que pour la terre amendée avec le biochar BW (90 %).

Dans la terre contaminée en métaux avec vers, la bioaccessibilité gastrique a été comprise entre 38 et 93 %. Le biochar de ligneux a significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Zn (89 %) par rapport à la terre non amendée (93 %). Les biochars de miscanthus ont également significativement diminué les pourcentages de bioaccessibilité gastrique (38 – 84 %) par rapport à la terre contrôle. Parmi les biochars de miscanthus, les pourcentages de bioaccessibilité gastrique ont suivi l'ordre suivant : BM1 (84 %) > BM6 (42 %) > BM5 (39 %) ≈ BM2 (38 %). De plus, la terre amendée avec les biochars de miscanthus a présenté une bioaccessibilité gastrique significativement plus faible que celle mesurée dans la terre amendée avec le biochar BW.

- Phase gastro-intestinale

Pour la terre contaminée en métaux, la bioaccessibilité gastro-intestinale a varié entre 17 et 26 %, sans différence significative entre les amendements.

En présence de métaux et d'HAP, les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale ont été compris entre 19 et 26 %. Par rapport à la terre contrôle, les biochars BW, BM1 et BM2 ont significativement diminué les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale (respectivement 23, 20, 19 et 19 % pour CT, BW, BM1 et BM2). A l'inverse, les biochars BM5 et BM6 ont significativement augmenté la bioaccessibilité gastro-intestinale (26 %) par rapport à la terre contrôle et à celle amendée avec BW, BM1 et BM2.

Dans la terre contaminée en métaux avec vers, la bioaccessibilité gastro-intestinale a été comprise entre 25 et 29 %. Les biochars de miscanthus ont significativement diminué les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale (25 – 26 %) par rapport à la terre contrôle (29 %) et à la terre amendée avec BW (29 %).

### 6.3.2. En présence de ray-grass

#### ▪ Phase gastrique

Pour la terre contaminée en métaux, la bioaccessibilité gastrique de Zn a été comprise entre 40 et 99 %. Le biochar de ligneux a significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Zn (40 %) par rapport à la terre contrôle (83 %) et à la terre amendée avec les biochars BM2, BM5 et BM6 (93 – 99 %). De plus, une plus faible bioaccessibilité gastrique a été mesurée dans la terre amendée avec le biochar BM1 (51 %) par rapport aux autres biochars de miscanthus.

Dans la terre contaminé en métaux + HAP, la bioaccessibilité gastrique a été comprise entre 38 et 89 %). Le biochar de ligneux a significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Zn (38 %) par rapport à la terre contrôle (89 %) et à celle amendée avec les biochars de miscanthus (87 – 89 %).

En présence de vers, les pourcentages de bioaccessibilité gastrique ont été compris entre 38 et 99 %. Le biochar de ligneux a significativement diminué la bioaccessibilité gastrique de Zn (90 %) par rapport à la terre contrôle (97 %). Les biochars BM2, BM5 et BM6 ont également diminué significativement la bioaccessibilité gastrique (38 – 41 %) par rapport à la terre contrôle. De plus, la terre amendée avec ces trois biochars a montré des pourcentages significativement plus faibles que ceux obtenus avec BM1 (99 %). Enfin, vis-à-vis de la terre amendée avec le biochar de ligneux, la terre amendée avec BM1 a présenté une bioaccessibilité gastrique significativement plus élevée et la terre amendée avec les biochars BM2, BM5 et BM6, une bioaccessibilité gastrique significativement plus faible.

#### ▪ Phase gastro-intestinale

Pour la terre contaminée en métaux, la bioaccessibilité gastro-intestinale a été comprise entre 10 et 24 %. L'ensemble des biochars a significativement augmenté la bioaccessibilité gastro-intestinale de Zn (20 – 24 %) par rapport à la terre contrôle (10 %).

En présence de métaux et d'HAP, les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale ont varié entre 20 et 28 %. Le biochar de ligneux ainsi que le biochar BM6 ont significativement augmenté la bioaccessibilité gastro-intestinale de Zn (respectivement 27 et 28 %) par rapport à la terre non amendée (21 %). Parmi les biochars de miscanthus, les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale ont suivi l'ordre suivant : BM6 (28 %) > BM5 (23 %) > BM1 (20 %) ≈ BM2 (20 %). Enfin, la terre amendée avec les biochars BM1, BM2 et BM5 (20 – 23 %) a présenté des pourcentages significativement plus faibles que celui obtenu dans la terre amendée avec BW (27 %).

Dans la terre contaminée en métaux avec vers, la bioaccessibilité gastro-intestinale a été comprise entre 23 et 29 %. Seule la terre amendée avec les biochars BM2 et BM5 a présenté une bioaccessibilité gastro-intestinale significativement plus faible (respectivement 23 et 25 %) que celle mesurée dans la terre non amendée (29 %). De plus, aucune différence significative n'a été observée entre les différents biochars.

### **6.4. Bilan des résultats et discussion**

Les résultats obtenus pour les trois métaux ont montré deux tendances : i) une différence entre la bioaccessibilité de Cd, Pb et Zn et ii) une différence entre les pourcentages obtenus pour les phases gastrique et gastro-intestinale.

Dans la phase gastrique, les valeurs de bioaccessibilité sont classées dans l'ordre suivant : Pb > Zn > Cd, tandis que dans la phase gastro-intestinale, l'ordre suivant est obtenu : Cd > Pb ≈ Zn. Les différences de bioaccessibilité entre les éléments sont probablement dues aux différentes formes chimiques dans lesquelles les métaux sont liés avec les constituants du sol (Pelfrêne et al. 2011)

La phase gastro-intestinale a montré de plus faibles pourcentages de bioaccessibilité par rapport à la phase gastrique. Ce constat, corroboré par la littérature, a été expliqué par des processus de complexation, d'adsorption des éléments métalliques sur les composants du sol et/ou des constituants du chyme (e.g. pepsine), et/ou de précipitation des éléments sous forme de composés insolubles, et ce, dû à l'environnement intestinal, caractérisé par un pH proche de la neutralité

(6,3) et riche en carbonates, rendant ainsi les métaux moins bioaccessibles (Poggio et al. 2009; Roussel et al. 2010; Pelfrène et al. 2015; Xia et al. 2016).

Les résultats issus de la phase gastro-intestinale prennent en compte l'ensemble des réactions physico-chimiques ayant lieu dans le système gastro-intestinal, permettant ainsi d'être plus pertinent d'un point de vue physiologique. De ce fait, la discussion des résultats a été réalisée au regard des résultats concernant la phase gastro-intestinale.

#### 6.4.1. Effets des biochars

Le Tableau 6.13 synthétise les effets des biochars (ligneux et miscanthus) sur la bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn dans la phase gastro-intestinale.

**Tableau 6.13 : Tableau récapitulatif de l'influence des biochars sur les concentrations en Cd, Pb et Zn dans la phase gastro-intestinale.** Le signe « ≈ », correspond à une bioaccessibilité statistiquement identique, le signe « ↗ », à une bioaccessibilité significativement plus élevée et le signe « ↘ », à une bioaccessibilité significativement plus faible ( $p < 0,05$ ).

		Cd					Pb					Zn				
		BW	BM1	BM2	BM5	BM6	BW	BM1	BM2	BM5	BM6	BW	BM1	BM2	BM5	BM6
Métaux	Sans ray-grass	≈	≈	≈	≈	↘	≈	≈	≈	≈	↘	≈	≈	≈	≈	≈
	Avec ray-grass	≈	≈	↗	↗	≈	↗	↗	↗	↗	≈	↗	↗	↗	↗	↗
Métaux + HAP	Sans ray-grass	≈	↘	↘	≈	≈	≈	↘	↘	≈	≈	↘	↘	↘	↗	↗
	Avec ray-grass	↗	≈	≈	↗	↗	↗	≈	≈	≈	≈	↗	≈	≈	≈	↗
Métaux + Vers	Sans ray-grass	↘	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↗	≈	↗	≈	↘	↘	↘	↘
	Avec ray-grass	≈	↘	≈	≈	≈	≈	≈	↗	↗	↗	≈	≈	↘	↘	≈

Dans la présente étude, en absence de ray-grass, l'amendement de la terre en biochar n'a soit pas modifié la bioaccessibilité des éléments métalliques ou l'a diminué. A l'inverse, en présence de ray-grass, une augmentation de leur bioaccessibilité a été observée, notamment pour Pb et Zn.

A notre connaissance, aucune publication n'a évalué les effets des biochars sur la bioaccessibilité orale des éléments métalliques dans des sols via le test UBM. Bien que la comparaison ne soit pas aisée, quelques études ont évalué les effets des biochars au moyen d'autres tests de

bioaccessibilité. Les résultats obtenus divergent. Ainsi, des études ont mis en évidence une absence d'effet de biochars (issus de chêne, de bagasse, de paille de riz ou encore de litières de volailles) sur la bioaccessibilité de Pb, Cr, Cu et Cd via l'utilisation des tests PBET et SBET (Physiologically Based Extraction Test et Simplified Bioaccessibility Extraction Test) (Ahmad et al. 2012b; Uchimiya et al. 2012; Su et al. 2016; Rizwan et al. 2016; Cui et al. 2016). A l'inverse, Hao et al. (2010), Xu et al. (2016b) et Yang et al. (2016b) ont observé une diminution de la bioaccessibilité orale de Pb et Zn, avec ces mêmes tests, suite à l'apport de biochars de bagasse, d'os et de résidus d'herbes médicinales à des taux compris entre 1 et 10 % (*m/m*). Ces auteurs ont expliqué ces diminutions par la modification de la distribution des métaux dans le sol, laquelle s'est traduit par des concentrations plus faibles dans les fractions les plus mobiles. Pour vérifier cette hypothèse, les résultats obtenus sur la bioaccessibilité orale des métaux dans la terre amendée ont été comparés aux concentrations mesurées dans les fractions de l'extraction séquentielle. Il ne semble pas exister de relations simples entre les effets mis en évidence sur la distribution des métaux au moyen de l'extraction séquentielle et la bioaccessibilité orale. Ceci laisse supposer l'existence d'interactions dans les solutions digestives entre les contaminants métalliques, les biochars et les composés des solutions digestives.

#### 6.4.2. Influence du ray-grass sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux

L'influence des ray-grass sur la bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn dans la phase gastro-intestinale a été évaluée en calculant un facteur d'effet, qui correspond au ratio de la bioaccessibilité d'un métal dans une terre en présence de ray-grass sur la bioaccessibilité mesurée en l'absence de ray-grass. L'influence du ray-grass a été classée positive si le ratio est inférieur à 1 et négative si celui-ci est supérieur à 1. Le Tableau 6.14 présente les ratios obtenus.

Dans la terre sans amendement, le ray-grass a majoritairement conduit à une diminution de la bioaccessibilité orale des trois éléments métalliques. En présence de biochar, une bioaccessibilité similaire ou plus élevée a le plus souvent été mesurée dans la terre pour les trois éléments. Cependant, pour la terre amendée avec les biochars BW et BM5, l'effet du ray-grass tend à être plus faible pour Pb et Zn que pour les autres biochars.

**Tableau 6.14 : Effets du ray-grass sur la bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd, Pb et Zn.** La couleur verte correspond à un ratio compris entre 0,5 et 1, la couleur orange, à un ratio compris entre 1 et 1,5 et la couleur rouge, à un ratio supérieur à 1,5.

	Cd			Pb			Zn		
	Métaux	Métaux + HAP	Métaux + Vers	Métaux	Métaux + HAP	Métaux + Vers	Métaux	Métaux + HAP	Métaux + Vers
CT	0,8	0,9	1,1	0,5	0,9	0,8	0,5	0,9	1,0
BW	1,2	1,3	1,2	1,0	1,8	0,9	0,8	1,4	0,9
BM1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1
BM2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	0,8	1,1	1,1	0,9
BM5	1,1	1,3	1,1	0,9	0,9	1,1	1,4	0,9	1,0
BM6	1,2	1,2	1,0	1,0	1,3	1,0	0,9	1,1	1,0

A notre connaissance, seules deux publications ont évalué l'effet d'une culture sur la bioaccessibilité orale des contaminants métalliques. Ahmad et al. (2012b) ont observé une légère (mais non significative) augmentation de la bioaccessibilité de Pb dans un sol amendé avec du biochar de chêne pyrolysé à 400°C (taux d'application 5 % (*m/m*)) cultivé avec de la laitue par rapport à un sol non cultivé. Selon ces auteurs, l'immobilisation des métaux est majoritairement due à une modification du pH du sol. Or, le pH du sol amendé après germination de la laitue a légèrement diminué, du fait des exsudats racinaires, expliquant ainsi la très faible augmentation de la bioaccessibilité. Dans la seconde étude, Pelfrêne et al. (2015) ont évalué l'effet de la culture de *Miscanthus x giganteus* sur la bioaccessibilité de Cd, Pb et Zn en serre et *in situ*. Les résultats ont montré que le miscanthus i) augmentait légèrement la bioaccessibilité de Cd, ii) diminuait la bioaccessibilité de Pb et iii) n'impactait pas significativement la bioaccessibilité de Zn en serre mais l'augmentait en condition *in situ*. Les augmentations de bioaccessibilité ont été expliquées par la diminution du pH en lien avec la culture de miscanthus. Dans la présente étude, la culture de ray-grass n'a pas significativement modifié le pH de la terre ; ceci pourrait expliquer le faible effet du ray-grass constaté sur la bioaccessibilité orale dans la majorité des modalités étudiées.

#### 6.4.3. Influence des HAP sur les effets des biochars dans une terre contaminée en métaux

Comme pour le ray-grass, l'influence des HAP sur la bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn dans la phase gastro-intestinale a été évaluée en examinant le ratio de la bioaccessibilité du métal dans la terre contaminée en métaux + HAP sur celle dans la terre sans HAP. Le Tableau 6.15 présente les ratios obtenus.

Les résultats obtenus ont été assez nuancés. Les HAP ont majoritairement augmenté la bioaccessibilité des éléments métalliques dans la terre contrôle et celle amendée avec les biochars BW, BM5 et BM6. A l'inverse, dans la terre amendée avec les biochars BM1 et BM2, les HAP ont eu tendance à diminuer la bioaccessibilité de Cd, Pb et Zn.

**Tableau 6.15 : Effets des HAP sur la bioaccessibilité gastro-intestinale de Cd, Pb et Zn.** La couleur verte correspond à un ratio compris entre 0,5 et 1, la couleur orange, à un ratio compris entre 1 et 1,5 et la couleur rouge, à un ratio supérieur à 1,5.

	Sans ray-grass			Avec ray-grass		
	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
CT	1,0	0,8	1,1	1,1	1,4	2,0
BW	1,0	0,6	0,7	1,1	1,0	1,3
BM1	0,8	0,6	0,9	0,8	0,7	1,0
BM2	0,7	0,5	0,9	0,7	0,6	0,9
BM5	1,0	0,7	1,5	1,2	0,7	0,9
BM6	1,2	1,1	1,2	1,3	1,3	1,4

A notre connaissance, aucune étude n'a été publiée concernant l'évaluation de l'effet des HAP sur la bioaccessibilité orale des contaminants métalliques. Dans la présente étude, les HAP ont soit diminué la bioaccessibilité des éléments métalliques ou l'ont augmenté. Ces variations ont été comparées à celles observées avec les extractions séquentielles de Cd, Pb et Zn. Ces dernières ont mis en évidence soit une absence d'effet des HAP sur la distribution des trois métaux ou soit une augmentation des concentrations des trois métaux dans les fractions les plus disponibles en présence d'HAP. Ces résultats ne permettent donc pas d'expliquer les variations constatées sur la bioaccessibilité des métaux dans la terre amendée en présence d'HAP. Pour expliquer l'augmentation de cette bioaccessibilité en présence d'HAP, il est fait l'hypothèse qu'il existe des phénomènes de compétition entre les contaminants organiques et inorganiques pour la sorption sur la terre et les biochars. En revanche, il est plus difficile d'expliquer la diminution de la bioaccessibilité observée dans la terre amendée avec BM1 et BM2. Le pH et la teneur en matière organique sont cités comme étant les paramètres du sol influant sur la disponibilité des contaminants organiques et inorganiques (Reid et al. 2000; Zeng et al. 2011). Notre démarche n'a pas montré d'effet des HAP sur le pH des sols. En revanche, il peut être supposé une sorption des HAP sur les fractions organiques des biochars, limitant ainsi leur impact sur la bioaccessibilité de Cd, Pb et Zn. Ceci pourrait être plus marqué pour les biochars produits à faibles températures présentant des teneurs en carbone organique plus élevées que ceux obtenus à hautes températures (Gaskin et al. 2008; Song and Guo 2012).

## 7. Bilan

L'expérimentation menée avec une terre agricole contaminée artificiellement visait à comparer l'efficacité des quatre biochars de miscanthus à diminuer la disponibilité environnementale, la

biodisponibilité et la bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et de 8 HAP. Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux obtenus avec le biochar de ligneux (BW).

Premièrement, une caractérisation physico-chimique des quatre biochars a été réalisée. La démarche a mis en évidence un fort impact de la température de pyrolyse. En effet, des différences ont été observées entre les biochars produits à 400°C et ceux à 600°C.

Deuxièmement, une évaluation de l'effet des biochars sur les paramètres du sol connus pour influencer sur le comportement des polluants dans les sols, à savoir le pH et la CEC, a été réalisée. Il a été mis en évidence une augmentation modérée du pH de la terre suite à l'ajout des biochars, expliquée par la nature alcaline des biochars. De plus, la CEC de la terre n'a soit pas été significativement influencée par les biochars ou soit a été diminuée. Ces résultats ont été expliqués par les faibles valeurs de CEC des biochars par rapport à la CEC de la terre agricole.

Troisièmement, il a été mis en évidence un effet des biochars sur la distribution de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle. Une diminution des parts de Cd et Zn dans les fractions le plus disponibles a généralement été observée suite à l'apport de biochars, expliquée par des processus de sorption entre les contaminants et les biochars. A l'inverse, une augmentation des parts de Pb dans la fraction la plus disponible a été obtenue. De plus, une diminution de l'extractabilité des HAP à trois et quatre cycles dans la terre contaminée en HAP amendée avec l'ensemble des biochars a été mesurée, provoquée par la séquestration des HAP sur les biochars.

Par la suite, la biodisponibilité des contaminants a été évaluée en utilisant un modèle végétal, le ray-grass, et un modèle animal, le vers. Concernant le ray-grass, une diminution de la phytodisponibilité a uniquement été observée pour Zn suite à l'ajout des biochars de ligneux et BM5, provoquée par une augmentation du pH de la terre. Pour les HAP, les quantités en HAP à deux, trois et quatre cycles ont toutes été inférieures aux limites de détection. Concernant les vers *Eisenia fetida*, une diminution des concentrations en Cd a été observée pour la terre amendée avec le biochar BM5 et en Pb pour la terre amendée avec BW, BM5 et BM6. Il a été supposé une diminution de la consommation des vers pour expliquer ces diminutions de concentration.

Enfin, la bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn pour l'Homme en lien avec l'ingestion de particules de terre contaminée a été évaluée dans la terre amendée ou non. Il a été mis en évidence des effets différents selon la modalité étudiée (biochar, présence/absence de ray-grass, métal étudié, type de contamination). Une absence d'effet, une diminution ou une augmentation de la bioaccessibilité gastro-intestinale a été obtenue selon la modalité. Il a été supposé l'existence d'interactions dans les solutions digestives entre les contaminants métalliques, les biochars et les composés des solutions digestives.

**Chapitre 7 :**

**Disponibilité environnementale et bioaccessibilité orale  
de Cd, Pb et Zn dans une terre alcaline amendée  
avec des biochars de miscanthus**



## Préambule

Les travaux présentés précédemment ont mis en évidence l'influence de la biomasse utilisée et des paramètres de pyrolyse sur les caractéristiques des biochars et leur efficacité à modifier la disponibilité environnementale et la bioaccessibilité orale des contaminants métalliques. De plus, la discussion des résultats a mis en avant que l'efficacité des biochars était majoritairement due à leur caractère alcalin et à l'augmentation du pH des sols. Se pose alors la question de l'efficacité d'un tel amendement sur des sols dont le pH est alcalin.

Par ailleurs, il ne peut être exclu un risque de compétition entre des productions de biomasses végétales à des fins industrielles (énergétiques, fibres...) et alimentaires. Ceci peut être le cas avec la production de biochar à partir de miscanthus. La valorisation de sols marginaux pourrait limiter cette compétition. Compte tenu de la contamination de ces sols par les activités anthropiques, la prise en compte de la qualité des biomasses et de leur degré de contamination nécessite d'être considérée.

Les travaux présentés dans ce présent chapitre visent à apporter des éléments de réponse sur les effets d'un biochar de miscanthus cultivé sur des sols fortement contaminés par des métaux pour gérer des sols faiblement alcalins et aussi fortement contaminés en métaux.

La démarche repose sur une expérimentation menée au laboratoire et destinée à évaluer les effets de deux biochars de miscanthus produits au moyen d'un pyrolyseur industriel : l'un obtenu sur un sol contaminé (BcM) et l'autre sur un sol non contaminé (BuM). Le biochar BcM a été produit par la Carbonerie (Crissey, France) à une température de pyrolyse de 600°C durant 1 h. Le biochar BuM a été pyrolysé à 600°C durant 30 min par Pyreg GmbH (Dörth, Allemagne).

Les essais ont été réalisés avec une terre légèrement alcaline issue de l'horizon organo-minéral d'une peupleraie installée depuis une vingtaine d'années sur une ancienne parcelle agricole localisée à Evin Malmaison, au nord-est de l'ancienne fonderie de plomb Metaleurop Nord. Après application des biochars à une dose de 2 % (*m/m*), les terres ont été humectées à 60 % de la capacité maximale de rétention en eau. Après 5 jours de mise en équilibre à température ambiante, une première série de prélèvements a été réalisée, correspondant au temps T0. De nouveaux prélèvements ont été faits à 3 mois, 6 mois et 9 mois, tout en maintenant l'humidité des terres.

Les résultats obtenus avec les deux biochars ont été comparés entre eux puis, à ceux résultant d'un amendement avec le biochar de ligneux (BW) et enfin, à ceux d'essais réalisés avec la terre non amendée (CT). Il a été évalué les effets des biochars sur les paramètres du sol (pH,

CEC et teneurs en  $\text{CaCO}_3$ ), la disponibilité environnementale de Cd, Pb et Zn et la bioaccessibilité orale des trois métaux.

Les objectifs spécifiques de cette étude ont été :

- de déterminer les effets des biochars étudiés sur les paramètres d'une terre légèrement alcaline ;
- d'évaluer la capacité des biochars à diminuer la disponibilité environnementale et la bioaccessibilité orale pour l'Homme de Cd, Pb et Zn ;
- d'évaluer l'influence de la contamination métallique de la biomasse utilisée pour produire le biochar sur l'efficacité de celui-ci ;
- de comparer les capacités des deux biochars de miscanthus à celle du biochar de ligneux.

La démarche expérimentale et les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article soumis pour publication dans *Environmental Monitoring and Assessment*, sous le titre « Do biochars influence the environmental availability and oral human bioaccessibility of Cd, Pb and Zn in a slightly alkaline contaminated soil? ».

Il a tout d'abord été montré que l'amendement des trois biochars étudiés n'avait pas d'effet sur le pH, la CEC et la teneur en  $\text{CaCO}_3$  de la terre durant les neuf mois d'expérimentation. Ces résultats ont été expliqués par un faible taux d'amendement ainsi que par des valeurs de  $\text{CaCO}_3$  des biochars proches de celle mesurée dans la terre non amendée. La distribution de Cd, Pb et Zn, mesurée au moyen d'extractions séquentielles, n'a pas été significativement modifiée par l'ajout des trois biochars. Ceci a été relié à l'absence d'effet des biochars sur le pH de la terre, n'entraînant donc pas de modification de la mobilité des éléments métalliques. De plus, le faible taux d'amendement a également expliqué l'absence d'effet des biochars. De même, en ce qui concerne la bioaccessibilité orale, évaluée au moyen du test UBM, aucune évolution n'a été observée sur toute la durée de l'expérimentation.

Cependant, des différences ont été observées entre les biochars, notamment entre les deux biochars de miscanthus. Une plus forte bioaccessibilité orale des trois métaux a généralement été mesurée dans la terre amendée avec le biochar de miscanthus cultivé sur sol non contaminé (BuM) par rapport à celle observée avec le biochar BcM. Ces distinctions ont été reliées aux spécificités physico-chimiques des deux biochars, caractérisés par des conditions de pyrolyse et des biomasses différentes. En effet, le biochar BcM a présenté un ratio O/C et une surface spécifique plus élevés, ces deux paramètres ayant un rôle majeur dans la rétention des métaux.

Par ailleurs, il a été montré que les biochars BcM et BW ont présenté des effets similaires en termes de bioaccessibilité orale des métaux. Ces résultats ont démontré la possibilité d'utiliser des sites contaminés pour la production de biomasses à des fins de fabrication de biochars, permettant ainsi de répondre à de nouveaux besoins tout en évitant la concurrence avec des productions alimentaires et en limitant les dangers environnementaux et sanitaires via la mise en place d'un couvert végétal.

# **Do biochars influence the environmental availability and oral human bioaccessibility of Cd, Pb and Zn in a slightly alkaline contaminated soil?**

Adeline Janus<sup>a\*</sup>, Christophe Waterlot<sup>a</sup>, Sophie Heymans<sup>b</sup>, Christophe Deboffe<sup>b</sup>, Francis Douay<sup>a</sup>,  
Aurélie Pelfrêne<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Yncrea Hauts-de-France, Laboratoire Génie Civil et géoEnvironnement (LGCgE), 48 boulevard Vauban, 59046 Lille cedex, France*

<sup>b</sup> *Néo-Eco Recycling, 59320 Haubourdin, France*

\* Corresponding author. Tel: +33 3 28 38 48 48

*E-mail address: adeline.janus@yncrea.fr (A. Janus)*

## **Abstract**

Three biochars, made from wood and miscanthus, cultivated on uncontaminated or contaminated soils, were amended at a 2% application rate on a metal-contaminated soil for 9 months. The objective of this study was to evaluate whether biochars were able to decrease the environmental availability and oral human bioaccessibility in an alkaline soil contaminated by metals. To meet this goal, the modifications of physicochemical soil parameters, metal distribution in soil and human bioaccessibility were evaluated at different sample times. The results showed that biochar application in the alkaline soil studied did not necessarily lead to lower metal availability in amended soils than in unamended soil. However, differences in efficiency between the three biochars tested were highlighted. The biochar produced with miscanthus cultivated on uncontaminated soil led to higher metal bioaccessibility than the other two. These results raised the issue of using biochars in already slightly alkaline soils at a low application rate, but also revealed the possibility of using biomass cultivated on contaminated soil to produce biochars.

**Keywords:** Biochar; alkaline soil; contaminated biomass; metal distribution; oral bioaccessibility

## **1. Introduction**

Metals in soils are not biodegradable and are depleted slowly by leaching, plant uptake and erosion (Kabata-Pendias and Pendias 1984; Kobya et al. 2005). These metals can lead to environmental risks by altering ecosystem functioning and ecological soil health (Martin and Ruby 2004). Moreover, through the consumption of contaminated crops, the ingestion and/or

inhalation of contaminated dust/soil particles, the populations located on the contaminated sites can also be exposed, leading to health risks.

To restore contaminated sites, different remediation techniques exist, including the stabilization of metals. To enhance this stabilization, organic and inorganic amendments can be added to the soils (Martin and Ruby 2004; Park et al. 2011b). Within these amendments, biochars have received great attention for several years. Biochars are defined as the carbon-rich products obtained when biomass (e.g., wood or manure) is heated in a closed container with little or no available air (Lehmann and Joseph 2009). Among the different raw materials that can be used to produce biochars, the utilization of biomass produced on contaminated sites can be a solution to limit the conversion of land usually used for food production (Evangelou et al. 2014). For example, Břendová et al. (2015) evaluated the metal sorption efficiency of biochars produced on contaminated and uncontaminated soils and demonstrated that the metal sorption efficiency of biochars was similar, with a minimal risk of metal release for the biochar produced on contaminated soils.

Many studies have evaluated and demonstrated the ability of biochars to modify soil characteristics and to decrease the environmental availability of metals in acidic soils, even at low application rates (Namgay et al. 2010; Beesley et al. 2011; Jiang et al. 2012; Houben et al. 2013; Bian et al. 2014; Ehsan et al. 2014; Niu et al. 2015; Rodríguez-Vila et al. 2015). These availability decreases are commonly correlated with the specific surface area (SSA) of biochars, their porosity, pH or cation exchange capacity (CEC) and therefore depend on the sorption capacity of biochars (Janus et al. 2015). Moreover, the effects of biochars on metal availability are also linked to the soil modification following biochar amendment, notably the increase of soil pH, which is one of the main factors affecting soil adsorption sites and therefore metal availability (Pérez-Esteban et al. 2014). However, to our knowledge, few studies have evaluated the effects of biochar addition on alkaline soils (Al-Wabel et al. 2015; Zhao et al. 2016).

To estimate the risk to which the population is exposed to metallic soil contamination in case of soil ingestion, metal oral bioaccessibility can be measured. The oral bioaccessibility of soil contaminant is defined as the fraction that is soluble in the gastrointestinal environment and available for absorption (Ruby et al. 1999). In this context, the BioAccessability Research Group of Europe (BARGE) developed a unified method (called the unified bioaccessibility method, UBM) to evaluate oral bioaccessibility through ingestion of soil particles in a reproducible, robust and defensible manner (Wragg et al. 2011). The impact of biochar on metal oral bioaccessibility has been studied over the last few years (Ahmad et al. 2012; Uchimiya et al.

2012; Cui et al. 2016; Rizwan et al. 2016). However, to our knowledge, no study has evaluated the relation between biochars and oral bioaccessibility using the UBM test.

The aim of this study was to evaluate how the effects of three biochars evolved over 9 months on soil parameters, metal availability and oral bioaccessibility in an alkaline contaminated soil sampled near a former lead smelter. The second objective was to compare the efficiency between a biochar produced with biomass cultivated on contaminated soil and two biochars obtained on uncontaminated soils.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Soil and biochar preparation

The soil studied was taken in the organo-mineral horizon from a poplar grove planted on a former agricultural parcel, located at Evin Malmaison (north of France) near a former lead and zinc smelter (Metaleurop Nord, France). The soil is highly contaminated with Pb and Zn but also with Cd. The soil presents clay, silt and sand contents equal to 154, 623 and 223%, respectively. Its parameters are described in Table 7.1.

**Table 7.1 : Physico-chemical parameters of the soil studied (n = 5)**

	pH	CEC <sup>b</sup> (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	Total CaCO <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	Organic matter (%)	Pseudototal concentrations <sup>c</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )		
					Cd	Pb	Zn
Mean	7.55	12.40	10.24	6.08	20.6	1025	1476
SD <sup>a</sup>	0.03	0.64	0.55	0.03	0.22	18	20

<sup>a</sup> SD: Standard Deviation

<sup>b</sup> CEC: Cation Exchange Capacity

<sup>c</sup> Extraction with aqua regia

Three biochars were tested. The first biochar (called BcM) was produced from *Miscanthus x giganteus* plants (a perennial grass), cultivated on agricultural land located near the former lead smelter Metaleurop Nord. The aerial parts of this plant were harvested after senescence (February) and then pyrolyzed at 600°C for 1 h at La Carbonerie (Crissey, France). The second biochar (called BuM) was also made from *Miscanthus x giganteus*, but it was cultivated on an uncontaminated soil and produced by Pyreg GmbH (Dörth, Germany) at 600°C for 30 min according to the procedure described in detail in Houben et al. (2013). The last biochar (BW) was made from hardwood (hornbeam, beech and oak) at 400°C for 12 h by La Carbonerie. All the biochars were ground and sieved to particles with sizes ranging from 315 µm to 2 mm.

## **2.2. Biochar characterization**

The pH (H<sub>2</sub>O) was measured after stirring a mixture of biochar and deionized water (1:5 v/v) according to the ISO 10390 standard. The CEC was determined after percolation of ammonium acetate (1 M, pH = 7) into biochar samples followed by an extraction of ammonium ions (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) with sodium chloride (1 M) according to the French NF X31-130 standard. The specific surface area (SSA) and the carbon and nitrogen contents were measured by CIRAD (Montpellier, France). The surface area of biochars was determined from N<sub>2</sub> isotherms using a Micromeritics ASAP2020 analyzer; the data were fitted to the Brunauer-Emmet-Teller equation (BET) to calculate the surface area. The total C and N contents were measured by an elemental analyzer (Variomacrocube, Elementar). The oxygen content was calculated by subtracting the ash, carbon, hydrogen and nitrogen contents in percent from 100 (Al-Wabel et al. 2013). The pseudototal Cd, Pb and Zn concentrations of the biochars were determined by atomic absorption spectrometry (AA-6800, Shimadzu) after digesting the biochar sample with a mixture of hydrogen peroxide and nitric acid (1:1 v/v).

## **2.3. Experimental setup**

The three biochars were applied to the contaminated soil, initially dried at 40°C, ground and sieved to 2 mm, at a 2% (w/w) application rate, with 1 g of biochar added to 50 g of soil and placed in amber glass jars. After the amendment, the mixtures were incubated in the laboratory at 20°C and maintained to 60% field capacity with deionized water. Soil with no amendment was used as control. Each modality described hereafter was performed in three replicates, with no amendment (called CT) or amendment with BcM, BuM or BW. The pot experiment was conducted over 9 months, in the dark to avoid the development of algae. Soil samples were made at different times: after 3 months, 6 months and 9 months (one set of pots per sample time). A first control (CT<sub>0</sub>), which went through the same equilibrium conditions as the amended soils in terms of watering, was sampled after the 5 days of equilibrium to represent the initial time. Thus, both impacts of watering and biochar amendment were evaluated.

## **2.4. Analyses**

At 3, 6 and 9 months, the soils were dried at 40°C, ground and passed through 2-mm and 250- $\mu$ m sieves using a mill (ZM200, Retsch). Firstly, the soils were characterized with pH, CEC and CaCO<sub>3</sub> content. The pH and CEC measurements were taken as described above. The CaCO<sub>3</sub>

content was determined by measuring the CO<sub>2</sub> formed after adding HCl (4 M) to the aliquot according to the ISO 10693 standard.

The pseudototal Cd, Pb and Zn concentrations were determined after an acidic digestion in aqua regia (HCl/HNO<sub>3</sub>, 3/1 v/v) using a digestion block at 120°C for 90 min. For quality assurance, a certified soil was used (ERM-CC141, ERM, Belgium). The samples were then analyzed with a flame atomic absorption spectrometer (AA-6800, Shimadzu). For the certified soil, measured concentrations were equal to 99%, 114% and 94% of the expected concentrations for Cd, Pb and Zn, respectively. The metal fractionation in soil was evaluated with the BCR sequential extraction method according to the modified BCR sequential extraction protocol (Waterlot et al. 2012). Four fractions were obtained, noted F1, F2, F3 and F4, and defined as: F1) water/acid soluble and exchangeable fraction (0.11 mol L<sup>-1</sup> acetic acid), F2) reducible fraction (0.5 mol L<sup>-1</sup> hydroxylammonium chloride), F3) oxidizable fraction (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 1.0 mol L<sup>-1</sup> ammonium acetate) and F4) residual fraction (aqua regia). Quality control was checked using a certified reference material (BCR 701). For all the fractions, the concentrations obtained were similar to the expected concentrations. The sum of each fraction compared to pseudototal concentrations was in the range of 98–109% for Cd, 97–107% for Pb, and 99–112% for Zn. Therefore, the values were expressed for each element as a percentage of the sum of all sequential extraction fractions.

The oral bioaccessibility of Cd, Pb and Zn was determined using the UBM (Wragg et al., 2011), previously described in full by Pelfrêne et al. (2011). This protocol consists in two parallel sequential extraction procedures and simulates the chemical processes occurring in the mouth, stomach and intestine compartments using synthetic digestive solutions according to physiological transit times. The UBM test provided samples for analysis from both the gastric and gastrointestinal phases. Blank and certified reference material, NIST 2710a (Montana I Soil), was also used to verify the protocol quality. The metal concentrations were 6.2 ± 1.6 mg Cd kg<sup>-1</sup>, 2681 ± 446 mg Pb kg<sup>-1</sup>, 1455 ± 116 mg Zn kg<sup>-1</sup> in the gastric phase, and equal to 2.0 ± 1.1 mg Cd kg<sup>-1</sup>, 463 ± 97 mg Pb kg<sup>-1</sup> and 256 ± 31 mg Zn kg<sup>-1</sup> in the gastrointestinal phase.

## 2.5. Statistical analysis

The experimental data were expressed as means and standard deviations and were compared statistically using the Tukey test at the 5% level. Differences between values at  $p > 0.05$  were considered not statistically significant. Moreover, all data were subjected to analysis of variance (ANOVA). All statistical tests were performed using the software R for Windows.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Biochar parameters

Table 7.2 presents selected parameters of the biochars studied. Some differences were obtained between the BW biochar and the BcM and BuM biochars as well as between the two biochars made from miscanthus.

**Table 7.2 : Chemical and physical parameters of biochars**

		BcM	BuM <sup>a</sup>	BW
pH (H <sub>2</sub> O)		9.39	10.24	8.41
C	%	78.2 ± 0.7	77 ± 1.1	79.0 ± 2.1
N	%	0.34 ± 0.09	0.49 ± 0.16	0.98 ± 0.04
O/C		0.09 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.13 ± 0.03
CaCO <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	14.7	8.6 ± 0.1	21.6 ± 4.1
SSA <sup>b</sup>	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	170.7	150.8	121.6
Cd	mg kg <sup>-1</sup>	< 0.4	0.1	1.0 ± 0.0
Pb	mg kg <sup>-1</sup>	< 4.3	nd <sup>c</sup>	24.2 ± 0.1
Zn	mg kg <sup>-1</sup>	82.2	116	12.6 ± 1.6

<sup>a</sup> pH and Cd, Pb, Zn contents obtained in Houben et al. (2013)

<sup>b</sup> SSA: Specific Surface Area

<sup>c</sup> nd: not detected

BuM presented higher pH and lower C and CaCO<sub>3</sub> contents, O/C ratio and SSA than BcM. These differences are probably explained by the pyrolysis conditions used to produce these two biochars. Indeed, BuM was pyrolyzed for 30 min versus 1 h for BcM, and it has already been demonstrated that the residence time of feedstock in the pyrolyzer had an impact on biochar characteristics, notably on C content, pH and SSA (Kwapinski et al. 2010; Peng et al. 2011; Yuan et al. 2014; Janus et al. 2015). Moreover, the miscanthus used to produce the two biochars did not have the same origin, which can also explain these differences obtained in biochar characteristics. BW presented different parameters compared to the miscanthus biochars. Indeed, BW had a lower pH and SSA, and presented higher N and CaCO<sub>3</sub> contents and O/C ratio. These differences are explained by the feedstock used. Several studies have also revealed the impact of the feedstock used on the biochar characteristics (Antal and Grønli 2003; Novak et al. 2009; Lei and Zhang 2013).

The analysis of the three biochars revealed that their metal concentrations were very low, even for the biochar produced with miscanthus cultivated on a contaminated agricultural soil.

Moreover, the highest Cd and Pb concentrations were obtained for BW. However, the metal concentrations in the three biochars are under the threshold values imposed by French legislation on the spreading of organic amendments designed to improve agricultural soil properties (AFNOR 2006).

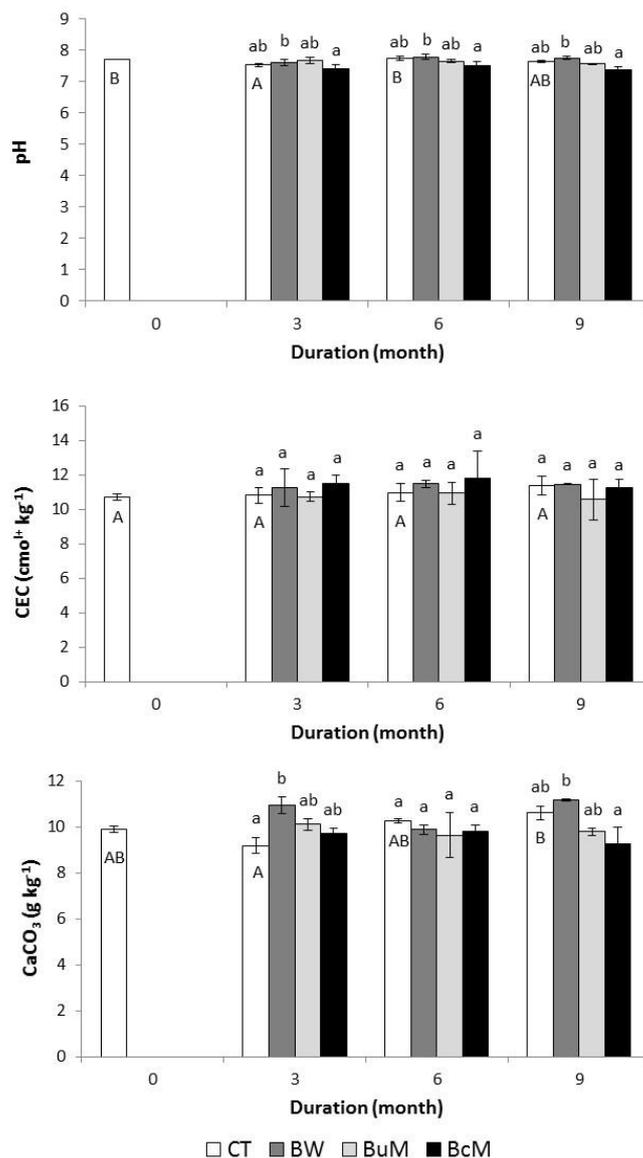
### **3.2. Evolution of soil physicochemical parameters**

The impacts of biochar application on the soil pH, CEC and CaCO<sub>3</sub> content are shown in Figure 7.1.

The analysis of soil pH revealed a decrease at 3 months for the unamended soil by 0.1 units, probably explained by the soil watering with osmosed water, which presented a slightly acidic pH (pH = 5.7). The comparison between the three biochars and the unamended soil at 3 months revealed no difference, demonstrating that the biochars did not compensate the effect of watering. At 6 and 9 months, the watering and biochar amendments did not modify the soil pH. However, a higher soil pH was always observed with the BW amendment compared to those obtained with the BcM amendment, even though the BW presented the lowest pH of the three biochars. Previous studies also observed no modification of the soil pH following biochar addition for an application rate lower than 3% (w/w) in slightly alkaline soils (Méndez et al. 2012; Al-Wabel et al. 2015; Zhang et al. 2016).

The soil CEC did not vary during the experiment, demonstrating no effect of watering and biochar amendment. The absence of an effect on soil CEC was also observed by several authors with a low application rate (Méndez et al. 2012; Houben et al. 2013). Moreover, according to Jha et al. (2010), the effect of biochar addition on soil CEC is dependent on the type of biomass used, possibly explaining why the biochars tested in this study did not modify this.

Lastly, watering did not change the soil CaCO<sub>3</sub> content during the 9 months of the experiment. However, at 3 months, a 19% increase of the CaCO<sub>3</sub> content was observed with the BW amendment. This increase might be explained by the high CaCO<sub>3</sub> content of BW compared to the soil CaCO<sub>3</sub> content. On the contrary, the BcM and BuM biochars presented CaCO<sub>3</sub> contents similar to the soil, explaining the absence of an effect for these two amendments. At 6 and 9 months, the three biochars did not modify soil CaCO<sub>3</sub> content. Nevertheless, as for the soil pH, differences between BW and BcM were observed at 9 months with a statistically higher CaCO<sub>3</sub> content for BW amendment. This result was correlated to the higher CaCO<sub>3</sub> content in BW compared to BcM.

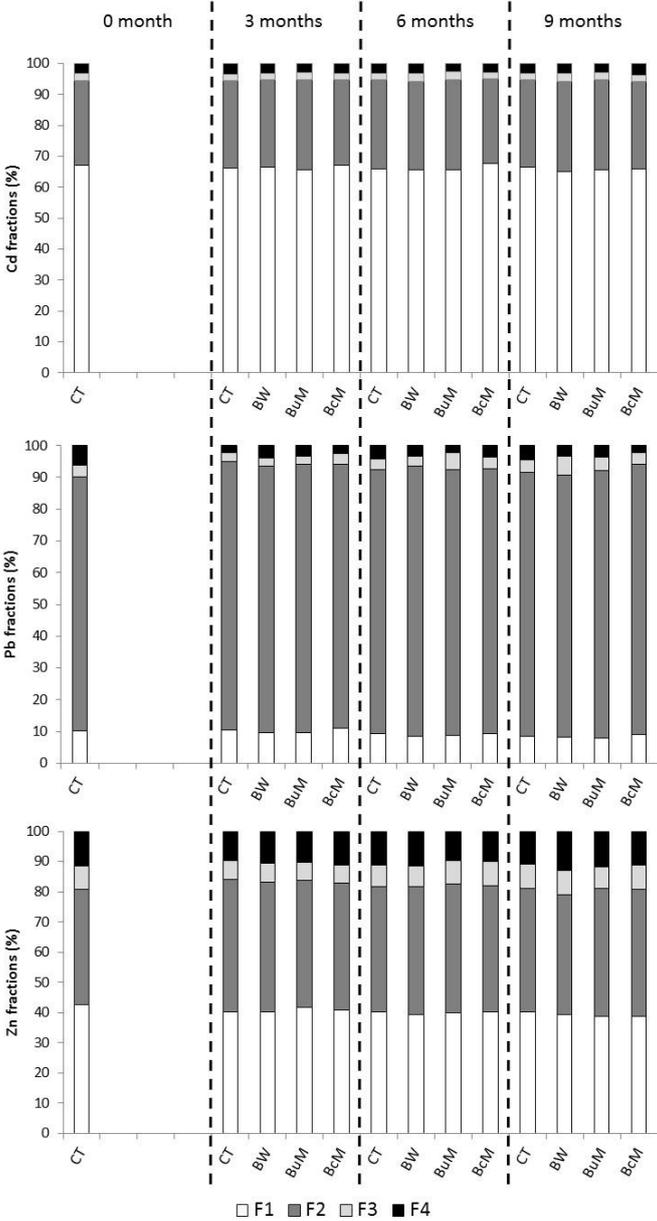


**Figure 7.1 : Evolution of the soil pH, CEC and CaCO<sub>3</sub> content during the experiment for the non-amended soil (CT) and the soils amended with: the woody biochar (BW), the biochar made from Miscanthus cultivated on contaminated soil and (BcM) and the biochar made from Miscanthus cultivated on uncontaminated soil (BuM) (n = 3). Capital letters compared the control between the different sample times. Lowercase letters compared the different treatments at each sample times. Different letters correspond to values statistically different ( $p < 0.05$ )**

### 3.3. Metal distribution in soil

The distribution of metals in the F1, F2, F3 and F4 fractions is shown in Figure 7.2. For the four conditions, Cd was mainly present in the water, exchangeable and acid-soluble fraction (F1: 65–68%) and the reducible fraction (F2: 27–30%) for all the conditions and during the 9 months of the experiment. On the contrary, Pb was mainly present in the reducible fraction (F2: 80–85%) following by the F1 fraction (8–11%). The Zn distribution showed the highest

concentrations in the F1 and F2 fractions (F1: 39–43%; F2: 38–44%), followed by the residual fraction (F4: 10–13%) and the oxidizable fraction (F3: 6–8%).



**Figure 7.2 :** Distribution of Cd, Pb and Zn (expressed as % of the sum of each metal in all fractions) for each sampling date (0, 3, 6 and 9 months) in the soils without biochar (CT), with woody biochar (BW), with biochar made from *Miscanthus* cultivated on uncontaminated soil (BuM) and with biochar made from *Miscanthus* cultivated on contaminated soil (BcM) (F1: exchangeable, water- and acid-soluble fraction; F2: reducible fraction; F3: oxidizable fraction; F4: residual fraction) ( $n = 3$ )

Concerning Cd distribution, no effect of watering and biochar amendment was observed for the F1, F2 and F3 fractions. However, in the residual fractions, differences between the amendments were detected at 9 months. Indeed, the BcM biochar significantly increased the F4

fraction by 28% compared to the unamended soil, translating lower mobility for Cd following BcM amendment.

For Pb, the watering with osmosed water did not affect the metal fractionation over time. No effect of biochar amendment compared to the control was observed for the four fractions during the experiment. However, at 9 months differences between the biochars themselves were observed. A higher percentage was observed with BW in the F3 fraction (6.1%) compared to BcM (3.7%).

At 3, 6 and 9 months, watering with osmosed water affected Zn distribution by decreasing the percentage in the F1 fraction and increasing F2. In the F1 fraction, a 5.6% decrease was observed at 3 months and remained similar at 6 and 9 months. In contrast, the F2 fraction percentage increased for CT at 3 months by 15% compared to the initial time. At 6 and 9 months, the increase was lowest but remained statistically significant (9 and 8% increase at 6 and 9 months, respectively) compared to the initial time. The use of osmosed water during the experiment led to a modification of Zn fractionation in soil. These results contradict those obtained by Waterlot et al. (2011), who observed an increase in the Zn percentage in the F1 fraction and a decrease in the F2 fraction. However, the soil tested in the present study and the soils used in Waterlot et al. (2011) are different in terms of physicochemical parameters (grain size, pH, CEC, CaCO<sub>3</sub> content), and it is known that metal fractionation is dependent on soil parameters (Lasat 2000; Gleyzes et al. 2002). Lastly, the input of biochars did not significantly change the Zn fractionation in the soil over the time.

Several studies evaluated the impacts of biochars on metal distribution and obtained results contradicting those found in this study. A decrease of the metal contents in the F1 fraction was generally observed following biochar amendments (chicken manure- and green waste-derived biochars (5% (w/w)), rice straw biochar (3–5% (w/w)) and wine lees biochar (0.5–1% (w/w))) (Park et al. 2011b; Jiang et al. 2012; Zhu et al. 2015). However, these results were obtained for acidic soils and therefore the conversion of the metal exchangeable fraction in less available forms can be for the most part explained by the increase of soil pH following biochar addition. Nevertheless, for alkaline soils, Zhao et al. (2016) also reported a reduction of the Cd F1 fraction following biochar addition at an application rate equal to 5, 10 and 15% (w/w). Despite an initial alkaline pH (pH=8.06), an increase of the soil pH following biochar addition at these three application rates was observed, probably explaining the decrease of the F1 fraction percentage. This hypothesis is supported by the study conducted by Zhang et al. (2016), who showed that the Zn and Cd availability in alkaline soil, measured with EDTA-mixture, did not decrease following biochar addition. The authors explained these results by the lack of a significant

increase in pH of soils treated with all kinds of biochars. Moreover, the application rates used in their study are much higher than those used in the present study. Since it is known that the application rate has an impact on biochar effects (Houben et al. 2013; Bopp et al. 2016; Zhao et al. 2016), this factor might also be an explanation for the absence of an effect following biochar amendment.

### **3.4. Metal bioaccessibility**

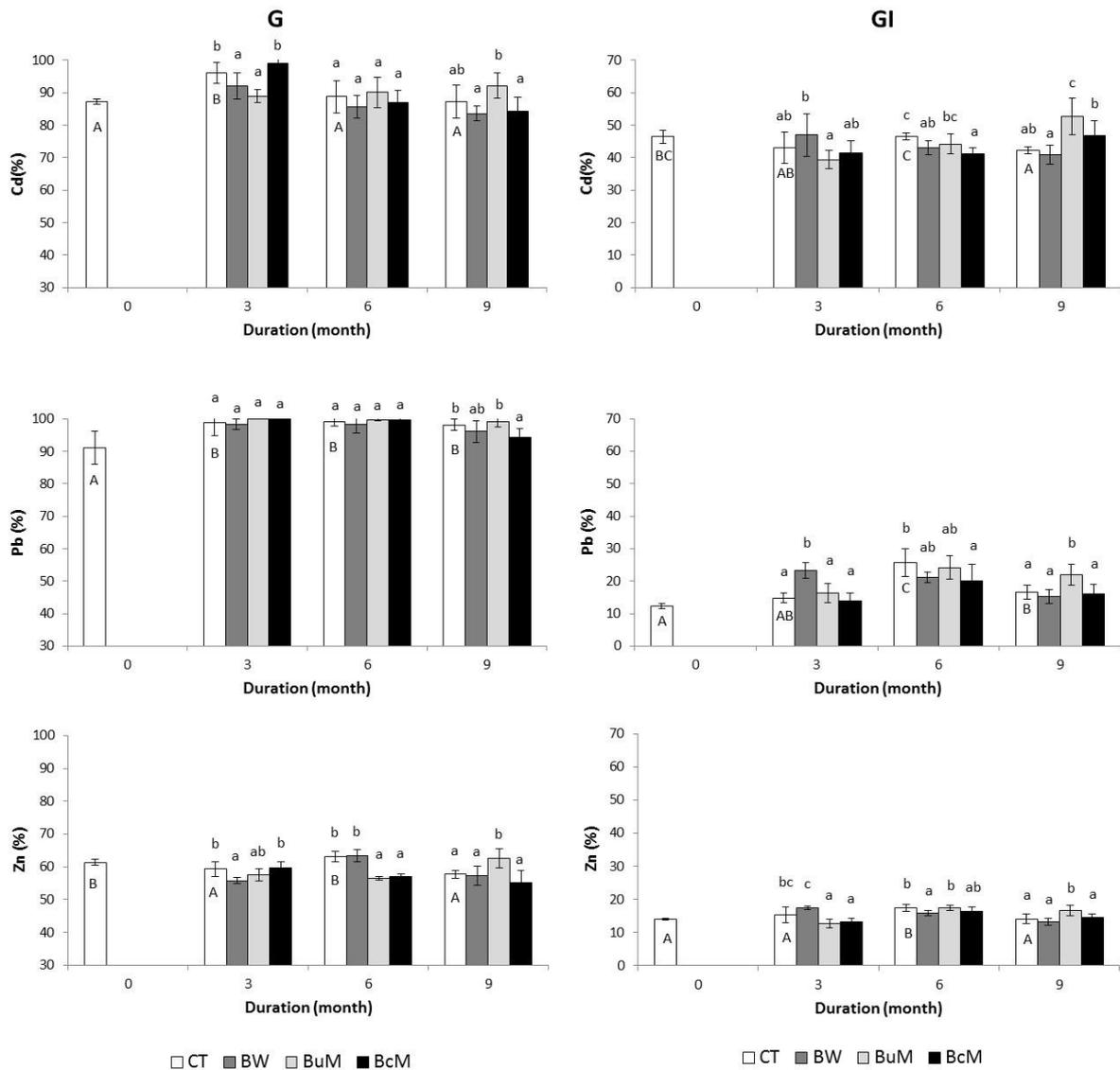
The results of Cd, Pb and Zn bioaccessibility in the gastric and gastrointestinal phases are presented in Figure 7.3.

For the four conditions, in the gastric phase, the percentage of bioaccessibility ranged from 81 to 99% for Cd, 81 to 100% for Pb and 54 to 62% for Zn. Therefore, the most bioaccessible metals in this soil are Cd and Pb, followed by Zn.

Concerning Cd, a 10% increase in bioaccessibility was observed at 3 months compared to the initial time in the unamended soil, probably caused by watering. At 6 and 9 months, the Cd bioaccessibility returned to a value similar to the initial time. The input of biochars led to a modification of Cd bioaccessibility in the gastric phase: 1) at 3 months, the BW and BuM biochars decreased the percentages by 4 and 7% compared to the unamended soil, respectively, 2) at 9 months, differences were observed between the three biochars: bioaccessibility was statistically higher with BuM (92%) than with BW and BcM (83 and 84%, respectively).

Bioaccessibility increased by 8% at 3 months for Pb in the unamended soil and remained on the same order of magnitude at 6 and 9 months. The biochar amendments did not modify Pb bioaccessibility at 3 and 6 months, but a 4% decrease was observed at 9 months with BcM compared to the control. Once again, statistical differences were observed between BuM and BcM with percentages equal to 99 and 94%, respectively.

Lastly, a time effect was observed in the unamended soil at 3 and 9 months by decreasing Zn bioaccessibility by 3 and 6%, respectively. The reduction of bioaccessibility might be correlated to the decrease observed in the F1 fraction of the sequential extraction (5.6%) over time. An effect of biochar amendment was observed at 3 months with BW, which decreased the Zn percentage by 6% compared to the control. On the contrary, at 6 months, BW did not modify Zn bioaccessibility, while BuM and BcM decreased Zn bioaccessibility by 11 and 10%, respectively. At 9 months, BuM increased the bioaccessibility percentage from 57 to 62% (compared with the unamended soil). Moreover, bioaccessibility was 8 and 11% lower with BW and BcM than with BuM.



**Figure 7.3 :** Cd, Pb, and Zn oral bioaccessibility in the gastric (G) and gastrointestinal (GI) phases (results expressed as the percentage of the pseudototal soil trace element concentrations) for the non-amended soil (CT) and the soil amended with: the woody biochar (BW), the biochar made from *Miscanthus* cultivated on uncontaminated soil (BuM) and the biochar made from *Miscanthus* cultivated on contaminated soil (BcM) (n = 3). Capital letters compared the control between the different sample times. Lowercase letters compared the different treatments at each sample times. Different letters correspond to values statistically different ( $p < 0.05$ )

For the gastrointestinal phase in the four conditions, bioaccessibility ranged from 39 to 51%, 12 to 25% and 13 to 17% for Cd, Pb and Zn, respectively. As in the gastric phase, the most bioaccessible metal was Cd, following by Pb and Zn.

The Cd bioaccessibility in the gastrointestinal phase significantly decreased by 9% for the unamended soil at 9 months, highlighting the impact of time and watering on oral bioaccessibility. Moreover, impacts of biochars on bioaccessibility were also demonstrated: 1) at 3 months, with a lower Cd percentage for BuM (39.4%) compared to BW (47.0%), 2) at 6

months with lower bioaccessibility for the soil amended with BcM (with a decrease equal to 11%), 3) at 9 months, where the amendment with BuM increased the Cd percentages compared to CT, BW and BcM.

Contrary to Cd, higher Pb percentages were observed at 6 and 9 months for CT, with increases equal to 109 and 35%, respectively. Concerning the amendments, different trends were observed for the three sampling times. At 3 months, BW increased the Pb bioaccessibility from 15 to 23%. At 6 months, BcM decreased bioaccessibility by 22% and on the contrary, at 9 months BuM increased bioaccessibility by 24%.

As for Pb, the time and watering increased Zn bioaccessibility at 6 months by 24%, but then, at 9 months, the values became similar to the control at the initial time. The two biochars made from miscanthus decreased bioaccessibility at 3 months from 15.3% to 12.7 and 13.3% for BuM and BcM, respectively. At 6 months, BW also decreased Zn percentages by 9% and, at 9 months, BuM increased the percentage from 14.1% for CT to 16.6%.

Concretely, no clear trend was observed on the oral bioaccessibility following biochar amendments. These results can be explained by the absence of biochar effects on metal distribution in soil. Several studies evaluated the influence of biochars on metal bioaccessibility. Despite using other oral bioaccessibility tests (i.e., PBET, glycine extraction and SBET), many studies also revealed no effect after adding biochar (Ahmad et al. 2012; Uchimiya et al. 2012; Rizwan et al. 2016; Cui et al. 2016). In addition to these hypotheses, the application rate might also be a factor explaining the absence of an effect. In this study, a 2% application rate was used, while the majority of studies used higher application rates (varying between 3 and 20% (w/w)).

However, differences were obtained between the two biochars made from miscanthus. At 9 months, higher bioaccessibility was always observed with BuM compared to BcM for the three metals and the two phases. There are two characteristics that can differentiate these biochars: the pyrolysis conditions and the origin of the feedstock used to produce these biochars. These two biochars were both pyrolyzed at 600°C but for 30 min for BuM and 1 h for BcM. Several studies demonstrated the influence of residence time on biochar characteristics, with modification of the ash and volatile matter content, the elemental composition and even the pore volume in biochar, for example (Peng et al. 2011; Wu et al. 2012; Ronsse et al. 2013; Lin et al. 2016). Therefore, the modifications of these characteristics might lead to different impacts on soil parameters, and consequently on metal retention in soil. Indeed, the influence of biochar characteristics on metal sorption has been proved in several studies (Uchimiya et al. 2011;

Kołodzyńska et al. 2012; Zhang et al. 2013). Uchimiya et al. (2011b) highlighted the influence of the surface functional groups of biochars, related to their pH and oxygen content, on their ability to retain metals (Ni, Cu, Pb, Cd) in soils. Moreover, the diffusion of metals through the macro- and micro-pores of biochars can also reduce their mobility (Kołodzyńska et al. 2012; Inyang et al. 2016). In the present study, BcM presented a higher O/C ratio and SSA, which can explain the lower bioaccessibility measured with this biochar compared to BuM. Moreover, for the three metals and the two phases (except for Cd in the gastrointestinal phase), BcM presented bioaccessibility values similar to BW, a commercialized biochar. This revealed the harmless nature of the biochar produced with miscanthus cultivated on contaminated agricultural soil and highlighted the possibility of using contaminated sites to produce biochars and thus ensure economic revenues from these lands that are now unusable for food production.

#### **4. Conclusion**

The present study was conducted to determine and compare the efficiency of three biochars produced with different feedstock and pyrolysis processes on environmental availability and oral bioaccessibility of Cd, Pb and Zn in a slightly alkaline soil. These results showed that biochar application did not necessarily lead to a lower metal availability, especially in slightly alkaline soil with a low application rate. However, differences in efficiency between the three biochars tested were highlighted, especially between the two biochars made with *Miscanthus x giganteus*, with lower efficiency for the biochar produced with miscanthus cultivated on uncontaminated agricultural soil. These differences were probably related to the distinct pyrolysis process between the two miscanthus biochars, which led to different parameters between the biochars. Moreover, similar results were obtained between the biochar made with miscanthus cultivated on contaminated soil and the biochar made from wood. These results showed the advantage of using biochars produced with biomass cultivated on contaminated soil, thus showing that these sites, unusable for food production, could possibly be developed. It would therefore be interesting to pay greater attention to the use of biochars made with biomass cultivated on contaminated soil to remediate polluted soil while ensuring their harmless and nontoxic effects, especially for the soil's living organisms and plants.

**Conflict of Interest:** The authors declare that they have no conflict of interest.

## Acknowledgment

The authors wish to thank the Hauts-de-France Regional Council and Bpifrance for the financial support of this research and the CIRAD for the production and characterization of the biochars. The authors also warmly thank David Houben who provided the biochar made from *Miscanthus x giganteus* cultivated on uncontaminated soil.

## References

- AFNOR B (2006) NFU 44-051. Amendements organiques, dénominations, spécifications et marquages
- Ahmad M, Soo Lee S, Yang JE, Ro HM, Han Lee Y, Sik Ok Y (2012) Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 79:225–231. doi: 10.1016/j.ecoenv.2012.01.003
- Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman ARA (2013) Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology* 131:374–379. doi: 10.1016/j.biortech.2012.12.165
- Al-Wabel MI, Usman ARA, El-Naggar AH, Aly AA, Ibrahim HM, Elmaghraby S (2015) Conocarpus biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants. *Saudi Journal of Biological Sciences* 22:503–511. doi: 10.1016/j.sjbs.2014.12.003
- Antal MJ, Grønli M (2003) The Art, Science, and Technology of Charcoal Production †. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42:1619–1640. doi: 10.1021/ie0207919
- Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles JL, Harris E, Robinson B, Sizmur T (2011) A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution* 159:3269–3282. doi: 10.1016/j.envpol.2011.07.023
- Bian R, Joseph S, Cui L, Pan G, Li L, Liu X, Zhang A, Rutledge H, Wong S, Chia C, Marjo C, Gong B, Munroe P, Donne S (2014) A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *Journal of Hazardous Materials* 272:121–128. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.017
- Bopp C, Christl I, Schulin R, Evangelou MWH (2016) Biochar as possible long-term soil amendment for phytostabilisation of TE-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research* 23:17449–17458. doi: 10.1007/s11356-016-6935-3
- Břendová K, Tlustoš P, Száková J (2015) Can biochar from contaminated biomass be applied into soil for remediation purposes? *Water, Air, and Soil Pollution* 226:193. doi: 10.1007/s11270-015-2456-9
- Cui H, Fan Y, Fang G, Zhang H, Su B, Zhou J (2016) Leachability, availability and bioaccessibility of Cu and Cd in a contaminated soil treated with apatite, lime and charcoal: A five-year field experiment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 134:148–155. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.07.005
- Ehsan M, Barakat MA, Husein DZ, Ismail SM (2014) Immobilization of Ni and Cd in soil by biochar derived from unfertilized dates. *Water, Air, and Soil Pollution* 225:2123 doi: 10.1007/s11270-014-2123-6

- Evangelou MWH, Brem A, Ugolini F, Abiven S, Schulin R (2014) Soil application of biochar produced from biomass grown on trace element contaminated land. *Journal of Environmental Management* 146:100–106. doi: 10.1016/j.jenvman.2014.07.046
- Gleyzes C, Tellier S, Astruc M (2002) Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21:451–467.
- Houben D, Evrard L, Sonnet P (2013) Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy* 57:196–204. doi: 10.1016/j.biombioe.2013.07.019
- Inyang MI, Gao B, Yao Y, Xue Y, Zimmerman A, Mosa A, Pullammanappallil P, Ok Y, Cao X (2016) A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46:406–433. doi: 10.1080/10643389.2015.1096880
- Janus A, Pelfrêne A, Heymans S, Deboffe C, Douay F, Waterlot C (2015) Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on *Miscanthus* biochars. *Journal of Environmental Management* 162:275–289. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.07.056
- Jha P, Biswas AK, Lakaria BL, Rao AS (2010) Biochar in agriculture-prospects and related implications. *Current Science* 99:1218–1225.
- Jiang J, Xu R, Jiang T, Li Z (2012) Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials* 229–230:145–150. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.086
- Kabata-Pendias A, Pendias H (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Fla
- Koby M, Demirbas E, Senturk E, Ince M (2005) Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96:1518–1521. doi: 10.1016/j.biortech.2004.12.005
- Kołodźńska D, Wnętrzak R, Leahy JJ, Hayes MHB, Kwapiński W, Hubicki Z (2012) Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal* 197:295–305. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.025
- Kwapinski W, Wolfram P, Byrne C, Melligan F, Novotny EH, Leahy JJ, Hayes MHB (2010) Properties of biochar produced from *Miscanthus x giganteus* and its influence the growth of maize (*Zea mays* L.). In: Fifteenth Meeting of the International Humic Substances Society, Humic Substances and the Maintenance of Ecosystem Services, June 27 July 2, 2010. Tenerife, Spain. pp 95–99
- Lasat M (2000) Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. *Journal of Hazardous Substance Research* 2:1–25.
- Lehmann J, Joseph S (2009) Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan, London; Sterling, VA
- Lei O, Zhang R (2013) Effects of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. *Journal of Soils and Sediments* 13:1561–1572. doi: 10.1007/s11368-013-0738-7

- Lin Y, Yan W, Sheng K (2016) Effect of pyrolysis conditions on the characteristics of biochar produced from a tobacco stem. *Waste Management and Research* 34:793–801.
- Luo Y, Durenkamp M, De Nobili M, Lin Q, Brookes PC (2011) Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH. *Soil Biology and Biochemistry* 43:2304–2314. doi: 10.1016/j.soilbio.2011.07.020
- Martin TA, Ruby MV (2004) Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil. *Remediation Journal* 14:35–53. doi: 10.1002/rem.20011
- Méndez A, Gómez A, Paz-Ferreiro J, Gascó G (2012) Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere* 89:1354–1359. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.092
- Namgay T, Singh B, Singh BP (2010) Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Australian Journal of Soil Research* 48:638–647. doi: 10.1071/SR10049
- Niu L, Jia P, Li S, Kuang JL, He XX, Zhou WH, Liao B, Shu WS, Li JT (2015) Slash-and-char: An ancient agricultural technique holds new promise for management of soils contaminated by Cd, Pb and Zn. *Environmental Pollution* 205:333–339. doi: 10.1016/j.envpol.2015.06.017
- Novak JM, Lima I, Xing B, Gaskin JW, Steiner C, Das KC, Ahmedna M, Rehrich D, Watts DW, Busscher WJ, Schomberg H (2009) Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science* 3:195–206.
- Park JH, Choppala GK, Bolan NS, Chung JW, Chuasavathi T (2011a) Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil* 348:439–451. doi: 10.1007/s11104-011-0948-y
- Park JH, Lamb D, Paneerselvam P, Choppala G, Bolan N, Chung JW (2011b) Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 185:549–574. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.082
- Pelfrêne A, Waterlot C, Mazzuca M, Nisse C, Bidar G, Douay F (2011) Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smelter-contaminated agricultural topsoils (northern France). *Environmental Geochemistry and Health* 33:477–493. doi: 10.1007/s10653-010-9365-z
- Peng X, Ye LL, Wang CH, Zhou H, Sun B (2011) Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil and Tillage Research* 112:159–166. doi: 10.1016/j.still.2011.01.002
- Pérez-Esteban J, Escolástico C, Moliner A, Masaguer A, Ruiz-Fernández J (2014) Phytostabilization of metals in mine soils using *Brassica juncea* in combination with organic amendments. *Plant and Soil* 377:97–109. doi: 10.1007/s11104-013-1629-9
- Rizwan MS, Imtiaz M, Huang G, Chhajro M, Liu Y, Fu Q, Zhu J, Ashraf M, Zafar M, Bashir S, Hu H (2016) Immobilization of Pb and Cu in polluted soil by superphosphate, multi-walled carbon nanotube, rice straw and its derived biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 23:15532–15543. doi: 10.1007/s11356-016-6695-0
- Rodríguez-Vila A, Covelo EF, Forján R, Asensio V (2015) Recovering a copper mine soil using organic amendments and phytomanagement with *Brassica juncea* L. *Journal of Environmental Management* 147:73–80. doi: 10.1016/j.jenvman.2014.09.011

- Ronsse F, van Hecke S, Dickinson D, Prins W (2013) Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy* 5:104–115. doi: 10.1111/gcbb.12018
- Ruby MV, Schoof R, Brattin W, Goldade M, Post G, Harnois M, Mosby DE, Casteel SW, Berti W, Carpenter M, Edwards D, Cragin D, Chappell W (1999) Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. *Environmental Science and Technology* 33:3697–3705. doi: 10.1021/es990479z
- Schimmelpfennig S, Kammann C, Moser G, Grünhage L, Müller C (2015) Changes in macro- and micronutrient contents of grasses and forbs following *Miscanthus x giganteus* feedstock, hydrochar and biochar application to temperate grassland. *Grass and forage science* 70(4), 582-599. doi: 10.1111/gfs.12158
- Uchimiya M, Bannon DI, Wartelle LH, Lima IM, Klasson KT (2012) Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: impact of pyrolysis temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60:5035–5044. doi: 10.1021/jf300825n
- Uchimiya M, Wartelle LH, Klasson KT, Wartelle LH, Lima IM (2011) Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:2501–2510. doi: 10.1021/jf104206c
- Waterlot C, Bidar G, Pruvot C, Douay F (2012) Effects of grinding and shaking on Cd, Pb and Zn distribution in anthropogenically impacted soils. *Talanta* 98:185–196. doi: 10.1016/j.talanta.2012.06.068
- Waterlot C, Pruvot C, Ciesielski H, Douay F (2011) Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils. *Ecological Engineering* 37:1081–1093. doi: 10.1016/j.ecoleng.2010.09.001
- Wragg J, Cave M, Basta N, Brandon E, Casteel S, Denys S, Gron C, Oomen A, Reimer K, Tack K, van de Wiele T (2011) An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Science of The Total Environment* 409:4016–4030.
- Wu W, Yang M, Feng Q, McGrouther K, Wang H, Lu H, Chen H (2012) Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy* 47:268–276. doi: 10.1016/j.biombioe.2012.09.034
- Yuan H, Lu T, Wang Y, Huang H, Chen y (2014) Influence of pyrolysis temperature and holding time on properties of biochar derived from medicinal herb (*radix isatidis*) residue and its effect on soil CO<sub>2</sub> emission. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110:277–284. doi: 10.1016/j.jaap.2014.09.016
- Zhang G, Guo X, Zhao Z, He Q, Wang S, Zhu Y, Yan Y, Liu X, Sun K, Zhao Y, Qian T (2016) Effects of biochars on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil. *Environmental Pollution* 218:513–522. doi: 10.1016/j.envpol.2016.07.031
- Zhang X, Wang H, He L, Lu K, Sarmah A, Li J, Bolan N, Pei J, Huang H (2013) Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research* 20:8472–8483. doi: 10.1007/s11356-013-1659-0
- Zhao B, Xu R, Ma F, Li Y, Wang L (2016) Effects of biochars derived from chicken manure and rape straw on speciation and phytoavailability of Cd to maize in artificially contaminated loess soil. *Journal of Environmental Management* 184:569–574. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.10.020

Zhu Q, Wu J, Wang L, Yang G, Zhang X (2015) Effect of biochar on heavy metal speciation of paddy soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 226:429. doi: 10.1007/s11270-015-2680-3

**Chapitre 8 :**

**Discussion générale et perspectives**



En vue de maîtriser les dangers environnementaux et sanitaires, la gestion des espaces dégradés et contaminés par les activités humaines est une nécessité ; ceci implique de contribuer à l'amélioration de la fonctionnalité des sols de ces espaces. L'amendement par du biochar des sols contaminés constitue une technique douce de gestion, laquelle est présentée dans la littérature comme pouvant répondre à ces attentes. En effet, les biochars présentent de nombreux avantages comme leur efficacité dans l'amélioration des propriétés agronomiques des sols et dans la remédiation de sols contaminés en polluants inorganiques et/ou organiques. Depuis quelques années, les biomasses végétales issues de sols dits « marginaux » (terres dégradées, contaminées, en jachère...) sont de plus en plus exploitées pour produire des biochars. Les caractéristiques de ces derniers dépendent à la fois des paramètres de pyrolyse mais aussi du type de biomasse. Par ailleurs, la mise en place d'une culture adéquate sur des sites contaminés pourrait contribuer à améliorer la qualité des sols et leur fonctionnalité tout en limitant les dangers. Cela permettrait également de donner un intérêt économique à ces sols marginaux sans concurrencer les productions alimentaires.

L'objectif général de ce présent travail était d'évaluer l'intérêt de biochars élaborés au moyen d'un pyrolyseur de laboratoire à partir de miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) cultivé sur un sol agricole fortement contaminé en métaux. Différentes modalités de pyrolyse ont été mises en œuvre et les résultats ont été confrontés à ceux obtenus avec deux biochars : le premier, issu de miscanthus cultivé sur un sol non contaminé et le second, d'une végétation ligneuse.

Des expérimentations ont été réalisées dans le but : i) d'évaluer les effets des conditions de pyrolyse (montée en température, température et durée) sur les caractéristiques de huit biochars obtenus à partir de miscanthus provenant du site atelier Metaleurop et ii) de comparer les capacités de sorption de ces biochars en solution ainsi que leurs aptitudes à diminuer la disponibilité environnementale, la biodisponibilité et la bioaccessibilité orale de contaminants métalliques (Cd, Pb, Zn) et organiques (HAP) dans les sols.

Il a été mis en évidence le fort impact des paramètres de pyrolyse, notamment de la température, sur les caractéristiques des biochars de miscanthus (chapitre 3). Ainsi, deux groupes de biochars ont été obtenus : ceux produits à 400°C et ceux produits à 600°C. Par la suite, les capacités de sorption des métaux (Cd, Pb et Zn) et des HAP (naphtalène, acénaphthylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène) par les biochars en solution ont été évaluées (chapitre 4). Il a été montré une très forte efficacité de sorption de l'ensemble des biochars élaborés pour l'ensemble des contaminations testées (métaux seuls, HAP seuls,

métaux + HAP). Cependant, une meilleure efficacité des biochars produits à la plus haute température (600°C) a été obtenue pour la sorption de Cd, Pb et Zn.

Par la suite, il a été évalué la capacité des biochars à diminuer la disponibilité environnementale de Cd, Pb, Zn et de neuf HAP (les huit cités précédemment + le benzo(a)pyrène) dans un sol ISO normalisé contaminé artificiellement (chapitre 5). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec deux biochars produits à 600°C. À l'inverse, les biochars produits à 400°C ont conduit à une augmentation de l'extractabilité des HAP, qui a été expliquée dans ce travail par la présence de ceux-ci dans les biochars suite au processus de pyrolyse.

Sur la base des résultats, quatre biochars ont été sélectionnés pour une dernière expérimentation. Ces biochars correspondent aux deux biochars produits à 600°C (BM5 et BM6) ayant présenté les meilleurs résultats sur le sol ISO ainsi qu'à deux biochars produits à 400°C (BM1 et BM2), les quatre biochars ayant été pyrolysés avec une montée en température de 5°C min<sup>-1</sup> et ceci, pendant 45 min (BM1 et BM5) ou 90 min (BM2 et BM6). Il a été examiné la capacité de ces quatre biochars à diminuer la disponibilité environnementale, la biodisponibilité pour le ray-grass et le vers et la bioaccessibilité orale de contaminants métalliques (Cd, Pb et Zn) et organiques (HAP) dans une terre agricole contaminée artificiellement (chapitre 6). Les résultats ont différencié selon les biochars étudiés, les types de contamination du sol et la présence ou non d'une culture de ray-grass. Enfin, les effets de deux biochars de miscanthus, l'un obtenu sur un sol contaminé et l'autre sur un sol non contaminé, ont été évalués sur une terre faiblement alcaline contaminée en métaux (chapitre 7). Il a été montré un faible effet des deux biochars sur les paramètres agronomiques de la terre ainsi que sur la disponibilité environnementale et la bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn. Cependant, une plus forte bioaccessibilité a généralement été mesurée dans la terre amendée avec le biochar de miscanthus non contaminé.

***Définition des paramètres de pyrolyse permettant l'obtention du biochar de miscanthus le plus apte à la gestion de sols multicontaminés***

L'objectif principal du travail a été de sélectionner le(s) biochar(s) le(s) plus efficace(s) à la gestion de sols contaminés en éléments métalliques (Cd, Pb et Zn) et organiques (HAP). La démarche a reposé sur les résultats acquis sur la terre agricole contaminée artificiellement en utilisant les quatre biochars (chapitre 6). Ceux-ci ont été classés au regard de leurs effets sur :

- la disponibilité environnementale pour Cd, Pb et Zn (part de la fraction A de l'extraction séquentielle) et pour les HAP (extraction HPCD) ;

- la biodisponibilité évaluée au moyen du ray-grass pour Cd, Pb, Zn et les HAP et d'*Eisenia fetida* pour les trois métaux ;
- la bioaccessibilité orale de Cd, Pb et Zn pour l'Homme (phase gastro-intestinale).

A titre de comparaison, ces résultats ont été confrontés à ceux obtenus avec le biochar de ligneux (BW).

Pour chaque paramètre étudié, lorsqu'un effet favorable (diminution de la valeur du paramètre suivi) est observé, un score positif a été attribué. En absence d'effet, un score nul a été donné et en cas d'un effet défavorable (augmentation de la valeur), un score négatif a été appliqué. Pour tenir compte de l'importance de cette évolution, le score retenu précédemment a été pondéré de la façon suivante :

- inférieure à 20 % : score égal à 1 ;
- entre 21 et 40 % : score égal à 2 ;
- entre 41 et 60 % : score égal à 3 ;
- entre 61 et 80 % score égal à 4 ;
- supérieur à 81 % : score égal à 5.

Pour chacun des paramètres et des modalités étudiés, a été attribué un score. Puis, a été calculée la somme des scores pour chaque paramètre. De plus, il s'est avéré important de considérer le degré de toxicité des polluants étudiés. Pour cela, des facteurs de pondération ont été appliqués. Ceux-ci ont été choisis sur la base du classement réalisé par l'International Agency for Research on Cancer (IARC) selon la cancérogénicité des contaminants (Tableau 8.1). Ces facteurs sont pour Cd, Pb et Zn respectivement égaux à 3, 2 et 1. Concernant les HAP, un facteur de pondération de 2 a été appliqué pour les HAP à deux cycles et un facteur de 1 pour les HAP à trois et quatre cycles.

**Tableau 8.1 : Classification de la cancérogénicité des contaminants étudiés selon l'IARC**

Contaminants	Classification	Signification
Cd	1	Cancérogène avéré
Pb	2B	Cancérogène possible
Zn	/	/
HAP à 2 cycles	2B	Cancérogène possible
HAP à 3 cycles	3	Non classé
HAP à 4 cycles	3	Non classé

Ce facteur de pondération a été appliqué sur chacun des scores définis précédemment. L'efficacité d'un biochar donné a été évaluée en sommant les scores obtenus pour l'ensemble des paramètres. Les Tableaux 8.2 à 8.6 synthétisent les résultats obtenus pour chacun des biochars étudiés.

**Tableau 8.2 : Synthèse des effets du biochar de ligneux sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé.** Le signe « ≈ » correspond à un résultat statistiquement identique à celui du sol non amendé, le signe « ↗ », à un résultat significativement plus élevé et le signe « ↘ », à un résultat significativement plus faible. FP : Facteur de pondération

Paramètres	Modalités	Modalités								Points	FP	Résultats	Somme	
		Sans ray-grass				Avec ray-grass								
		Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers	Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers					
Disponibilité environnementale	HAP	2 cycles	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0	7	
		3 cycles	≈	↘ (60 %)	≈	≈	≈	≈	≈	3	1	3		
		4 cycles	≈	↘ (71 %)	≈	≈	≈	≈	≈	4	1	4		
	Fraction A	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-21	
		Pb	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0		
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0		
	Biodisponibilité	Lolium perenne	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-21
			Pb	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0	
			Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↘ (27 %)	2	1	2	
	Eisenia fetida	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-21	
		Pb	≈	≈	≈	↘ (32 %)	≈	≈	≈	2	2	4		
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0		
Bioaccessibilité orale	Phase gastro-intestinale	Cd	≈	≈	≈	↘ (19 %)	≈	≈	↗ (26 %)	-1	3	-3	-21	
		Pb	≈	≈	≈	≈	≈	↗ (64 %)	-9	2	-18			
		Zn	≈	≈	↘ (12 %)	≈	↗ (93 %)	≈	↗ (29 %)	-6	1	-6		
												-14		

**Tableau 8.3 : Synthèse des effets du biochar BM1 sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé.** Le signe « ≈ » correspond à un résultat statistiquement identique à celui du sol non amendé, le signe « ↗ », à un résultat significativement plus élevé et le signe « ↘ », à un résultat significativement plus faible. FP : Facteur de pondération

Paramètres	Modalités	Modalités								Points	FP	Résultats	Somme
		Sans ray-grass				Avec ray-grass							
		Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers	Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers				
Disponibilité environnementale	HAP	2 cycles	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0	9
		3 cycles	≈	↘ (72 %)	≈	≈	≈	≈	≈	4	1	4	
		4 cycles	≈	↘ (89 %)	≈	≈	≈	≈	≈	5	1	5	
	Fraction A	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-1
Pb		≈	≈	≈	↘ (7 %)	≈	↗ (17 %)	≈	0	2	0		
Zn		≈	≈	≈	≈	≈	≈	↘ (3 %)	1	1	1		
Biodisponibilité	Lolium perenne	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-1
		Pb	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0	
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0	
Eisenia fetida	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-1	
	Pb	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0		
	Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0		
Bioaccessibilité orale	Phase gastro-intestinale	Cd	≈	≈	≈	↘ (22 %)	≈	≈	≈	3	3	9	-1
		Pb	≈	≈	≈	↘ (17 %)	≈	↗ (111 %)	≈	-4	2	-8	
		Zn	≈	≈	≈	↘ (15 %)	≈	↘ (10 %)	≈	↗ (103 %)	-3	1	
												8	

**Tableau 8.4 : Synthèse des effets du biochar BM2 sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé.** Le signe « ≈ » correspond à un résultat statistiquement identique à celui du sol non amendé, le signe « ↗ », à un résultat significativement plus élevé et le signe « ↘ », à un résultat significativement plus faible. FP : Facteur de pondération

Paramètres		Modalités								Points	FP	Résultats	Somme	
		Sans ray-grass				Avec ray-grass								
		Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers	Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers					
Disponibilité environnementale	HAP	2 cycles	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0	9	
		3 cycles	≈	↘ (72 %)	≈	≈	≈	≈	≈	4	1	4		
		4 cycles	≈	↘ (87 %)	≈	≈	≈	≈	≈	5	1	5		
	Fraction A	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↘ (4 %)	1	3	3	-15
		Pb	≈	≈	≈	≈	↗ (14 %)	≈	≈	≈	-1	2	-2	
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↘ (4 %)	1	1	1	
	Biodisponibilité	Lolium perenne	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-15
			Pb	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0	
			Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0	
Eisenia fetida		Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0		
		Pb	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0		
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0		
Bioaccessibilité orale	Phase gastro- intestinale	Cd	≈	≈	↘ (30 %)	≈	↗ (34 %)	≈	≈	0	3	0	-16	
		Pb	≈	≈	↘ (30 %)	↗ (43 %)	↗ (100 %)	≈	↗ (40 %)	-8	2	-16		
		Zn	≈	≈	↘ (16 %)	↘ (13 %)	↗ (109 %)	≈	≈	↘ (21 %)	-1	1		-1
													-6	

**Tableau 8.5 : Synthèse des effets du biochar BM5 sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé.** Le signe « ≈ » correspond à un résultat statistiquement identique à celui du sol non amendé, le signe « ↗ », à un résultat significativement plus élevé et le signe « ↘ », à un résultat significativement plus faible. FP : Facteur de pondération

Paramètres		Modalités								Points	FP	Résultats	Somme	
		Sans ray-grass				Avec ray-grass								
		Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers	Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers					
Disponibilité environnementale	HAP	2 cycles	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0	10	
		3 cycles	≈	↘ (84 %)	≈	≈	≈	≈	≈	5	1	5		
		4 cycles	≈	↘ (97 %)	≈	≈	≈	≈	≈	5	1	5		
	Fraction A	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-29
		Pb	≈	≈	≈	≈	↗ (2 %)	≈	≈	≈	-1	2	-2	
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↘ (4 %)	1	1	1	
	Biodisponibilité	Lolium perenne	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-29
			Pb	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0	
			Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↘ (27 %)	2	1	
Eisenia fetida		Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	↘ (25 %)	2	3	6	
		Pb	≈	≈	≈	↘ (37 %)	≈	≈	≈	≈	2	2	4	
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0	
Bioaccessibilité orale	Phase gastro- intestinale	Cd	≈	≈	≈	≈	↗ (43 %)	≈	↗ (55 %)	≈	-6	3	-18	-19
		Pb	≈	≈	≈	≈	↗ (88 %)	≈	≈	↗ (70 %)	-9	2	-18	
		Zn	≈	≈	↗ (13 %)	↘ (15 %)	↗ (131 %)	≈	≈	↘ (14 %)	-4	1	-4	
													-19	

**Tableau 8.6 : Synthèse des effets du biochar BM6 sur la disponibilité environnementale, biodisponibilité et bioaccessibilité orale de Cd, Pb, Zn et des HAP par rapport au sol non amendé. Le signe « ≈ » correspond à un résultat statistiquement identique à celui du sol non amendé, le signe « ↗ », à un résultat significativement plus élevé et le signe « ↘ », à un résultat significativement plus faible. FP : Facteur de pondération**

Paramètres	Modalités	Modalités								Points	FP	Résultats	Somme	
		Sans ray-grass				Avec ray-grass								
		Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers	Métaux	HAP	Métaux + HAP	Métaux + Vers					
Disponibilité environnementale	HAP	2 cycles	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0	9	
		3 cycles	≈	↘ (64 %)	≈	≈	≈	≈	≈	4	1	4		
		4 cycles	≈	↘ (84 %)	≈	≈	≈	≈	≈	5	1	5		
	Fraction A	Cd	↗ (5 %)	≈	≈	≈	≈	≈	≈	-1	3	-3	-18	
		Pb	≈	≈	≈	≈	≈	↗ (24 %)	↗ (14 %)	-3	2	-6		
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0		
Biodisponibilité	Lolium perenne	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-18	
		Pb	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	2	0		
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0		
	Eisenia fetida	Cd	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	3	0	-18	
		Pb	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	3	2	6		
		Zn	≈	≈	≈	≈	≈	≈	≈	0	1	0		
Bioaccessibilité orale	Phase gastro- intestinale	Cd	↘ (23 %)	≈	≈	≈	≈	≈	↗ (33 %)	0	3	0	-9	
		Pb	↘ (37 %)	≈	≈	↗ (34 %)	≈	≈	≈	↗ (68 %)	-4	2		-8
		Zn	≈	≈	↗ (14 %)	↘ (9 %)	↗ (88 %)	≈	↗ (34 %)	≈	-7	1		-7

Concernant la diminution de la disponibilité environnementale des HAP, le biochar de ligneux a présenté le plus faible score (égal à 7), soit la plus faible efficacité. Suivent ensuite les biochars de miscanthus BM1, BM2 et BM6 avec un score égal à 9. Enfin, le biochar BM5 a présenté la meilleure efficacité avec un score de 10.

Des différences ont également été observées concernant les éléments métalliques. Le biochar de ligneux a présenté un score de -21, expliqué par l'augmentation de la bioaccessibilité des éléments métalliques suite à l'ajout de ce biochar. Pour les biochars de miscanthus, les biochars produits à 600°C (BM5 et BM6) ont présenté les plus faibles scores (respectivement -29 et -18). Ces scores négatifs sont majoritairement dus à l'augmentation de la bioaccessibilité des éléments métalliques ainsi qu'à l'augmentation de la part échangeable issue de l'extraction séquentielle. Le biochar BM2 a obtenu un score égal à -15. L'efficacité du biochar à diminuer la part échangeable quantifiée au moyen de l'extraction séquentielle pour Cd et Zn a été masquée par l'augmentation de la bioaccessibilité mesurée dans le cas de Pb. Enfin, le biochar BM1 a présenté le meilleur score concernant les éléments métalliques (-1), majoritairement provoqué par la diminution de la bioaccessibilité orale de Cd.

Ainsi, au vu des résultats, le biochar BM1 a présenté la meilleure efficacité en termes de diminution de la (bio)disponibilité et bioaccessibilité orale des contaminants métalliques et organiques (HAP), avec un score final égal à 8. Ce biochar a été produit à une température de

pyrolyse de 400°C, avec une montée en température du pyrolyseur de 5°C min<sup>-1</sup>, durant 45 min. Suivent ensuite les biochars BM2, BM6, BW puis BM5.

### ***Etudes sur l'efficacité des biochars dans un contexte de multicontamination des sols***

Depuis quelques années, se pose de plus en plus la problématique des sols multicontaminés. Cependant, les études de remédiation de sols contaminés impliquant des biochars restent majoritairement centrées sur un seul type de contaminants (métalliques ou organiques). Peu d'études évaluent l'influence d'un contaminant sur l'efficacité d'un biochar à diminuer la (bio)disponibilité d'un autre type de contaminant dans un sol. Les études sont généralement réalisées en solution et les résultats diffèrent selon les biochars, les concentrations ou encore le type de contaminant étudié (Chen et al. 2007; Cao et al. 2009; Kong et al. 2011; Jin et al. 2014). Un constat similaire a été fait sur la terre agricole contaminée artificiellement pour laquelle il a été montré que la présence d'HAP a augmenté la part de Cd et Zn dans la fraction A de l'extraction séquentielle et a diminué celle de Pb dans cette fraction (chapitre 6). Pour les HAP, la présence de Cd, Pb et Zn n'a pas modifié ou a augmenté l'extractibilité de ces contaminants. Concernant la biodisponibilité des éléments métalliques pour le ray-grass, il a été montré que la présence d'HAP n'a pas significativement modifié les quantités en Cd, Pb et Zn dans la plante. Des effets différents ont aussi été obtenus sur les pourcentages de bioaccessibilité gastro-intestinale selon les biochars utilisés.

Les mécanismes d'interactions entre les HAP et les métaux dans les sols ont fait l'objet de peu d'études. Toutefois, certains auteurs ont émis l'hypothèse de phénomènes de chélation entre les noyaux benzéniques des HAP et les éléments métalliques, diminuant la disponibilité de ces derniers (Wetzel et al. 1994; Lin et al. 2007). Il a également été supposé des phénomènes de toxicité des métaux sur les microorganismes du sol, diminuant la dégradation des HAP, ou des modifications de la structure de la matière organique du sol suite à des interactions avec les métaux, limitant la sorption des HAP (Saison et al. 2004; Lin et al. 2007; Zhang et al. 2009; Chigbo et al. 2013). En revanche, les mécanismes d'interactions entre HAP, métaux et biochars dans un sol n'ont, à notre connaissance, pas été décrits. Ainsi, des études approfondies sont nécessaires afin d'expliquer le comportement et les effets des biochars lors de leur application sur des sols multicontaminés.

### ***Quels sont les effets des biochars sur le long terme ?***

Des travaux ont évalué l'effet du vieillissement du biochar en milieu contrôlé ou *in situ*, mais peu d'études ont été réalisées dans le but de suivre les interactions au cours du temps entre le biochar et les constituants du sol.

Les expérimentations réalisées avec du biochar seul ont montré des modifications des paramètres de celui-ci (tels que le pH, la CEC, le ratio O/C, les groupes fonctionnels de surface), lesquels sont connus pour influencer sa capacité à sorber les contaminants métalliques et organiques (Hale et al. 2011; Zhang et al. 2013; Qian et al. 2015).

Subedi et al. (2017) ont expliqué que suite à l'ajout de biochars dans les sols, des dégradations biotiques et abiotiques ont lieu et que leur intensité est liée au ratio C:N et à la teneur en C labile dans les biochars. Dans une expérimentation réalisée *in situ*, Dong et al. (2017) ont observé une perte de 40 % de la masse de biochar dans le sol après 5 ans. La perte du biochar dans les sols est expliquée par i) une décomposition microbienne de la fraction labile du biochar, ii) un lessivage du carbone organique dissous et iii) un transport vertical ou latéral des particules de biochar. De plus, des modifications physiques (surface spécifique, porosité) et chimiques (teneur en C, H, N et O) ont également été observées (Lehmann and Joseph 2015; Dong et al. 2017).

Si les effets du vieillissement ont été bien étudiés, se posent cependant la question du devenir du biochar dans les sols mais également de l'influence de ce vieillissement sur le comportement des polluants, leur (bio)disponibilité ainsi que leur migration dans les sols. Seules des expérimentations prévues pour durer permettront d'apporter des éléments de réponse à ces questions.

### ***L'amendement des sols en biochar présente-il un danger ?***

Subedi et al. (2017) ont défini quatre catégories de dangers liées aux biochars : i) le rejet de composés toxiques et de métaux, ii) la rétention de pesticides et autres composés, iii) la mobilisation de métaux et iv) la production de poussières durant l'application.

De nombreux auteurs ont mis en évidence que les biochars pouvaient contenir des contaminants (métaux, HAP, composés organiques volatiles...) issus de la matière première ou du processus de pyrolyse (Beesley et al. 2015; Bucheli et al. 2015; Buss et al. 2016b; Jin et al. 2016; Hilber et al. 2017). Cependant, ces concentrations sont souvent négligeables ou en dessous des seuils fournis par l'International Biochar Initiative (IBI) ou par l'European Biochar Certificate (EBC).

Néanmoins, selon la dose de biochar appliqué, le danger qui en découle peut être plus ou moins important.

La rétention de contaminants organiques et inorganiques dans les sols par les biochars peut conduire à une diminution de leur biodisponibilité, voire de leur dégradation pour certains polluants organiques et augmenter ainsi leur temps de résidence dans les sols.

Par ailleurs, l'amendement de biochar sur un sol peut conduire à la mobilisation de certains éléments métalliques, notamment Cu et As, en lien avec l'augmentation du pH du sol et de la teneur en carbone soluble (Beesley et al. 2010).

Enfin, lors de l'application de biochars sur les sols, de grandes quantités de poussières sont mises en suspension dans l'air. Hussain et al. (2017) ont expliqué que cela pouvait représenter un danger pour l'Homme de par la présence de certains matériaux cristallins dans les biochars, telle que la silice, dangereux pour le système respiratoire.

Nos résultats ont aussi mis en évidence une augmentation possible de la bioaccessibilité de Cd, Pb et Zn suite à l'apport de biochars (chapitre 6). Il a été supposé l'existence d'interactions entre les contaminants métalliques, les biochars et les composés des solutions digestives. Le danger qui pourrait en découler mérite d'être pris en compte lors d'expérimentations *in situ*, notamment en milieu urbain.

### ***Aspects économiques et pratiques de l'amendement des sols par du biochar***

A ce jour, la production des biochars est surtout liée à des projets de recherche et de développement. Les marchés potentiels sont encore au stade de développement et d'émergence (WSP et al. 2014). Cependant, cette thématique est en pleine expansion, tout comme le nombre de sociétés travaillant dans le secteur du biochar ; elles étaient 175 en 2013 contre 326 en 2015 (International Biochar Initiative 2015). Le coût moyen de la production de biochar est estimé à 500 \$ T<sup>-1</sup> (Maroušek 2014). Cependant, d'autres paramètres doivent être pris en compte dans l'évaluation du coût. Premièrement, l'achat de la biomasse, son transport jusqu'au site de production ainsi qu'un éventuel prétraitement ont un coût non négligeable. De plus, une fois le biochar produit, le prix du transport jusqu'au site sur lequel il va être appliqué est à prendre à compte. La faible densité du biochar (0,1) rend cette opération plus coûteuse. Enfin, le processus d'application ainsi que la dose appliquée peuvent également peser fortement sur le coût global. Pour essayer de limiter les coûts liés à la production de biochars, des procédés de valorisation des huiles et des gaz issus du processus de pyrolyse peuvent être mis en place. En

effet, ces composés peuvent être utilisés pour plusieurs applications telles que la production d'énergie, les processus de chauffage ou la production de produits chimiques (Mohan et al. 2006; Lehmann and Joseph 2009).

Outre des contraintes économiques, l'aspect technique de l'application de biochar dans les sols est également à prendre en compte. La distribution de la taille des particules de biochar varie fortement selon la biomasse utilisée et la technique de pyrolyse employée. Quoiqu'il en soit le biochar reste un matériau très friable. Deux problèmes majeurs sont à prendre en compte lors de l'amendement : la perte par le vent et la perte due à l'érosion hydrique. Le premier problème a été rencontré par Blue Leaf Inc. durant la réalisation d'une expérimentation *in situ* au Québec en 2008. L'entreprise a appliqué un biochar produit par pyrolyse rapide et a estimé une perte totale de biochar de 30 % due à la perte durant le chargement de l'épandeur (2 %), le transport (3 %) et l'épandage (25 %). Selon Major (2010), trois solutions existent pour compenser ce problème : i) humidifier le biochar avant l'épandage, ii) épandre le biochar par temps de pluie et iii) mixer le biochar avec d'autres amendements (compost, fumier...). La perte de biochar due à l'érosion par l'eau est majoritairement présente lors de l'application sur des sites en pente. Pour pallier à ce problème, il est nécessaire de bien incorporer le biochar au sol, notamment en labourant le sol juste après l'épandage.

### ***Utilisation de biochar en mélange avec du compost***

Pour faciliter l'application du biochar sur le terrain, la solution de le mélanger avec des amendements organiques a été proposée. Ceci permet de reconstituer le concept « *Terra preta* ». La Terra preta est un sol d'origine anthropique, situé en Amazonie, ressemblant à de la terre noire et dont la fertilité est durable (Glaser et al. 2001). Ce sol a été constitué via l'ajout de grandes quantités de nutriments et de matières organiques suite à l'apport de déchets organiques et de matériaux carbonisés.

Parmi les amendements utilisés en mélange, le compost est de plus en plus étudié. Ont été notamment étudié l'effet du compost combiné avec le biochar sur les propriétés agronomiques des sols ainsi que sur son efficacité pour la remédiation de sols contaminés.

Dans une review, Agegnehu et al. (2017) ont conclu que l'application d'un mélange biochar/compost avait des effets favorables sur des sols peu fertiles et pouvait fortement influencer sur les rendements de cultures. Ces auteurs ont expliqué ces résultats par une compensation de la déficience en nutriments du sol par le compost. Ainsi, l'application du mélange biochar/compost est adéquate pour des sols présentant des carences en nutriments. De plus, il a

été mis en évidence que les biochars seuls pouvaient limiter la disponibilité des nutriments du sol via une immobilisation de ces derniers (Rees et al. 2015). Ces effets négatifs peuvent alors être limités par l'apport de nutriments via le compost (Zainul et al. 2017).

Le compost dans les sols peut i) former des complexes entre les ligands organiques et les métaux, ii) améliorer la structure du sol, iii) augmenter la teneur en nutriments et la rétention en eau, iv) modifier le pH du sol, v) influencer sur les microorganismes du sol (nombre, composition) et vi) améliorer la dégradation des HAP (Puglisi et al. 2007; Gandolfi et al. 2010; Beesley et al. 2010; Oustriere et al. 2017). Ainsi, il a été supposé que la combinaison du compost avec le biochar peut être plus efficace que le biochar seul pour la remédiation de sols contaminés. Cette hypothèse a été validée par plusieurs études dans des sols contaminés en métaux et en HAP (Beesley et al. 2014; Forján et al. 2016; Jones et al. 2016; Bielská et al. 2017). Cependant, des phénomènes de compétition entre les deux amendements ont été observés. Par exemple, une augmentation de la disponibilité des HAP a été observée dans un sol amendé en biochar/compost par rapport au sol amendé avec un seul type d'amendement (Beesley et al. 2010). La réduction de la disponibilité des HAP causée par l'ajout de biochar peut avoir une interaction antagoniste avec l'augmentation de l'activité microbienne liée à l'apport de compost, en réduisant la disponibilité du substrat pour les microorganismes.

Ainsi, l'utilisation de biochar en mélange avec du compost pour l'amélioration des propriétés agronomiques du sol ainsi que pour la remédiation de sols contaminés semble être une piste de recherche prometteuse. Cependant, il est nécessaire d'évaluer les effets du mélange sur le long terme, notamment en conditions *in situ*, la dégradation des matières organiques issues du compost pouvant remobiliser les polluants. Par ailleurs, se pose la question de l'optimisation des ratios compost/biochar selon la nature des polluants et leurs concentrations, les paramètres physico-chimiques des sols et leurs usages.

*Pour conclure, au regard des différents points discutés ci-dessus, il s'avère nécessaire de considérer que les biochars présentent des caractéristiques variées selon les biomasses utilisées et les procédés de pyrolyse. Par ailleurs, leurs effets sont étroitement dépendant des polluants mais aussi des paramètres physico-chimiques du sol. Si les résultats issus de ce présent travail apportent de premiers éléments de réponse sur la gestion des sols multicontaminés, il s'avère nécessaire d'expérimenter in situ. A l'heure actuelle, ce type d'expérimentation est encore trop peu réalisé pour promouvoir cette technique en intégrant ses effets sur le long terme. Cette démarche nécessite par ailleurs de considérer la problématique de la gestion des sols contaminés dans un contexte plus global en prenant en compte la viabilité*

*écologique et l'intérêt socio-économique du mode de gestion proposé. C'est dans cet objectif qu'a été lancé un programme pluridisciplinaire nommé MisChar, soutenu par l'ADEME. Il repose sur des dispositifs expérimentaux, en milieu agricole et périurbain, destinés à renforcer les connaissances sur les effets du biochar sur le comportement des contaminants et à promouvoir ce mode de gestion via la mise en place de démonstrateurs.*

## **Références bibliographiques**



## Références bibliographiques

- A -

ADEME (2008) La reconversion des sites et des friches urbaines pollués. 12 pages

ADEME, INERIS, ISA-Lille, Mines Saint-Etienne (2017) Les phytotechnologies appliquées aux sites et sols pollués (nouveaux résultats de recherche et démonstration). 68 pages

AFFSET (2006) Environnement et Milieux – Sites et sols pollués. 6 pages

Agegnehu G, Srivastava AK, Bird MI (2017) The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. *Applied Soil Ecology* 119:156–170. doi: 10.1016/j.apsoil.2017.06.008

Ahmad M, Lee SS, Dou X, Mohan D, Sung JK, Yang J, Ok YS (2012a) Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology* 118:536–544. doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.042

Ahmad M, Ok YS, Rajapaksha AU, Lim JE, Kim BY, Ahn JH, Lee YH, Al-Wabel M, Lee SE, Lee SS (2016) Lead and copper immobilization in a shooting range soil using soybean stover- and pine needle-derived biochars: Chemical, microbial and spectroscopic assessments. *Journal of Hazardous Materials* 301:179–186. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.029

Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D, Vithanage M, Lee SS, Ok YS (2014) Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99:19–33. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.071

Ahmad M, Soo Lee S, Yang JE, Ro HM, Lee YH, Ok YS (2012b) Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 79:225–231. doi: 10.1016/j.ecoenv.2012.01.003

Alberini A, Longo A, Tonin S, Trombetta F, Turvani M (2003) The role of liability, regulation and economic incentives in brownfield remediation and redevelopment: evidence from surveys of developers. *Nota di Lavoro, Fondazione Eni Enrico Mattei*, No. 7.2003

Alexander M (2000) Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science & Technology* 34:4259–4265.

Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman ARA (2013) Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology* 131:374–379. doi: 10.1016/j.biortech.2012.12.165

Angin D (2013) Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology* 128:593–597. doi: 10.1016/j.biortech.2012.10.150

Anjum R, Krakat N, Toufiq Reza M, Klocke M (2014) Assessment of mutagenic potential of pyrolysis biochars by Ames Salmonella/mammalian-microsomal mutagenicity test. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 107:306–312. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.06.005

Antal MJ, Grønli M (2003) The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42:1619–1640. doi: 10.1021/ie0207919

## Références bibliographiques

Anyika C, Abdul Majid Z, Ibrahim Z, Zakaria MP, Yahya A (2015) The impact of biochars on sorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils—a review. *Environmental Science and Pollution Research* 22:3314–3341. doi: 10.1007/s11356-014-3719-5

Augustenborg CA, Hepp S, Kammann C, Hagan D, Schmidt O, Müller C (2012) Biochar and earthworm effects on soil nitrous oxide and carbon dioxide emissions. *Journal of Environmental Quality* 41:1203–1209. doi: 10.2134/jeq2011.0119

- 8 -

Bai M, Wilske B, Buegger F, Bruun EW, Bach M, Frede HG, Breuer L (2014) Biodegradation measurements confirm the predictive value of the O:C-ratio for biochar recalcitrance. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 177:633–637. doi: 10.1002/jpln.201300412

Bamminger C, Poll C, Sixt C, Högy P, Wüst D, Kandeler Z, Marhan S (2016) Short-term response of soil microorganisms to biochar addition in a temperate agroecosystem under soil warming. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 233:308–317. doi: 10.1016/j.agee.2016.09.016

Beesley L, Inneh OS, Norton GJ, Moreno-Jiménez E, Pardo T, Clemente R, Dawson JJC (2014) Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environmental Pollution* 186:195–202. doi: 10.1016/j.envpol.2013.11.026

Beesley L, Moreno-Jiménez E, Fellet G, Melo L, Sizmur T (2015) Chapter 20: biochar and heavy metals. In: *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*, Second edition. Earthscan, London, pp 563–594

Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles JL, Harris E, Robinson B, Sizmur T (2011) A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution* 159:3269–3282. doi: 10.1016/j.envpol.2011.07.023

Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles JL (2010) Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution* 158:2282–2287. doi: 10.1016/j.envpol.2010.02.003

Bielská L, Hovorková I, Komprdová K, Hofman J (2012) Variability of standard artificial soils: Physico-chemical properties and phenanthrene desorption measured by means of supercritical fluid extraction. *Environmental Pollution* 163:1–7. doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.009

Bielská L, Kah M, Sigmund G, Hofmann T, Höss S (2017) Bioavailability and toxicity of pyrene in soils upon biochar and compost addition. *Science of the Total Environment* 595:132–140. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.230

Binet P, Portal JM, Leyval C (2000) Dissipation of 3–6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass. *Soil Biology and Biochemistry* 32:2011–2017.

Bonnard M (2010) Thèse : Relations « Biodisponibilité-Génotoxicité-Ecotoxicité » des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sols de friches industrielles. UFR Sciences Fondamentales et Appliquées Laboratoire des Interactions Ecotoxicologie, Biodiversité, Ecosystèmes (LIEBE). Université Paul Verlaine-Metz

## Références bibliographiques

- Bopp C, Christl I, Schulin R, Evangelou MWH (2016) Biochar as possible long-term soil amendment for phytostabilisation of TE-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research* 23:17449–17458. doi: 10.1007/s11356-016-6935-3
- Brack W (Ed.) (2011) Effect-directed analysis of complex environmental contamination (Vol. 15). Springer Science & Business Media.
- Břendová K, Tlustoš P, Száková J (2016) Biochar immobilizes cadmium and zinc and improves phytoextraction potential of willow plants on extremely contaminated soil. *Plant, Soil and Environment* 61:303–308. doi: 10.17221/181/2015-PSE
- Břendová K, Tlustoš P, Száková J (2015) Can biochar from contaminated biomass be applied into soil for remediation purposes? *Water, Air and Soil Pollution* 226:193. doi: 10.1007/s11270-015-2456-9
- Brewer CE, Chuang VJ, Masiello CA, Gonnermann H, Gao X, Dugan B, Driver LE, Panzacchi P, Zygourakis K, Davies CA (2014) New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy* 66:176–185. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.03.059
- Brinch UC, Ekelund F, Jacobsen CS (2002) Method for spiking soil samples with organic compounds. *Applied and Environmental Microbiology* 68:1808–1816. doi: 10.1128/AEM.68.4.1808-1816.2002
- Bucheli TD, Hilber I, Schmidt H-P (2015) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated aromatic compounds in biochar. In: Biochar for Environmental Management: Science and Technology and Implementation. Earthscan, London, U.(Ed.), pp 595–624
- Budai A, Wang L, Gronli M, Strand LT, Antal MJ, Abiven S, Dieguez-Alonso A, Anca-Couce A, Rasse DP (2014) Surface properties and chemical composition of corncob and miscanthus biochars: effects of production temperature and method. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 62:3791–3799. doi: 10.1021/jf501139f
- Buss W, Graham MC, Shepherd JG, Mašek O (2016a) Suitability of marginal biomass-derived biochars for soil amendment. *Science of the Total Environment* 547:314–322.
- Buss W, Graham MC, Shepherd JG, Mašek O (2016b) Risks and benefits of marginal biomass-derived biochars for plant growth. *Science of the Total Environment* 569–570:496–506. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.129
- Butnan S, Deenik JL, Toomsan B, Antal MJ, Vityakon P (2015) Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy. *Geoderma* 237–238:105–116. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.08.010

- e -

- Cantrell KB, Hunt PG, Uchimiya M, Novak JM, RO KS (2012) Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology* 107:419–428. doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.084
- Cao X, Harris W (2010) Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology* 101:5222–5228. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.052
- Cao X, Ma L, Gao B, Harris W (2009) Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology* 43:3285–3291. doi: 10.1021/es803092k

## Références bibliographiques

- Cao X, Ma L, Liang Y, Gao B, Harris W (2011) Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environmental Science & Technology* 45:4884–4889.
- Cao Y, Yang B, Song Z, Wang H, He F, Han X (2016) Wheat straw biochar amendments on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 130:248–255. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.04.033
- Cave MR, Wragg J, Harrison I, Vane CH, Van de Wiele T, De Groeve E, Nathanail CP, Ashmore M, Thomas R, Robinson J, Daly P (2010) Comparison of batch mode and dynamic physiologically based bioaccessibility tests for PAHs in soil samples. *Environmental Science & Technology* 44:2654–2660. doi: 10.1021/es903258v
- Centofanti T, Chaney RL, Beyer WN, McConnell LL, Davis AP, Jackson D (2016) Assessment of trace element accumulation by earthworms in an orchard soil remediation study using soil amendments. *Water, Air & Soil Pollution* 227:350. doi: 10.1007/s11270-016-3055-0
- CGDD (2013) Basol : Un panorama des sites et sols pollués ou potentiellement pollués nécessitant une action des pouvoirs publics, Etudes & documents. Ministère de l'Ecologie, du développement durable et de l'Energie. Paris
- Cheema SA, Imran Khan M, Shen C, Tang X, Farooq M, Chen L, Zhang C, Chen Y (2010) Degradation of phenanthrene and pyrene in spiked soils by single and combined plants cultivation. *Journal of Hazardous Materials* 177:384–389. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.044
- Chen B, Chen Z (2009) Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* 76:127–133. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.004
- Chen B, Yuan M (2011) Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *Journal of Soils and Sediments* 11:62–71. doi: 10.1007/s11368-010-0266-7
- Chen D, Zhou J, Zhang Q (2014) Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource Technology* 169:313–319. doi: 10.1016/j.biortech.2014.07.009
- Chen J, Zhu D, Sun C (2007) Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal. *Environmental Science & Technology* 41:2536–2541.
- Chen Z, Chen B, Chiou CT (2012) Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures. *Environmental Science & Technology* 46:11104–11111. doi: 10.1021/es302345e
- Chiapusio G, Pujol S, Toussaint ML, Badot PM, Binet P (2007) Phenanthrene toxicity and dissipation in rhizosphere of grassland plants (*Lolium perenne* L. and *Trifolium pratense* L.) in three spiked soils. *Plant and Soil* 294:103–112. doi: 10.1007/s11104-007-9234-4
- Chigbo C, Batty L, Bartlett R (2013) Interactions of copper and pyrene on phytoremediation potential of *Brassica juncea* in copper–pyrene co-contaminated soil. *Chemosphere* 90:2542–2548. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.007
- Chirakkara RA, Reddy KR (2015) Biomass and chemical amendments for enhanced phytoremediation of mixed contaminated soils. *Ecological Engineering* 85:265–274. doi: 10.1016/j.ecoleng.2015.09.029
- Colombano S, Saada V, Guerin P, Bataillard P, Bellenfant G, Beranger S, Hube D, Blanc C, Zornig C, Girardeay I (2010) Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices. Rapport final BRGM-RP-58609-FR.

## Références bibliographiques

Cui H, Fan Y, Fang G, Zhang H, Su B, Zhou J (2016) Leachability, availability and bioaccessibility of Cu and Cd in a contaminated soil treated with apatite, lime and charcoal: A five-year field experiment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 134:148–155. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.07.005

Cundy A, Bardos P, Puschenreiter M, Witters N, Mench M, Bert V, Friesl-Hanl W, Müller I, Weyens N, Vangrosveld J (2015) Developing effective decision support for the application of “gentle” remediation options: The GREENLAND Project. *Remediation Journal* 25:101–114. doi: 10.1002/rem.21435

Cundy AB, Bardos RP, Church A, Puschenreiter M, Friesl-Hanl W, Müller I, Neu S, Mench M, Witters N, Vangrosveld J (2013) Developing principles of sustainability and stakeholder engagement for “gentle” remediation approaches: The European context. *Journal of Environmental Management* 129:283–291. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.07.032

Cundy AB, Bardos RP, Puschenreiter M, Mench M, Bert V, Friesl-Hanl W, Müller I, Li XN, Weyens N, Witters N, Vangrosveld J (2016) Brownfields to green fields: Realising wider benefits from practical contaminant phytomanagement strategies. *Journal of Environmental Management* 184:67–77. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.03.028

- 2 -

De Sousa CA (2003) Turning brownfields into green space in the City of Toronto. *Landscape and Urban Planning* 62:181–198.

Dean JR, Ma R (2007) Approaches to assess the oral bioaccessibility of persistent organic pollutants: A critical review. *Chemosphere* 68:1399–1407. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.03.054

Decocq C (2010) Friches industrielles et pollutions historiques. Lille Métropole Communauté Urbaine, 98p.

Deloitte (2012) Les reconversions des friches urbaines – Au service du dynamisme des territoires. 28 pages

Denys S, Caboche J, Tack K, Rychen G, Wragg J, Cave M, Jondreville C, Feidt C (2012) *In vivo* validation of the unified BARGE method to assess the bioaccessibility of arsenic, antimony, cadmium, and lead in Soils. *Environmental Science & Technology* 46:6252–6260. doi: 10.1021/es3006942

Devi P, Saroha AK (2014) Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresource Technology* 162:308–315. doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.093

Dickinson NM, Hartley W, Uffindell LA, Plumb AN, Rawlinson H, Putwain P (2005) Robust biological descriptors of soil health for use in reclamation of brownfield land. *Land Contamination & Reclamation* 13:317–326.

DIN D (2000) Soil Quality-Absorption availability of organic and inorganic pollutants from contaminated soil material. DIN E, 19738

Direction générale de la Prévention des Risques (2017) Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués.

## Références bibliographiques

Dong X, Li G, Lin Q, Zhao X (2017) Quantity and quality changes of biochar aged for 5 years in soil under field conditions. *CATENA* 159:136–143. doi: 10.1016/j.catena.2017.08.008

Douay F, Pruvot C, Waterlot C, Fritsch C, Fourrier H, Loriette A, Bidar G, Grand C, de Vaufleury A, Scheifler R (2009) Contamination of woody habitat soils around a former lead smelter in the North of France. *Science of the Total Environment* 407:5564–5577. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.06.015

Dumesnil F, Ouellet C (2002) La réhabilitation des friches industrielles: un pas vers la ville viable? Vertigo. doi: 10.4000/vertigo.3812

- 8 -

EBC (2016) European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. European Biochar Foundation (EBC)

EPF (2004) Histoire d'une contribution – 14 ans de requalification des friches industrielles dans la région Nord – Pas de Calais. Le bilan de l'EPF 1991-2004. 42 pages

Evangelou MWH, Brem A, Ugolini F, Abiven S, Schulin R (2014) Soil application of biochar produced from biomass grown on trace element contaminated land. *Journal of Environmental Management* 146:100–106. doi: 10.1016/j.jenvman.2014.07.046

Evangelou MWH, Conesa HM, Robinson BH, Schulin R (2012) Biomass production on trace element-contaminated land: A review. *Environmental Engineering Science* 29:823–839. doi: 10.1089/ees.2011.0428

- 9 -

Fellet G, Marmiroli M, Marchiol L (2014) Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. *Science of the Total Environment* 468–469:598–608. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.072

Forján R, Asensio V, Vila AR, Covelo EF (2016) Contributions of a compost-biochar mixture to the metal sorption capacity of a mine tailing. *Environmental Science and Pollution Research* 23:2595–2602. doi: 10.1007/s11356-015-5489-0

Freddo A, Cai C, Reid BJ (2012) Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar. *Environmental Pollution* 171:18–24. doi: 10.1016/j.envpol.2012.07.009

Frišták V, Pipiška M, Lesný J, Soja G, Friesl-Hanl W, Packova A (2015) Utilization of biochar sorbents for Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> ions separation from aqueous solutions: comparative study. *Environmental Monitoring and Assessment* 187:4093. doi: 10.1007/s10661-014-4093-y

Fu D, Teng Y, Shen Y, Sun M, Tu C, Luo Y, Li Z, Christie P (2012) Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons and microbial activity in a field soil planted with perennial ryegrass. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 6:330–335. doi: 10.1007/s11783-011-0366-7

- Gai X, Wang H, Liu J, Zhai J, Liu S, Ren T, Liu H, Coles JA (2014) Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *PLOS ONE* 9:e113888. doi: 10.1371/journal.pone.0113888
- Gallego SM, Pena LB, Barcia RA, Azpilicueta CE, Iannone MF, Rosales EP, Zawoznik MS, Groppa MD, Benavides MP (2012) Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms. *Environmental and Experimental Botany* 83:33–46. doi: 10.1016/j.envexpbot.2012.04.006
- Gan S, Lau EV, Ng HK (2009) Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials* 172:532–549. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.118
- Gandois L, Probst A, Dumat C (2010) Modelling trace metal extractability and solubility in French forest soils by using soil properties. *European Journal of Soil Science* 61:271–286. doi: 10.1111/j.1365-2389.2009.01215.x
- Gandolfi I, Sicolo M, Franzetti A, Fontanarosa E, Santagostino A, Bestetti G (2010) Influence of compost amendment on microbial community and ecotoxicity of hydrocarbon-contaminated soils. *Bioresource Technology* 101:568–575. doi: 10.1016/j.biortech.2009.08.095
- García-Delgado C, Alfaro-Barta I, Eymar E (2015) Combination of biochar amendment and mycoremediation for polycyclic aromatic hydrocarbons immobilization and biodegradation in creosote-contaminated soil. *Journal of hazardous materials*, 285:259-266.
- Gaskin JW, Steiner C, Harris K, Das KC, Bibens B (2008) Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE* 51:2061–2069.
- Ghosh M, Singh SP (2005) A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its by products. *Asian Journal on Energy and Environment* 6:18.
- Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, Zech W (2001) The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften* 88:37–41. doi: 10.1007/s001140000193
- Gomez-Eyles JL, Collins CD, Hodson ME (2011a) Using deuterated PAH amendments to validate chemical extraction methods to predict PAH bioavailability in soils. *Environmental Pollution* 159:918–923. doi: 10.1016/j.envpol.2010.12.015
- Gomez-Eyles JL, Sizmur T, Collins CD, Hodson ME (2011b) Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environmental Pollution* 159:616–622. doi: 10.1016/j.envpol.2010.09.037
- Gonzales M, Romero-Hermoso L, Gonzales A, Hidalgo P, Meier S, Navia R, Cea M (2017) Effects of pyrolysis conditions on physicochemical properties of oat hull derived biochar. *BioResources* 12:2040–2057.
- Gregory SJ, Anderson CWN, Camps Arbostain M, McManus MT (2014) Response of plant and soil microbes to biochar amendment of an arsenic-contaminated soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 191:133–141. doi: 10.1016/j.agee.2014.03.035

- Hale S, Hanley K, Lehmann J, Zimmerman AR, Cornelissen G (2011) Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar. *Environmental Science & Technology* 45:10445–10453. doi: 10.1021/es202970x
- Hale SE, Lehmann J, Rutherford D, Zimmerman A, Bachmann RT, Shitumbanuma V, O’Toole A, Sundqvist KL, Arp HPH, Cornelissen G (2012) Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. *Environmental Science & Technology* 46:2830–2838. doi: 10.1021/es203984k
- Han T, Zhao Z, Bartlam M, Wang Y (2016) Combination of biochar amendment and phytoremediation for hydrocarbon removal in petroleum-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* 23:21219–21228. doi: 10.1007/s11356-016-7236-6
- Hao X-W, Huang Y-Z, Cui Y-S (2010) Effect of bone char addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in combined contaminated soil. *Acta Ecologica Sinica* 30:118–122. doi: 10.1016/j.chnaes.2010.03.012
- Harvey PJ, Campanella BF, Castro PML, Harms H, Lichtfouse E, Schöffner AR, Smrcek S, Werck-Reichhart D (2002) Phytoremediation of polyaromatic hydrocarbons, anilines and phenols. *Environmental Science and Pollution Research*, 9:29-47.
- Hashimoto Y, Takaoka M, Shiota K (2011) Enhanced transformation of lead speciation in rhizosphere soils using phosphorus amendments and phytostabilization: An X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation. *Journal of Environmental Quality* 40:696. doi: 10.2134/jeq2010.0057
- Hilber I, Blum F, Leifeld J, Schmidt HP, Bucheli TD (2012) Quantitative determination of PAHs in biochar: A prerequisite to ensure its quality and safe application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60:3042–3050. doi: 10.1021/jf205278v
- Hilber I, Mayer P, Gouliarmou V, Hale SE, Cornelissen G, Schmidt HP, Bucheli TD (2017) Bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons from (post-pyrolytically treated) biochars. *Chemosphere* 174:700–707. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.014
- Hmid A, Mondelli D, Fiore S, Fanizzi FP, Al Chami Z, Dumontet S (2014) Production and characterization of biochar from three-phase olive mill waste through slow pyrolysis. *Biomass and Bioenergy* 71:330–339. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.09.024
- Hodgson E, Lewys-James A, Rao Ravella S, Thomas-Jones S, Perkins W, Gallagher J (2016) Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks. *Bioresource Technology* 214:574–581. doi: 10.1016/j.biortech.2016.05.009
- Hossain MK, Strezov V, Chan KY, Ziolkowski A, Nelson PF (2011) Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management* 92:223–228. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.09.008
- Houben D (2013) Heavy metal mobility in contaminated soils as affected by plants, amendments and biochar. Implications for phytostabilisation (PhD thesis). Belgium: Université catholique de Louvain.

## Références bibliographiques

- Houben D, Evrard L, Sonnet P (2013a) Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy* 57:196–204. doi: 10.1016/j.biombioe.2013.07.019
- Houben D, Evrard L, Sonnet P (2013b) Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere* 92:1450–1457. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.03.055
- Houben D, Sonnet P (2015) Impact of biochar and root-induced changes on metal dynamics in the rhizosphere of *Agrostis capillaris* and *Lupinus albus*. *Chemosphere* 139:644–651. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.036
- Hussain M, Farooq M, Nawaz A, Al-Sadi AM, Solaiman ZK, Alghamdi SS, Ammara U, Ok YS, Siddique K (2017) Biochar for crop production: potential benefits and risks. *Journal of Soils and Sediments* 17:685–716. doi: 10.1007/s11368-016-1360-2

- 9 -

IARC List of classification, Volumes 1-119. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>. Accessed 25 Sep 2017.

International Biochar Initiative (2012) Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. *IBI biochar standards*

International Biochar Initiative (2015) State of the Biochar Industry 2015. [http://www.biochar-international.org/State\\_of\\_Industry\\_2015](http://www.biochar-international.org/State_of_Industry_2015)

Inyang M, Gao B, Yao Y, Xue Y, Zimmerman AR, Pullammanappallil P, Cao X (2012) Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology* 110:50–56. doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.072

Inyang MI, Gao B, Yao Y, Xue Y, Zimmerman A, Mosa A, Pullammanappallil P, Ok YS, Cao X (2016) A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46:406–433. doi: 10.1080/10643389.2015.1096880

Ippolito JA, Berry CM, Strawn DG, Novak JM, Levine J, Harley A (2017) Biochars reduce mine land soil bioavailable metals. *Journal of Environmental Quality* 46:411. doi: 10.2134/jeq2016.10.0388

ISO/DIS 11074 (2015) Qualité du sol – Vocabulaire.

ISO/DIS 17402 (2008) Qualité du sol – Lignes directrices pour la sélection et l'application des méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans le sol et les matériaux du sol.

ISO/DIS 17924 (2016) Qualité du sol - Evaluation de l'exposition humaine par ingestion de sol et de matériaux du sol - Mode opératoire pour l'estimation de la bioaccessibilité/biodisponibilité pour l'homme de métaux dans le sol.

Iverson MA, Holmes EP, Bomke AA (2012) Development and use of rapid reconnaissance soil inventories for reclamation of urban brownfields: A Vancouver, British Columbia, case study. *Canadian Journal of Soil Science* 92:191–201. doi: 10.4141/cjss2010-029

## Références bibliographiques

- 9 -

Jiang J, Xu R, Jiang T, Li Z (2012) Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials* 229–230:145–150. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.086

Jin J, Li Y, Zhang J, Wu S, Cao Y, Liang P, Zhang J, Wong MH, Wang M, Shan S, Christie P (2016) Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 320:417–426. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.050

Jin J, Sun K, Wu F, Gao B, Wang Z, Kang M, Bai Y, Zhao Y, Liu X, Xing B (2014) Single-solute and bi-solute sorption of phenanthrene and dibutyl phthalate by plant- and manure-derived biochars. *Science of the Total Environment* 473–474:308–316. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.033

Jones S, Bardos RP, Kidd PS, Mench M, de Leij F, Hutchings T, Cundy A, Joyce C, Soja G, Friesl-Hanl W, Herzig R, Menger P (2016) Biochar and compost amendments enhance copper immobilisation and support plant growth in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 171:101–112. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.01.024

Juste C (1988). Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Science du sol* 26(2):103-112.

- 20 -

Kabata-Pendias A, Pendias H (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Fla

Karami N, Clemente R, Moreno-Jiménez E, Lepp NW, Beesley L (2011) Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *Journal of Hazardous Materials* 191:41–48. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.025

Khan S, Rehman S, Cao Q, Jehan N, Shah MT (2011) Uptake and translocation of lead and pyrene by ryegrass cultivated in aged spiked soil. *International Journal of Environment and Pollution* 45:110–122.

Khan S, Waqas M, Ding F, Shamshad I, Arp HPH, Li G (2015) The influence of various biochars on the bioaccessibility and bioaccumulation of PAHs and potentially toxic elements to turnips (*Brassica rapa* L.). *Journal of Hazardous Materials* 300:243–253. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.050

Khan W-D, Ramzani PMA, Anjum S, Abbas F, Iqbal M, Yasar A, Ihsan M, Anwar M, Baqar M, Tauqeer HM, Virk ZA, Khan SA (2017) Potential of miscanthus biochar to improve sandy soil health, *in situ* nickel immobilization in soil and nutritional quality of spinach. *Chemosphere* 185:1144–1156. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.097

Khanmohammadi Z, Afyuni M, Mosaddeghi MR (2015) Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. *Waste Management & Research* 33:275–283.

Kidd P, Mench M, Álvarez-López V, Bert V, Dimitriou I, Friesl-Hanl W, Herzig R, Olga Janssen J, Kolbas A, Müller I, Neu S, Renella G, Ruttens A, Vangrosveld J, Puschenreiter M (2015) Agronomic practices for improving gentle remediation of trace element-contaminated soils. *International Journal of Phytoremediation* 17:1005–1037. doi: 10.1080/15226514.2014.1003788

## Références bibliographiques

- Kim H, Kim J, Kim M, Hyun S, Moon DH (2017) Sorption of sulfathiazole in the soil treated with giant Miscanthus-derived biochar: effect of biochar pyrolysis temperature, soil pH, and aging period. *Environmental Science and Pollution Research* 1–9. doi: 10.1007/s11356-017-9049-7
- Kim W-K, Shim T, Kim Y-S, Hyun S, Ryu C, Park YK, Jung J (2013) Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology* 138:266–270. doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.186
- Kobyas M, Demirbas E, Senturk E, Ince M (2005) Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96:1518–1521. doi: 10.1016/j.biortech.2004.12.005
- Kołodźńska D, Wnętrzak R, Leahy JJ, Hayes MHB, Kwapiński W, Hubicki Z (2012) Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal* 197:295–305. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.025
- Kołtowski M, Oleszczuk P (2015) Toxicity of biochars after polycyclic aromatic hydrocarbons removal by thermal treatment. *Ecological Engineering* 75:79–85. doi: 10.1016/j.ecoleng.2014.11.004
- Kong H, He J, Gao Y, Wu H, Zhu X (2011) Cosorption of phenanthrene and mercury(II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:12116–12123. doi: 10.1021/jf202924a
- Kulikowska D, Gusiatin ZM, Bułkowska K, Klik B (2015) Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. *Journal of Hazardous Materials* 300:882–891. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.022
- Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C (2008) Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28:215–225. doi: 10.1016/j.wasman.2006.12.012
- Kuppusamy S, Palanisami T, Megharaj M, Venkateswarlu K, Naidu R (2016) In-situ remediation approaches for the management of contaminated sites: A comprehensive overview. In: de Voogt P (ed) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Volume 236. Springer International Publishing, Cham, pp 1–115
- Kwapinski W, Byrne CMP, Kryachko E, Wolfram P, Adley C, Leahy JJ, Novotny EH, Hayes MHB (2010a) Biochar from biomass and waste. *Waste and Biomass Valorization* 1:177–189. doi: 10.1007/s12649-010-9024-8
- Kwapinski W, Wolfram P, Byrne C, Melligan F, Novotny EH, Leahy JJ, Hayes MHB (2010b) Properties of biochar produced from *Miscanthus x giganteus* and its influence the growth of maize (*Zea mays* L.). In: Fifteenth Meeting of the International Humic Substances Society, Humic Substances and the Maintenance of Ecosystem Services, June 27 July 2, 2010. Tenerife, Spain. pp 95–99

- 2 -

- Lee Y, Eum P-R-B, Ryu C, Park YK, Jung JH, Hyun S (2013) Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1. *Bioresource Technology* 130:345–350. doi: 10.1016/j.biortech.2012.12.012

## Références bibliographiques

- Lehmann J, Joseph S (2015) Biochar for environmental management: science, technology and implementation. Routledge
- Lehmann J, Joseph S (2009) Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan, London; Sterling, VA
- Lei O, Zhang R (2013) Effects of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis temperatures on soil physical and hydraulic properties. *Journal of Soils and Sediments* 13:1561–1572. doi: 10.1007/s11368-013-0738-7
- Li H, Dong X, da Silva EB, de Oliveira LM, Chen Y, Ma LQ (2017) Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178:466–478. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.072
- Li H, Qu R, Li C, Guo W, Han X, He F, Ma Y, Xing B (2014a) Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology* 163:193–198. doi: 10.1016/j.biortech.2014.04.042
- Li J, Li Y, Wu Y, Zheng M (2014b) A comparison of biochars from lignin, cellulose and wood as the sorbent to an aromatic pollutant. *Journal of Hazardous Materials* 280:450–457. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.033
- Liesch AM, Weyers SL, Gaskin JW, Das KC (2010) Impact of two different biochars on earthworm growth and survival. *Annals of Environmental Science* 4:1.
- Lin Q, Shen K-L, Zhao H-M, Li W-H (2007) Growth response of *Zea mays* L. in pyrene–copper co-contaminated soil and the fate of pollutants. *Journal of Hazardous Materials* 150:515–521. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.132
- Liu L, Chen P, Sun M, Shen G, Shang G (2015) Effect of biochar amendment on PAH dissipation and indigenous degradation bacteria in contaminated soil. *Journal of soils and sediments* 15(2):313–322.
- Liu SL, Cao ZH, Liu HE, (2013) Effect of ryegrass (*Lolium multiflorum* L.) growth on degradation of phenanthrene and enzyme activity in soil. *Plant Soil Environment* 59:247–53.
- Liu W, Wang S, Lin P, Sun H, Hou J, Zuo Q, Huo R (2016) Response of CaCl<sub>2</sub>-extractable heavy metals, polychlorinated biphenyls, and microbial communities to biochar amendment in naturally contaminated soils. *Journal of Soils and Sediments* 16:476–485. doi: 10.1007/s11368-015-1218-z
- Loosemore N, Straczek A, Hinsinger P, Jaillard B (2004) Zinc mobilisation from a contaminated soil by three genotypes of tobacco as affected by soil and rhizosphere pH. *Plant and Soil* 260:19–32.
- Lu A, Zhang S, Shan X (2005) Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma* 125:225–234. doi: 10.1016/j.geoderma.2004.08.002
- Lu H, Li Z, Fu S, Méndez A, Gascó G, Paz-Ferreiro J (2014a) Can biochar and phytoextractors be jointly used for cadmium remediation? *PLOS ONE* 9:e95218. doi: 10.1371/journal.pone.0095218
- Lu K, Yang X, Gielen G, Bolan N, Ok YS, Niazi NK, Xu S, Yuan G, Chen X, Zhang X, Liu D, Song Z, Liu X, Wang H (2017) Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 186:285–292. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.05.068

## Références bibliographiques

Lu M, Zhang Z-Z, Wang J-X, Zhang M, Xu YX, Wu XJ (2014b) Interaction of heavy metals and pyrene on their fates in soil and tall fescue (*Festuca arundinacea*). *Environmental Science & Technology* 48:1158–1165. doi: 10.1021/es403337t

Luo Y, Durenkamp M, De Nobili M, Lin Q, Brookes PC (2011) Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH. *Soil Biology and Biochemistry* 43:2304–2314. doi: 10.1016/j.soilbio.2011.07.020

- M -

Mahar A, Wang P, Ali A, Awasthi MK, Lahori AH, Wang Q, Li R, Zhang Z (2016) Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 126:111–121. doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.12.023

Major J (2010) Guidelines on practical aspects of biochar application to field soil in various soil management systems. *International Biochar Initiative*, 8.

Marchal G, Smith KE, Rein A, Winding A, Trapp S, Karlson UG (2013) Comparing the desorption and biodegradation of low concentrations of phenanthrene sorbed to activated carbon, biochar and compost. *Chemosphere* 90(6):1767-1778.

Maroušek J (2014) Significant breakthrough in biochar cost reduction. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16:1821–1825. doi: 10.1007/s10098-014-0730-y

Martin TA, Ruby MV (2004) Review of *in situ* remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil. *Remediation Journal* 14:35–53. doi: 10.1002/rem.20011

Mehmood MA, Ibrahim M, Rashid U, Nawaz M, Ali S, Hussain A, Gull M (2017) Biomass production for bioenergy using marginal lands. *Sustainable Production and Consumption* 9:3–21. doi: 10.1016/j.spc.2016.08.003

Melligan F, Aucaise R, Novotny EH, Leahy JJ, Hayes MHB, Kwapinski W (2011) Pressurised pyrolysis of *Miscanthus* using a fixed bed reactor. *Bioresource Technology* 102:3466–3470. doi: 10.1016/j.biortech.2010.10.129

Mench M, Lepp N, Bert V, Schwitzguébel JP, Gawronski S, Schröder P, Vangronsveld J (2010) Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859. *Journal of Soils and Sediments* 10:1039–1070. doi: 10.1007/s11368-010-0190-x

Mench M, Vangronsveld J, Bleeker P, Ruttens A, Gebelen W, Lepp N (2006) Phytostabilisation of metal-contaminated sites. In: *Phytoremediation of metal-contaminated soils*. Springer, pp 109–190

Méndez A, Gómez A, Paz-Ferreiro J, Gascó G (2012) Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere* 89:1354–1359. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.092

Mimmo T, Panzacchi P, Baratieri M, Davies CA, Tonon G (2014) Effect of pyrolysis temperature on *Miscanthus × giganteus* biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy* 62:149–157. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.01.004

Mohan D, Pittman, CU, Steele PH (2006) Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 20:848–889. doi: 10.1021/ef0502397

## Références bibliographiques

Mohanty P, Nanda S, Pant KK, Naik S, Kozinski JA, Dalai AJ (2013) Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104:485–493. doi: 10.1016/j.jaap.2013.05.022

Muhammad N, Dai Z, Xiao K, Meng J, Brookes PC, Liu X, Wang H, Wu J, Xu J (2014) Changes in microbial community structure due to biochars generated from different feedstocks and their relationships with soil chemical properties. *Geoderma* 226–227:270–278. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.01.023

Mundike J, Collard F-X, Görgens JF (2017) Pyrolysis of *Lantana camara* and *Mimosa pigra* : Influences of temperature, other process parameters and incondensable gas evolution on char yield and higher heating value. *Bioresource Technology* 243:284–293. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.086

- 2 -

Naidu R, Semple KT, Megharaj M, Juhasz AL, Bolan NS, Gupta S, Clothier B, Schulin R (2008) Bioavailability: Definition, assessment and implications for risk assessment. *Developments in Soil Science* 32:39–51.

Ni N, Shi R, Liu Z, Bian Y, Wang F, Song Y, Jiang X (2017a) Effects of biochars on the bioaccessibility of phenanthrene/pyrene/zinc/lead and microbial community structure in a soil under aerobic and anaerobic conditions. *Journal of Environmental Science*. doi: 10.1016/j.jes.2017.05.023

Ni N, Song Y, Shi R, Liu Z, Bian Y, Wang F, Yang X, Gu C, Jiang X (2017b) Biochar reduces the bioaccumulation of PAHs from soil to carrot (*Daucus carota* L.) in the rhizosphere: A mechanism study. *Science of the Total Environment* 601–602:1015–1023. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.256

Novak JM, Lima I, Xing B, Gaskin JW, Steiner C, Das KC, Ahmedna M, Rehrh D, Watts DW, Busscher WJ, Schomberg H (2009) Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science* 3:195–206.

Nsanganwimana F (2014) Influence du phytomanagement sur un écosystème contaminé par des métaux : Application à *Miscanthus × giganteus*. Thèse - Université de Lille 1

Nsanganwimana F, Pourrut B, Waterlot C, Louvel B, Bidar G, Labidi S, Fontaine J, Muchembeld J, Lounès-Hadj Sahraoui A, Fourrier H, Douay F (2015) Metal accumulation and shoot yield of *Miscanthus × giganteus* growing in contaminated agricultural soils: Insights into agronomic practices. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 213:61–71. doi: 10.1016/j.agee.2015.07.023

Nsanganwimana F, Waterlot C, Louvel B, Pourrut B, Douay F (2016) Metal, nutrient and biomass accumulation during the growing cycle of *Miscanthus* established on metal-contaminated soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 179:257–269. doi: 10.1002/jpln.201500163

- 0 -

OCDE (2000). Guideline TG 106. OECD Guideline for the Testing of Chemicals. Adsorption – Desorption using a Batch Equilibrium Method.

## Références bibliographiques

Ogbonnaya OU, Adebisi OO, Semple KT (2014) The impact of biochar on the bioaccessibility of 14 C-phenanthrene in aged soil. *Environmental Science Process & Impacts* 16:2635–2643. doi: 10.1039/C4EM00396A

Ogbonnaya UO, Thomas J, Fasina SA, Semple KT (2016) Impact of two contrasting biochars on the bioaccessibility of 14C-naphthalene in soil. *Environmental Technology & Innovation* 6:80–93. doi: 10.1016/j.eti.2016.07.002

Oleszczuk P, Godlewska P, Reible DD, Kraska P (2017) Bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in activated carbon or biochar amended vegetated (*Salix viminalis*) soil. *Environmental Pollution* 227:406–413. doi: 10.1016/j.envpol.2017.04.064

Oleszczuk P, Joško I, Kuśmierz M (2013) Biochar properties regarding to contaminants content and ecotoxicological assessment. *Journal of Hazardous Materials* 260:375–382. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.044

Onay O (2007) Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology* 88:523–531. doi: 10.1016/j.fuproc.2007.01.001

Oustriere N, Marchand L, Rosette G, Friesl-Hanl W, Mench M (2017) Wood-derived-biochar combined with compost or iron grit for *in situ* stabilization of Cd, Pb, and Zn in a contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* 24:7468–7481. doi: 10.1007/s11356-017-8361-6

- P -

Park J, Lee Y, Ryu C, Park Y-K (2014) Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology* 155:63–70. doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.084

Park JH, Choppala GK, Bolan NS, Chung JW, Chuasavathi T (2011a) Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil* 348:439–451. doi: 10.1007/s11104-011-0948-y

Park JH, Lamb D, Paneerselvam P, Choppala G, Bolan N, Chung JW (2011) Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils. *Journal of hazardous materials*, 185:549-574. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.082

Paz-Ferreiro J, Fu S, Méndez A, Gascó G (2014a) Interactive effects of biochar and the earthworm *Pontoscolex corethrurus* on plant productivity and soil enzyme activities. *Journal of Soils and Sediments* 14:483–494. doi: 10.1007/s11368-013-0806-z

Paz-Ferreiro J, Lu H, Fu S, Méndez A, Gascó G (2014b) Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. *Solid Earth* 5:65–75. doi: 10.5194/se-5-65-2014

Pelfrène A, Kleckerová A, Pourrut B, Nsanganwimana F, Douay F, Waterlot C (2015) Effect of *Miscanthus* cultivation on metal fractionation and human bioaccessibility in metal-contaminated soils: comparison between greenhouse and field experiments. *Environmental Science and Pollution Research* 22:3043–3054. doi: 10.1007/s11356-014-3585-1

## Références bibliographiques

- Pelfrêne A, Waterlot C, Mazzuca M, Nisse C, Bidar G, Douay F (2011) Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smelter-contaminated agricultural topsoils (northern France). *Environmental Geochemistry and Health* 33:477–493. doi: 10.1007/s10653-010-9365-z
- Peng X, Ye LL, Wang CH, Zhou H, Sun B (2011) Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil and Tillage Research* 112:159–166. doi: 10.1016/j.still.2011.01.002
- Pernes-Debuyser A, Tessier D (2002) Influence du pH sur les propriétés des sols : l'essai de longue durée des 42 parcelles à Versailles. *Revue des Sciences de l'Eau* 15:27. doi: 10.7202/705484ar
- Poggio L, Vrščaj B, Schulin R, Hepperle E, Ajmone Marsan F (2009) Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environmental Pollution* 157:680–689. doi: 10.1016/j.envpol.2008.08.009
- Prapagdee S, Piyatiratitivorakul S, Petsom A, Tawinteung N (2014) Application of biochar for enhancing cadmium and zinc phytostabilization in *Vigna radiata* L. cultivation. *Water, Air and Soil Pollution* 225:2233. doi: 10.1007/s11270-014-2233-1
- Prendergast-Miller MT, Duvall M, Sohi SP (2014) Biochar-root interactions are mediated by biochar nutrient content and impacts on soil nutrient availability: Biochar-root interactions. *European Journal of Soil Science* 65:173–185. doi: 10.1111/ejss.12079
- Puglisi E, Cappa F, Fragoulis G, Trevisan M, Del Re AAM (2007) Bioavailability and degradation of phenanthrene in compost amended soils. *Chemosphere* 67:548–556. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.058

- 2 -

- Qian L, Chen M, Chen B (2015) Competitive adsorption of cadmium and aluminum onto fresh and oxidized biochars during aging processes. *Journal of Soils and Sediments* 15:1130–1138. doi: 10.1007/s11368-015-1073-y
- Qian Y, Gallagher FJ, Feng H, Wu M (2012) A geochemical study of toxic metal translocation in an urban brownfield wetland. *Environmental Pollution* 166:23–30. doi: 10.1016/j.envpol.2012.02.027
- Rafiq MK, Bachmann RT, Rafiq MT, Shang Z, Joseph S, Long R, Zheng J (2016) Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*Zea mays* L.) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. *PLOS ONE* 11:e0156894. doi: 10.1371/journal.pone.0156894
- Rauret G, López-Sánchez J-F, Sahuquillo A, Barahona E, Lachica M, Ure AM, Davidson CM, Gomez A, Lück D, Bacon J, Yli-Halla M, Muntau H, Quevauviller P (2000) Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring* 2:228–233. doi: 10.1039/b001496f

- RECORD (2012) Biodisponibilité et Bioaccessibilité des polluants dans le cas des sols pollués. Etat des connaissances et pistes de recherche, 259 p, n°10-0671/1A.
- Rees F, Germain C, Sterckeman T, Morel J-L (2015) Plant growth and metal uptake by a non-hyperaccumulating species (*Lolium perenne*) and a Cd-Zn hyperaccumulator (*Noccaea caerulea*) in contaminated soils amended with biochar. *Plant and Soil* 395:57–73. doi: 10.1007/s11104-015-2384-x
- Rees F, Simonnot MO, Morel JL (2014) Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase: Heavy metal mobility in biochar-amended soils. *European Journal of Soil Science* 65:149–161. doi: 10.1111/ejss.12107
- Reid BJ, Jones KC, Semple KT (2000) Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* 108:103–112.
- Ren W, Geng Y, Ma Z, Sun L, Xue B, Fujita T (2015) Reconsidering brownfield redevelopment strategy in China's old industrial zone: a health risk assessment of heavy metal contamination. *Environmental Science and Pollution Research* 22:2765–2775. doi: 10.1007/s11356-014-3548-6
- Rhodes AH, Carlin A, Semple KT (2008) Impact of black carbon in the extraction and mineralization of phenanthrene in soil. *Environmental Science & Technology* 42:740–745. doi: 10.1021/es071451n
- Rizwan MS, Imtiaz M, Huang G, Chhajro M, Liu Y, Fu Q, Zhu J, Ashraf M, Zafar M, Bashir S, Hu H (2016) Immobilization of Pb and Cu in polluted soil by superphosphate, multi-walled carbon nanotube, rice straw and its derived biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 23:15532–15543. doi: 10.1007/s11356-016-6695-0
- Robert M, Juste C (1999) Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. Club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris: CRIN.
- Rollin C, Quiot F (2006) Eléments traces métalliques-guide méthodologique: recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Rapport d'étude INERIS
- Rollin C, Quiot F, Denys S, BUREAU J (2005) Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques - guide méthodologique : acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines.
- Roussel H, Waterlot C, Pelfrène A, Pruvot C, Mazzuca M, Douay F (2010) Cd, Pb and Zn oral bioaccessibility of urban soils contaminated in the past by atmospheric emissions from two lead and zinc smelters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58:945–954. doi: 10.1007/s00244-009-9425-5
- Roy S, Labelle S, Mehta P, Mihoc A, Fortin N, Masson C, Leblanc R, Châteauneuf G, Sura C, Gallipeau C, Olsen C, Delisle S, Labrecque M, Greer CW (2005) Phytoremediation of heavy metal and PAH-contaminated brownfield sites. *Plant and Soil* 272:277–290. doi: 10.1007/s11104-004-5295-9
- Ruby MV, Schoof R, Brattin W, Goldade M, Post G, Harnois M, Mosby DE, Casteel SW, Berti W, Carpenter M, Edwards D, Cragin D, Chappell W (1999) Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology* 33:3697–3705. doi: 10.1021/es990479z

## Références bibliographiques

Ruiz E, Rodríguez L, Alonso-Azcárate J (2009) Effects of earthworms on metal uptake of heavy metals from polluted mine soils by different crop plants. *Chemosphere* 75:1035–1041. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.042

- S -

Saison C, Perrin-Ganier C, Amellal S, Morel JL, Schiavon M (2004) Effect of metals on the adsorption and extractability of <sup>14</sup>C-phenanthrene in soils. *Chemosphere* 55:477–485. doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.10.059

Schimmelpfennig S, Müller C, Grünhage L, Koch C, Kamman C (2014) Biochar, hydrochar and uncarbonized feedstock application to permanent grassland - Effects on greenhouse gas emissions and plant growth. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 191:39–52. doi: 10.1016/j.agee.2014.03.027

Shaaban A, Se S-M, Dimin MF, Juoi JM, Modh Husin M, Mitan NM (2014) Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107:31–39. doi: 10.1016/j.jaap.2014.01.021

Shinogi Y, Kanri Y (2003) Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. *Bioresource Technology* 90:241–247. doi: 10.1016/S0960-8524(03)00147-0

Singh B, Bhupinder PS, Cowie AL (2010) Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research* 48:516–525. doi: 10.1071/SR10058

Sizmur T, Quilliam R, Puga AP, Moreno-Jiménez E, Beesley L, Gomez-Eyles JL (2016) Application of biochar for soil remediation. *Agricultural and Environmental Applications of Biochar: Advances and Barriers* (sssaspecpub63) 295–324.

Song W, Guo M (2012) Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94:138–145. doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.018

Song Y, Bian Y, Wang F, Xu M, Ni N, Yang X, Gu C, Jiang X (2017) Dynamic effects of biochar on the bacterial community structure in soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 65:6789–6796. doi: 10.1021/acs.jafc.7b02887

Su H, Fang Z, Tsang PE, Fang J, Zhao D (2016) Stabilisation of nanoscale zero-valent iron with biochar for enhanced transport and *in-situ* remediation of hexavalent chromium in soil. *Environmental Pollution* 214:94–100. doi: 10.1016/j.envpol.2016.03.072

Subedi R, Bertora C, Zavattaro L, Grignani C (2017) Crop response to soils amended with biochar: expected benefits and unintended risks. *Italian Journal of Agronomy*. doi: 10.4081/ija.2017.794

Subedi R, Kamman C, Pelissetti S, Sacco D, Grignani C, Monaco S (2013) Use of biochar and hydrochar to reduce ammonia emissions from soils fertilized with pig slurry. In: This proceeding.

Sun K, Ro K, Guo M, Novak J, Mashayekhi H, Xing B (2011) Sorption of bisphenol A, 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresource Technology* 102:5757–5763. doi: 10.1016/j.biortech.2011.03.038

- 7 -

Tan X, Liu Y, Zeng G, Wang X, Hu X, Gu Y, Yang Z (2015) Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125:70–85. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058

Tang J, Lv H, Gong Y, Huang Y (2015) Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. *Bioresource Technology* 196:355–363. doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.047

Tang X-Y, Tang L, Zhu Y-G, Xing BS, Duan J, Zheng MH (2006) Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing using an *in vitro* test. *Environmental Pollution* 140:279–285. doi: 10.1016/j.envpol.2005.07.010

Tilston EL, Gibson GR, Collins CD (2011) Colon Extended Physiologically Based Extraction Test (CE-PBET) increases bioaccessibility of soil-bound PAH. *Environmental Science & Technology* 45:5301–5308. doi: 10.1021/es2004705

- 8 -

Uchimiya M, Bannon DI, Wartelle LH, Lima IM, Klasson KT (2012) Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: impact of pyrolysis temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60:5035–5044. doi: 10.1021/jf300825n

Uchimiya M, Chang S, Klasson KT (2011a) Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials* 190:432–441. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.063

Uchimiya M, Lima IM, Klasson KT, Wartelle LH (2010a) Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. *Chemosphere* 80:935–940. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.05.020

Uchimiya M, Lima IM, Thomas Klasson K, Chang S, Wartelle LH, Rodgers JM (2010b) Immobilization of heavy metal ions (Cu(II), Cd(II), Ni(II), and Pb(II)) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58:5538–5544. doi: 10.1021/jf9044217

- 9 -

Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, Chan KY, Downie A, Rust J, Joseph S, Cowie A (2010) Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil* 327:235–246. doi: 10.1007/s11104-009-0050-x

Vangronsveld J, Herzig R, Weyens N, Boulet J, Adriaensen K, Ruttens A, Thewys T, Vassilev A, Meerz E, Nehnevajova E, van der Lelie D, Mench M (2009) Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research* 16:765–794. doi: 10.1007/s11356-009-0213-6

Verheijen F, Jeffery S, Bastos AC, Van der Velde M, Diafas I (2010) Biochar application to soils. *A critical scientific review of effects on soil properties and functions*. EUR, 24099,162.

- Waldrip HM, He Z, Erich MS (2011) Effects of poultry manure amendment on phosphorus uptake by ryegrass, soil phosphorus fractions and phosphatase activity. *Biology and Fertility of Soils* 47:407–418. doi: 10.1007/s00374-011-0546-4
- Wang K, Zhu Z, Huang H, Li T, He Z, Yang X, Alva A (2012) Interactive effects of Cd and PAHs on contaminants removal from co-contaminated soil planted with hyperaccumulator plant *Sedum alfredii*. *Journal of Soils and Sediments* 12:556–564. doi: 10.1007/s11368-012-0471-7
- Wang X, Sato T, Xing B (2006) Competitive sorption of pyrene on wood chars. *Environmental Science & Technology* 40:3267–3272. doi: 10.1021/es0521977
- Wang X, Xing B (2007) Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars. *Environmental Science & Technology* 41:8342–8348. doi: 10.1021/es071290n
- Wang Y, Hu Y, Zhao X, Wang S, Xing G (2013) Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. *Energy & Fuels* 27:5890–5899. doi: 10.1021/ef400972z
- Wang Z, Han L, Sun K, Jin J, Ro KS, Libra JA, Liu X, Xing B (2016) Sorption of four hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* 144:285–291. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.08.042
- Waqas M, Li G, Khan S, Shamshad I, Reid BJ, Qamar Z, Chao C (2015) Application of sewage sludge and sewage sludge biochar to reduce polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and potentially toxic elements (PTE) accumulation in tomato. *Environmental Science and Pollution Research* 22:12114–12123. doi: 10.1007/s11356-015-4432-8
- Waterlot C, Bidar G, Pelfrène A, Roussel H, Fourrier H, Douay F (2013) Contamination, fractionation and availability of metals in urban soils in the vicinity of former lead and zinc smelters, France. *Pedosphere* 23:143–159. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60002-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60002-8)
- Waterlot C, Bidar G, Pruvot C, Douay F (2012) Effects of grinding and shaking on Cd, Pb and Zn distribution in anthropogenically impacted soils. *Talanta* 98:185–196. doi: 10.1016/j.talanta.2012.06.068
- Waterlot C, Goulas A (2016) Temperature effects on retention and separation of pahs in reversed-phase liquid chromatography using columns packed with fully porous and core-shell particles. *Journal of Chemistry* 2016:1–12. doi: 10.1155/2016/7294105
- Wetzel A, Alexander T, Brandt S, Haas R, Werner D (1994) Reduction by fluoranthene of copper and lead accumulation in *Triticum aestivum* L. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 53:856–862.
- Wiedner K, Rumpel C, Steiner C, Pozzi A, Maas R, Glaser B (2013) Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. *Biomass and Bioenergy* 59:264–278. doi: 10.1016/j.biombioe.2013.08.026
- Wilson SC, Jones KC (1993) Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Environmental Pollution* 81:229–249.

## Références bibliographiques

Wong CSC, Li X, Thornton I (2006) Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution* 142:1–16. doi: 10.1016/j.envpol.2005.09.004

Wragg J, Cave M, Basta N, Brandon E, Casteel S, Denys S, Gron C, Oomen A, Reimer K, Tack K, Van de Wiele T (2011) An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Science of the Total Environment* 409:4016–4030.

WSP, FPInnovations, Pierre Poulin Conseil (2014) Etude sur la production et la commercialisation du biocharbon et ses dérivés. Rapport présenté à la Filière forestière des Premières Nations du Québec. 151 p. et annexes.

- X -

Xia Q, Peng C, Lamb D, Mallavarapu M, Naidu R, Ng JC (2016) Bioaccessibility of arsenic and cadmium assessed for *in vitro* bioaccessibility in spiked soils and their interaction during the Unified BARGE Method (UBM) extraction. *Chemosphere* 147:444–450. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.091

Xie T, Reddy KR, Wang C, Yargicoglu E, Spokas K (2015) Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45:939–969. doi: 10.1080/10643389.2014.924180

Xu P, Sun C-X, Ye X-Z, Xiao WD, Zhang Q, Wang Q (2016a) The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 132:94–100. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.05.031

Xu Y, Fang Z, Tsang EP (2016b) *In situ* immobilization of cadmium in soil by stabilized biochar-supported iron phosphate nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research* 23:19164–19172. doi: 10.1007/s11356-016-7117-z

- Y -

Yang X, Liu J, McGrouther K, Huang H, Lu K, Guo X, He L, Lin X, Che L, Ye Z, Wang H (2016a) Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil. *Environmental Science and Pollution Research* 23:974–984. doi: 10.1007/s11356-015-4233-0

Yang Z, Fang Z, Zheng L, Cheng W, Tsang PE, Fang J, Zhao D (2016b) Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 132:224–230. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.06.008

Yao Z, Li J, Xie H, Yu C (2012) Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences* 16:722–729. doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.099

Yiwei C, Guijian L, Lei W, Yu K, Jianli Y (2008) Occurrence and fate of some trace elements during pyrolysis of Yima Coal, China. *Energy & Fuels* 22:3877–3882. doi: 10.1021/ef800485w

Yuan H, Lu T, Wang Y, Huang H, Chen Y (2014) Influence of pyrolysis temperature and holding time on properties of biochar derived from medicinal herb (*Radix isatidis*) residue and its effect on soil CO<sub>2</sub> emission. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110:277–284. doi: 10.1016/j.jaap.2014.09.016

- Zainul A, Koyro H-W, Huchzermeyer B, Gul B, Khan MA (2017) Impact of a biochar or a compost-biochar mixture on water relation, nutrient uptake and photosynthesis of *Phragmites karka*. *Pedosphere*. doi: 10.1016/S1002-0160(17)60362-X
- Zeng F, Ali S, Zhang H, Ouyang Y, Qiu B, Wu F, Zhang G (2011) The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution* 159:84–91. doi: 10.1016/j.envpol.2010.09.019
- Zhang G, Guo X, Zhao Z, He Q, Wang S, Zhu Y, Yan Y, Liu X, Sun K, Zhao Y, Qian T (2016) Effects of biochars on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil. *Environmental Pollution* 218:513–522. doi: 10.1016/j.envpol.2016.07.031
- Zhang H, Dang Z, Zheng LC, Yi XY (2009) Remediation of soil co-contaminated with pyrene and cadmium by growing maize (*Zea mays* L.). *International Journal of Environmental Science & Technology* 6:249–258.
- Zhang X, He L, Sarmah AK, Lin K, Liu Y, Li J, Wang H (2014) Retention and release of diethyl phthalate in biochar-amended vegetable garden soils. *Journal of Soils and Sediments* 14:1790–1799. doi: 10.1007/s11368-014-0929-x
- Zhang X, Wang H, He L, Lu K, Sarmah A, Li J, Bolan NS, Pei J, Huang H (2013) Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research* 20:8472–8483. doi: 10.1007/s11356-013-1659-0
- Zhang Z, Rengel Z, Meney K, Pantelic L, Tomanovic R (2011) Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) mediate cadmium toxicity to an emergent wetland species. *Journal of Hazardous Materials* 189:119–126. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.007
- Zhao B, Xu R, Ma F, Li Y, Wang L (2016) Effects of biochars derived from chicken manure and rape straw on speciation and phytoavailability of Cd to maize in artificially contaminated loess soil. *Journal of Environmental Management* 184:569–574. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.10.020
- Zhou D, Liu D, Gao F, Li M, Luo X (2017) Effects of biochar-derived sewage sludge on heavy metal adsorption and immobilization in soils. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14:681. doi: 10.3390/ijerph14070681
- Zhou J, Chen H, Huang W, Arocena JM, Ge S (2016) Sorption of atrazine, 17 $\alpha$ -Estradiol, and phenanthrene on wheat straw and peanut shell biochars. *Water, Air and Soil Pollution* 227:7. doi: 10.1007/s11270-015-2699-5
- Zielińska A, Oleszczuk P (2015) Evaluation of sewage sludge and slow pyrolyzed sewage sludge-derived biochar for adsorption of phenanthrene and pyrene. *Bioresource Technology* 192:618–626. doi: 10.1016/j.biortech.2015.06.032

## **Valorisations**

## *Valorisations*

## Articles

Janus A., Pelfrêne A., Sahmer K., Heymans S., Deboffe C., Douay F., Waterlot C. (2017) *Value of biochars from Miscanthus x giganteus cultivated on contaminated soils to decrease the environmental availability of metals in multicontaminated aqueous solutions*. Environmental Science and Pollution Research 24(22), 18204-18217

Janus A., Goulas A., Pelfrêne A., Douay F., Waterlot C. (2017) *Determination of PAH concentrations by ultra fast liquid chromatography using a core-shell technology - Evaluation of their sorption on biochar*. Measurement 106, 137-142

Janus A., Pelfrêne A., Heymans S., Deboffe C., Douay F., Waterlot C. (2015) *Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on Miscanthus biochars*. Journal of Environmental Management 162, 275-289

## Communications affichées (Poster)

Janus A., Pelfrêne A., Sahmer K., Heymans S., Deboffe C., Douay F., Waterlot C. *Interest of Miscanthus biochars to decrease the availability of metals and PAHs in aqueous solutions*. Conference Contaminated sites 2016 (Bratislava - Slovaquie, septembre 2016).

Janus A., Pelfrêne A., Heymans S., Deboffe C., Douay F., Waterlot C. *Interest of Miscanthus biochars to decrease the availability of metals and PAHs in aqueous solutions*. The Joint International Biochar Symposium 2015: Understanding Biochar Mechanisms for Practical Implementation (Geisenheim - Allemagne, septembre 2015).





# Determination of PAHs by ultra fast liquid chromatography using a core-shell technology – Application to their determination after using biochar as adsorbent



Adeline Janus<sup>a</sup>, Anaïs Goulas<sup>a,b</sup>, Aurélie Pelfrêne<sup>a</sup>, Francis Douay<sup>a</sup>, Christophe Waterlot<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Yncrea Hauts-de-France, Laboratoire Génie Civil et géoEnvironnement (LGCgE), 48 boulevard Vauban, 59046 Lille Cedex, France

<sup>b</sup> Université Lille 2 Droit et Santé, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 3 rue du Professeur Laguesse, F-59006 Lille Cedex, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 12 October 2016

Received in revised form 2 April 2017

Accepted 16 April 2017

Available online 19 April 2017

### Keywords:

PAH

Biochar

Core-shell particle

Ultra fast liquid chromatography

## ABSTRACT

The C<sub>18</sub> column (250 mm × 4.6 mm) packed with 5 μm core-shell particles was used in an effort to optimize the separation of 8 polycyclic aromatic hydrocarbons under very low pressure values (44–52 bars), low temperature (16 °C) and in 13 min. Chromatogram and peaks of each polycyclic aromatic hydrocarbon studied, obtained using an ultra fast liquid chromatography fitted with this column and equipped with a diode array detector, were compared with those obtained using two other traditional C<sub>18</sub> columns, packed with fully porous 5 μm particles, usually used in our laboratory and specifically designed for the separation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Thinnest peaks, highest sensitivity and efficiency are the main results related to the core-shell technology of the recent Kinetex column compared to more common C<sub>18</sub> columns due to the bed uniformity and packing quality of the recent core-shell column. On the other hand, reduced retention time was highlighted for each polycyclic aromatic hydrocarbon using the column packed with core-shell particles resulting from the lower surface area of these particles compared to the totally porous particles of the both other columns used. Limits of detection and quantification, linearity range and repeatability were determined for the method developed with the core-shell column. A practical application was realized by evaluating the sorption capacity of the 8 polycyclic aromatic hydrocarbons studied in mixture using a biochar made from woody plants. To this end, the biochar was mixed with aqueous solution spiked with the mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons and a kinetic study of their sorption was conducted. Sorption percentage was higher than 89% for each polycyclic aromatic hydrocarbon studied showing that the studied biochar could be good and low cost alternative products for the sorption of this type of pollutants.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous in the environment (soils, sediments, atmospheric particles, suspended particles in water) and in food chain. A number of PAHs are known to have genotoxic, mutagenic and carcinogenic effects [1]. These compounds are usually analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry and liquid chromatography (LC) fitted with a mass spectrometry, diode array detector (DAD) and/or fluorescence detector [2–6], for which the sensitivity is the greatest [7]. The separation of PAHs by LC is frequently performed using columns packed with the octadecyl group bonded type silica gel (C<sub>18</sub>) but in the last decades, the perfor-

mance of the system was improved using ultra-high pressure liquid chromatography (UHPLC) system and columns packed with particles of sub-2-μm order, like pellicular and fused-core particles [8–14]. In the 1990s, a second generation of columns appeared [15] and more recently, columns packed with core-shell particles, called the third generation, were commercially available. The stationary phase particles of these columns are composed of a solid silica core surrounded by a homogeneous and durable porous layer, allowing better efficiencies than totally porous particles of the same size [8–12,16,17]. Because columns packed with sub-2-μm particle size need an UHPLC system, larger diameter shell particles (5 μm) have been recently commercialized to be used on low pressure systems. The van Deemter equation has been recently subjected to an interesting discussion about its use in modern high performance liquid chromatography [18]. This equation was used to study the properties of various Kinetex columns. Efficiency and performance of

\* Corresponding author.

E-mail address: [christophe.waterlot@yncrea.fr](mailto:christophe.waterlot@yncrea.fr) (C. Waterlot).

these columns were improved with regard to each term of the Van Deemter plate height equation, i.e.  $HETP = A + B/u + C.u$ , where  $HETP$  is the height equivalent to a theoretical plate,  $u$  the linear velocity of the mobile phase and  $A$ ,  $B$ ,  $C$  the Eddy diffusion term, the longitudinal diffusion/acquity particles and the mass transfer coefficients, respectively [12–17,19]. The  $A$  parameter value, related to the flow of the mobile phase along the stationary phase, depends on the particle size. It was shown that this parameter decreases using a Kinetex column due to the uniformity of the distribution of the core-shell particles inside. On the other hand, Guiochon and Gritti (2011) showed that the performance improvement of the column packed with core-shell particles was due to the packing quality of this type of column for which the Eddy diffusion term is significantly smaller (–40%) than that of the column packed with fully porous particles [12]. In the same way, the  $B$  parameter decreases with the low porosity of the Kinetex core-shell particles. Finally, the improvement of speed of mass transfer of the solutes into and out of the particles reduces the radial temperature gradients, lowering the  $C.u$  mass transfer term; this is permitted by the impermeable solid cores of particles [12–17,19].

The current study aimed at (i) comparing the retention and the resolution of various columns after optimizing separation of 8 PAHs using an ultra fast liquid chromatography (UFLC) system fitted with a diode array detector (DAD) and the Kinetex-C<sub>18</sub> column packed with the recent 5 μm core-shell particles and (ii) using the proposed methodology to evaluate the sorption efficiency of 8 PAHs by a biochar made from woody plants. The biochars are defined as the carbon-rich products obtained when biomass (such as wood, manure or leaves) is thermally decomposed in the absence of oxygen [20]. For some years now, biochars have demonstrated their efficiency in modifying soil parameters, improving the soil's agronomic potential and managing mono- and multi-contaminated soils [21].

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

Separation conditions were developed with 8 individual PAHs (Sigma-Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France) for which name is given hereafter: naphthalene (Naph), acenaphthylene (Acy), fluorene (Flu), acenaphthene (Ace), phenanthrene (Phe), anthracene (Anth), fluoranthene (Fluo), and pyrene (Pyr). Working standard solutions were prepared by diluting a mixture of the 8 PAH at 10 mg L<sup>-1</sup> in acetonitrile (HPLC quality, purity > 99.9%, Chromasolv®, Sigma-Aldrich) to obtain solutions at 1.25, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 25, 37.5, 50, 62.5, 75, 87.5, 100, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 and 1000 μg L<sup>-1</sup>. All these solutions were stored at 4 °C in the dark to avoid solvent evaporation and/or degradation of PAHs by UV light. Uracil (purity: 99%, Sigma-Aldrich), a non-retained compound in reversed phase, was dissolved in water (AnalaR Normapur, VWR, Fontenay-Sous-Bois, France) and used to determine void time ( $t_0$ ).

### 2.2. Apparatus

All chromatographic analyses were carried out using an UFLC system (Prominence, Shimadzu, Tokyo, Japan). It consisted of the CBM-20A controller, the DGU-20A5R degassing unit, the LC-20AD pump, the SIL-20AC thermostated autosampler and the CTO-20AC column oven. Finally, the SPD-M20A diode array detector and the LabSolutions software (Shimadzu) were used to control the system, acquire and process the data. The separation of PAHs was performed by means of the 250 mm × 4.6 mm Kinetex-C<sub>18</sub>

column packed with the recent 5 μm core-shell particles (Phenomenex, Le Pecq, France). The mobile phase was a mixture of acetonitrile and water. Its composition depended on the analysis time (Table 1). 20 μL of sample solution were automatically injected and the temperatures of the autosampler and column oven were maintained at 16 °C. The PAH concentrations were determined considering their respective wavelengths for which the absorbance was maximum (Naph: 220 nm, Acy: 228 nm, Flu: 260 nm, Ace: 225 nm, Phe: 250 nm, Anth: 251 nm, Fluo: 235 nm, Pyr: 240 nm). Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were determined from the ratios signal-to-noise of 3 and 10, respectively [5,6].

### 2.3. Retention and separation factors and column parameters

From the liquid chromatography theory and definitions, the following mathematical equations can be summarized in order to define the quantitative information from the areas, or height of the peaks and the qualitative information like the retention time in an analytical chromatogram [22,23].

Retention factor ( $k'$ ), selectivity factor ( $\alpha$ ) were calculated following the Eqs. (1) and (2).

$$k' = \frac{t'_R - t_0}{t_0} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} \quad (2)$$

where  $t'_R$  was the corrected retention time of PAHs, expressed as the difference between their respective retention time and the elution time of the non-retained uracil called void time ( $t_0$ ).

Efficiency (Eq. (3)), selectivity (Eq. (4)), capacity factor (Eq. (5)) and resolution (Rs; Eq. (6)) were obtained according to the mathematical equation described under.

$$\text{Efficiency} = \frac{\sqrt{N}}{4} \quad (3)$$

$$\text{Selectivity} = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \quad (4)$$

$$\text{Capacity factor} = \frac{k'}{k' + 1} \quad (5)$$

$$Rs = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \times \frac{k'}{k' + 1} \quad (6)$$

where  $N$  was the number of theoretical plates which was defined as the Eq. (7). To complete the list of column parameters, theoretical plate ( $H$  or  $HETP$ ) was calculated following the Eq. (8), where  $L$  was the column length (μm) and the reduce plate height ( $h$ ) was determined according to the Eq. (9) in order to compare the efficiency of the core-shell column with two more traditional columns packed with fully porous particles [13].

$$N = \frac{5.545t_R}{\delta^2} \quad (7)$$

**Table 1**  
Gradient used for the UFLC separation of the 8 PAHs.

Time (min)	CH <sub>3</sub> CN <sup>a</sup> (%)	Flow (mL min <sup>-1</sup> )
0	70	0.8
6.99	80	0.8
7.0–13	80	0.8

<sup>a</sup> Water was the other component of mobile phase.

$$H = \frac{L}{N} \quad (8)$$

$$h = \frac{H}{d_p} \quad (9)$$

where  $d_p$  was the mean particle diameter of the column studied ( $d_p = 4.6 \mu\text{m}$ ).

#### 2.4. Immobilization test of PAHs

An evaluation of the sorption efficiency of 8 PAHs by one biochar was checked. The biochar used in this experiment was commercialized biochar, made from woody plants (hornbeam, beech and oak) and was produced by pyrolysis for 12 h at 400 °C by the Carbonerie (France) under  $\text{N}_2$  gas flow. The physico-chemical parameters of the biochar were determined by CIRAD (Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement). The specific surface area (SSA) of biochars was measured from  $\text{N}_2$  isotherms using a Micromeritics ASAP2020 analyzer; the data were fitted to the Brunauer-Emmet-Teller equation (BET) to calculate the surface area. The biochar's porosity was determined with a Micromeritics Autopore IV 2500 mercury porosimetry analyzer. The total C, H, N contents were measured using an elemental analyzer (Variomacrocube, Elementar). The results were summarized in Table 2. All measurements were made in triplicate except the determination of SSA and porosity.

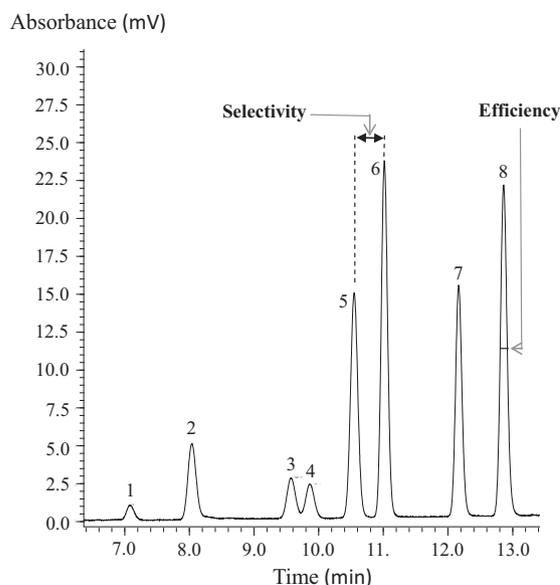
Before using the biochar, it was ground and sieved to particles less than 2 mm. A mass of 0.4 g of biochar was weighed in a polypropylene centrifuge tube filled with 19.76 ml of ultrapure water and placed on a rotary shaker for 24 h at 12 rpm in a dark room at 20 °C. After equilibrium and following the recommendation of Hale et al. [24], 240  $\mu\text{l}$  of acetonitrile (HPLC quality, purity >99.9%, Chromasolv<sup>®</sup>, Sigma-Aldrich) spiked with 8 PAHs were added in each tube in order to obtain the following concentrations: Naph: 3.68  $\text{mg L}^{-1}$ , Acy: 3.77  $\text{mg L}^{-1}$ , Ace: 3.74  $\text{mg L}^{-1}$ , Flu: 1.68  $\text{mg L}^{-1}$ , Phe: 1.02  $\text{mg L}^{-1}$ , Anth: 1.16  $\text{mg L}^{-1}$ , Flu: 0.17  $\text{mg L}^{-1}$ , Pyr: 0.28  $\text{mg L}^{-1}$ . The biochar-solution ratio was 1:50. Then, the solution was placed in agitation at 12 rpm and samples were made at 1, 7, 15, 60 min, and 24 h. The samples were then centrifuged for 10 min at 4000 rpm and each supernatant was analyzed using the UFLC fitted with the core-shell column.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Chromatogram of the PAHs studied

##### 3.1.1. Chromatogram and peak characteristics

Retention ( $k'$ ) and selectivity ( $\alpha$ ) factors, efficiency, selectivity and capacity factor were calculated from the chromatogram obtained presented in Fig. 1. As shown in this figure, the separation of the 8 PAHs studied was effective in 13 min with only one pair of partially co-eluted PAHs. The chromatogram was obtained using the core-shell column operated at 16 °C under low pressure values (from 44 to 52 bars or from 670 to 782 psi) according to the conditions (mobile phase composition, flow rate) described in Table 1. These conditions were perfectly adapted to avoid the solvent evaporation, to stabilize PAHs with the lowest molecular mass, to limit the consumption of mobile phase and to increase the lifetime of columns. The results obtained using the core-shell column (Table 3)



1. Naphthalene; 2. Acenaphthylene; 3. Fluorene; 4. Acenaphtene; 5. Phenanthrene; 6. Anthracene, 7. Fluoranthene; 8. Pyrene

Fig. 1. Chromatogram of the 8 PAHs studied obtained with the Kinetex column at 16 °C and 254 nm.

were compared with those obtained using two other more conventional  $\text{C}_{18}$  columns with the same size (250 mm  $\times$  4.6 mm) and packed with 5  $\mu\text{m}$  fully porous particles: Supelcosil LC-PAH (Supelco, Sigma-Aldrich) and Spherisorb PAH (Alltech, Waters, Guyancourt, France), usually used in our laboratory for the PAH analysis with the gradient described in Table 1. The whole of the results were summarized in Tables 4 and 5, for the Supelcosil LC-PAH and Spherisorb PAH columns, respectively. The advantages in using the core-shell column are the short-time analysis (13.0 vs. 16.1 and 17.2 min) and the maximum value of  $k'$  (3.7 vs. 5.5 and 6.1). These results highlighted the reduced retention of PAHs with core-shell particles of the Kinetex column resulting from the lower surface area of these particles compared to the totally porous particles of the two other columns employed in this study. Furthermore, the structure of the core-shell particles allows more homogeneous and shorter pathways taken by the compounds through the recent column, in comparison to those taken in traditional columns [12,25]. This results fitted well with the study of Gritti et al. (2007) in which the retention times of two PAHs was larger on the column packed with fully particles than on the Halo column packed with 2.7  $\mu\text{m}$  core-shell particles due to the fact that the surface area available for adsorption is larger for the former than for the Halo column [26]. The three main explanations proposed by the authors were (i) the short hold-up time in the column packed with core-shell particles, (ii) presence of axial diffusion at a shorter time in this column than the former and (iii) the smaller Eddy dispersion term in the column packed with core-shell particles than those with fully particle for low molecular weight compounds.

In comparison with the columns packed with fully porous particles, Vanderheyden et al. (2013) showed a clear improvement in

Table 2  
Physico-chemical parameters of the biochar studied.

Biochar	C (%)	H (%)	N (%)	Density	SSA ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Porosity (%)
	79.00 $\pm$ 2.06	1.51 $\pm$ 0.01	0.980 $\pm$ 0.042	0.299 $\pm$ 0.004	121.6	11.4

**Table 3**  
Characteristics of the chromatogram and the peak of each PAH studied using the Kinetex column at 16 °C.

PAH	Retention and separation factors							Columns parameters		
	$t_R$	$k'$	$a$	Efficiency	Selectivity	Capacity factor	Resolution	N	H	h
Naphthalene	7.17	1.6		42.1		0.6		28,351	8.82E-04	1.9
Acenaphthylene	8.13	1.9	1.2	43.8	0.2	0.7	5.2	30,685	8.15E-04	1.8
Fluorene	9.66	2.5	1.3	48.1	0.2	0.7	7.7	37,034	6.75E-04	1.5
Acenaphthene	9.96	2.6	1.0	48.3	0.0	0.7	1.4	37,388	6.69E-04	1.5
Pheanthrene	10.6	2.9	1.1	60.6	0.1	0.7	3.8	58,820	4.25E-04	0.9
Anthracene	11.1	3	1.1	70.1	0.1	0.8	2.9	78,530	3.18E-04	0.7
Fluoranthene	12.2	3.4	1.1	73.4	0.1	0.8	6.9	86,233	2.90E-04	0.6
Pyrene	12.9	3.7	1.1	73.8	0.1	0.8	4.0	87,230	2.87E-04	0.6

**Table 4**  
Characteristics of the chromatogram and the peak of each PAH studied using the Supelcosil LC PAH column at 16 °C.

PAH	Retention and separation factors							Columns parameters		
	$t_R$	$k'$	$a$	Efficiency	Selectivity	Capacity factor	Resolution	N	H	h
Naphthalene	7.0	1.6		23.5		0.6		8866	2.82E-03	6.1
Acenaphthylene	9.2	2.0	1.3	25.1	0.2	0.7	3.4	10,104	2.47E-03	5.4
Fluorene	12.0	2.7	1.3	34.9	0.2	0.7	5.9	19,489	1.28E-03	2.8
Acenaphthene	13.5	2.8	1.1	40.3	0.1	0.7	1.8	26,036	9.60E-04	2.1
Pheanthrene	16.0	3.3	1.2	39.6	0.2	0.8	4.6	25,055	9.98E-04	2.2
Anthracene	19.4	4.2	1.2	28.2	0.2	0.8	4.5	12,737	1.96E-03	4.3
Fluoranthene	22.8	5.0	1.2	41.2	0.2	0.8	5.6	27,166	9.20E-04	2.0
Pyrene	25.3	5.5	1.1	47.0	0.1	0.8	3.7	35,303	7.08E-04	1.5

**Table 5**  
Characteristics of the chromatogram and the peak of each PAH studied using the Spherisorb PAH column at 16 °C.

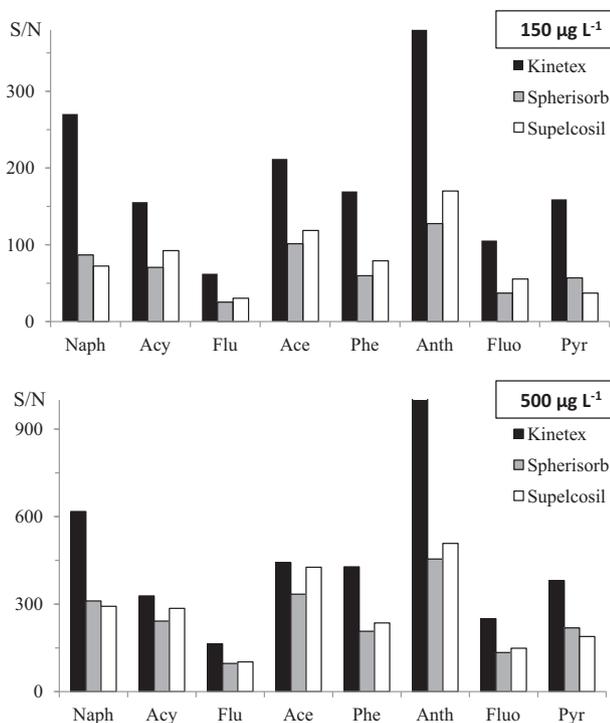
PAH	Retention and separation factors							Columns parameters		
	$t_R$	$k'$	$a$	Efficiency	Selectivity	Capacity factor	Resolution	N	H	h
Naphthalene	8.6	2.1		30.2		0.7		14,620	1.71E-03	3.7
Acenaphthylene	11.1	2.6	1.3	32.9	0.2	0.7	4.8	17,298	1.45E-03	3.1
Fluorene	13.9	3.2	1.2	46.8	0.2	0.8	13.8	35,030	7.14E-04	1.6
Acenaphthene	15.1	3.3	1.0	47.5	0.0	0.8	2.1	36,150	6.92E-04	1.5
Pheanthrene	18.0	4.0	1.2	33.6	0.2	0.8	4.5	18,071	1.38E-03	3.0
Anthracene	21.5	4.8	1.2	37.3	0.2	0.8	5.6	22,206	1.13E-03	2.4
Fluoranthene	24.6	5.6	1.2	58.2	0.1	0.8	6.7	54,237	4.61E-04	1.0
Pyrene	27.0	6.1	1.1	63.3	0.1	0.9	4.5	64,152	3.90E-04	0.8

separation power using core-shell particle columns allowing faster separations at the same efficiency and higher separation resolution at the same analysis time [27]. These factors contributed to the fact that the peak of each PAH studied were more symmetrical using the core-shell column than those obtained with the other two columns [28]. In this study, selectivity and capacity factor were quite similar whatever the three studied columns. In contrast, efficiency was better for the core-shell column than the columns fitted with totally porous particles. This results correlated well with the findings of Vanderheyden et al. (2013). On the other hand, it was well established that the impermeability of particle cores induced a reduction of interparticle mass transfer and an improvement of the efficiency [16,17,19,29]. Even if the analysis time was significantly shorter with the core-shell column, the resolution values were higher than 1.4, suggesting a good separation of all the PAHs studied. Moreover, with the core-shell column, peaks were narrower (0.158–0.207 min) than those obtained with Spherisorb (0.257–0.445 min) and Supelcosil (0.282–0.558 min) columns. This was in agreement with the efficiency of the column, which is, in part, dependent on the number of effective theoretical plates. Depending on the PAH compounds, the number of effective theoretical plates of the core-shell column ranged from 28,466 to 87,585 ( $h = 0.57–1.76$ ). These values were globally 3 and 2 times higher than those calculated for the two totally porous particles.

Although the resolution was quite similar between the core-shell column and the two columns packed with fully porous particles, the peaks of more retained compounds were broader using these two columns than the core-shell column under the experimental conditions. This finding is further corroborated by the fact that the core-shell particles have a low retention capacity compared to the fully porous particles, reducing the mass transfer resistance [12,19,25].

### 3.1.2. Sensitivity

Signal-to-noise ratios (S/N) were measured on chromatograms to compare sensitivity of the analytical method using the three columns studied and mixtures of the 8 PAHs at 150 and 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  concentration levels, following the experimental conditions described in Table 1. Values of ratios obtained with the core-shell column were higher than those with the other two columns (Fig. 2). For instance, ratios obtained with the column packed with core-shell particles were 1.0–2.3 times greater at 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 1.7–4.3 times greater at 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  than ratios calculated from the results obtained using the Spherisorb and Supelcosil columns, respectively. Thinnest peaks, highest sensitivity and efficiency are the main results related to the core-shell technology of the Kinetex column compared to the other two studied columns due to the bed uniformity and packing quality of this new column. All these



**Fig. 2.** Signal-to-noise ratios (S/N) obtained for the 8 PAHs at the concentrations of 150 and 500 µg L<sup>-1</sup>.

results agreed with those obtained with other columns fitted with the technology core-shell [17,25].

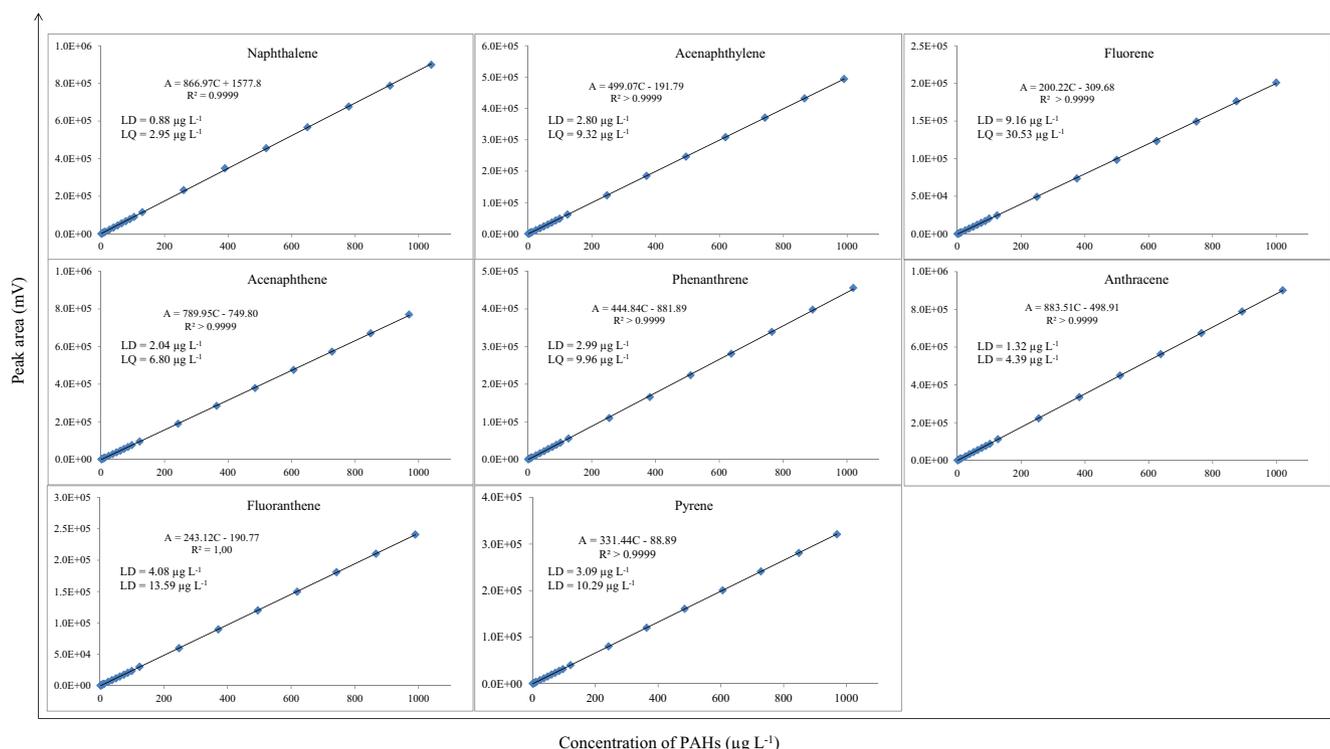
### 3.1.3. Figures of merit of the analytical method using the Kinetex columns at 16 °C

Linearity was studied using the 21 mixtures prepared from the solution of each PAH. Their concentrations ranged from 1.25 to

1000 µg L<sup>-1</sup> (see Section 2.1). As shown in Fig. 3, the correlation coefficients were very good for the 8 PAHs studied ( $R^2 \geq 0.9999$ ). Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were determined taking into account the S/N ratio as described in previous studies [5,6] and were in the range 0.88–9.16 µg L<sup>-1</sup> and 2.95–30.53 µg L<sup>-1</sup>, respectively, depending on the PAH. To complete the study, the repeatability of the analytical method was investigated by injecting consecutively ten replicates of PAH solutions at 10 µg L<sup>-1</sup>. The relative standard deviations (RSD), calculated for each PAH from their respective peak areas, were below 2.5%, suggesting the excellent repeatability of the analytical procedure.

### 3.2. Effects of biochar on the immobilization of the PAHs studied

The biochar sorption efficiency was evaluated by comparing the PAH concentrations added at the starting point and those measured at the different time steps. As observed in Fig. 4, the biochar shows a high efficiency to sorb the 8 PAHs. Indeed, after 1 min, >90% of each PAH was sorbed by the biochar. In addition of its fast effectiveness, the sorption efficiency stayed strong during all the experiment. Effectively, after 24 h, the percentage of PAH sorbed was higher than 97% for all the PAHs, except for the fluoranthene which showed the same sorption efficiency (89%) as the one at 1 min ( $p > 0.05$ ). Under the experimental conditions used in the present study, no competition between the 8 PAHs was highlighted due to the fact that the sorption was high for all the PAHs studied. These results are quite similar to those obtained by Li et al. (2014) who observed a sorption efficiency approximately equal to 90% for phenanthrene, fluorene and pyrene exposed to wheat straw biochars during 48 h [30]. More generally, several studies have demonstrated the efficiency of biochars to remove pollutants from solution, whether for organic or inorganic pollutants [31,32]. It was therefore suggested that biochar from woody plants was a good and low cost alternative for PAH sorption, and thus for their immobilization in water.



**Fig. 3.** Calibration curves, equations and limits of detection (LD) and quantification (LQ) for the 8 PAHs studied.

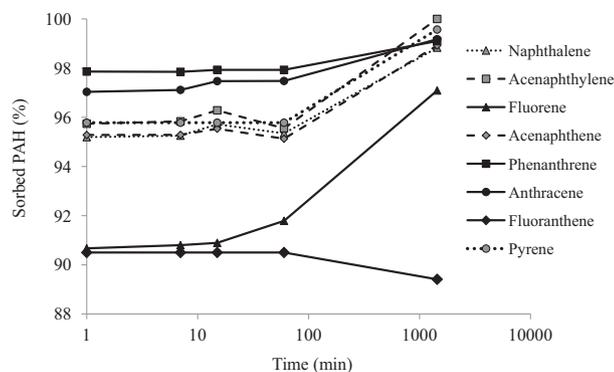


Fig. 4. Efficiency of biochar towards the sorption of the 8 PAHs studied.

#### 4. Conclusion

The use of the recent 5  $\mu\text{m}$  core-shell particles of the core-shell column allowed a fast separation of the 8 PAHs in 13 min. Although the efficiency of columns packed with core-shell particles has been already demonstrated in previous studies, this work showed that the 8 PAHs studied can be separated without major changing in term of peak resolution even if less retention of PAHs by core-shell particles was highlighted compared to that existing with fully porous particles in more traditional  $\text{C}_{18}$  columns.

The thinnest peaks and best sensitivity and efficiency were obtained with this new column packed with 5  $\mu\text{m}$  Kinetex- $\text{C}_{18}$  core-shell particles. These two parameters allowed getting low detection limits and a very good repeatability of the analytical method, which was used to evaluate the sorption capacity of PAHs on biochar. This wood biochar shown a high efficiency to sorb the 8 PAHs studied (>89%). It is worth noting that these sorption phenomena were persistent over time. On the other hand, it doesn't seem to have competition between the PAHs studied under the experimental conditions. Therefore, biochar appeared as a good candidate for the immobilization of PAHs in water. In further investigations, this technique should be used to study the effects of biochars, used as amendment for soils contaminated by PAHs, on the availability and phytoavailability of these pollutants using earthworms and ryegrass as laboratory models.

#### References

- [1] M. Muntaz, J. George, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, ATSDR, Atlanta, Georgia, 1995.
- [2] L. Hollosi, T. Wenzl, J. Chromatogr. A 1218 (2011) 23–31.
- [3] L.D. Gratz, S.T. Bagley, D.G. Leddy, J.H. Johnson, C. Chiu, P. Stommel, J. Hazard. Mater. 74 (2000) 37–46.
- [4] J.D. Berset, M. Ejem, R. Holzer, P. Lischer, Anal. Chim. Acta 383 (1999) 263–275.
- [5] J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination, Anal. Chim. Acta 605 (2007) 102–107.
- [6] F. Sun, D. Littlejohn, M.D. Gibson, Anal. Chim. Acta 364 (1998) 1–11.
- [7] G.M. Titato, F.M. Lanças, J. Chromatogr. Sci. 44 (2006) 35–40.
- [8] E. Oláh, S. Fekete, J. Fekete, K. Ganzler, Comparative study of new shell-type, sub-2  $\mu\text{m}$  fully and monolith stationary phases, focusing on mass-transfer resistance, J. Chromatogr. A 1217 (2010) 3642–3653.
- [9] S. Fekete, K. Ganzler, J. Fekete, Efficiency of the new sub-2  $\mu\text{m}$  core-shell (Kinetex™) column in practice, applied for small and large molecule separation, J. Pharm. Biomed. Anal. 54 (2011) 482–490.
- [10] S. Fekete, E. Oláh, J. Fekete, Fast liquid chromatography: the domination of core-shell and very fine particles, J. Chromatogr. A 1228 (2012) 57–71.
- [11] J.J. DeStefano, T.J. Langlois, J.J. Kirkland, Characteristics of superficially-porous silica particles for fast HPLC: Some performance comparisons with sub-2- $\mu\text{m}$  particles, J. Chromatogr. Sci. 46 (2008) 254–260.
- [12] G. Guiochon, F. Gritti, Shell particles, trials, tribulations and triumphs, J. Chromatogr. A 1218 (2011) 1915–1938.
- [13] F. Gritti, G. Guiochon, Speed-resolution properties of columns packed with new 4.6  $\mu\text{m}$  Kinetex- $\text{C}_{18}$  core-shell particles, J. Chromatogr. A 1280 (2013) 35–50.
- [14] F. Gritti, G. Guiochon, Mass transfer mechanism in liquid chromatography columns packed with shell particles: would there be an optimum shell structure?, J. Chromatogr. A 1217 (2010) 8167–8180.
- [15] J. Urban, P. Jandera, Z. Kutčerová, M.A. van Straten, H.A. Claessens, A study of the effects of column porosity on gradient separations of proteins, J. Chromatogr. A 1167 (2007) 63–75.
- [16] F. Gritti, I. Leonardis, D. Shock, P. Stevenson, A. Shalliker, G. Guiochon, Performance of columns packed with the new shell particles, Kinetex- $\text{C}_{18}$ , J. Chromatogr. A 1217 (2010) 1589–1603.
- [17] F. Gritti, I. Leonardis, J. Abia, G. Guiochon, Physical properties and structure of fine core-shell particles used as packing materials for chromatography. Relationships between particle characteristics and column performance, J. Chromatogr. A 1217 (2010) 3819–3843.
- [18] F. Gritti, G. Guiochon, The van Deemter equation: assumptions, limits, and adjustment to modern high performance liquid chromatography, J. Chromatogr. A 1302 (2013) 1–13.
- [19] F. Gritti, G. Guiochon, Comparison of heat friction effects in narrow-bore columns packed with core-shell and totally porous particles, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 6310–6319.
- [20] J. Lehmann, S. Joseph, Biochar for Environmental Management: Science and Technology, Earthscan, London; Sterling, VA, 2009.
- [21] A. Janus, A. Pelfrène, S. Heymans, C. Deboffe, F. Douay, C. Waterlot, Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview in *Miscanthus* biochars, J. Environ. Manage. 162 (2015) 275–289.
- [22] T. Fornstedt, P. Forssén, D. Westerlund, Basic HPLC Theory and Definitions: Retention, Thermodynamics, Selectivity, Zone Spreading, Kinetics, and Resolution Analytical Separation Science, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, pp. 1–24.
- [23] C.F. Poole, The Essence of Chromatography, Elsevier, 2003.
- [24] S. Hale, K. Hanley, J. Lehmann, A. Zimmerman, G. Cornelissen, Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 10445–10453.
- [25] F. Gritti, G. Guiochon, Facts and legends on columns packed with sub-3- $\mu\text{m}$  core-shell particles, LCGC North Am. 30 (2012) 586–595.
- [26] F. Gritti, A. Cavazzini, N. Marchetti, G. Guiochon, Comparison between the efficiencies of columns packed with fully and partially porous  $\text{C}_{18}$ -bonded silica materials, J. Chromatogr. A 1157 (2007) 289–303.
- [27] Y. Vanderheyden, D. Cabooter, G. Desmet, K. Broeckhoven, Isocratic and gradient impedance plot analysis and comparison of some recently introduced large size core-shell and fully porous particles, J. Chromatogr. A 1312 (2013) 80–86.
- [28] C. Waterlot, A. Goulas, Temperature effects on retention and separation of PAHs in reversed-phase liquid chromatography using columns packed with fully porous and core-shell particles, J. Chem. (2016) 1–12, Article ID 7294105.
- [29] D.V. McCalley, Some practical comparisons of the efficiency and overloading behavior of sub-2  $\mu\text{m}$  porous and sub-3  $\mu\text{m}$  shell particles in reversed-phase liquid chromatography, J. Chromatogr. A 1218 (2011) 2887–2897.
- [30] H. Li, R. Qu, C. Li, W. Guo, X. Han, F. He, Y. Ma, B. Xing, Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures, Bioresour. Technol. 163 (2014) 193–198.
- [31] B. Chen, Z. Chen, Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures, Chemosphere 76 (2009) 127–133.
- [32] V. Frišák, M. Pipiška, J. Lesný, G. Soja, W. Friesl-Hanl, A. Packová, Utilization of biochar sorbents for  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  ions separation from aqueous solutions: comparative study, Environ. Monit. Assess. 187 (2015) 4093–4108.

# Interest of Miscanthus biochars to decrease the availability of metals and PAHs in aqueous solutions

Adeline Janus<sup>1</sup>, Aurélie Pelfrène<sup>1</sup>, Sophie Heymans<sup>2</sup>, Christophe Deboffe<sup>2</sup>, Francis Douay<sup>1</sup>, Christophe Waterlot<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE), ISA Lille, 48 Boulevard Vauban, 59046 Lille Cedex, France

<sup>2</sup> Néo-Eco Recycling, 59320 Haubourdin, France

Contact: adeline.janus@isa-lille.fr

## Introduction

- In Europe : more than **2.5 millions of potentially contaminated sites**<sup>1</sup>
  - ▶ metals (34.8%)
  - ▶ mineral oils (23.8%)
  - ▶ polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (10.9%)
- **Actual in situ remediation technics:** isolation (e.g. vitrification), removal (e.g. phytoextraction) and stabilization (e.g. phytostabilization)<sup>2</sup>
- New approach: valorization of plant biomass as **biochars**<sup>3</sup>

## Objective

Evaluate the sorption capacity of 9 biochars with Cd, Pb, Zn and PAHs in aqueous solutions

## Biochar production

- 8 biochars produced from *Miscanthus x giganteus*:
  - ▶ a non-wood rhizomatous perennial grass
  - ▶ grown on agricultural soils contaminated by metals
  - ▶ produced according to different pyrolysis conditions:
    - temperature: 400 to 600 °C
    - heating rate: 5 to 10 °C min<sup>-1</sup>
    - duration: 45 to 90 min
  - ▶ named BM1 to BM8
- 1 biochar produced from wood (named BW):
  - ▶ already commercialized
  - ▶ pyrolysis process: 400°C during 12 h



## Materials and methods



### Sorption experiment



Biochar + 0.01M CaCl<sub>2</sub> spiked with:

- Cd, Pb or Zn
- Mix of Cd, Pb and Zn
- Mix of 16 PAHs (list of EPA PAHs)
- Mix of Cd, Pb, Zn and 16 PAHs

Physical

Yield  
Specific surface area (SSA)

Contents of C, H and N

Chemical

Agitation at 12 rpm  
in a dark room at 20°C



Kinetic study :

- 1 min - 7 min
- 15 min - 60 min
- 24 h - 7 d

Analyze:

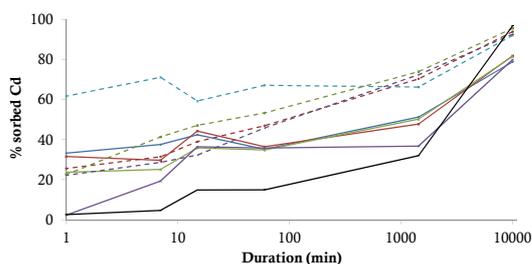
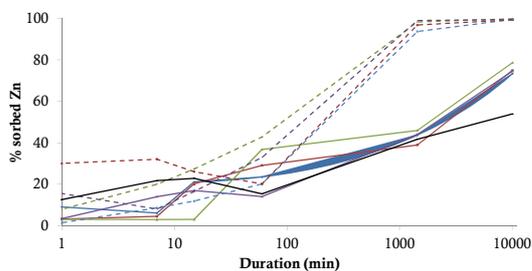
- Metals: AAS
- PAHs: HPLC



### Biochar characterization

## First results

### Sorption experiment



### Biochar characterization

Biochar	Yield (%)	C (%)	H (%)	N (%)	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
BM1	35.3	71.52 ± 0.00	4.04 ± 0.01	0.35 ± 0.05	0.11
BM2	35.3	72.37 ± 0.04	4.03 ± 0.01	0.33 ± 0.02	0.78
BM3	35.6	71.66 ± 0.05	3.98 ± 0.00	0.34 ± 0.01	0.06
BM4	36.4	71.66 ± 0.08	3.98 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.18
BM5	28.5	81.79 ± 0.20	1.99 ± 0.02	0.32 ± 0.03	111.8
BM6	27.8	82.28 ± 0.38	1.77 ± 0.01	0.33 ± 0.03	103.1
BM7	27.8	81.98 ± 0.51	2.16 ± 0.06	0.28 ± 0.00	152.4
BM8	28.5	81.13 ± 0.14	2.07 ± 0.08	0.30 ± 0.01	140.8
BW	/	78.99 ± 2.06	1.51 ± 0.01	0.98 ± 0.04	121.6

### First conclusions

- The pyrolysis process impacts the biochar characteristics
- The biochars produced at 600°C show higher SSA than those produced at 400°C
- The biochars show a high efficiency to sorb Zn and Cd, especially those produced at 600°C
- The sorption efficiency of Miscanthus and wood biochars is similar for Cd

### References

- <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps>
- Martin, T. A., & Ruby, M. V. (2004). Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil. Remediation Journal, 14(3), 35-53.
- Janus et al. (2015). Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on Miscanthus biochars. Journal of Environmental Management 162, 275-289.

The authors would like to thank the Nord-Pas de Calais Council for the financial support of this research, the CIRAD for the production and characterization of the biochars and the competitiveness cluster Team<sup>2</sup>.

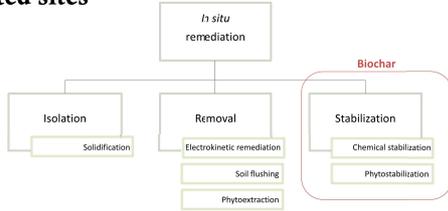


Adeline Janus<sup>1</sup>, Aurélie Pelfrène<sup>1</sup>, Karin Sahmer<sup>1</sup>, Sophie Heymans<sup>2</sup>, Christophe Deboffe<sup>2</sup>, Francis Douay<sup>1</sup>, Christophe Waterlot<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Yncréa Hauts-de-France, Laboratoire Génie Civil et géoEnvironnement (LGCgE), 48 boulevard Vauban, 59046 Lille cedex, France  
<sup>2</sup> Néo-Eco Recycling, 59320 Haubourdin, France  
 Contact: adeline.janus@isa-lille.fr

## Introduction

➤ In Europe : more than 2.5 millions of potentially contaminated sites<sup>1</sup>



➤ New approach: valorization of biomass cultivated on agricultural contaminated soils to produce **biochars**

## Biochar production

- 8 biochars produced from *Miscanthus x giganteus*
  - a non-wood rhizomatous perennial grass
  - grown on agricultural soils contaminated by metals
  - produced according to different pyrolysis conditions:
    - ✓ temperature: 400 and 600 °C
    - ✓ heating rate: 5 and 10 °C min<sup>-1</sup>
    - ✓ duration: 45 and 90 min
  - named BM1 to BM8
- 1 biochar produced from wood (named BW):
  - already commercialized
  - pyrolysis process: 400°C during 12 h



## Biochar characterization

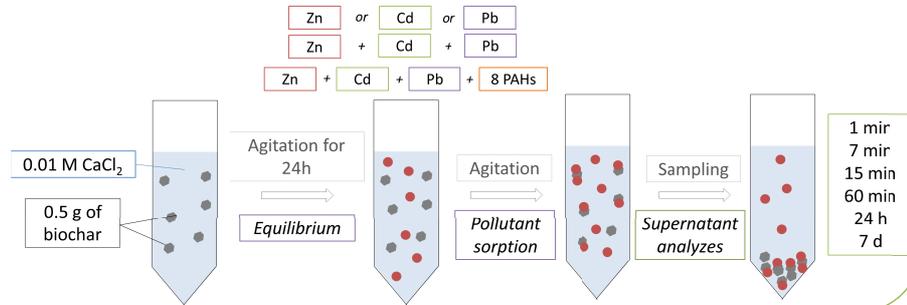


- Chemical**
- ✓ C/H/N
  - ✓ pH
  - ✓ Cation exchange capacity (CEC)
  - ✓ Cd, Pb and Zn concentrations

- Physical**
- ✓ Ash
  - ✓ Volatile matter
  - ✓ Density
  - ✓ Specific surface area
  - ✓ Porosity

## Materials and methods

## Sorption experiment



## Biochar characterization

Table 1 Physical characteristics of the nine studied biochars

Biochar	Ash (%)	Volatile matter (%)	Density	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Porosity (%)
BM1	6.78 ± 0.21	26.54 ± 0.09	0.114 ± 0.002	0.11	73.4
BM2	6.45 ± 0.07	25.76 ± 0.28	0.110 ± 0.001	0.78	77.5
BM3	6.93 ± 0.01	26.50 ± 0.47	0.109 ± 0.001	0.06	61.4
BM4	6.86 ± 0.13	26.71 ± 0.30	0.108 ± 0.001	0.18	79.7
BM5	9.65 ± 0.23	5.47 ± 0.22	0.102 ± 0.002	111.8	75.8
BM6	9.85 ± 0.06	5.86 ± 0.04	0.102 ± 0.002	103.1	8.7
BM7	10.19 ± 0.13	5.51 ± 0.25	0.100 ± 0.003	152.4	80.5
BM8	9.13 ± 0.11	5.97 ± 0.16	0.103 ± 0.001	140.8	20.5
BW	8.30 ± 0.04	6.61 ± 0.29	0.299 ± 0.004	121.6	11.4

Table 2 Chemical characteristics of the nine studied biochars

Biochar	C (%)	H (%)	N (%)	pH	CEC (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	Pseudo-total (mg kg <sup>-1</sup> )		
						Cd	Pb	Zn
BM1	71.52 ± 0.00	4.04 ± 0.01	0.345 ± 0.049	7.92	68.3 ± 2.12	1.5 ± 0.1	25.5 ± 1.1	82.9 ± 7.2
BM2	72.37 ± 0.04	4.03 ± 0.01	0.325 ± 0.021	7.87	67.1 ± 0.37	1.5 ± 0.1	17.1 ± 7.1	76.4 ± 9.7
BM3	71.66 ± 0.05	3.98 ± 0.00	0.340 ± 0.014	7.87	72.3 ± 1.20	1.4 ± 0.2	19.6 ± 1.5	50.9 ± 22.2
BM4	71.66 ± 0.08	3.99 ± 0.01	0.345 ± 0.007	8.05	68.4 ± 5.82	1.3 ± 0.1	15.2 ± 2.3	51.9 ± 2.4
BM5	81.79 ± 0.20	1.99 ± 0.02	0.320 ± 0.028	9.35	30.2 ± 1.26	1.0 ± 0.1	19.5 ± 8.4	66.7 ± 5.2
BM6	82.28 ± 0.38	1.77 ± 0.01	0.330 ± 0.028	9.82	27.4 ± 0.39	1.0 ± 0.1	18.0 ± 5.2	65.7 ± 7.5
BM7	81.98 ± 0.51	2.16 ± 0.06	0.280 ± 0.000	9.75	29.2 ± 1.02	1.0 ± 0.1	25.0 ± 7.0	106.4 ± 15.3
BM8	81.13 ± 0.14	2.07 ± 0.08	0.300 ± 0.014	9.54	30.5 ± 1.36	1.1 ± 0.0	24.2 ± 6.6	96.7 ± 8.3
BW	79.00 ± 2.06	1.51 ± 0.01	0.980 ± 0.042	8.41	0.89 ± 0.10	1.0 ± 0.0	24.2 ± 0.1	12.6 ± 1.6

## Results

## Sorption experiment

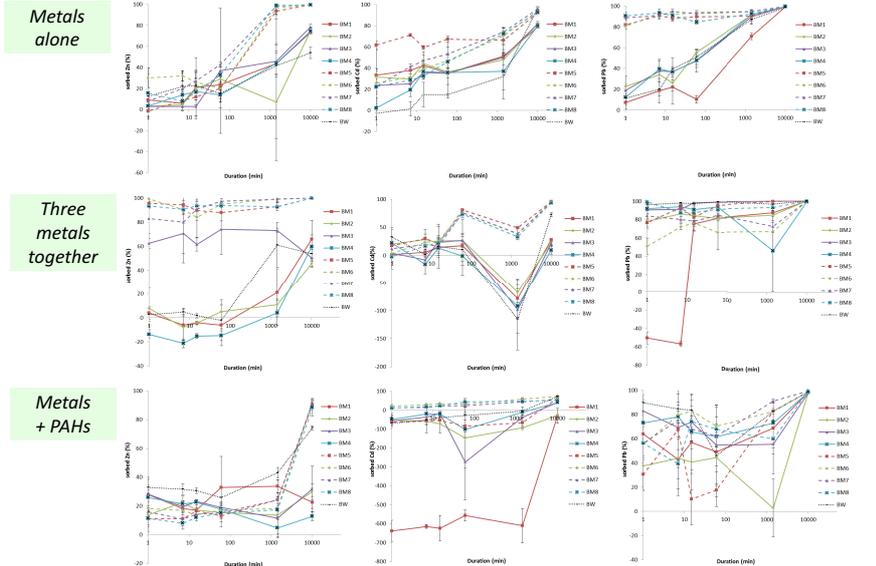


Figure 1 Sorption kinetics of Zn, Cd and Pb by the nine biochars. The solid lines correspond to the *Miscanthus* biochars produced at 400°C and the dashed lines correspond to the *Miscanthus* biochars produced at 600°C. The dotted line corresponds to the biochar made from wood.

## Conclusion

- The pyrolysis process impacts the biochar characteristics
- The biochars produced at 600°C show the highest SSA and pH and the lowest CEC
- The biochars show a high efficiency to sorb the three metals, especially those produced at 600°C
- The presence of metals and PAHs affect the removal efficiency, notably for the biochars produced at 400°C
- The high sorption capacity of *Miscanthus* biochars confirmed these biochars as suitable sorbent for metals