

Proposition de sujet de thèse 2024

(A remplir par les équipes d'accueil et à retourner à Isabelle HAMMAD : hammad@cerege.fr
*à renseigner obligatoirement pour la validation du sujet, (1) : A remplir lors de la campagne d'attribution des allocations, à l'issue de la session de juin des Masters

Sujet de doctorat proposé *: Evaluation du risque chimique induit par la protection des installations marines off-shore par cathode à courant imposé.

Encadrant(s), nom, prénom, adresse mail *:

- Frédéric THERAULAZ, MCF HDR, frederic.theraulaz@univ-amu.fr
- Bruno COULOMB, MCF, bruno.coulomb@univ-amu.fr

Laboratoire *: Laboratoire Chimie Environnement

Tableau récapitulatif du sujet

Candidat(e) ⁽¹⁾	
Nom - Prénom :	
Date de naissance :	
Licence (origine, années, mention) :	
Mention et classement au Master 1 année (Xème sur Y)	
Mention et classement au S3 du Master 2 (Xème sur Y)	
Mention et classement au S4 du Master 2 (Xème sur Y)	
Mention et classement au M2 (année) (Xème sur Y)	
MASTER (nom, université)	
Sujet de doctorat proposé*	Evaluation du risque chimique induit par la protection des installations marines off-shore par cathode à courant imposé.
Encadrants (2 max, indiquer si HDR ou pas)*	Frédéric THERAULAZ, MCF HDR ; Bruno COULOMB, MCF
Laboratoire*	LCE UMR7376
Programme finançant la recherche (indiqué si obtenu ou envisagé) (1)	France Energies Marines OPHARM2 (obtenu)

Sujet de doctorat proposé*

Intitulé* : Evaluation du risque chimique induit par la protection des installations marines off-shore par cathode à courant imposé.

Descriptif *:

Contexte :

Le développement de l'énergie éolienne s'est accéléré après la première crise pétrolière de 1973¹ (Gipe, 1991) avec tout d'abord des développements de fermes industrielles au Etats-Unis et une utilisation de plus petites unités en agriculture. En Europe, les premières turbines ont été installées au début des années 1980 et le Danemark a été le premier pays à mettre en service un parc éolien en mer de 5 MW en 1991 à Vindeby². L'énergie éolienne offshore présente un potentiel de production plus élevé que sur terre et généralement une

¹ Kaldellis John K., Zafirakis D., 2011. The wind energy (r)evolution: A short review of a long history, *Renewable Energy* 36, 1887-1901.

² Gipe P., 1991. Wind energy comes of age California and Denmark, *Energy Policy* 19, 756-767.

meilleure acceptation par la population du fait d'un impact moindre sur les paysages, mais les constructions offshore présentent des contraintes importantes avec des coûts plus élevés, un environnement agressif, et la nécessité de gérer de longues distances jusqu'aux côtes³.

En 2022, les capacités mondiales installées d'énergie éolienne terrestre et offshore étaient respectivement de 836 et 63 GW. En France, l'énergie éolienne représente 8 % de la production d'électricité (18 GW) mais même si le pays possède le deuxième potentiel de ressources éoliennes offshore en Europe derrière le Royaume-Uni, l'éolien offshore n'est pas encore très développé⁴. En effet, le premier parc éolien français a été mis en service fin 2022 à Saint Nazaire. D'autres sites sont en cours de construction à Saint Brieuc, Courseulles-sur-Mer et Fécamp et un projet flottant de démonstration a été déployé en Méditerranée en 2023.

Les structures métalliques des installations offshore peuvent être protégée de la corrosion due à l'eau de mer par deux méthodes : la protection cathodique galvanique (GACP), appelée également anode sacrificielle, ou la protection cathodique par courant imposé (ICCP). L'utilisation de cette dernière technique est bien établie^{5,6} mais les références bibliographiques sur les molécules libérées dans l'eau de mer pendant le fonctionnement de l'ICCP sont rares, sauf en ce qui concerne le chlore libre et la production d'hydrogène, et l'impact de l'ICCP est généralement décrit comme " n'ayant pas d'émissions significatives " ⁷. Cependant, l'électrolyse de l'eau de mer, contenant des ions chlorure et bromure, est capable de générer du chlore (Cl₂) et du brome (Br₂) qui peuvent réagir avec la matière organique (naturelle ou anthropique) présente dans l'eau de mer pour former des sous-produits chlorés et bromés.

Des études précédentes menées au LCE, notamment dans le Golfe de Fos, ont montré que des rejets chlorés en eau de mer peuvent conduire à la formation de différents sous-produits chlorés et bromés, comme le 2,4,6-tribromophénol, un composé stable et bioaccumulable, qui a été détecté dans l'eau de mer et les sédiments, mais également des poissons, des moules et des oursins^{8,9}. Ces rejets chlorés peuvent également contribuer à la formation de bromoforme, contribue à la chimie de l'atmosphère et peut modifier les capacités oxydantes de la troposphère¹⁰. Globalement, dans cette étude, les deux familles de sous-produits de chloration majoritairement retrouvés ont été les trihalométhanes (THM) et les acides haloacétiques (HAA) qui représentaient près de 78% des composés organohalogénés totaux, mais seule une vingtaine de molécules ont pu être identifiées. Les rejets d'eaux chlorées du golfe de Fos induisent probablement un stress oxydatif intense, sont mutagènes et peuvent exercer des défauts de développement chez diverses espèces marines potentiellement consommées par l'Homme.

Objectifs :

Le contexte décrit ci-dessus montre que les installations offshore protégées par ICCP génèrent du chlore et du brome qui peut réagir avec la matière organique naturelle ou anthropique et former des sous-produits chlorés et bromés, potentiellement toxiques et bioaccumulables. Cependant, l'étude bibliographique montre que ce champs disciplinaire n'est pas encore véritablement pris en compte pour évaluer l'impact environnemental des installations offshore et que les mécanismes de formation, l'occurrence, le devenir et la toxicité de ces sous-produits ne sont pas connus.

Le présent projet de recherche vise donc à identifier toutes les formes chimiques de molécules inorganiques et organiques susceptibles d'être libérées dans l'eau de mer pendant le fonctionnement de l'ICCP, à élucider leur mécanisme de formation et à étudier leur devenir dans l'environnement marin. Les composés susceptibles d'être formés pendant le traitement ICCP appartiennent à la catégorie des composés inorganiques (bromamines, bromates) et organiques (y compris les trihalométhanes (THM), les halonitrométhanes (HNM),

³ Desalegn B., Gebeyehu D., Tamrat B., Tadiwose T., Lata A., **2023**. Onshore versus offshore wind power trends and recent study practices in modeling of wind turbines' life-cycle impact assessments, *Cleaner Engineering and Technology* 17, 100691.

⁴ Joalland O., Mahieu P.A., **2023**. Developing large-scale offshore wind power programs: A choice experiment analysis in France, *Ecological Economics* 204, 107683.

⁵ Janowski M., Wantuch A., **2016**. ICCP cathodic protection of tanks with photovoltaic power supply, *E3S Web Conference* 10, 00029.

⁶ Xu L., Xin Y., Zhang H., Lin Z., Li X., **2021**. Challenges and solutions of cathodic protection for marine ships, *Corrosion Communications* 2, 33-40.

⁷ Kirchgeorg T., Weinberg I., Hörnig M., Baier R., Schmid M.J., Brockmeyer B., **2018**. Emissions from corrosion protection systems of offshore wind farms: Evaluation of the potential impact on the marine environment, *Marine Pollution Bulletin* 136, 257-268.

⁸ Manasfi T., Lebaron K., Verlande M., Dron J., Demelas C., Vassalo L., Revenko G., Boudenne J.L., **2019**. Occurrence and speciation of chlorination byproducts in marine waters and sediments in a semi-enclosed bay exposed to industrial chlorinated effluents. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 222, 1-8.

⁹ Lebaron K., Mechiri L., Richard S., Austruy A., Boudenne J.L., Coupé S., **2019**. Assessment of individual and mixed toxicity of bromoform, tribromoacetic-acid and 2,4,6 tribromophenol, on the embryo-larval development of *Paracentrotus lividus* sea urchin. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(20), 20573-20580.

¹⁰ Quivet E., Höhener P., Temime-Roussel B., Dron J., Revenko G., Verlande M., Lebaron K., Demelas C., Vassalo L., Boudenne J.L., **2022**. Underestimation of anthropogenic bromoform released into the environment? *Environmental Science and Technology*, 56, 1522-1533.

les haloacétonitriles (HAN), les haloacétamides (HAMs), les acides haloacétiques (HAA), les haloaldéhydes (HK)¹¹,...

Methodologie :

Le projet s'appuiera tout d'abord sur des expérimentations en milieu contrôlé. L'étude des mécanismes de formation des sous-produits chlorés et bromés pourra être conduite en laboratoire dans un aquarium alimenté en eau de mer synthétique ou naturelle. Un circuit électrique avec un galvanostat et une anode inerte en titane recouvert d'oxydes mixtes métalliques (Ti-MMO) sera utilisé pour contrôler l'intensité du courant imposé. La structure métallique offshore à protéger sera simulée par des plaques d'acier. Ce dispositif permettra de contrôler la qualité de l'eau de mer alimentant l'aquarium, les conditions de température et de luminosité, la densité de courant appliqué à l'ICCP expérimental. Les sous-produits formés dans les différentes conditions pourront être identifiés et quantifiés en phase gazeuse et en phase liquide, entre autres techniques, par GC-MS, GC-ECD et AOX couplé à la chromatographie ionique.

La formation des sous-produits devrait dépendre en grande partie de la densité de courant appliquée mais également de la nature de la matière organique présente dans l'eau de mer (dans cette étude, seule la matière organique naturelle sera prise en considération). Une étape de fractionnement préalable de la matière organique naturelle marine en fonction de la taille moléculaire et/ou de propriétés physico-chimiques pourrait permettre d'identifier les fractions de la matière organique les plus réactives et d'établir un lien entre la nature et l'origine de la matière organique naturelle et la nature des sous-produits formés. La matière organique naturelle marine pourra être notamment caractérisée par l'exploitation de données spectrales de fluorescence et fractionnée par percolation sur des résines échangeuses (séparation en fonction des propriétés physico-chimiques) ou par chromatographie d'exclusion de taille.

La partie finale du projet consistera en une étude en milieu naturel, sur des sites offshore utilisant l'ICCP pour la protection des installations (éoliennes, sous-unité de puissance, plateformes offshore), lors de différentes saisons et en conditions météorologiques/courantologiques variées. Il s'agira d'étudier l'occurrence dans les différents compartiments (eau, air, biote) des sous-produits identifiés durant la phase d'étude en laboratoire et d'identifier de nouveaux sous-produits éventuellement formés. Après installation des éoliennes ou autres plateformes offshore, l'effet récif artificiel entraîne l'arrivée de nouvelles espèces: moules, crabes, anémones et différents poissons, selon l'emplacement géographique. Cette étude pourrait donc permettre d'évaluer une éventuelle contamination par les sous-produits chlorés et bromés de la chaîne trophique.

Détail du Programme finançant la recherche* : OPHARM2 (Offshore Production of Hydrogen from Offshore Wind Advanced Analysis) – Programme France Energies Marine – France 2030 (Novembre 2023 – Octobre 2026)

Les travaux s'intégreront dans le WP5 du projet OPHARM2 qui vise à réaliser une évaluation de l'impact environnemental de la production offshore d'hydrogène par électrolyse par une approche transdisciplinaire utilisant la modélisation numérique de la diffusion du panache des eaux saumâtres chlorées rejetées et l'acquisition de données avec une caractérisation physico-chimique des eaux saumâtres chlorées et des expériences d'écotoxicologie.

Directeur(s) de thèse proposé(s)*

(limiter au plus à deux personnes principales, dont au moins une titulaire de l'HDR)

- Frédéric THERAULAZ, MCF HDR, frederic.theraulaz@univ-amu.fr
- Bruno COULOMB, MCF, bruno.coulomb@univ-amu.fr

Directeur HDR proposé*

Nom - Prénom : **THERAULAZ Frédéric**

Corps : MCF, HDR

Laboratoire (i.e. formation contractualisée de rattachement, éventuellement équipe au sein de cette formation) : **LCE UMR7376**

Adresse mail : frederic.theraulaz@univ-amu.fr

¹¹ Manasfi T., De Meo M., Coulomb B., Di Giorgio C., Boudenne J.L., 2016. Identification of disinfection by-products in freshwater and seawater swimming pools and evaluation of genotoxicity, *Environment International* 88, 94-102.

Choix de cinq publications récentes (souligner éventuellement les étudiants dirigés co-signataires) :

1-O. R. Mouloubou, P. Prudent, S. Mounier, J.L. Boudenne, M. G. Abaker, **F. Théraulaz**

An adapted sequential chemical fractionation coupled with UV and fluorescence spectroscopy for calcareous soil organic matter study after compost amendment, *Microchemical J.*, 124, 139-148, 2016 (10.1016/j.microc.2015.08.007)

2-F. Robert-Peillard, E. P. Barco, M. Ciulu, C. Demelas, **F. Théraulaz**, J.L. Boudenne, B. Coulomb

High throughput determination of ammonium and primary amine compounds in environmental and food samples, *Microchemical J.*, 133, 216-221, 2017 (10.1016/j.microc.2017.03.048)

3-M. Ciulu, N. Olivier, C. Demelas, J.L. Boudenne, B. Coulomb, **F. Théraulaz**, F. Robert-Peillard,

A highly-sensitive microplate fluorimetric method for the high-throughput determination on nitrate ion in aqueous compost extracts, *Microchemical J.*, 138, 424-429, 2018 (10.1016/j.microc.2018.01.042)

4-M. G. Abaker, M. Raynaud, **F. Théraulaz***, P. Prudent, R. Redon, M. Domeizel, C. Martino, S. Mounier,

Rapid on-site assessment of a compost chemical stability parameter by UV and fluorescence spectroscopy coupled with mathematical treatment, *Waste Management*, 113, 413-421, 2020 (10.1016/j.wasman.2020.06.024)

5-C. Ibrahim Irka*, P. Prudent, **F. Théraulaz**, A.-M. Farnet Da Silva, L. Asia, D. Gori, L. Vassalo, A. Durand, C.

Demelas, P. Höhener, P. Wong-Wah-Chung, Treatment of Sewage Sludge Compost Leachates on a Green Waste Biopile: A Case Study for an On-Site Application, *Processes*, 10, 1196, 2022 (10.3390/pr10061196)

Thèses encadrées ou co-encadrées au cours des quatre dernières années*

Nom : **IBRAHIM IRKA** Chaher

Intitulé : : **Développement et validation d'un procédé de traitement sur site de lixiviats de composts de boues de stations d'épuration**

Type d'allocation : **Bourse CIFRE**

Date de début de l'allocation de doctorat : **Juin 2019**

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) : **02 Mars 2023**

Programme finançant la recherche : **Convention d'accompagnement avec entreprise partenaire bourse CIFRE**

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) : **contractuel à la DREAL-PACA**

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : **50 %**

Autre directeur proposé (éventuellement)*

Nom - Prénom : **COULOMB Bruno**

Corps : **MCF**

Adresse mail : bruno.coulomb@univ-amu.fr

Laboratoire (i.e. formation contractualisée de rattachement, éventuellement équipe au sein de cette formation) : **LCE UMR7376**

Choix de cinq publications récentes (souligner éventuellement les étudiants dirigés co-signataires) :

- Vargas-Munoz M.A., Boudenne J.-L., **Coulomb B.**, Robert-Peillard F., Palacio A. « Automated method for the solid phase extraction of tetracyclines in wastewater followed by fluorimetric determination », *Talanta* 270 (2024) 125544 (10.1016/j.talanta.2023.125544).
- **Michel P.**, Boudenne J.-L., Robert-Peillard F., **Coulomb B.** « Analysis of homemade peroxide-based explosives in water: A review », *Trends in Analytical Chemistry Spectroscopy* 158 (2023) 116884 (10.1016/j.trac.2022.116884).
- J.-L. Boudenne, F. Robert-Peillard, **B. Coulomb**, "Chapter two : Inorganic chloramines analysis in water", in "Analysis and formation of Disinfection Byproducts in Drinking Water", *Comprehensive Analytical Chemistry*, Volume 92, pages 31-49, 2021, Elsevier (10.1016/bs.coac.2021.01.002).
- **Affholder M.-C.**, Laffont-Schwob I., **Coulomb B.**, Rabier J., Borla A., Boudenne J.-L., Demelas P., Prudent P. « Implication of phytometabolites on meta tolerance of the pseudo-metallophyte *-Rosmarinus officinalis-* in a Mediterranean brownfield » *Chemosphere* 249 (2020) 126159 (10.1016/j.chemosphere.2020.126159).
- **Mattio E.**, **Ollivier N.**, Robert-Peillard F., Di Rocco R., Branger C., Margaillan A., Brach-Papa C., Knoery J., Bonne D., Boudenne J.-L., **Coulomb B.**, « Modified 3D-printed device for mercury determination in waters », *Analytica Chimica Acta*, 1082 (2019) 78-85 (10.1016/j.aca.2019.06.062).

Thèses encadrées ou co-encadrées au cours des quatre dernières années*

Nom : **MICHEL** Pierre

Intitulé : **Détection chimique des explosifs et de leurs précurseurs dans les réseaux d'eaux usées**

Type d'allocation : [Bourse AID](#)

Date de début de l'allocation de doctorat : [01/11/2021](#)

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) : [soutenance prévue novembre 2024](#)

Programme finançant la recherche : [Fonds propres](#)

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) :

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : [30%](#)

Nom : [DUMAS Mathieu](#)

Intitulé : [Impacts environnementaux et sanitaires de la réutilisation d'eaux usées traitées après post-traitement de désinfection sur cultures viticoles et maraichères](#)

Type d'allocation : [Bourse ED251](#)

Date de début de l'allocation de doctorat : [01/11/2023](#)

Date de soutenance (si la thèse est soutenue) :

Programme finançant la recherche : [ANR](#)

Situation actuelle du docteur (si la thèse est soutenue) :

Pourcentage de participation du directeur à l'encadrement en cas de co-direction : [50%](#)