



Approche alternative du lavage de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques : utilisation des cyclodextrines avec procédés de recyclage

Christophe Viglianti

► To cite this version:

Christophe Viglianti. Approche alternative du lavage de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques : utilisation des cyclodextrines avec procédés de recyclage. Sciences de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT : 2007EMSE0019 . tel-00784723

HAL Id: tel-00784723

<https://theses.hal.science/tel-00784723>

Submitted on 4 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 452 SGE

THESE
présentée par

Christophe VIGLIANTI
Ingénieur en Chimie et Génie des Procédés

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences et Génie de l'Environnement

*Approche alternative du lavage de sols pollués par des
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques :
Utilisation des cyclodextrines avec procédé de recyclage*

Soutenue à Saint-Etienne le 22 novembre 2007

Membres du jury

Président :	Patrick GERMAIN	Professeur, INSA de Lyon
Rapporteurs :	Evelyne TOURAUD Catherine MASSIANI	Directeur de Recherche, Ecole des Mines d'Alès Professeur, Université de Provence
Examineurs :	Agnès LABOUDIGUE Jacques LAVERSANNE	Professeur, Ecole des Mines de Douai Société de l'Industrie Minérale
Directeurs de thèse :	Jacques BOURGOIS Christine de BRAUER Valérie LAFOREST	Professeur, Ecole des Mines de St Etienne Professeur, INSA de Lyon Chargée de Recherche, HDR, Ecole des Mines de St Etienne

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale
(LGCIE) de l'INSA de Lyon

● **Spécialités doctorales :**

**SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDES
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHEMATIQUES APPLIQUEES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL
MICROELECTRONIQUE**

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

● **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1 Professeur 1^{ère} catégorie
PR 2 Professeur 2^{ème} catégorie
MA(MDC) Maître assistant
DR (DR1) Directeur de recherche
Ing. Ingénieur
MR(DR2) Maître de recherche
CR Chargé de recherche
EC Enseignant-chercheur
ICM Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I Génie Industriel et Informatique
CMP Centre de Microélectronique de Provence
CIS Centre Ingénierie et Santé

THESE
présentée par

Christophe VIGLIANTI
Ingénieur en Chimie et Génie des Procédés

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences et Génie de l'Environnement

*Approche alternative du lavage de sols pollués par des
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques :
Utilisation des cyclodextrines avec procédé de recyclage*

Soutenue à Saint-Etienne le 22 novembre 2007

Membres du jury

Président :	Patrick GERMAIN	Professeur, INSA de Lyon
Rapporteurs :	Evelyne TOURAUD	Directeur de Recherche, Ecole des Mines d'Alès
	Catherine MASSIANI	Professeur, Université de Provence
Examineurs :	Agnès LABOUDIGUE	Professeur, Ecole des Mines de Douai
	Jacques LAVERSANNE	Société de l'Industrie Minérale
Directeurs de thèse :	Jacques BOURGOIS	Professeur, Ecole des Mines de St Etienne
	Christine de BRAUER	Professeur, INSA de Lyon
	Valérie LAFOREST	Chargée de Recherche, HDR, Ecole des Mines de St Etienne

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) de l'INSA de Lyon

Résumé

La pollution des sols par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sur les anciens sites industriels d'usines à gaz ou de distilleries de goudrons se présente souvent sous forme de goudron et le lavage de sols est une des méthodes de dépollution les moins onéreuses. Ce lavage s'effectue souvent avec l'aide de détergents ou de solvants organiques qui permettent d'extraire efficacement ce type de pollution hydrophobe, mais présente des impacts environnementaux non négligeables. Ce travail propose une méthode alternative basée sur l'emploi de molécules cages d'origine naturelle, les β -cyclodextrines. Ces composés permettent de solubiliser en milieu aqueux des polluants hydrophobes en formant des complexes d'inclusion et ont l'avantage d'être non toxiques, facilement biodégradables, et de ne présenter aucun impact notable sur les propriétés du sol. Ainsi, les HAP peuvent être solubilisés et extraits, avec, dans notre étude, un rendement pratiquement linéaire en fonction des quantités de cyclodextrines utilisées, une faible sensibilité à la température et une cinétique rapide. Afin de maîtriser les coûts en produits, une méthode de recyclage des cyclodextrines a été testée avec succès. Elle permet de séparer les HAP d'un effluent de lavage par fixation sur une résine hydrophobe. De nombreux tests ont été menés à l'échelle laboratoire sur un panel de sols d'anciens sites industriels, aux caractéristiques et niveaux de pollution variés, ainsi qu'à l'échelle semi pilote, avec deux essais concluants du procédé complet d'extraction en fonctionnement continu. La comparaison avec les méthodes existantes montre que l'utilisation des cyclodextrines sera dans la plupart des cas une meilleure méthode que celles employant les surfactants ou les solvants organiques au regard de la législation actuelle (basée sur la Directive européenne IPPC de 1996).

Summary

Manufactured Gas Plants sites are mostly contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) under the form of coal tar, which are usually treated by one of the cheapest method, soil washing. This washing often uses surfactants or organic solvents, which can extract efficiently hydrophobic pollution, but with a significant environmental impact. This PhD work proposes an alternative way, based on natural and seminatural cage-like molecules, β -cyclodextrins. Those compounds are able to form inclusion complexes with hydrophobic molecules in aqueous phase, thus solubilizing them. Their main advantages are a non-toxicity, an easily biodegradation and a no impact on soil properties. Consequently PAHs can be solubilized and extracted from soil, with, in our study, an almost linear yield versus cyclodextrins quantities, a low sensibility toward temperature variation and a fast kinetic. In order to minimize products costs, a cyclodextrin recycling method, based on PAHs separation from washing effluent by adsorption on a hydrophobic resin, was successfully tested. Several experiments have been done at laboratory scale, on a panel of former industrial sites soils with various characteristics and pollution levels, and at semi-pilot scale, with two conclusive trials of the full extraction process in a continuous mode. Comparison with existing methods indicates that the use of cyclodextrins is in most cases a better method than the ones based on surfactants or organic solvent, according to the current legislation (1996 European Directive IPPC).

Avant Propos

Ces travaux de recherche ont été menés au Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE, anciennement le LAEPSI) de l'INSA de Lyon et au centre Sciences, Information et Technologies pour l'Environnement (SITE) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

Je remercie Monsieur Rémy Gourdon (Directeur du LAEPSI) et Monsieur Didier Graillot (Directeur du centre SITE) de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

Je tiens à remercier Mesdames Christine de Brauer (Professeur au LGCIE) et Valérie Laforest (Chargée de Recherche au centre SITE) ainsi que Monsieur Jacques Bourgois (Professeur au centre SITE) d'avoir dirigé cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Mesdames Evelyne Touraud (Directeur de Recherche à l'Ecole des Mines d'Alès) et Catherine Massiani (Professeur à l'Université de Provence) d'avoir bien voulu juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je voudrais également vivement remercier vivement Madame Agnès Laboudigue (Professeur à l'Ecole des Mines de Douai), et Messieurs Patrick Germain (Professeur au LGCIE) et Jacques Laversanne (Société de l'Industrie Minérale) d'avoir accepté d'être membres du jury.

Je remercie aussi les membres du LCO (Laboratoire de Chimie Organique) de l'INSA-Lyon, pour m'avoir permis d'utiliser librement leur polarimètre nécessaire au dosage des cyclodextrines, Wacker Chemie AG pour sa contribution en diverses CD et Jean-Yves Richard de SITA-Remediation (Meyzieu) pour ses précieuses informations.

Je tiens également à remercier Jung Feng et Céline Bordes pour leur contribution à cette étude, respectivement lors de leur étude de post-doctorat et de leur stage de Master 2.

Enfin, mes remerciements vont à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à l'accomplissement de cette thèse. Bien évidemment à mes parents, pour leur constant soutien pendant si longtemps, leur confiance et leur amour, ma famille, mais aussi à toute l'équipe de l'ex LAEPSI pour la bonne ambiance pendant ces 4 années.

Pour finir, une pensée pour mes amis rencontrés à Lyon (Lionel, Marie, Antoine, David, Julien, Clara et tant d'autres) pour tous ces moments passés et à venir, ainsi que pour mes amis d'enfance, toujours là, hier comme aujourd'hui : Julien, Pierre, Aurélien, Fabien, Eric, Olivier et Florian, puissez-vous vous reconnaître dans ces prénoms !

A Camille, tout mon amour. Merci pour ta confiance, ta patience et ton soutien.

Publications

Viglianti Christophe, Laforest Valérie, de Brauer Christine, *en préparation*. “Etude qualitative du procédé de lavage de sols pollués par les HAP à l’aide cyclodextrines comme Meilleure Méthode Disponible”.

Viglianti Christophe, Laforest Valérie, Bourgois Jacques, de Brauer Christine, *en préparation*. “Innovative soil washing process based on cyclodextrin solution including recycling operation, applied to PAHs contamination”.

Viglianti Christophe, Laforest Valérie, de Brauer Christine, *soumis*. “Simple and efficient direct determination of β -cyclodextrins by polarimetry: application to soil remediation techniques”.

Viglianti Christophe, Hanna Khalil, de Brauer Christine, Germain Patrick, 2006. “Use of cyclodextrins as an environmentally friendly extracting agent in organic aged-contaminated soil remediation”. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 56, 275-280

Viglianti Christophe, Hanna Khalil, de Brauer Christine, Germain Patrick, 2006. “Cyclodextrin enhanced-extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from aged contaminated soil”. *Environmental Pollution*, 140, 427-435

Communications

Mar. 2008

Participation (Communication orale par Christine de Brauer) au Congrès International des Déchets Solides & Développement Durable (Hammamet, 27-30 mars, en français)

Oct. 2007

Participation (Poster) au congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP 2007, St Etienne, 9-11 octobre, en français)

Mai 2007

Participation (Invited Speaker) au Geo-Environmental Engineering 2007 (GEE07, 7e séminaire Japon/Corée/France, Grenoble, 22-24 mai, en anglais).

Mai 2005

Participation (Invited Speaker) à l’Asian Cyclodextrin Conference (ACC2005, Tianjin, Chine, 8-12 Mai, en anglais).

Table des Matières

<i>Résumé</i>	7
<i>Summary</i>	7
<i>Avant Propos</i>	9
<i>Publications</i>	11
<i>Liste des abréviations utilisées</i>	19

<i>Introduction générale</i>	21

<i>Bibliographie</i>	27

1. Introduction	29
2. Les sols et leur dépollution	30
2.1. Les sols	30
2.1.1. Définition d'un sol.....	30
2.1.2. Constituants minéraux du sol.....	30
2.1.3. Matière organique du sol	31
2.1.4. Structure du sol.....	32
2.2. Les polluants dans le sol	33
2.3. Aperçu de diverses techniques de traitement des sols	34
2.3.1. Traitement (ex situ) hors site et sur site	35
2.3.2. Traitement in situ.....	37
2.4. Techniques de lavage de sols	38
2.4.1. Descriptions des techniques.....	39
2.4.2. Limitations d'application.....	41
3. La pollution par les HAP	42
3.1. Propriétés des HAP	42
3.1.1. Données physico-chimiques	42
3.1.2. Toxicologie.....	46
3.1.3. Réglementation française.....	48
3.2. Les HAP dans les sols pollués	51
3.2.1. Provenance et localisation	51
3.2.2. Forme physique et comportement dans les sols.....	52
3.2.3. Décontamination des sols pollués par des HAP : état de l'art et résultats	55
4. Les cyclodextrines	57
4.1. Propriétés Physico-chimiques	57
4.2. Formation des complexes d'inclusion	60
4.3. Complexation des HAP	62
4.4. Toxicologie et biodégradabilité	65
4.4.1. Toxicologie.....	65
4.4.2. Biodégradabilité.....	66

4.5.	<i>Utilité et emploi des cyclodextrines</i>	67
4.6.	<i>Utilisation des cyclodextrines en dépollution des sols</i>	68
4.6.1.	Bioremédiation.....	69
4.6.2.	Extraction.....	70
4.6.3.	Sorption des cyclodextrines sur les sols.....	72
4.6.4.	Propriété industrielle.....	73
5.	Techniques de traitement des effluents	74
5.1.	<i>Techniques destructives</i>	74
5.1.1.	Traitement thermique.....	74
5.1.2.	Traitement biologique.....	74
5.1.3.	Photodégradation	74
5.2.	<i>Techniques séparatives</i>	75
5.2.1.	Nanofiltration.....	75
5.2.2.	Pervaporation.....	77
5.2.3.	Air stripping.....	78
5.2.4.	Résines.....	78
6.	Conclusion	79

<i>Chapitre I Caractéristiques des sols et méthodes analytiques</i>	81

1.	Introduction	83
2.	Présentation des sols	83
2.1.	<i>Historique et composition</i>	83
2.1.1.	Sol SITA	83
2.1.2.	Sol POLDEN	85
2.1.3.	Sols CNRSP.....	87
2.2.	<i>Analyse de la pollution</i>	91
2.2.1.	Sol SITA	91
2.2.2.	Sol POLDEN	92
2.2.3.	Sols CNRSP.....	94
2.3.	<i>Synthèse des caractéristiques des sols</i>	95
3.	Produits utilisés	97
4.	Analyse des HAP	97
4.1.	<i>Principe</i>	98
4.2.	<i>Protocole</i>	98
5.	Analyse des cyclodextrines	100
5.1.	<i>Fluorimétrie</i>	101
5.1.1.	Principe	101
5.1.2.	Protocole	101
5.1.3.	Dosage des cyclodextrines avec le TNS	102
5.1.4.	Interférences dans les solutions de lavage de sol	105
5.2.	<i>Polarimétrie directe</i>	108
5.2.1.	Principe	108
5.2.2.	Protocole	109
5.2.3.	Dosage direct des cyclodextrines	109
5.2.4.	Interférences multiples (HAP, matière organique, turbidité).....	110

Chapitre II Etude de l'état d'équilibre.....	115

1.	Introduction	117
2.	Extraction des HAP à l'équilibre	118
2.1.	<i>Etude en milieu dispersé.....</i>	<i>118</i>
2.1.1.	Protocole.....	118
2.1.2.	Etude cinétique	119
2.1.3.	Effet de la température	122
2.1.4.	Effet de la concentration.....	124
2.1.5.	Effet du ratio L/S	126
2.1.6.	Sorption des cyclodextrines sur les sols	128
2.1.7.	Conclusion.....	130
2.2.	<i>Etude en batch percolant.....</i>	<i>130</i>
2.2.1.	Protocole.....	130
2.2.2.	Théorie de la Distribution de Temps de Séjour	134
2.2.3.	Détermination du profil d'écoulement.....	136
2.2.4.	Etude de la cinétique en batch percolant	137
2.2.5.	Effet de la température	140
2.2.6.	Effet de la concentration.....	142
2.2.7.	Effet du ratio L/S	143
2.2.8.	Conclusion.....	145
2.3.	<i>Synthèse comparative.....</i>	<i>145</i>
2.3.1.	Comparaison entre les protocoles opératoires	145
2.3.2.	Comparaison entre les types de cyclodextrines	147
2.3.3.	Comparaison entre les différents sols	149
2.3.4.	Estimation des performances pour différents sols	152
3.	Epuration des effluents à l'équilibre en milieu dispersé.....	153
3.1.	<i>Protocole.....</i>	<i>153</i>
3.2.	<i>Etude cinétique.....</i>	<i>154</i>
3.3.	<i>Effet de la température</i>	<i>155</i>
3.4.	<i>Effet du ratio L/S</i>	<i>155</i>
3.5.	<i>Adsorption des cyclodextrines par la résine.....</i>	<i>157</i>
3.6.	<i>Conclusion</i>	<i>158</i>
4.	Conclusion	159

Chapitre III Etude de l'extraction des HAP et de l'épuration des effluents en continu ...	161

1.	Introduction	163
2.	Etude de l'extraction continue des HAP.....	163
2.1.	<i>Protocole.....</i>	<i>163</i>
2.2.	<i>Sol SITA.....</i>	<i>166</i>
2.3.	<i>Sol POLDEN.....</i>	<i>172</i>
2.4.	<i>Sol CNRSSP 2.....</i>	<i>176</i>
2.5.	<i>Sol CNRSSP 4.....</i>	<i>180</i>

2.6.	<i>Synthèse des résultats de l'extraction des HAP par lixiviation en colonne</i>	183
3.	Etude de l'épuration des effluents par des colonnes de résine	184
3.1.	<i>Protocole</i>	184
3.2.	<i>Influence du débit</i>	186
3.3.	<i>Influence de la concentration en effluent</i>	191
3.4.	<i>Régénération des colonnes de résine</i>	194
3.5.	<i>Sorption des cyclodextrines sur la résine</i>	195
4.	Conclusion	196

Chapitre IV Etude du procédé complet : de l'extraction à la régénération	199

1.	Introduction	201
2.	Etude à l'échelle laboratoire	201
2.1.	<i>Protocole</i>	201
2.2.	<i>Sol SITA</i>	204
2.3.	<i>Sol CNRSSP2</i>	208
2.4.	<i>Synthèse des résultats</i>	211
3.	Etude à l'échelle semi pilote	213
3.1.	<i>Protocole</i>	213
3.2.	<i>Premier essai</i>	217
3.2.1.	Evolution des concentrations en HAP dans le lixiviat	217
3.2.2.	Evolution de la concentration en HPCD dans le lixiviat.....	218
3.2.3.	Performances d'extraction des HAP	220
3.2.4.	Traitement des effluents par colonne de résine.....	222
3.3.	<i>Deuxième essai</i>	223
3.3.1.	Evolution des concentrations en HAP dans le lixiviat	223
3.3.2.	Evolution de la concentration en HPCD dans le lixiviat.....	224
3.3.3.	Performances d'extraction des HAP	225
3.3.4.	Traitement des effluents par colonne de résine	227
4.	Conclusion	227

Chapitre V Validation du lavage de sols par les cyclodextrines comme Meilleure Technique Disponible	229

1.	Introduction	231
2.	Présentation et application de la législation environnementale	231
2.1.	<i>Historique législatif</i>	232
2.2.	<i>Définition des MTD</i>	233
2.3.	<i>Utilisation des BREF et évaluation environnementale</i>	234
2.4.	<i>Méthodologie d'évaluation des performances des procédés de lavages des sols et MTD</i>	235

3.	Comparaison des méthodes de lavages de sols.....	237
3.1.	<i>Présentation des techniques de « lavage de sols »</i>	237
3.1.1.	Traitement par solvant	238
3.1.2.	Traitement par surfactant.....	239
3.1.3.	Analyse de la partie lavage des sols du BREF WT	241
3.2.	<i>Comparaison des rendements d'extraction.....</i>	241
3.2.1.	Extraction par solvant.....	241
3.2.2.	Extraction par surfactants	242
3.2.3.	Comparatifs surfactants ou solvants avec les cyclodextrines	242
3.2.4.	Résultats expérimentaux et comparatif de rendements.....	243
3.3.	<i>Etude et comparaison des critères.....</i>	247
3.3.1.	Impacts humains et environnementaux - risques.....	247
3.3.2.	Applicabilité industrielle	250
3.3.3.	Faisabilité économique	258
3.3.4.	Synthèse du comparatif	260
3.4.	<i>Choix de la meilleure technique disponible par scénario.....</i>	261
3.4.1.	Traitements in situ	261
3.4.2.	Traitements sur / hors site.....	262
3.4.3.	Synthèse des scénarii	264
4.	Conclusion	264

<i>Conclusion générale.....</i>	267

<i>Références Bibliographiques</i>	273
<i>Annexe I Figures relatives au chapitre II « Etude à l'état d'équilibre »</i>	287
<i>Annexe II Figures relatives au chapitre IV « Etude du procédé complet : de l'extraction à la régénération».....</i>	291

Liste des abréviations utilisées

ACD : Acétyl- β -cyclodextrine
ANT : Anthracène
BCD : β -Cyclodextrine
BREF : Best Available Techniques Reference (document de référence des MTD)
CD : Cyclodextrine (s)
CET : Centre d'Enfouissement Technique
DTS : Distribution des Temps de Séjour
FLUO : Fluoranthène
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPCD : HydroxyPropyl- β -cyclodextrine
HPLC : High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie Liquide Haute Performance)
MCD : Méthyl- β -cyclodextrine
MS : Matière Sèche
MTD : Meilleures Techniques Disponibles
NAP : Naphtalène
NAPL : Non-Aqueous Phase Liquid (Phase Liquide Non-Aqueuse)
PCE : Tétrachloréthène
PHE : Phénanthrène.
PYR : Pyrène
TCE : Trichloréthylène
USEPA: United States Environment Protection Agency

Introduction générale

Les développements de l'industrie, des transports et de l'agriculture intensive sont parmi les causes majeures de la dégradation de l'environnement durant ces deux derniers siècles. Les dernières décennies ont vu émerger la prise de conscience de la pollution que l'homme cause à l'air et l'eau. La pollution des sols, milieu essentiel à sa survie, reste une partie du problème environnemental souvent négligée. Elle affecte pourtant la plupart des terres émergées et particulièrement les centres de développement industriels.

Parmi les polluants majeurs du sol, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) contaminent près de 18 % des sites pollués en France, et 14 % à l'échelle européenne. Les HAP sont une famille de composés organiques constitués uniquement de noyaux aromatiques de type benzénique, en nombre et disposition variables. Ils sont donc apolaires, peu réactifs et très hydrophobes. Ces molécules, d'origine presque totalement anthropique, proviennent de la combustion incomplète ou de la pyrolyse de matières organiques et se retrouvent souvent dans les sols environnant les usines de distillation de goudron de houille ou de traitement de bois par la créosote. Sur ces sites, les HAP sont souvent présents à l'état de goudron, visqueux ou solides, généralement fortement liés au sol, et très peu solubles dans l'eau.

Les HAP présentent une toxicité aiguë pour les composés légers, et un effet cancérigène et mutagène prouvé ou fortement suspecté pour les composés plus lourds. En raison des risques qu'ils représentent pour l'homme et l'environnement, la nécessité de la dépollution des sols contaminés est devenue une priorité à la fin du siècle dernier.

En raison de leur faible solubilité aqueuse, le traitement de ces sols pollués par un simple lavage à l'eau est inefficace. Parmi les options possibles, la destruction de la pollution soit par incinération du sol, soit par désorption des HAP à haute température, sont des méthodes efficaces mais coûteuses, qui transforment le sol en un déchet inerte. Une autre option est de stimuler la biodégradation des HAP en fournissant aux micro-organismes des conditions optimales (oxygène, humidité et nutriments), mais cette technique est longue et limitée aux faibles pollutions. Le sol peut aussi ne pas être traité mais simplement stocké dans des centres appropriés aux déchets dangereux, ce qui n'est qu'un déplacement, ou confiné sur le site lui-même. Enfin, il peut être choisi d'extraire les polluants du sol ou d'une fraction de celui-ci. En effet, la pollution par HAP se concentre souvent dans la fraction granulométrique fine du sol. Ces fractions fines qui concentrent la pollution, peuvent être séparées et le reste du sol valorisé. Il est également possible d'envisager de laver la globalité du sol à l'aide d'agents solubilisants.

Il existe à l'heure actuelle deux familles d'agents solubilisants utilisés pour ce type de pollution organique hydrophobe : les surfactants, ou détergents, et les solvants organiques. Ces deux types de composés permettent de transférer la pollution du sol vers une phase liquide. Les surfactants forment des micelles qui incorporent les molécules dans une phase aqueuse, et les HAP présentent une grande affinité pour solvants organiques qui permettent de dissoudre le goudron qui les contient.

Ces deux techniques sont aujourd'hui exploitées à l'échelle industrielle avec des résultats probants, mais présentent divers inconvénients. En effet, leur efficacité est souvent limitée par la nature du sol et de la pollution. L'argile et les matières organiques du sol fixent fortement les polluants organiques au sol, ce qui peut diminuer fortement le taux d'extraction. De plus, les argiles peuvent aussi adsorber dans des proportions importantes les agents solubilisants, réduisant encore l'efficacité du traitement. Au-delà de ces problèmes de rendements, l'inconvénient majeur de ces techniques est leurs impacts humains et environnementaux non négligeables. Les solvants organiques sont pour la plupart très toxiques pour l'homme et la microfaune du sol, nécessaire à son rôle de substrat végétal, tout comme la plupart des surfactants.

La législation environnementale européenne régit de manière de plus en plus drastique les rejets dus aux activités humaines. La directive européenne IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) de 1996 a soumis toutes les activités industrielles à des demandes d'autorisation de fonctionnement. L'acceptation du dossier dépend fortement des impacts humains et environnementaux des procédés utilisés. Afin de permettre aux industriels de se développer durablement, des documents techniques, les BREF, compilent des techniques de références pour chaque secteur d'activité. Pour être admise à fonctionner, toute technique utilisée doit être au moins aussi efficace que les Meilleures Techniques Disponibles (MTD).

Les méthodes de lavage de sols actuelles occasionnent des impacts environnementaux et humains importants, il est donc apparu utile de trouver des agents de solubilisation alternatifs, plus écoresponsables. Les critères requis pour cela sont l'emploi de phase aqueuse plutôt qu'organique, d'une toxicité minimale tout en présentant une bonne efficacité de solubilisation, avec des coûts modérés.

C'est ainsi que les cyclodextrines ont éveillé l'intérêt des chercheurs au milieu des années 1980. En effet, ces molécules d'origine naturelle, sont constituées d'un assemblage de sucres, donc biodégradables et non toxiques, qui ont la caractéristique de former une cavité en tronc de cône ouvert. Ce sont des molécules cages présentant un environnement lipophile à l'intérieur de la cavité, hydrophile à l'extérieur. Cela leur confère la propriété très intéressante de pouvoir complexer des molécules hydrophobes en milieu aqueux. En raison de leur très bonne tolérance chez l'homme, elles sont ainsi utilisées dans de très nombreuses applications industrielles qui nécessitent de solubiliser

dans l'eau des composés hydrophobes (de la formulation pharmacologique à l'encapsulation d'arômes alimentaires en passant par le piégeage des odeurs).

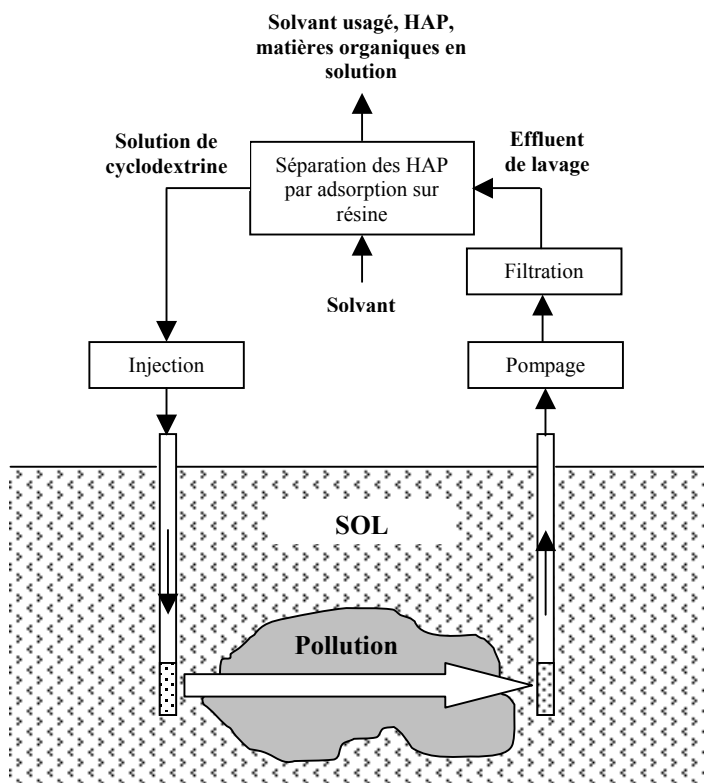
Depuis une vingtaine d'années, des recherches ont été menées sur l'extraction de polluants organiques du sol ou l'amélioration de leur biodégradation en présence de cyclodextrines qui augmentent leur biodisponibilité en les solubilisant. La plupart des études ont conclu à la bonne efficacité de la β -cyclodextrine et de ses dérivés, pour solubiliser ces polluants, dont les HAP. Toutefois, une grande partie de ces expériences a été réalisée dans des conditions peu réalistes, au laboratoire, avec des sols pollués artificiellement, qui sont plus aisément traités que des cas réels. Seule une équipe de chercheurs s'est intéressée à l'élaboration d'un procédé complet de traitement qui permettrait de traiter les effluents générés par le lavage pour séparer les polluants afin de diminuer le volume des rejets et de recycler les cyclodextrines. La solution proposée, un entraînement à l'air (air stripping) n'est cependant applicable que dans le cas de polluants volatils. Les HAP, qui, pour la plupart, ne présentent pas cette caractéristique, ne pourront être séparés de la sorte mais pourraient être extraits des effluents de lavage de sols au moyen de résines hydrophobes.

Les résines hydrophobes sont en effet employées depuis une trentaine d'années environ pour capturer et adsorber les HAP dans les fumées ou pour les concentrer. Si elles s'avéraient capables de déplacer les HAP des complexes solubles qu'ils forment avec les cyclodextrines dans les effluents de lavage, cela permettrait de recycler les cyclodextrines, et occasionnerait une économie considérable en produits. De plus, ces résines sont régénérables grâce à un lavage par des faibles volumes de solvants organiques qui vont désorber les composés hydrophobes.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier la faisabilité d'un procédé de traitement de sols pollués par des HAP par les β -cyclodextrines, qui intégrerait une technique simple, fiable et peu coûteuse de séparation des polluants par adsorption sur une résine hydrophobe, et de recyclage des cyclodextrines.

Le but est de proposer une méthode alternative pour le lavage de sol qui pourrait s'adapter au traitement de sol in situ, c'est-à-dire sans excaver celui-ci, ou ex-situ, en intégrant cette méthode au sein des procédés utilisés dans les usines de traitement de sol. Dans ces dernières, les cyclodextrines remplaceraient avantageusement les surfactants, et les effluents générés, une fois épurés, pourraient être facilement recyclés sans modification importante des installations existantes.

Le procédé de traitement in situ proposé peut être schématisé comme présenté dans la figure suivante :



La partie bibliographique de ce mémoire permettra de faire un état des connaissances sur les domaines nécessaires à ce travail. Ainsi, les propriétés du sol et les techniques de dépollution, particulièrement le lavage de sol, seront abordées, suivies des propriétés des HAP, la réglementation les concernant et leur forme dans les sols. Ensuite, un large aperçu des β -cyclodextrines sera donné, en incluant les résultats des études trouvées dans la littérature où elles sont employées pour traiter les sols pollués. Enfin diverses techniques de traitement possibles seront exposées.

Afin de montrer la faisabilité du procédé proposé, plusieurs sols provenant de sites pollués par des goudrons contenant des HAP ont été étudiés. Ces sols nous ont été fournis par la société SITA Remédiation et le Centre National de Recherche sur les Sites et Sols Pollués (CNRSSP) et présentent des caractéristiques géologiques et des pollutions variées, qui seront détaillées dans le chapitre I de cette thèse. De nombreuses expériences d'extraction des HAP ont été menées et ont nécessité l'emploi de techniques analytiques, pour le dosage des HAP comme des cyclodextrines, qui seront décrites dans le même chapitre.

Le chapitre II sera consacré à l'étude des capacités d'extraction des HAP par les cyclodextrines et d'épuration des effluents avec la résine XAD-2 à l'équilibre physico-chimique. Il s'agira de déterminer le temps de contact nécessaire à l'extraction ou l'épuration optimale, de déterminer

l'influence de la concentration en cyclodextrines dans les solutions, du volume de solution utilisé pour traiter une masse de sol, de la température ou encore de la nature du sol et de la pollution. Cela permettra de déterminer les valeurs d'extraction ou d'épuration que l'on peut espérer dans les conditions optimales.

Dans le chapitre III, l'extraction et l'épuration seront abordées dans le cadre d'un protocole en continu, basé sur la lixiviation en colonne. Cela permettra d'obtenir les performances de chaque partie du procédé dans des conditions plus réalistes où le débit, et donc le temps de contact, devient un paramètre important et parfois limitant.

Enfin le chapitre IV clôturera la partie expérimentale par l'étude du procédé global permettant d'extraire les HAP du sol en circuit fermé, en traitant les effluents du lavage pour recycler la solution de cyclodextrine. En plus de l'échelle laboratoire où l'étude est réalisée dans de fines colonnes (2,6 cm de diamètre et 50 g de sol), l'échelle semi-pilote, avec des colonnes plus conséquentes (20 cm de diamètre et 11 kg de sol) sera abordée. Cela permettra de conclure quant à la faisabilité de la méthode proposée, avec ses avantages et ses limites.

Le chapitre V permettra de conclure ce travail de thèse en comparant la méthode proposée aux méthodes référencées dans les BREF, qui utilisent des surfactants ou des solvants organiques. Cette comparaison sera décomposée en une analyse de critères précis, définissant les objectifs d'une Meilleure Méthode Disponible. Cela permettra de donner la meilleure méthode à employer en fonction de divers scénarii de traitement de sol.

Bibliographie

1. Introduction.....	29
2. Les sols et leur dépollution	30
2.1 Les sols.....	30
2.1.1 Définition d'un sol	30
2.1.2 Constituants minéraux du sol	30
2.1.3 Matière organique du sol	31
2.1.4 Structure du sol.....	32
2.2 Les polluants dans le sol.....	33
2.3 Aperçu de diverses techniques de traitement des sols.....	34
2.3.1 Traitement (ex situ) hors site et sur site	35
2.3.2 Traitement in situ	37
2.4 Techniques de lavage de sols	38
2.4.1 Descriptions des techniques	39
2.4.2 Limitations d'application	41
3. La pollution par les HAP.....	42
3.1 Propriétés des HAP	42
3.1.1 Données physico-chimiques	42
3.1.2 Toxicologie	46
3.1.3 Réglementation française.....	48
3.2 Les HAP dans les sols pollués	51
3.2.1 Provenance et localisation.....	51
3.2.2 Forme physique et comportement dans les sols	52
3.2.3 Décontamination des sols pollués par des HAP : état de l'art et résultats.....	55
4. Les cyclodextrines	57
4.1 Propriétés Physico-chimiques.....	57
4.2 Formation des complexes d'inclusion	60
4.3 Complexation des HAP	62
4.4 Toxicologie et biodégradabilité	65
4.4.1 Toxicologie	65
4.4.2 Biodégradabilité	66
4.5 Utilité et emploi des cyclodextrines.....	67
4.6 Utilisation des cyclodextrines en dépollution des sols	68
4.6.1 Bioremédiation	69
4.6.2 Extraction	70
4.6.3 Sorption des cyclodextrines sur les sols	72
4.6.4 Propriété industrielle	73
5. Techniques de traitement des effluents.....	74
5.1 Techniques destructives	74
5.1.1 Traitement thermique	74
5.1.2 Traitement biologique	74
5.1.3 Photodégradation	74
5.2 Techniques séparatives	75
5.2.1 Nanofiltration	75
5.2.2 Pervaporation	77
5.2.3 Air stripping.....	78
5.2.4 Résines	78
6. Conclusion.....	79

1. Introduction

Le traitement des sites et sols pollués est devenu un enjeu environnemental important depuis la prise de conscience que la pollution anthropique atteignait, au même titre que l'air et l'eau, ce compartiment de la nature. Plusieurs techniques ont émergé afin de traiter diverses pollutions, et cette thèse se focalisera sur le cas des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Ce chapitre consacré à l'étude bibliographique essaiera de faire un état des lieux des méthodes et connaissances autour du traitement de sol.

Tout d'abord un aperçu des propriétés du sol : ce milieu primordial à la vie est très complexe, tant dans sa structure, sa composition chimique que pour les micro-organismes qu'il contient. Il est le siège d'un nombre extraordinaire de réactions et d'équilibres physico-chimiques et une pollution introduite dans ce milieu non homogène sera toujours très difficile à traiter à l'aide de technologies. Ainsi un examen rapide des méthodes actuelles de traitement des sols montre qu'une des méthodes les plus employées pour les pollutions modérées est la bioremédiation par l'action des micro-organismes qui pourront détruire les contaminants sans affecter les propriétés du sol.

La pollution du sol qui sera le centre de cette étude est celle provoquée par les HAP. Les propriétés de ces molécules, pour la plupart produites par l'activité humaine, seront décrites, ainsi que leurs conséquences lorsqu'elles se retrouvent dans le sol. Ces propriétés seront la cause de la difficulté de la mise en œuvre de traitements efficaces ou écoresponsables. Un aperçu du cadre législatif autour des HAP sera aussi évoqué.

Cette étude s'appuie sur l'emploi de procédés de traitement connus, en substituant les agents qui présentent un impact environnemental non négligeable par des molécules cage d'origine naturelle, les β -cyclodextrines. Les propriétés physico-chimiques et toxicologiques de celles-ci seront présentées, ainsi que leur utilité, leur mécanisme d'utilisation et des exemples de leur emploi dans une multitude d'applications. Leur emploi pour la dépollution de sols sera examiné plus en détail, avec les résultats des principaux travaux de recherche.

Enfin la dernière partie de cette bibliographie sera consacrée à l'étude de divers procédés permettant de traiter les effluents aqueux toxiques générés par le lavage de sol à l'aide de cyclodextrines. Plusieurs méthodes sont disponibles permettant soit la destruction des effluents ou de leurs composants, soit la séparation des polluants d'avec les cyclodextrines, qui peuvent être alors recyclées.

Cette partie bibliographique n'a pas l'ambition d'être exhaustive sur des domaines de connaissance aussi larges et bénéficiant de nombreuses publications scientifiques, mais essaiera de préciser les points clés du contexte scientifique et technique de cette thèse.

2. Les sols et leur dépollution

2.1. Les sols

2.1.1. Définition d'un sol

Le sol est le produit de l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches supérieures de la croûte terrestre sous l'action de la vie, de l'atmosphère et des échanges d'énergie qui s'y manifestent (Aubert et Boulaine, 1972). Le sol est ainsi la résultante de la transformation de la roche mère sous l'action des agressions physico-chimiques, mécaniques, climatiques et de la vie apportée par l'énergie solaire. Les végétaux transforment l'énergie solaire en énergie chimique (synthèse chlorophyllienne) ainsi qu'en matière organique. Cette matière organique végétale est ensuite lentement dégradée à la surface conduisant à une forme transitoire assez stable, l'humus. L'humus se dégrade ensuite lentement (environ 1 % en masse par an) en CO_2 , NH_4^+ , et autres composés chimiques simples.

Le sol, dont la composition évolue souvent en fonction de la profondeur, peut se décomposer en 3 fractions principales avec la répartition moyenne suivante (Robert, 1996) :

- la **fraction solide**, constituée d'une partie minérale (sables, limons, argiles, oxydes et hydroxydes métalliques : 38 % volume, 95 % masse) et d'une partie organique (organismes vivants, débris végétaux et animaux, humus : 12 %v, 5 %m)
- la **fraction liquide** (15 à 35 %v), l'eau du sol, dans laquelle sont dissous les sels et certaines matières organiques
- la **fraction gazeuse** (15 à 35 %v) de composition très proche de celle de l'atmosphère terrestre mais généralement enrichie en CO_2 par l'activité respiratoire des micro-organismes du sol.

Ainsi le sol est un milieu très poreux (souvent plus de 40 % du sol) ce qui en fait un support exceptionnel pour les êtres vivants. Cette porosité peut être totalement saturée en eau dans le cas des aquifères.

Les sols sont souvent décrits par la répartition granulométrique des constituants minéraux, sa teneur en matières organiques, et parfois par d'autres propriétés plus spécifiques comme la composition chimique des minéraux, le pH du sol, sa capacité d'échange cationique, etc. Ces indicateurs sont expliqués dans les paragraphes suivants.

2.1.2. Constituants minéraux du sol

Le sol est principalement constitué de minéraux provenant directement de la roche mère ou indirectement après une altération et peut être en partie caractérisé par son analyse granulométrique, généralement réalisée après tamisage sur la fraction inférieure à 2 mm. La classification de ces fractions fines est généralement la suivante :

- **Sables** (2 mm – 50 μm) : il s'agit des minéraux hérités de la roche mère (quartz, micas, feldspaths ou pour les sols calcaires, la calcite). Cette fraction intervient peu dans la fixation des polluants organiques, et contient de la matière organique non transformée (débris végétaux).
- **Limons** (50 μm – 2 μm) : cette fraction est quasiment identique aux sables, mais peut contenir de la matière organique transformée principalement sous l'action biologique (<20 μm)
- **Argiles** (<2 μm) : dans cette catégorie on retrouve des minéraux microdivisés comme le quartz et le feldspath, et de l'argile proprement dite, les phyllosilicates, qui possèdent une structure en feuillets avec pour constituant principal la silice. Ces minéraux argileux présentent des caractéristiques physico-chimiques qui leur confèrent une grande surface spécifique en raison de la structure en feuillets, une grande capacité d'adsorption des cations définie comme la Capacité d'Echange Cationique (CEC) et une grande capacité de rétention en eau (Rogers et al., 1980). Ce sont principalement des illites et micromicas (feuillets à 10 Å, substitution d'environ un atome sur quatre de silicium par un atome d'aluminium, cation interfoliaire : potassium), des argiles expansibles ou hydratables comme les vermiculites (feuillets à 14 Å, présence d'eau liée aux cations interfoliaires de type Ca^{2+} , Mg^{2+} ...), les smectites (feuillets à 17 Å, la plus connue est la montmorillonite ou bentonite qui possède des capacités de gonflement et de sorption très utilisées, Barrer et Millington, 1967) ou les chlorites.

Dans cette dernière fraction granulométrique, inférieure à 2 μm , on trouve aussi des oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, qui possèdent des propriétés colloïdales et peuvent parfois donner une coloration prononcée aux sols. Les cations de fer (III), d'aluminium, et de manganèse (IV) ainsi que la silice donnent, aux pH les plus fréquents des sols (5 à 8), des hydroxydes insolubles qui tendent vers des formes amorphes ou cristallines appelées oxyhydroxydes. La participation de ces composés à l'adsorption des polluants organiques dans les sols dépend principalement du pH du milieu et du potentiel rédox modifiant l'état d'oxydation du fer et du manganèse et jouant donc sur les réactions de solubilisation/précipitation (Hermosin et al, 1988).

2.1.3. Matière organique du sol

Deux types de matières organiques doivent être distingués parmi les constituants du sol. La matière organique « fraîche », c'est-à-dire non transformée, de taille grossière (>20 μm), constituée en majeure partie de débris végétaux, et donc de polymères type cellulose, lignine, etc. La matière organique transformée est appelée humus, et est composée de polymères complexes et moins bien définis. Les matières humiques proviennent de la décomposition et de la réorganisation des matières organiques contenues dans les sols (Aiken et al, 1985). Les trois grandes catégories de substances humiques sont :

- **l'humine**, de forte masse moléculaire (environ 10^5 à 10^6 g.mol⁻¹), insoluble dans les acides et bases fortes

- **les acides humiques** de masse moléculaire compris entre 10^4 et 10^5 , seulement solubles dans les bases

- **les acides fulviques** de masse molaire comprise entre 10^4 et 10^3 g.mol⁻¹ solubles dans les acides minéraux et les bases.

Les acides humiques et fulviques sont des macromolécules avec des structures moléculaires tridimensionnelles très complexes comprenant des sites hydrophobes et hydrophiles (Wershaw, 1993).

Les principales propriétés adsorbantes de la matière organique des sols sont essentiellement liées à leur nature colloïdale et à la présence de nombreux groupements fonctionnels (carboxyles, carbonyles, hydroxyles, amines, amides, groupements sulfoniques, ...) (Aiken et al, 1985). De plus, la matière organique des sols contient des chaînes aliphatiques dont le rôle est non négligeable, surtout pour les interactions hydrophobes (Bollag, 1992). La matière organique des sols se caractérise, comme les argiles, par sa grande surface spécifique et par son pouvoir gonflant permettant la pénétration de l'eau et la diffusion de molécules de petite taille qui peuvent ainsi se lier avec les substances humiques (Aiken et al, 1985 ; Chiou et al, 1985, Bollag, 1992).

2.1.4. Structure du sol

Les propriétés adsorbantes des sols dépendent de leur structure, et notamment de leur porosité et de leur perméabilité, deux facteurs qui influencent l'adsorption et la mobilité des polluants organiques. Il est intéressant de noter les énormes différences de surface spécifiques (m².g⁻¹) entre les divers constituants du sol. Cela est lié à leur granulométrie : de rapides calculs montrent qu'un sable constitué de particules de 1 mm de diamètre présente une surface spécifique de 60 cm².g⁻¹ (sans porosité intragrain), tandis qu'une particule d'argile de 1 µm a une surface de 6 m².g⁻¹, et une particule de 0,1 µm en forme de plaquette de 70 Å a une surface de 150 m².g⁻¹ (Robert, 1996). Les argiles expansibles (vermiculites, smectites, bentoniques) peuvent atteindre, grâce à la prise en compte des espaces interfoliaires des surfaces spécifiques de l'ordre de 800 m².g⁻¹. Ces valeurs sont très importantes pour comprendre l'implication des argiles dans les phénomènes de sorption.

Dans les sols, les argiles et les substances organiques humiques sont intimement liées. Elles forment des complexes argilo-humiques qui contribuent à la formation de micro-agrégats de diamètre inférieur à 20 µm (Aiken et al, 1985).

L'eau a un rôle essentiel dans tous les phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui se produisent dans le sol. L'eau pourra entrer en compétition avec les molécules organiques pour l'adsorption sur les matériaux solides du sol, entraînant une baisse de l'adsorption des polluants lorsque le taux d'humidité du sol augmente (Chiou et al, 1985). La teneur en eau des sols régule aussi leur état d'agrégation (structure), l'acidité et l'accessibilité des surfaces, le potentiel rédox, l'aération, la

répartition des polluants dans les trois phases du sol, et l'activité microbiologique (Calvet, 1989, Robert, 1996). L'eau dans le sol peut être dite « gravitaire » quand elle circule librement dans les fissures et les pores de diamètres supérieurs à 100 μm , « capillaire » quand elle se trouve dans des pores de plus de 1,5 μm (où elle est fortement retenue par des forces de succion) ou encore « liée » quand on parle du film d'eau entourant les particules du sol. Cette dernière catégorie d'eau n'est pas accessible aux plantes car elle sera retenue par des énergies très fortes.

2.2. Les polluants dans le sol

Les principaux mécanismes contrôlant le devenir et la mobilité des polluants organiques dans les sols sont les suivants :

- **la solubilisation** en phase aqueuse, qui est notamment fonction de la structure chimique, de la polarité et de la taille des molécules organiques. Le partage du polluant entre la phase liquide organique et la phase aqueuse du sol est contrôlé par sa solubilité dans l'eau. Cette caractéristique a une grande influence sur la mobilité des polluants dans les sols (McCray et al, 2001).
- **la diffusion** en phase aqueuse, est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire. S'il y a un gradient de concentration, les molécules en mouvement se déplaceront de la zone la plus concentrée vers la zone moins concentrée. La diffusion est le mécanisme de transport le plus important dans les zones à faible perméabilité que ce soit à l'échelle macroscopique, dans le cas des argiles par exemple, ou à l'échelle microscopique, dans les agrégats poreux et au sein des particules. Les zones à faible perméabilité qui ont accumulé des polluants organiques sur de longues périodes peuvent se comporter à long terme comme des sources secondaires de polluants (Lee et al, 1992b).
- **la convection**, qui consiste en l'entraînement par la phase aqueuse mobile, des molécules organiques les plus facilement solubles. L'entraînement des polluants avec des particules fines est également possible (Wilcke, 2000). Ce mécanisme dépend notamment des caractéristiques géotechniques du milieu filtrant (McCray et Dugan, 2002).
- **l'adsorption**, qui se traduit par la rétention plus ou moins réversible du polluant sur les particules de sol. L'adsorption correspond à un phénomène dynamique de partition d'un soluté d'une phase liquide (généralement aqueuse dans les sols) vers une phase solide constituée par l'ensemble des particules solides du sol. Lorsque la teneur en matière organique dans les sols est supérieure à 1%, l'adsorption est très couramment décrite comme un simple équilibre de partage du composé organique entre la phase aqueuse et la matière organique du sol (Karichhoff et al, 1979, McCarty et al, 1981, Northcott et Jones, 2001a, 2001b). L'adsorption fait intervenir des phénomènes assez complexes aboutissant à plusieurs types de liaisons adsorbant/polluant (Calvet et al, 1989). La désorption correspond au phénomène inverse.
- **l'incorporation**, qui consiste en l'emprisonnement des molécules polluantes diffusant dans le sol et plus précisément au sein de la matière organique naturelle poreuse. Cette immobilisation peut avoir

des causes physiques (inclusion dans du goudron par exemple) ou chimiques (création de liaisons chimique avec la matière organique du sol). La diffusion au sein de la matière organique du sol est le second mécanisme qui influe sur le comportement des polluants organiques dans les sols au cours du temps (Farrel et Reinhard, 1994).

- **la volatilisation**, concerne essentiellement les composés organiques volatils (COV). Elle dépend notamment de la constante de Henry, elle-même fonction de la température. Ainsi, à l'état pur chaque composé possède une pression de vapeur saturante, qui correspond à une température donnée à l'équilibre entre les phases de la matière.

- **l'hydrolyse**, qui est un processus de dégradation des molécules par l'action de l'eau, est fortement influencée par le pH, le potentiel redox et la température du sol.

- **la biodégradation**, caractérise la décomposition des molécules organiques par les micro-organismes présents dans le sol. Elle dépend notamment de la présence suffisante de micro-organismes adaptés, de la température, et de la quantité d'oxygène ou d'autres accepteurs d'électrons (nitrates, Fe^{3+}) dans le sol (Stegmann et al, 2001).

La dissolution, les mécanismes d'adsorption/désorption incluant la diffusion dans les micropores, la diffusion au sein de la matrice adsorbante et la sorption chimique constituent des facteurs importants qui semblent gouverner le vieillissement de la pollution dans les sols (Lee et al., 1992a, 1992b ; Majhoub et al, 2000, Stegmann et al., 2001 ; Seo et McCray, 2002).

2.3. Aperçu de diverses techniques de traitement des sols

Les dépenses en France affectées à la protection de l'environnement en 2004 représentaient globalement 33,5 milliards d'euro soit environ 2% du PIB, en augmentation de 128 % depuis 1990 (IFEN, 2006). Son financement est assuré à parts voisines par les entreprises, les administrations et les ménages. Les deux tiers des dépenses sont consacrés à la gestion des eaux usées et des déchets. En 2001, 402 millions d'euro ont été dépensés en France pour l'étude et le traitement de sols contaminés (EEA, 2002) et en 2002, la dépense a été portée à 635 millions d'euro (EEA, 2005).

La société SITA Remédiation, un des acteurs principaux dans le traitement des sites et sols pollués, nous a communiqué quelques ordres de grandeurs des coûts de traitements de sols en France (tableau 1).

Tableau 1 : Ordre de grandeur des prix de traitement de sols pollués en 2002 (source : SITA Remédiation)

Technique de traitement	Prix en €/tonne traitée
Mise en décharge	75 - 150
Venting	10 - 30
Bioventing	4 - 45
Stripping sur site	25 - 45
Lavage à l'eau	20 - 90
Lavage aux solvants organiques	90 - 275
Incinération hors site	275 - 450
Incinération hors site (présence de PCB)	Env.1050
Traitement thermique sur site	60 - 200
Biotraitement sur site	15 - 75
Traitement en biocentre	55 - 115
Stabilisation	45 - 75
Confinement	45 - 150 (par m ²)

Les techniques de réhabilitation des sols pollués sont généralement classées en quatre grandes catégories : les procédés physico-chimiques, thermiques et biologiques ainsi que le confinement. Elles se distinguent par leur mode de mise en œuvre : techniques ex situ (hors site et sur site) ou techniques in situ.

Le Département Sites et Sols Pollués de l'ADEME met à disposition du public une rubrique spécifiquement dédiée aux techniques à ce jour disponibles de traitement des sols pollués. Ces informations sont exposées dans les deux paragraphes suivants, avec des prix des traitements sont proches de ceux avancées par SITA Remédiation.

Les méthodes énoncées dans ces paragraphes sont pour la plupart décrites en détail dans la littérature ou bien dans la documentation de l'ADEME. La présentation de ces techniques sera donc très peu développée, et seule la technique de lavage de sol, celle utilisée dans cette thèse, fera l'objet d'un paragraphe séparé.

2.3.1. Traitement (ex situ) hors site et sur site

Les traitements hors site et sur site sont deux modes de mise en œuvre reposant sur l'excavation du sol et son traitement a posteriori. Les techniques employées sont souvent similaires, qu'elles soient réalisées dans un centre dédié ou sur le site pollué, à l'aide d'installations mobiles. Les tonnages et prix des principaux traitements de sols hors site et sur site ont été rassemblés dans le tableau 2, les définitions de ces techniques sont données ensuite.

Tableau 2 : Tonnages et prix des principaux traitements de sol hors site et sur site (ADEME, 2004)

Catégorie de traitement	Traitement	Tonnage traité	Prix à la tonne (€)
Hors site (357 064 tonnes)	Traitement biologique par biotertre	227 300	40 - 70
	Stockage de déchets dangereux	100 764	75 – 150
	Désorption thermique	15 000	75 – 150
	Incinération	8 000	300 – 1300
	Lavage de terres	6 000	200 – 700
	Stockage de déchets non dangereux	n.d.	50 – 70
	Cimenterie	n.d.	50 – 150
Sur site (397 385 tonnes)	Traitement biologique par biotertre	153 000	40 -50
	Ventilation forcée des sols en tertre	110 000	50 - 60
	Lavage de sol	86 885	20 - 80
	Désorption thermique	22 500	45 - 105
	Stabilisation physico-chimique	15 000	40 - 100
	Confinement	n.d.	30 - 50

n.d. : donnée non disponible

Description succincte des techniques présentées dans le tableau 2

Le traitement biologique consiste à optimiser la dégradation biologique des polluants par la mise en tertres (tas allongés) des terres. Les conditions de traitement optimisent l'activité bactérienne par un apport d'oxygène, fourni par une ventilation forcée, un taux d'humidité contrôlé et éventuellement un apport de nutriments ou de souches bactériennes spécifique à la pollution.

L'enfouissement ou le stockage de déchets dangereux ou non dangereux consiste à disposer les terres dans une alvéole dont la perméabilité est très faible et dont les eaux d'infiltration sont collectées et traitées. Il s'agira d'un centre d'enfouissement technique de classe 1 (CET 1) pour les déchets dangereux et de classe 2 (CET 2) pour les déchets non dangereux. Le confinement sur site est très similaire, les terres étant disposées dans une alvéole sur le site et non dans un centre dédié.

La désorption thermique consiste à extraire les composés volatils du sol pollué par chauffage (moins de 650 °C). Le contaminant en phase solide ou liquide adsorbé sur la matrice passe en phase gazeuse (vaporisation), qui est ensuite traitée (filtre au charbon actif, condensation...)

L'incinération comme le traitement en cimenterie consiste à détruire les composés organiques par combustion à haute température (>1000°C). Les métaux se retrouvent concentrés dans les résidus d'épuration des fumées et dans les résidus solides de la combustion.

La ventilation forcée des sols en tertre consiste à extraire les polluants volatils contenus dans le sol par la circulation d'un flux d'air dans les terres mises en tas sur le site (évaporation à température ambiante).

La stabilisation physico-chimique désigne l'ensemble des techniques qui consistent à réduire le risque de dissémination d'éléments polluants dans le milieu naturel, de manière stable et pérenne, principalement en les immobilisant sous une forme moins soluble et/ou moins toxique par la mise en œuvre de mécanismes physico-chimiques, au moyen d'une installation mobile acheminée sur le site.

Limitations de ce type de mise en œuvre

La mise en œuvre d'un traitement hors site nécessite l'excavation des terres (profondeur de la pollution inférieure à 5 m) et doit tenir compte de leur phase de préparation (tri, criblage, stockage, chargement) et de leur transport vers un centre de traitement collectif.

Un traitement sur site sera possible lorsque le site le permet (surface, voisinage,...) et lorsque la profondeur de la pollution est inférieure à 5 m (permettant une excavation des terres), et permettra d'éviter les coûts et les risques liés au transport des sols pollués. La durée d'un traitement biologique pouvant être assez longue, le site doit pouvoir être disponible, pendant plusieurs mois, voire une année. Lorsque le site le permet (surface, voisinage,...) le procédé peut être directement mis en œuvre sur site afin d'éviter les coûts et les risques liés au transport des sols pollués.

L'implantation du traitement sur site doit tenir compte des phases suivantes : installation des équipements, préparation d'aires de travail muni de traitement des effluents, excavation, traitement des sols, remise en place des sols traités, remise en état du site et évacuation des déchets générés.

2.3.2. Traitement in situ

Le traitement in situ, c'est-à-dire sur le site pollué et sans excaver les sols concerne 446 000 tonnes par an. Certaines techniques sont similaires à celles employées après excavation, d'autres, marginales, sont spécifiques à ce mode de mise en œuvre. Le tableau 3 détaille le tonnage et le coût de ces techniques :

Tableau 3 : Tonnages et prix des principaux traitements de sol in situ (ADEME, 2004)

Traitement	Tonnage traité	Prix à la tonne (€)
Ventilation forcée des sols	206 000	20 – 30
Traitement biologique	215 000	25 – 50
Stabilisation physico-chimique	25 000	40 - 100
Confinement	n.d.	< 30 /m ³
Lavage de terres	n.d.	n.d.
Phytoextraction	n.d.	n.d.
Phytostabilisation	n.d.	n.d.

Description succincte des techniques présentées dans le tableau 3

La ventilation forcée des sols consiste à pomper dans la porosité du sol l'air chargé des gaz polluants. Le traitement biologique est similaire au traitement en tertres et consiste à stimuler ou optimiser le métabolisme de micro-organismes par l'apport d'oxygène (par pompage ou injection) pour dégrader les polluants du sol en place (bioventing).

La stabilisation physico-chimique in situ consiste à injecter dans le sol des réactifs chimiques de manière à réduire le risque de dissémination d'éléments polluants dans le milieu naturel, de manière stable et pérenne.

Le confinement in situ consiste à constituer une barrière peu perméable autour du volume de sol pollué. Cela peut être réalisé par la pose de barrières verticales, par une encapsulation ou une couverture du site de manière à isoler la pollution du milieu naturel.

La phytoextraction consiste à utiliser des plantes pour extraire les polluants d'un sol contaminé. Les plantes qui ont concentré les polluants (bioaccumulation) peuvent ensuite être coupées et traitées hors site. Le but est de parvenir à épuiser la fraction biodisponible de la pollution. Au contraire la phytostabilisation consiste à utiliser des plantes pour contenir ou immobiliser les polluants d'un sol contaminé, et limiter l'effet de l'érosion par exemple.

Limitations de ce type de mise en œuvre

Un traitement in situ sera fortement dépendant de la profondeur de la nappe phréatique, puisqu'elle détermine l'épaisseur de la zone insaturée du sol, c'est-à-dire de la zone traitable par ventilation forcée ou la profondeur à atteindre dans le cas d'un pompage/extraction. La mise en place d'un lavage de sol in situ peut présenter des risques significatifs. En effet, la mobilité des contaminants est augmentée pour pouvoir les extraire avec la phase liquide et il faut donc garantir que les équipements mis en place (forages, drains,...) puissent récupérer l'intégralité des percolats de la phase liquide contaminée. Il faut donc disposer d'une très bonne connaissance hydrogéologique du site et de son sous-sol pour pouvoir certifier qu'il n'y aura pas de fuite par une discontinuité (faille, chemin préférentiel par une ancienne canalisation ou tranchée,...).

2.4. Techniques de lavage de sols

Le lavage de sols ou de terres sera la méthode de dépollution employée dans cette thèse. Elle est moins employée que le traitement biologique mais présente pour les cas de forte pollution de bien meilleurs résultats, et est beaucoup plus rapide. Elle peut avoir trois applications techniques différentes selon le produit employé et la mise en œuvre choisie. Il s'agit d'une part d'un traitement in situ, qui ne s'effectue à l'échelle industrielle uniquement avec de l'eau en raison de l'impact sur le milieu naturel possible ou avéré des surfactants ou des solvants organiques. Il s'agit d'autre part du traitement sur

site ou hors site qui nécessite l'excavation du sol, ce qui permet l'emploi de surfactants ou de solvants pour améliorer le rendement de l'extraction des polluants organiques.

2.4.1. Descriptions des techniques

Le lavage de sol in situ se fait selon le principe du « pump and treat », c'est-à-dire de l'injection à l'aide de forages d'une solution de lavage et sa récupération par pompage dans d'autres forages. L'objectif du traitement est de solubiliser les polluants qui peuvent être adsorbés sur le sol, présents sous forme de solide ou encore de phase liquide non aqueuse (NAPL). L'effluent de lavage récupéré, et qui contient les polluants, est ensuite traité sur place ou hors site. En raison des éventuels impacts sur le milieu naturel, le traitement à l'échelle industrielle se fait à l'eau ou de réactifs acido-basiques, mais certains tests pilote à l'échelle terrain ont été menés avec des solvants organiques ou de surfactants. En effet, l'objectif étant la solubilisation des polluants, l'eau s'avère inefficace pour des pollutions organiques, qui nécessiteraient des produits solubilisants non toxiques, ce qui est l'objectif de cette thèse. Le schéma décrivant le fonctionnement de ce procédé est montré dans la figure 1.

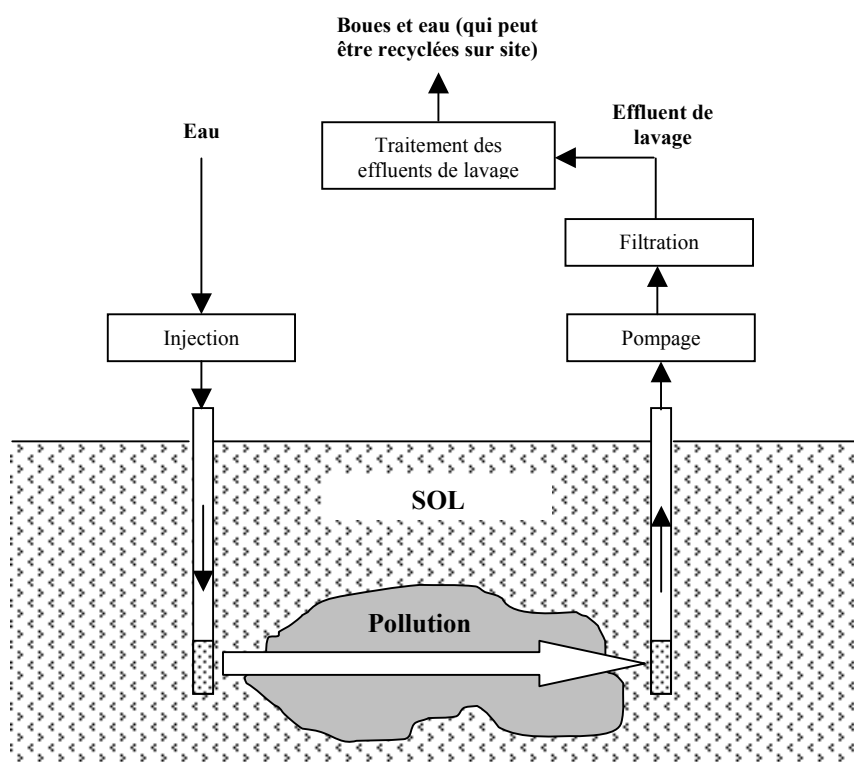


Figure 1 : Schéma de fonctionnement du procédé de lavage de sol in situ

Les traitements sur site ou hors site se déroulent en deux étapes : d'abord un tri granulométrique des matériaux qui permet de séparer les parties grossières avec des trommels (tambours rotatifs percés de trou calibrés qui agissent à la manière d'un tamis) et d'isoler les parties fines dans laquelle la pollution est concentrée. La figure 2 montre le diagramme de fonctionnement de ce type de traitement.

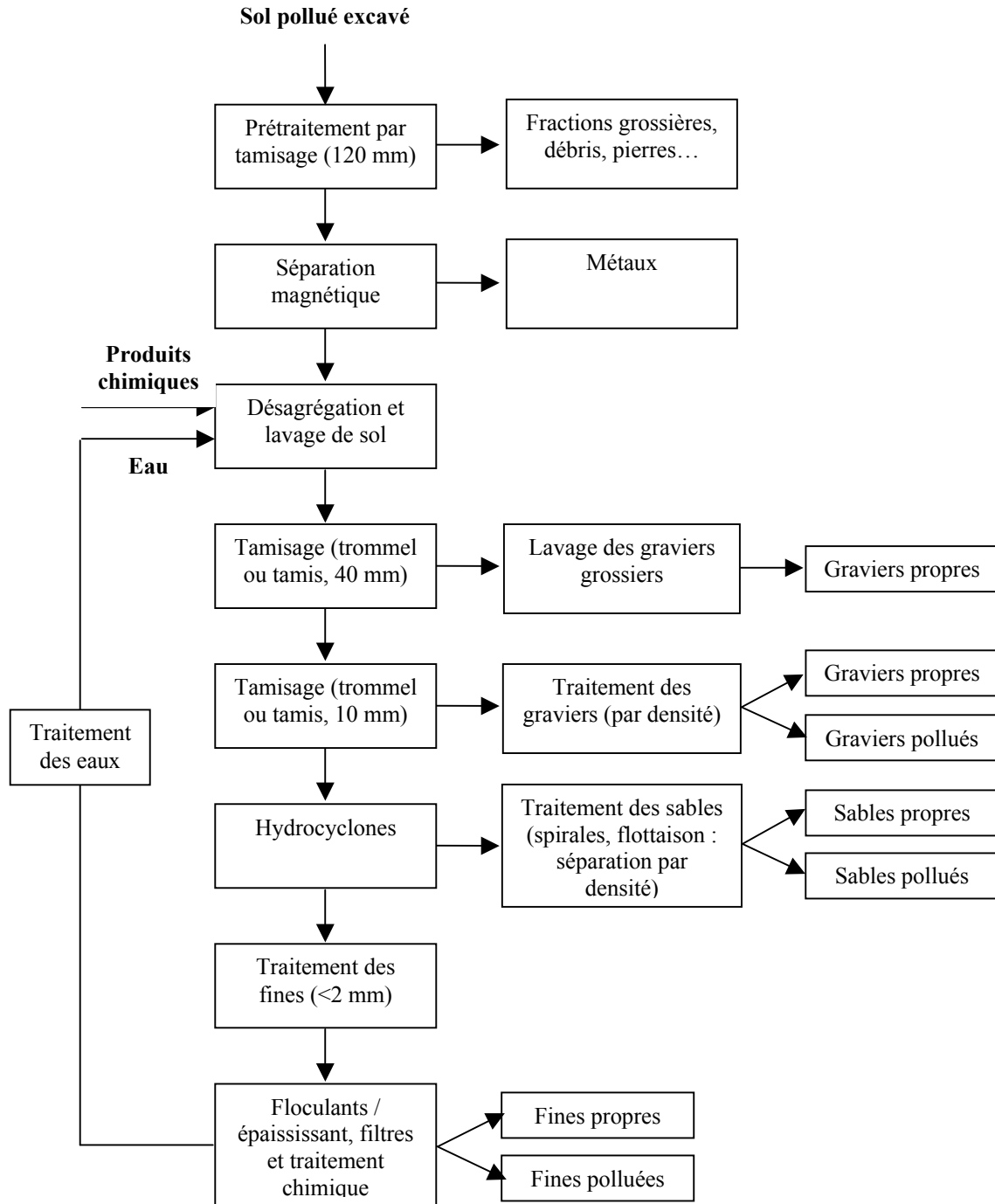


Figure 2 : Diagramme de fonctionnement du procédé de lavage de sol sur site ou hors site

Après excavation, les sols sont tout d'abord tamisés à 120 mm afin d'enlever les gros blocs, qui sont exclus du traitement, comme métaux, éliminés par un tri magnétique. Ensuite le tamisage du sol s'effectue souvent à l'aide de trommels (tamis rotatifs), et pour casser les agrégats de sols et faciliter la séparation des fractions granulométriques, des jets d'eau sous pression arrosent le sol à l'intérieur des trommels. En sortie du trommel, des hydrocyclones ou des spirales permettant de séparer les graviers de granulométrie supérieure à 2 mm des effluents liquides contenant les particules <2 mm. Les

fractions peuvent être lavées par solubilisation à l'aide d'acides ou de bases ou par transformation chimique avec des oxydants ou des réducteurs (pollution inorganique, métallique en général), soit par la formation d'une émulsion avec des tensio-actifs (pollution organique hydrophobe).

Des hydrocyclones permettent de séparer les particules $>0,2$ mm. A la suspension des fines ($<0,2$ mm) est ajouté un flocculant améliorant sa filtration sur un filtre à bande. L'eau après traitement est recyclée. Les fines ($<0,2$ mm) devront, dans la majorité des cas, subir un autre traitement (thermique ou biologique en bioréacteur) afin d'abaisser leur teneur en polluants hydrocarbonés.

Le traitement par solvant, qui vise exclusivement la pollution organique hydrophobe, peut se présenter sous une forme légèrement différente. Après élimination des fractions grossière (souvent supérieure à 20 mm), le sol peut alors être traité entièrement ou sans ses fractions fines. Le sol passe dans une vis d'Archimède inclinée à contre-courant d'un solvant organique (souvent le dichlorométhane). Le solvant souillé est alors séparé des polluants par distillation en général. Le sol est pour sa part traité à la vapeur d'eau pour entraîner le solvant résiduel sur le sol.

2.4.2. Limitations d'application

Le lavage de sol peut être utilisé pour une large gamme de contaminants en raison d'un large éventail d'agents chimiques potentiellement utilisables pour provoquer ou accélérer la mobilité des contaminants. Le lavage peut ainsi s'appliquer aux pollutions métalliques, aux polluants organiques (y compris volatils) et également les produits organiques liés (adsorbés ou dissous) avec les hydrocarbures ou à la matière organique comme les PCB ou les HAP et plus rarement aux pollutions mixtes (comportant un mélange de contaminants organiques et métalliques).

Des précautions inhérentes à la nature de la pollution et à celles des extractants utilisés sont à envisager : les lavages chimiques peuvent entraîner, outre une remobilisation du polluant, une transformation de ce dernier. Il est alors essentiel de s'assurer de ne pas générer des modifications physico-chimiques non désirées ou incontrôlées.

Ainsi, les processus d'oxydoréduction qui accompagnent certains lavages peuvent induire des changements vers des formes chimiques plus toxiques éventuellement gazeuses. C'est par exemple le cas du chrome qui est plus toxique et plus mobile sous sa forme oxydée et de l'arsenic, plus mobile sous sa forme réduite.

La mise en œuvre du lavage chimique d'un sol pollué par des polluants volatils est préférable en réacteur plutôt qu'en tas pour des raisons de maîtrise du transfert des polluants à l'atmosphère. Les limites d'application aux techniques de lavage chimique par percolation peuvent apparaître quand le sol est trop fin. En effet, dans le cas d'un traitement par lessivage en tas, une teneur en fines trop importante risque d'entraîner un colmatage du sol. La teneur en argile dans le sol à traiter ne doit pas dépasser 20 % de la masse totale.

Un des inconvénients majeurs du traitement par tri granulométrique est le volume de fines non traitées générées. Les fractions grossières peuvent généralement être réutilisées (matériaux de remblai, ou remise en place dans l'excavation), mais les fines qui concentrent la pollution doivent être encore traitées, ce qui augmente le coût global du lavage. Un des objectifs de l'utilisation d'agents solubilisants est de réduire ce volume de fines intraitables par lavage, notamment en abaissant le seuil de coupure entre fraction grossière « propre » et fines polluées.

Le principal paramètre limitant le lavage par agents tensioactifs est la teneur en fines $< 80 \mu\text{m}$ (souvent une présence importante d'argiles) très difficiles à laver, même en présence de tensioactifs. Si leur concentration est importante, il est généralement préférable, dans la mesure du possible, de les éliminer avant toute opération de lavage, et de les orienter vers un autre type de traitement.

Cette thèse se consacrera exclusivement au lavage de sols pollués par des composés organiques hydrophobes, représentés par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Ces polluants seront décrits dans les paragraphes suivants.

3. La pollution par les HAP

3.1. Propriétés des HAP

3.1.1. Données physico-chimiques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des substances organiques neutres, non polaires et constituées de plusieurs cycles aromatiques associés de façon linéaire, angulaire ou en coin. On distingue les HAP alternants formés exclusivement de cycles benzéniques et les HAP non alternants composés d'au moins un cycle à quatre carbones. Par définition, ils sont composés de carbone et d'hydrogène, mais l'oxygène, le soufre et l'azote peuvent se substituer au carbone dans le cycle benzénique pour former des substances aromatiques hétérocycliques, communément regroupées avec les HAP, mais non considérées ici. En raison d'un très grand nombre de combinaisons possibles entre le nombre de cycles aromatiques et leur agencement, les HAP constituent une très vaste famille de composés dont seuls certains sont étudiés et répertoriés.

Les HAP ne comportent aucun groupement fonctionnel, et sont donc non ionisables, apolaires et hydrophobes. Les HAP sont des molécules très stables, car elles ne sont constituées que de carbone et d'hydrogène, les rendant de fait extrêmement peu réactives dans le milieu naturel. Ainsi seuls les HAP à 4 cycles ou moins sont susceptibles d'être faiblement biodégradés sans aide extérieure (Mangas et al, 1998). Les HAP plus lourds sont particulièrement stables et persistants dans le sol (Doick et al, 2005).

Les HAP se présentent souvent sous la forme de goudron, un mélange complexe, contenant de nombreuses molécules, apolaire et hydrophobe. Pour des raisons de praticité, l'USEPA (1986) a défini

une liste de 16 composés parmi les plus légers (nommés par la suite « 16 HAP »). Ce sont par ailleurs les composés les plus communément rencontrés dans les goudrons, et les plus représentatifs d'une pollution globale. La figure 3 décrit leur structure plane :

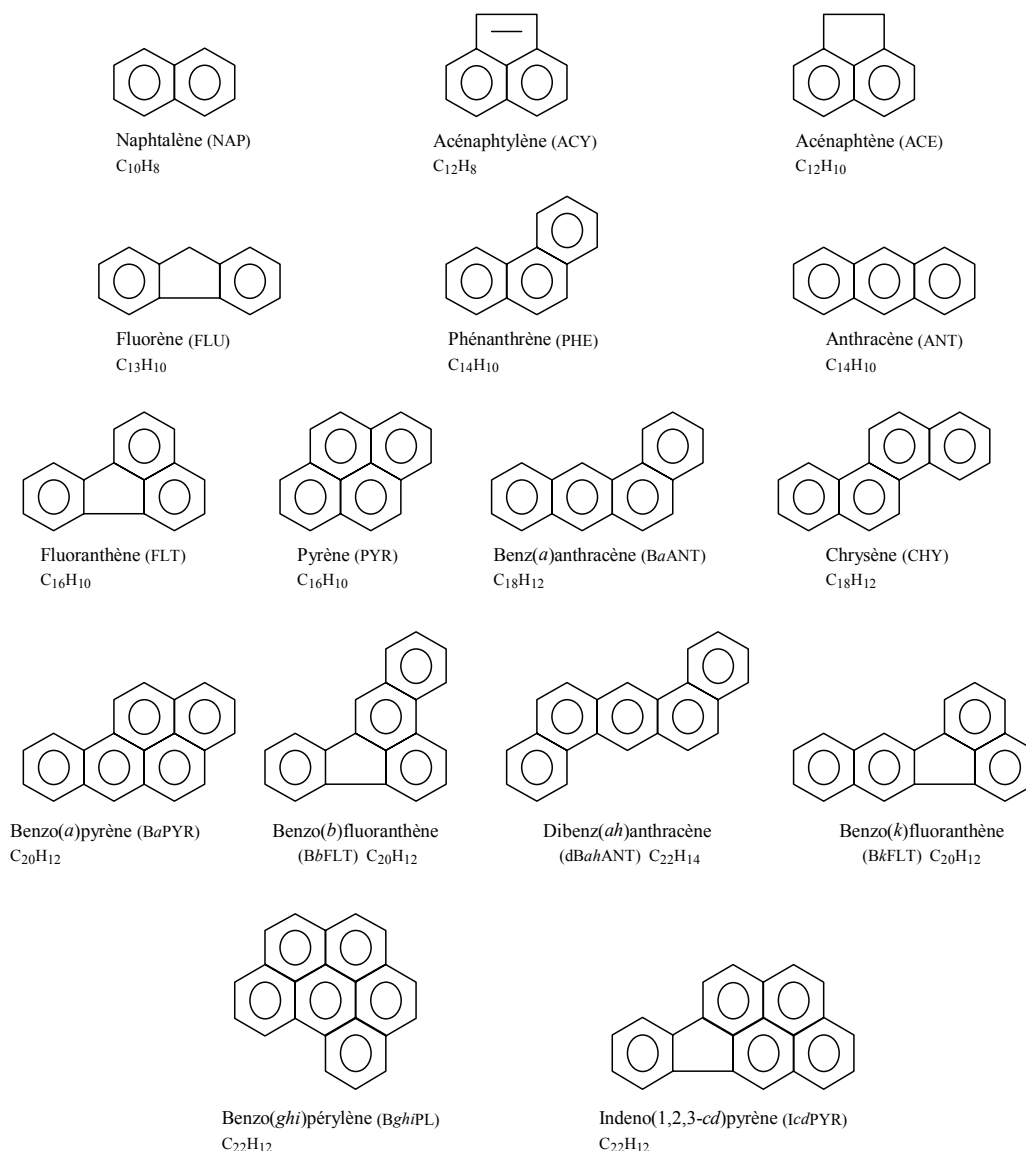


Figure 3 : Formule brute et structure moléculaire des HAP figurant sur la liste de l'USEPA (d'après Verschueren, 1996)

Les principales propriétés physico-chimiques des 16 HAP sont regroupées dans le tableau 4. Elles varient beaucoup suivant les composés. En particulier, la solubilité et la volatilité diminuent avec le nombre de cycles. Ces propriétés physico-chimiques informent sur le comportement potentiel des HAP dans l'environnement. (Sverdrup et al, 2002).

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP (Aziz et Melcer, 1991, INERIS, 2005).

Nom	Numéro CAS	Nombre de cycles	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité ^a (mg.L ⁻¹) à 25°C	log K _{ow}	log K _{oc}	Tension de vapeur (Pa)	Constante de Henry (atm.m ³ .mol ⁻¹)
Naphtalène	91-20-3	2	128,2	32	3,3	3,15	6,5	4,8 10 ⁻⁴
Acénaphthylène	208-96-8	3	152,2	3,93	4,07	1,4	3,9	1,1 10 ⁻⁴
Acénaphthène	83-32-9	3	154,2	3,42	3,98	3,66	2,7	2,4 10 ⁻⁴
Fluorène	86-73-7	3	166,2	1,9	6,58	6,2	1,7	1,7 10 ⁻⁴
Phénanthrène	85-01-8	3	178,2	1	4,45	4,15	9,1 10 ⁻²	8,6 10 ⁻⁵
Anthracène	120-12-7	3	178,2	0,07	4,45	4,15	2,7 10 ⁻²	3,9 10 ⁻⁵
Fluoranthène	206-44-0	4	202,3	0,27	4,9	4,58	8 10 ⁻⁴	3,5 10 ⁻⁶
Pyrène	129-00-0	4	202,3	0,16	4,88	4,58	9,2 10 ⁻⁵	5,1 10 ⁻⁶
Benzo(a)anthracène	56-55-3	4	228,3	0,0057	5,61	5,3	6,7 10 ⁻⁷	1,2 10 ⁻⁶
Chrysène	218-01-9	4	228,3	0,06	5,16	5,3	8,4 10 ⁻⁵	1,1 10 ⁻⁶
Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	5	252,3	0,001	6,04	5,74	6,7 10 ⁻⁵	1,2 10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	5	252,3	0,0008	6,06	5,74	6,7 10 ⁻⁵	3,9 10 ⁻⁵
Benzo(a)pyrène	50-32-8	5	252,3	0,0038	6,06	6,74	6,7 10 ⁻⁵	4,9 10 ⁻⁷
Dibenzo(ah)anthracène	53-70-3	5	278,3	0,0005	6,84	6,52	1,3 10 ⁻⁸	7,3 10 ⁻⁸
Benzo(ghi)pérylène	191-24-2	6	276,3	insoluble	6,5	6,2	1,3 10 ⁻⁸	7 10 ⁻⁸
Indéno(1,2,3, cd)pyrène	193-39-5	6	276,3	0,0008	6,58	6,2	1,3 10 ⁻⁸	5,3 10 ⁻⁸

^a : Solubilité pure dans l'eau S* (mg.L⁻¹) à 25°C

^b : Coefficient de partage octanol-eau

^c : Coefficient de partage carbone organique-eau

Les HAP peuvent ainsi être classés en trois groupes définis sur la base du nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et de leurs masses molaires:

- Les HAP dits « légers », de faibles masses molaires (de l'ordre de 152-178 g.mol⁻¹, soit 2 à 3 cycles) comprenant le naphtalène, l'acénaphthylène, l'acénaphthène, le fluorène, l'anthracène et le phénanthrène, qui sont les plus « solubles », et possèdent une volatilité non négligeable,
- Les HAP dits « intermédiaires » de masses molaires modérées (de l'ordre de 202 g.mol⁻¹, 4 cycles) dont le fluoranthène et le pyrène,
- Les HAP dits « lourds », de masses molaires élevées (de l'ordre de 228-278 g.mol⁻¹, soit 4 à 6 cycles) comme le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le

dibenzo(ah)anthracène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(ghi)pérylène et l'indéno(1,2,3,cd)pyrène, qui sont très insolubles et se fixent fortement au sol.

La solubilité des HAP peut cependant être favorisée par l'intermédiaire de détergents ou d'autres composés organiques tels que des solvants (l'acétone, le benzène, l'éthanol). Le pH ou la force ionique ont un effet négligeable sur la solubilité aqueuse de ces composés non-ionisables. La solubilité aqueuse des HAP est, par contre, très sensible à la température (Mackay et Shiu, 1977 ; Whitehouse, 1984).

Le coefficient K_{OW} est la constante de partage d'un composé entre chaque phase d'un mélange eau / n-octanol, qui permet d'estimer la lipophilie d'un composé (il s'agit donc du rapport des solubilités dans l'eau et dans le n-octanol d'un composé). Plus le composé sera lipophile, plus il aura d'affinité pour l'octanol et plus son K_{OW} sera élevé. Le log K_{OW} des HAP est généralement compris entre 4 et 7, indiquant une forte lipophilie.

De même le K_{OC} est le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau et en conséquence donne une indication sur l'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur les composés organiques du sol. Plus le composé aura d'affinité pour le carbone organique, plus son K_{OC} sera élevé, et souvent plus il sera adsorbé sur le sol (d'autres paramètres entrent en compte dans la sorption d'un composé sur le sol). Typiquement le log K_{OC} des HAP est compris entre 3 et 7, montrant qu'ils auront une forte tendance à s'adsorber sur les composés organiques du sol.

La tension de vapeur saturante et la constante de Henry rendent compte de la volatilité d'une molécule. Avec des valeurs faibles puis très faibles à partir du fluoranthène (de moins de 10^{-4} Pa), les HAP intermédiaires et lourds peuvent être considérés comme non volatils. Toutefois le naphthalène est un cas un peu à part, car du point de vue de la structure moléculaire, il est relativement proche des composés aromatiques volatils et semi-volatils (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène regroupés sous l'appellation BTEX). Il est le plus volatil des HAP et contribue fortement à l'odeur caractéristique des goudrons. Ainsi il peut être présent à des teneurs non négligeables dans l'air à proximité de sites pollués par du goudron de houille ou par de la créosote alors que la volatilisation est négligeable pour les HAP ayant plus de deux cycles aromatiques. Du fait de sa volatilité, le naphthalène est considéré comme un polluant atmosphérique. Des études montrent qu'un sol contaminé par un mélange de 14 HAP libère 20 à 30% du naphthalène alors que la volatilisation des HAP ayant plus de deux cycles aromatiques est négligeable (Mangas, 1998).

Les molécules ciblées dans ce travail seront le naphthalène (NAP, $C_{10}H_8$), le phénanthrène (PHE, $C_{14}H_{10}$), l'anthracène (ANT, $C_{14}H_{10}$), le fluoranthène (FLUO, $C_{16}H_{10}$) et le pyrène (PYR, $C_{16}H_{10}$), qui sont des molécules planes de 2, 3 et 4 cycles aromatiques. Ces molécules peuvent être considérées comme représentatives des HAP dits « légers » et « intermédiaires » et présentent l'avantage d'être aisément analysables avec des méthodes de routine (HPLC ou chromatographie gazeuse).

3.1.2. Toxicologie

Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAP sont imparfaitement connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé, des effets systémiques (hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athéroscléroses), et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes (INERIS, 2005). Schématiquement, les molécules de faible poids moléculaire présentent des caractéristiques de toxicité aiguë tandis que les molécules de poids moléculaires élevés montrent des effets cancérigènes et de bioaccumulation (Kalf et al, 1997).

Le HAP le plus connu et le plus étudié du point de vue toxicologique est le benzo(a)pyrène dont les effets cancérigènes sont reconnus lors d'une exposition chronique, et sont causés par son métabolite, le 7,8-diol-époxyde. L'acénaphthène, l'anthracène, le benzo(g,h,i)pérylène, le fluoranthène, le fluorène, le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène sont connus pour entraîner des troubles hépatiques, hématologiques ou autres mais sont classés comme non cancérigènes (INERIS, 2003).

Les effets cancérigènes des substances chimiques peuvent être classés en fonction de leur dangerosité. L'Union Européenne (UE), l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer (IARC) et l'USEPA ont proposé différentes classifications, qui sont (partiellement) décrites ci-dessous :

Classification de l'Union Européenne (JOCE L110A du 04/05/1993) :

Catégorie 1 : substances que l'on sait être cancérigènes pour l'homme. On dispose de suffisamment d'éléments pour établir l'existence d'une relation de cause à effet entre l'exposition de l'homme à de telles substances et l'apparition d'un cancer.

Catégorie 2 : substances devant être assimilées à des substances cancérigènes pour l'homme. On dispose de suffisamment d'éléments pour justifier une forte présomption que l'exposition de l'homme à de telles substances peut provoquer un cancer. Cette présomption est généralement fondée, 1) sur des études appropriées à long terme sur l'animal, 2) sur d'autres informations appropriées.

Classification du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC/IARC/OMS) :

Groupe 1 : l'agent (ou le mélange) est cancérigène pour l'homme. Les circonstances d'exposition donnent lieu à des expositions qui sont cancérigènes pour l'homme

Groupe 2A : l'agent (ou le mélange) est probablement cancérigène pour l'homme. Il existe des indices limités de cancérogénicité chez l'homme et des indices suffisants de cancérogénicité pour l'animal de laboratoire. Les circonstances d'exposition donnent lieu à des expositions qui sont probablement cancérigènes pour l'homme

Groupe 2B : l'agent (ou le mélange) pourrait être cancérigène pour l'homme. Les circonstances d'exposition donnent lieu à des expositions qui sont possiblement cancérigènes pour l'homme

Groupe 3 : l'agent (ou le mélange) ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme.

Classification de l'Agence américaine de Protection de l'Environnement (US-EPA) :

Classe A : substance cancérigène pour l'homme.

Classe B1 : substance probablement cancérigène pour l'homme. Des données limitées chez l'homme sont disponibles.

Classe B2 : substance probablement cancérigène pour l'homme. Il existe des preuves suffisantes chez l'animal et des preuves non adéquates ou pas de preuve chez l'homme.

Classe C : cancérigène possible pour l'homme.

Classe D : substance non classifiable quant à sa cancérogénicité pour l'homme.

Les effets cancérigènes des 16 HAP ainsi que des goudrons de houille et des créosotes sont détaillés dans le tableau 5, suivi des descriptions des diverses catégories de produits cancérigènes.

Tableau 5 : Classification cancérigène des 16 HAP et de deux mélanges selon 3 organisations (INERIS, 2003)

Substances	UE	IARC	USEPA
Naphtalène	nc	2B	C
Acenaphtylène	nc	D	
Acenaphtène	nc		
Fluorène	nc	3	D
Phénanthrène	nc	3	D
Anthracène	nc	3	D
Fluoranthène	nc	3	D
Pyrène	nc	3	D
Benz[a]anthracène	2	2A	B2
Chrysène	2	3	B2
Benzo[b]fluoranthène	2	2B	B2
Benzo[k]fluoranthène	2	2B	B2
Benzo[a]pyrène	2	2A	B2
Dibenz[a,h]anthracène	2	B2	
Benzo[ghi]perylène	nc	3	D
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	nc	2B	B2
Goudrons de houille	1	1	A
Créosotes	2	2A	B1

nc : non cancérigène

Concernant l'écotoxicité des HAP présent dans le sol, Sverdrup et al (2002) note que seuls les HAP ayant une lipophilie « faible », à savoir ceux possédant un coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{OW}$ inférieur à 5,2, soit du naphtalène au fluoranthène dans la liste de l'USEPA) ont affecté durant les essais la survie ou la reproduction des micro-organismes tests. Ces composés ont des effets narcotiques, perturbant non spécifiquement la perméabilité et les fonctions des membranes cellulaires. Ce mode de toxicité présente des propriétés additives, et chaque composé ajoute sa toxicité à l'effet global, phénomène qui peut devenir important dans le cas de mélange comme les goudrons de houille.

Les HAP plus lourds quant à eux, ne se sont pas montrés toxiques sur les insectes étudiés (collemboles), probablement à cause de leur très faible solubilité aqueuse. Toutefois il convient d'insister sur leurs propriétés de bioaccumulation le long de la chaîne alimentaire et de leur effet cancérigène chez l'homme (Johnsen et al, 2006). De plus leur présence fréquente sous forme de phase liquide non aqueuse (NAPL), non hydrosoluble, limite l'accès des microorganismes aux HAP, donc leur métabolisation et ainsi leur biodégradation (Johnsen et al, 2005)

3.1.3. Réglementation française

Il n'existe pas en droit français de loi concernant exclusivement les sites et sols pollués. Deux textes servent de base d'intervention en matière de protection de l'environnement en général et des sites et sols pollués en particulier :

- La loi n° 75-633 du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux modifiée (Titre IV Déchets - art. L541-1 et suivants du code de l'environnement - Partie législative)
- La loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement (Livre V Prévention des pollutions, des risques et des nuisances - Titre I Installations classées pour la protection de l'environnement - art. L511-1 et suivants du code de l'environnement - Partie législative) et son décret d'application n°77-1133 du 21 septembre 1977

Spécifiquement, la pollution par les HAP fait l'objet de peu de textes législatifs, particulièrement concernant les sols, et il faut se référer à la réglementation existante sur l'acceptation des déchets ou leur traitement. La production des HAP est surveillée pour les machines thermiques ou pour les cokeries, et le devenir des sols en tant que déchets est évoqué dans les règlements afférents aux centres de stockage des déchets. Les HAP sont aussi mentionnés dans le cas de l'épandage de boues sur des terrains agricoles ou dans l'eau potable. Ainsi la réhabilitation de sols pollués par les HAP pourra se comparer à ces valeurs légales afin de présenter des objectifs de traitement à l'ADEME, qui est l'organisme français en charge des sites pollués et de leur réhabilitation.

Textes concernant les rejets de HAP

Concernant la production des HAP, l'arrêté ministériel du 11 août 1999 (JO du 4 décembre 1999), portant sur les turbines, les moteurs et les chaudières utilisées comme équipement de postcombustion de puissance supérieure à 20 MWth, fixe une valeur limite à l'émission pour les HAP de 0,1 mg.Nm⁻³ si le flux massique horaire dépasse 0,5 g.h⁻¹. L'arrêté ministériel du 20 juin 2002 (JO du 28 juillet 2002), relatif aux chaudières non utilisées comme appareils de postcombustion et

présentes dans une installation nouvelle ou modifiée d'une puissance supérieure à 20 MWth, fixe une valeur limite à l'émission pour les HAP de 0,1 mg.Nm⁻³.

Plus spécifiquement l'arrêté du 2 février 1998 (JO du 3 mars 1998) relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation précise le cas des cokeries, dont les effluents aqueux rejetés doivent respecter un rejet en HAP inférieur à 0,1 mg/l et 0,03 g/t de coke produite. La mesure des HAP dans l'eau se fait selon la norme NF T 90 115.

Le décret ministériel n°2001-1220 du 20 décembre 2001 (JO du 22 décembre 2001), relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, impose une concentration inférieure à 0,1 µg.L⁻¹ pour la somme des quatre composés suivants : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3cd)pyrène. Pour le benzo(a)pyrène, la valeur limite est de 0,01 µg.L⁻¹.

Le goudron peut se trouver dans la masse du revêtement routier ou comme enduit de surface. L'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) a mené une étude sur les différentes méthodes permettant de détecter rapidement l'éventuelle présence de goudron dans les déchets du réseau routier. Le rapport de l'INERIS sur le goudron dans les déchets du réseau routier (INERIS, 2001) constate qu'aucune traçabilité n'existe permettant de savoir a priori si un enrobé bitumineux contient du goudron. Toutefois, l'utilisation de celui-ci comme enduit de surfaces étant dû à ses propriétés de résistance aux hydrocarbures, on les retrouve sur les parkings et voies d'accès d'avions, de poids lourds, d'engins agricoles, les gares routières, les aires de stations service.

Une connaissance précise de l'origine du déchet permet ainsi d'effectuer un premier tri sans test. Ainsi, en fonction de l'origine du déchet, l'exploitant peut être amené à demander au producteur de déchets de lui fournir les résultats permettant de contrôler l'innocuité du goudron dans les déchets d'enrobés bitumineux.

Textes concernant la mise en décharge de déchets contenant des HAP

L'acceptabilité en décharge des sols pollués par des HAP n'est pas explicitement réglementée dans l'arrêté du 30 décembre 2002 (JO du 16 avril 2003) relatif au stockage de déchets dangereux, si ce n'est par le niveau de COT maximal admissible (1000 mg.kg⁻¹) du lixiviat. Outre les valeurs limites de lixiviation, les déchets admis en installation de stockage de déchets dangereux doivent, après une éventuelle stabilisation, avoir une valeur en carbone organique total inférieure ou égale à 6 % en masse de déchet sec. Si cette valeur est dépassée, une valeur plus élevée peut être admise à la condition que la valeur limite de 1 000 mg.kg⁻¹ soit respectée pour le COT sur le lixiviat sur la base d'un pH 7 ou au pH du déchet.

Les lixiviats qui sont contenus dans le bassin de stockage ne peuvent être rejetés dans le milieu naturel qu'après prise en compte des objectifs de qualité du milieu naturel lorsqu'ils sont définis et s'ils respectent au moins les valeurs suivantes (entre autres) : hydrocarbures totaux (NFT 90114) inférieurs

à 10 mg.L⁻¹ si le rejet dépasse 100 g.j⁻¹ et un taux de COT inférieur à 70 mg.L⁻¹. Les analyses de teneur en HAP de terres se font selon la norme ISO CD 13877.

La mise en décharge des déchets contenant des HAP est aussi régie par l'arrêté du 31 décembre 2004 (JO du 1^{er} mars 2005) relatif aux installations de stockage de déchets industriels inertes provenant d'installations classées. Son annexe II (Critères d'admission en installation de stockage pour déchets industriels inertes) donne des valeurs chiffrées, basées sur la réalisation d'un essai de lixiviation et la mesure du contenu total. Le test de lixiviation, quel que soit le choix de la méthode normalisée, comporte une seule lixiviation de 24 heures. L'éluat est analysé et le résultat est exprimé en fonction des modalités de calcul proposées dans les annexes des normes précitées. Entre autres valeurs (notamment métaux lourds), l'arrêté précise que le COT ne doit pas dépasser 500 mg.kg⁻¹ de matière sèche à sa propre valeur de pH, ou encore 500 mg.kg⁻¹ lors d'un essai avec un rapport L/S = 10 L.kg⁻¹ et un pH compris entre 7,5 et 8.

Le tableau 6 précise les valeurs maximales admissibles pour les tests sur le solide même :

Tableau 6 : Acceptabilité des déchets en centre de stockage de déchets industriels inertes, paramètres organiques, seuils admissibles en contenu total (arrêté du 31 décembre 2004)

Paramètres	En mg.kg ⁻¹ de déchet sec
COT (carbone organique total)	30 000 *
BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes)	6
PCB (biphényles polychlorés 7 congénères)	1
Hydrocarbures (C 10 à C 40)	500
HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques)	50

* Une valeur limite plus élevée peut être admise, à condition que la valeur limite de 500 mg.kg⁻¹ soit respectée pour le COT sur éluat, soit au pH du sol, soit pour un pH situé entre 7,5 et 8,0.

Cas de l'épandage de boues contenant des HAP

L'épandage de boues contenant des HAP est réglementé par l'arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées (JO du 31 janvier 1998). L'annexe I (seuils en éléments traces et en composés-traces organiques) précise les valeurs limites, reportées dans le tableau 7 :

Tableau 7 : Teneurs limites en composés-traces organiques dans les boues (Arrêté du 3 juin 1998)

Composés-traces	Valeur limite (mg.kg ⁻¹ MS) dans les boues		Flux maximum par les boues en cumulé, apporté 10 ans (mg.m ⁻²)	
	Cas général	Epandage sur pâturages	Cas général	Epandage sur pâturages
Total des 7 principaux PCB *	0,8	0,8	1,2	1,2
Fluoranthène	5	4	7,5	6
Benzo(b)fluoranthène	2,5	2,5	4	4
Benzo(a)pyrène	2	1,5	3	2

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

3.2. Les HAP dans les sols pollués

3.2.1. Provenance et localisation

Les HAP sont formés lors de la combustion incomplète ou de la pyrolyse de matières organiques. La source prédominante de ce type d'hydrocarbures dans l'environnement est essentiellement anthropique. De tels hydrocarbures se rencontrent dans les suies de toutes origines, les gaz d'échappement des moteurs à explosion et la fumée de cigarette. Les activités industrielles associées à la production et à l'utilisation de matériaux contenant des HAP sont la production et utilisation de goudron de houille et d'asphalte, le raffinage / distillation de pétrole brut et de ses dérivés, utilisation de créosote pour traiter les bois, et pour la plupart des sites pollués la gazéification / liquéfaction de combustibles fossiles.

Costes et Druelle (1997) expliquent que depuis 1798, date de l'invention par l'ingénieur français Lebon du procédé de fabrication du gaz d'éclairage (« gaz de ville ») à partir du charbon, jusqu'à la fin des années soixante, plusieurs centaines d'usines à gaz ont été exploitées en France. Cette industrie du gaz fut au XIXe siècle un progrès décisif et un élément clé de la révolution industrielle. L'utilisation du gaz naturel, plus énergétique, plus sûr et de production plus propre, a entraîné la fermeture, échelonnée dans le temps, de toutes les usines à gaz.

Le gaz de ville était produit par pyrogénéation de la houille (chauffage à l'abri de l'air), le plus souvent à haute température (1 000 °C). Le gaz était ensuite traité : il subissait une épuration physique pour le débarrasser du goudron, des eaux ammoniacales et des phénols, puis une épuration chimique dans un mélange d'oxyde de fer et de sciure de bois retenant les composés sulfurés et cyanurés. Sur certains sites existait une unité de « débenzolage » pour récupérer les BTEX (benzène, éthylbenzène, toluène, xylènes). L'ensemble de ces opérations permettait de récupérer les sous-produits goudrons, eaux ammoniacales et matières épurantes. Les goudrons pouvaient ensuite être valorisés, et utilisés pour la protection des bois de charpente (créosote), le goudronnage des routes, l'industrie chimique (solvants, colorants, parfumerie, etc.) (Costes et Druelle, 1997).

Les goudrons, contenant une forte proportion de HAP, étaient généralement stockés, en attendant leur valorisation, dans des cuves réalisées en maçonnerie et enterrées dans le sol. Cependant, le sol a pu être contaminé lors de déversements accidentels à l'époque du fonctionnement de l'usine. De plus des matériaux de démolition imprégnés de goudrons ont souvent servi à remblayer certains sites. Si le sol garde, en général, une trace de l'ancienne activité gazière, l'eau souterraine est souvent épargnée.

En France, la base de données BASOL recense les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Une pollution des sols ou d'une nappe d'eau souterraine est constatée dans 70.07 % des cas, soit 2617 cas. L'importance des pollutions dues aux HAP ou aux hydrocarbures est relevée dans le tableau 8 :

Tableau 8 : Occurrence des dix principaux polluants constatés (seuls ou en mélange) pour les sites répertoriés dans la base de donnée BASOL (mise à jour le 04/01/2007)

Polluant	Occurrence
Hydrocarbures	40.26 %
H.A.P	17.52 %
Pb	17.80 %
Zn	10.45 %
Solvants halogénés	14.47 %
Cr	15.54 %
Cu	14.55 %
As	12.39 %
Ni	10.09 %
Cd	6.33 %

Gaz de France, qui a récupéré la gestion de l'ensemble des anciennes usines à gaz, s'occupait en 1996 de 467 sites, répartis sur l'ensemble du territoire, chaque agglomération importante ayant possédé au moins une usine. Comme ces usines étaient destinées à fournir directement les habitants des villes, elles se situaient à l'époque à proximité immédiate de celles-ci. L'extension des villes fait que maintenant ces sites pollués se retrouvent à l'intérieur des limites habitées, renforçant le caractère prioritaire de leur traitement.

A l'échelle européenne (13 pays), les HAP contaminent 14 % des sites pollués (EEA, 2005). Pour les Etats Unis, l'USEPA (2004) estime à environ 50 000 le nombre d'usine à gaz construites en 140 ans sur le sol américain, dont 88 % des sites seraient pollués. Leur emplacement est à l'heure actuelle à 50 % industriel ou commercial, à 30 % résidentiel et à 20 % vierge ou récréationnel, ce qui renforce l'urgence du traitement. Le coût de leur traitement était estimé en 2004 dans une fourchette de 26 à 128 milliards de dollars.

D'autre part une source non négligeable de HAP provient de la pollution aérienne, puisque 35 t ont été officiellement rejetées dans l'atmosphère en 2004 (CITEPA, 2006). Cette pollution diffuse provient très majoritairement (84 %) du secteur résidentiel, à savoir le plus souvent les combustions de chauffage.

3.2.2. Forme physique et comportement dans les sols

La pollution par HAP se présente souvent comme une pollution par goudron. Le goudron est un mélange complexe de nombreux composés organiques et inorganiques, dont les principaux composés identifiés sont des HAP, des hydrocarbures monocycliques aromatiques volatils (BTX), des composés phénoliques, des composés soufrés ou azotés et des métaux (Lee et al., 1992 ; Luthy et al., 1994). Il convient par ailleurs de distinguer le goudron, provenant du craquage et de la distillation du charbon (houille), qui contient de fortes doses de HAP, du bitume, souvent confondu dans le langage courant, qui est lui un dérivé du pétrole, contenant très peu de HAP.

Du fait de leur hydrosolubilité relativement faible, une part importante des composés du goudron frais peut migrer dans le sol en tant que phase liquide non aqueuse (NAPL). De densité souvent supérieure à 1, cette NAPL migre sous l'influence des forces de gravité et de capillarité (Calvet, 1989), plus ou moins lentement selon la viscosité et la densité du mélange (McCray et Falta, 1997 ; McCray et Dugan, 2002). La NAPL migre en profondeur en pénétrant toute l'épaisseur de la zone insaturée jusqu'à atteindre la zone saturée en eau où elle s'étend horizontalement ou verticalement, en fonction de sa densité (Powers et al, 1991). Elle peut alors se solubiliser partiellement et polluer ainsi les eaux souterraines.

La solubilité aqueuse de ce mélange de composants est très faible, et le goudron ne se comporte que rarement comme une solution idéale (Majhoub et al, 2000), où chaque composant aurait une solubilité donnée par la loi de Raoult, pourtant considérée comme applicable par Lane et Loehr (1992) ou encore Lee et al (1992a, 1992b), comme détaillé dans le paragraphe IV-3. Un phénomène de vieillissement du goudron peut alors apparaître : les polluants les plus mobiles sont transférés dans les phases vapeur et aqueuse. Une forte proportion de polluants dans la phase vapeur va favoriser les phénomènes de dissipation rapide se déroulant à la surface du sol. Ce processus contribue à l'appauvrissement de la NAPL en composés les plus volatils, et à une viscosité accrue (Powers et al, 1991). La part des polluants en solution aqueuse est liée aux phénomènes de dissolution de la NAPL. Les polluants en phase aqueuse sont alors susceptibles d'être entraînés par lixiviation, et de provoquer, le cas échéant, une pollution des eaux souterraines.

En résumé, dans la zone insaturée, une pollution organique se partage donc entre quatre phases :

- la phase liquide non aqueuse (NAPL) sous forme de gouttelettes, de films ou de poches,
- la phase liquide aqueuse (composés organiques dissous),
- la phase solide (molécules adsorbées sur les particules de sol),
- la phase gazeuse (air et vapeurs organiques),

mais pour une pollution âgée elle se situe quasi intégralement dans la NAPL ou dans la phase solide.

La prévision de la propagation et du comportement de ces composés dans les sols est très complexe parce que les mécanismes de transfert sont nombreux et simultanés, qu'ils interagissent entre eux et qu'ils peuvent avoir une influence sur les propriétés du sol lui-même (McCray et Dugan, 2002). De plus un mode de transport difficile à quantifier, mais fréquent pour les HAP lourds, est le transport particulaire ou colloïdal. Les HAP, qui s'adsorbent aux colloïdes, aux particules d'argiles, d'oxydes de fer, de sulfures et de quartz (Villholth, 1999), ou qui peuvent recristalliser et se fixer alors sur des microaggrégats de matière organique, peuvent être emportés par un flux liquide (Wilcke, 2000).

Comme précisé dans le paragraphe sur les propriétés physico chimiques (III-1a), le K_{OC} permet d'obtenir une indication sur la sorption des HAP dans les sols, en se basant sur leur affinité envers le carbone organique. Le K_{OC} peut être difficile à déterminer et plusieurs relations empiriques ont été proposées en corrélant la valeur du K_{OC} avec celle du K_{OW} , plus facile à déterminer en laboratoire (tableau 9).

Tableau 9 : Exemples de relations empiriques permettant l'estimation du K_{OC} à partir du K_{OW} (Fetter, 1993, Sverdrup et al, 2002)

Equations	Substances	Référence
$\log K_{OC} = 1,00 \log K_{OW} - 0,21$	10 HAP	Karickhoff et al, 1979
$K_{OC} = 0,63 K_{OW}$	Divers composés organiques	Karickhoff et al, 1979
$\log K_{OC} = 0,989 \log K_{OW} - 0,346$ $r^2 = 0,991$	5 HAP	Karickhoff, 1981
$\log K_{OC} = 0,937 \log K_{OW} - 0,006$	Composés aromatiques, polyaromatiques, triazines	Lyman, 1982
$\log K_{OC} = 1,00 \log K_{OW} - 0,317$ $r^2 = 0,98$	22 composés aromatiques polycycliques	Hasset et al, 1980
$\log K_{OC} = 0,8613 \log K_{OW} + 0,374$ $r^2 = 0,93$	8 HAP	Sverdrup et al, 2002

Ces relations permettent d'estimer la force de la sorption d'un HAP sur le sol en fonction de son K_{OW} si les données de K_{OC} sont manquantes. Il existe un coefficient de partage sol-eau souvent noté K_d , que l'on peut relier simplement au K_{OC} et à f_{OC} , la fraction en matière organique du sol, par la relation suivante (équ. 1) :

$$K_d = K_{OC} f_{OC} \quad (\text{équation 1})$$

Toutefois cette relation n'est valable qu'au-delà d'une certaine valeur de f_{OC} (1 % en général) car sinon pour des raisons de dilution trop forte, les molécules organiques se fixeront préférentiellement sur la matière minérale (McCarty et al, 1981). Dans le cas d'un sol à faible teneur en matière organique, l'adsorption des HAP sur un sol deviendra très dépendante de la surface spécifique (porosité) du sol. Estimer la sorption d'un composé sur un sol à partir d'expériences de laboratoire est délicat en raison de la cinétique particulière de ces phénomènes. La première phase d'adsorption, qui concerne la majorité de la masse engagée, est rapide (de quelques minutes à quelques heures, Calvet, 1989, Bayard et al, 1998, 2000) mais elle représente imparfaitement la réalité d'une pollution âgée, puisque cette pollution « artificielle » est assez facilement désorbable (par des solvants, surfactants ou cyclodextrines). La deuxième phase peut, elle, être très longue et se trouve souvent être irréversible (Northcott et Jones, 2001a, 2001b). Piatt et Brusseau (1998) ont de plus noté que les HAP s'adsorbaient plus fortement sur les acides humiques que sur les acides fulviques.

Dans la plupart des cas, la faible solubilité dans l'eau et la forte capacité d'adsorption dans les sols expliquent la faible mobilité de ces substances. Aussi, la source de pollution dans le sol reste souvent délimitée dans l'espace et ceci pendant de longues périodes, d'autant plus que la biodégradation naturelle des HAP est faible (Cornelissen et al, 1997, Johnsen, 2005). Ainsi le temps de demi-vie dans le sol est souvent de l'ordre de plusieurs décennies (38 ans par exemple pour le

fluoranthène, d'après Doick et al, 2005), et augmente avec la masse moléculaire des HAP (Mangas et al, 1998).

3.2.3. Décontamination des sols pollués par des HAP : état de l'art et résultats

Le traitement des sols provenant de sites contaminés par les HAP se limite aux solutions suivantes : traitement thermique, biologique, lavage de sol, venting/stripping, mise en décharge ou confinement (Costes et Druelle, 1997). Nous nous intéressons principalement au traitement biologique et au lavage de sol, ces méthodes utilisant généralement des surfactants. Le lavage de sol grâce aux solvants organiques, bien que très efficace ne sera pas détaillé ici en raison de ses impacts environnementaux considérables (stérilisation du sol, dangerosité...).

La bioremédiation des HAP est de plus en plus pratiquée en raison de ses faibles coûts, mais elle suppose souvent le transport de grandes quantités de sols, ainsi que l'immobilisation de celui-ci durant un temps conséquent (de l'ordre de l'année). Cette méthode peut conduire à des résultats acceptables dans les cas favorables, c'est-à-dire pour des sols faiblement contaminés, sans poches de NAPL, et présentant une pollution peu âgée et contenant peu de HAP lourds. En effet, les HAP, peu hydrosolubles tendent à s'adsorber fortement au sol, ce qui abaisse considérablement leur biodisponibilité, puisque les microorganismes, présents uniquement dans les milieux hydrophiles, ont peu de contact avec les phases hydrophobes (Stucki et Alexander, 1987, Luthy et al, 1993). Ainsi une pollution âgée est fortement fixée au sol et sera très peu biodisponible (Ter Laak et al, 2006). Toutefois certaines cultures bactériennes et fongiques se sont adaptées et peuvent métaboliser ces molécules, bien que seul un nombre très faible de souches s'attaque aux HAP lourds (Bouchez, 1995). La dégradation des HAP s'effectue principalement en condition aérobie. Les composés aromatiques de faible masse moléculaire sont peu dégradés en condition anaérobie stricte (Mahaffey et al, 1988).

Les traitements biologiques des sols pollués par des produits organiques nécessitent donc de favoriser l'accessibilité des polluants aux agents microbiens et de leur donner des conditions favorables, qui consiste souvent en un contrôle de l'humidité, un apport d'oxygène et éventuellement l'apport de substances nutritives pour soutenir la croissance microbienne. L'augmentation de la biodisponibilité est souvent assurée par l'injection de solutions aqueuses de tensioactifs, d'origine chimique ou biologique, qui augmentent généralement la solubilité apparente des polluants et par conséquent leur mobilité dans les sols (Bai et al, 1997, Volkerling et al, 1998, Grasso et al, 2001, Zheng et Obbard, 2002, Zhou et Zhu, 2005).

L'impact des tensioactifs non ioniques sur l'environnement est ambivalent. Ils augmentent la biodisponibilité des polluants organiques, et peuvent contribuer à leur biodégradation (Doong et Lei, 2003), mais les détergents anioniques et cationiques, en particulier, ont aussi des effets toxiques sur les

organismes vivants (Boochan et al, 1998, Scott et Jones, 2000, Cserhádi et al, 2002, Doong et Lei, 2003). En outre, leur biodégradabilité varie fortement entre les divers produits.

Le but d'un lavage de sol par une solution aqueuse de surfactants au-delà de sa concentration micellaire critique (CMC) est de solubiliser ou de mobiliser les polluants organiques grâce à la formation de micelles, et de l'extraire ensuite par pompage comme décrit au paragraphe « techniques de lavage de sols ». Cette méthode est beaucoup plus rapide que le traitement biologique et est adaptée aux fortes pollutions. La concentration de la solution tensioactive utilisée est un paramètre déterminant pour l'efficacité de la mobilisation. Pour des concentrations supérieures à la CMC la mobilisation augmente avec la concentration du surfactant (Yeom et al, 1995, Bai et al, 1997, Ko et al, 1998). Cette méthode a donné de bons résultats sur des NAPL peu visqueuses (composées majoritairement de tétrachloréthylène et de tétrachloroéthane), et a fait l'objet de plusieurs études sur le terrain (Martel et al, 1998, 2004).

Dans le cas de traitements in situ, l'injection de ces tensioactifs dans le sol nécessite de bien contrôler leur dispersion dans le milieu souterrain de façon à éviter la migration en profondeur de composés indésirables. L'emploi de ces agents est notamment approprié dans le cas de traitement hors site dans lequel le sol est excavé, lessivé avec les tensioactifs puis remis en place. Il est à noter que les surfactants ioniques voient leur efficacité varier avec la force ionique du sol.

Un des principaux défauts des surfactants est leur sorption considérable sur le sol (Brusseau et al, 1994, Franzetti et al, 2006), qui outre une perte de produit actif, conduit aussi à une fixation accrue des HAP si on les utilise en deçà de leur CMC (Ko et al, 1998, Zheng et Obbard, 2002, Zhou et Zhu, 2005, Yang et al, 2006). De plus ils peuvent lors de lavages de sols provoquer concomitamment la désorption de matières organiques du sol (Grasso et al, 2001) et entraîner la destructuration des sols et la migration des plus fines particules telles que les argiles (Liu et Roy, 1995). En outre, dans le cas de forte pollution, des émulsions peuvent se produire dans le mélange surfactant/polluant, elles sont difficiles à récupérer ou à digérer par les bactéries (Chu et al, 2003). Les surfactants sont aussi sujets à la précipitation qui, en plus de diminuer notablement l'efficacité du lavage, peut aussi boucher les pores du sol, et modifier ainsi ses propriétés (Roy et al, 1995, Martel et al, 1998).

Des solutions alternatives pour la solubilisation des HAP polluants un sol, qui ne présenterait pas ces inconvénients, ont fait l'objet de recherches. Parmi les candidats possibles ont émergées les cyclodextrines en tant qu'agent complexant en milieu aqueux de molécules hydrophobes, qui sont présentées dans le chapitre suivant.

4. Les cyclodextrines

Les cyclodextrines sont une famille d'oligosaccharides cycliques composés de sous unités glucopyranose liées en α -(1,4). Leurs formes naturelles sont nommées α -, β -, γ -cyclodextrines selon qu'elles comportent 6, 7 ou 8 sous unités. La β -cyclodextrine (BCD), aussi connue sous le nom de cycloheptaamylose, résulte de la dégradation de l'amidon par la bactérie *Bacillus macerans*. Elle a été découverte en 1891 par Villiers, puis étudiée plus en détail par Schardinger à partir de 1903, ce qui justifie une des appellations des CD, les « dextrines de Schardinger » (Schardinger, 1903). Travaillant sur le sujet depuis les années 30, Freudenberg, Cramer et Plieninger déposèrent un brevet allemand en 1953 (Freudenberg et al, 1953), qui couvrait pratiquement toutes les applications principales des CD : protection des molécules facilement oxydables de leur dégradation par l'air, augmentation de la solubilité aqueuse de médicaments très peu solubles, contrôle de la volatilité de certains composés par complexation avec les CD. L'équipe de French publia la première revue sur les CD en 1957.

Depuis cette époque la littérature concernant les cyclodextrines est devenue considérable, puisqu'elle atteignait déjà plus de 32500 publications en août 2006, avec un taux de publication qui est passé de 2,6 par jour en 1990 à plus de 5,6 en 2005, selon le laboratoire indépendant Cyclolab fondé par le Professeur Szejtli. Ce professeur hongrois a particulièrement relancé les recherches et l'intérêt industriel et scientifique en y consacrant ses recherches et en créant aussi l'International Symposium on Cyclodextrins en 1981.

Actuellement, de part l'utilisation croissante qui est faite dans de nombreuses branches de l'industrie, le prix des cyclodextrines tend à baisser assez rapidement. Pour exemple, le tableau 10 montre les prix de gros de 3 cyclodextrines courantes, fournies par un grand fabricant :

Tableau 10 : Prix de gros des cyclodextrines utilisées (2005)

Nom	Prix à la tonne
β -cyclodextrine	4 000 €
Hydroxypropyl- β -cyclodextrine	11 000 €
Méthyl- β -cyclodextrine	18 000 €

4.1. Propriétés Physico-chimiques

Les cyclodextrines possèdent une structure en tronc de cône (fig. 4), délimitant une cavité en leur centre :

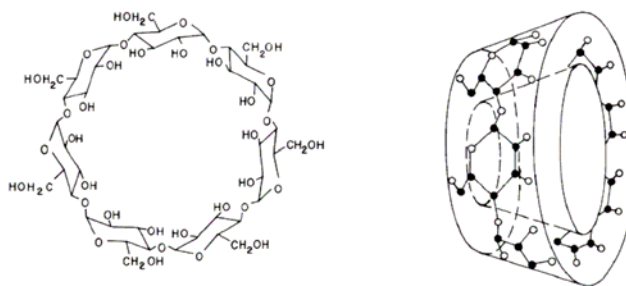


Figure 4 : Conformation spatiale de la β -cyclodextrine

La cavité présente un environnement carboné apolaire et plutôt hydrophobe (squelette carboné et oxygène en liaison éther), capable d'accueillir des molécules peu hydrosolubles (Del Valle, 2003), tandis que l'extérieur du tore présente de nombreux groupements hydroxyles, conduisant à une bonne solubilité (mais fortement variable selon les dérivés) des cyclodextrines en milieu aqueux.

Grâce à cette cavité apolaire, les cyclodextrines sont capables de former des complexes d'inclusion en milieu aqueux avec une grande variété de molécules hôtes hydrophobes. Une ou plusieurs molécules peuvent, selon leurs tailles, être encapsulées dans une, deux ou trois cyclodextrines (Wang et Brusseau, 1995). La figure 5 montre la taille et la « contenance » des α -, β - et γ -cyclodextrines.

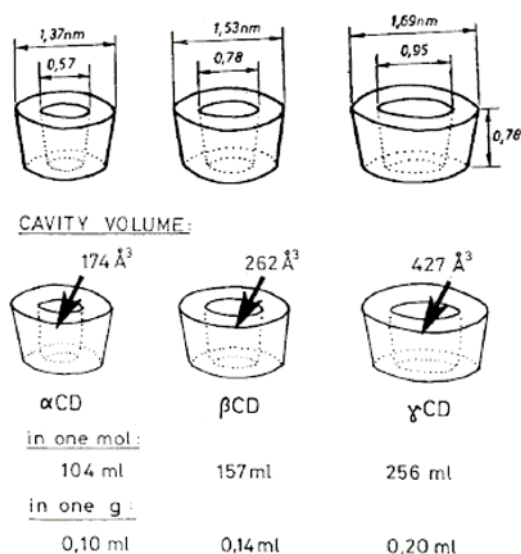


Figure 5 : Taille et volume de la cavité des α -, β - et γ -cyclodextrine (Szejtli, 1998)

De nombreux dérivés peuvent être obtenus à partir des cyclodextrines naturelles : les groupements hydroxyles des unités glucopyranoses peuvent être aminés, estérifiés ou étherifiés. La synthèse de ces dérivés a souvent pour but d'améliorer la solubilité. Trois fonctions alcools par unité glucopyranose sont fonctionnalisables, et un indice molaire de substitution peut être défini selon le nombre de groupes OH substitués, qui varie donc de 0 à 3. Les molécules chimiquement modifiées ont des masses molaires moyennes correspondantes à des indices molaires moyens de substitution.

Paradoxalement le remplacement de l'atome d'hydrogène de la terminaison hydroxyle par un groupement plutôt lipophile conduit à une solubilité aqueuse accrue.

L'hypothèse avancée dans la littérature (Szente et Szejtli, 1999) est que l'introduction de groupement de manière statistique conduit à une combinaison très grande de molécules variant par le nombre de substituants et leur position. La substitution conduit à casser les liaisons hydrogènes très ordonnées et régulières dans le cas de la BCD qui conduit à leur agrégation et ainsi à leur faible solubilité aqueuse (Coleman et al, 1992). De plus, la composition hétérogène des dérivés fait que chaque composé issu d'une combinaison de substitution atteint rarement sa propre limite de solubilité, ainsi globalement le mélange des molécules issues des combinaisons atteint une solubilité aqueuse très élevée. Cela a aussi pour effet de conduire à un produit amorphe, puisque non homogène dans sa composition.

Les cyclodextrines les plus étudiées sont la β -cyclodextrine (naturelle), l'hydroxypropyl- β -cyclodextrine et la méthyl- β -cyclodextrine. Les principales caractéristiques physico-chimiques des variétés utilisées dans cette étude (qui comprend aussi l'acétyl- β -cyclodextrine) sont regroupées dans le tableau 11 :

Tableau 11 : Principales caractéristiques physico-chimiques de 4 cyclodextrines d'après les fiches MSDS Wacker (91/155/CEE, produits 60011086, 60007002, 60011101, 60009651)

Nom (abréviation)	Numéro de CAS	Masse molaire moyenne (g.mol ⁻¹)	Degré de substitution	Solubilité aqueuse (g.L ⁻¹)
β -cyclodextrine (BCD)	7585-39-9	1135	0	18,5 (25°C)
Hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HPCD)	128446-35-5	1460	0,6-0,9	2300 (24°C)
Méthyl- β -cyclodextrine (MCD)	128446-36-6	1310	1,6-1,9	800 (25°C)
(mono)Acétyl- β -cyclodextrine (ACD)	113573-77-6	1436	1.0	2600 (25°C)

L'adjonction de cyclodextrines dans une solution aqueuse ne modifie que très peu les propriétés physico-chimiques de celle-ci, au contraire des tensioactifs. Les cyclodextrines ne modifient pas notablement la tension de surface (McCray et Brusseau, 1998), particulièrement dans le cas de l'interface goudron-eau (37 dyn.cm⁻¹ pour l'eau pure et 15 dyn.cm⁻¹ pour une solution de 10 %m de HPCD, alors qu'une micro-émulsion ne se forme qu'aux alentours de 0,1 dyn.cm⁻¹). La tension de surface d'une solution de HPCD (interface solution-air) évolue doucement de 73 dyn.cm⁻¹ (0 %m HPCD) à 66 dyn.cm⁻¹ (1,5 %m HPCD) pour se stabiliser vers 63 dyn.cm⁻¹ (7,5 %m HPCD) selon les travaux de Wang et Brusseau (1993).

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides non réducteurs, relativement stables, peu sujets à l'hydrolyse (Connors, 1997). Le pKa de la BCD est de 12,2. Les solutions aqueuses de cyclodextrines possèdent une viscosité importante à forte concentration, comme le montre le tableau 12 :

Tableau 12 : Viscosité d'une solution aqueuse de HPCD en mPa.s (données de RDI, division of Fitzgerald Industries Intl)

Concentration	Température (°C)				
	19	30	40	50	60
40%	17,5	14,0	10,5	11,0	8,0
45%	32,5	25,0	19,5	22,0	13,5
50%	56,5	35,0	27,0	23,0	19,0
55%	138,0	72,0	54,5	38,0	32,0
60%	552,0	258,5	153,5	110,0	69,5
65%	1710,0	865,0	485,0	310,0	245,0

Travailler à de hautes concentrations peut donc poser un problème de manipulation, mais la viscosité pour des solutions de moins 10 % reste très proche de celle de l'eau, soit environ 1 mPa.s à 20°C (ibid, Wang et Brusseau, 1993).

4.2. Formation des complexes d'inclusion

Les cyclodextrines peuvent former des complexes d'inclusions avec des molécules hydrophobes. Grâce à l'intérieur de la cavité qui apporte un micro-environnement lipophile dans lequel peuvent se placer des molécules non polaires. La formation de complexes suppose une bonne adéquation entre la taille de la molécule hôte et celle de la cyclodextrine, l'utilisation de cyclodextrines présentant une cavité plus grande (par exemple la γ -cyclodextrine) permet de complexer des molécules plus grosses.

Néanmoins, selon la taille du composé apolaire, le complexe d'inclusion formé peut comporter une ou plusieurs β -cyclodextrines pour une molécule hôte, ou inversement une à deux molécules hôtes dans la cavité (Connors, 1997). Ce phénomène peut permettre de complexer des molécules plus grandes que la cavité de la β -cyclodextrine. Le cas extrême de stœchiométrie de complexation est celui des rotaxanes qui sont un assemblage supramoléculaire de plusieurs cyclodextrines « enfilées » sur une longue chaîne aliphatique. La figure 6 montre le cas des complexes 1:1, 1:2, et 2:1.

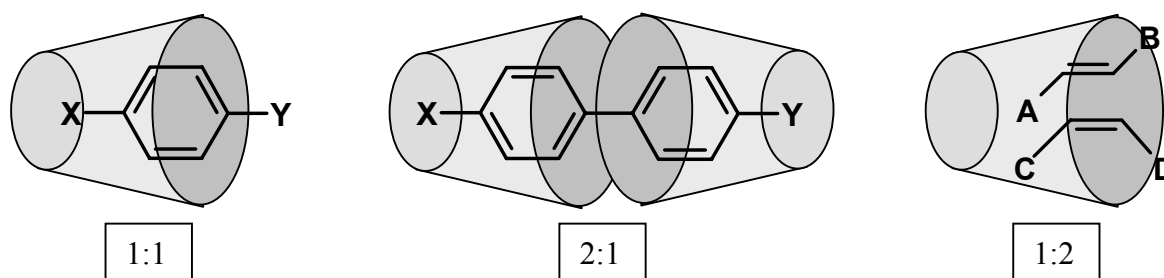


Figure 6 : Schéma représentatif des complexes d'inclusion formés par les cyclodextrines de stœchiométrie 1:1, 2:1, 1:2 (molécules hôtes arbitraires)

Les mécanismes et forces qui agissent pour réaliser la complexation au sein de la cavité des cyclodextrines sont sujets à controverses. Lors de cette association il n'y a pas de formation de liaisons covalentes ou fortes type ionique. Selon Szejtli (1998), la principale force provoquant la formation de ces complexes est la stabilisation énergétique du système par le remplacement dans la cavité des molécules d'eau à haute enthalpie par des molécules hydrophobes qui créent des associations apolaires-apolaires.

Au contraire, dans la revue de Liu et Guo (2002) qui se base sur plusieurs centaines de publications, l'eau présente à l'intérieur de la cavité n'intervient que peu dans le phénomène de complexation. Au vu de nombreux travaux scientifiques de nombreuses forces interviennent :

➤ Les interactions électrostatiques : elles apparaissent entre des charges électriques présentes dans des molécules qui s'approchent, et provoquent alors un phénomène d'attraction (charge négative et charge positive) ou de répulsion (charges de même signe). Les cyclodextrines naturelles ne sont pas ioniques, mais les interactions électrostatiques avec leur hôte peuvent exister car les CD possèdent un moment dipolaire significatif (2-4 Debye, selon Li et al, 2000). Ainsi des interactions de type dipôle-dipôle ont été mises en évidence notamment avec des hôtes comme des phénols para-substitués (Hamai et Satoh, 1997), qui possèdent souvent un fort moment dipolaire (4-nitrophénol, 4-cyanophénol...).

➤ Les interactions de type Van der Waals : ce sont des forces d'inductions à très courte portée, entre un dipôle et un dipôle induit. Bien que leur rôle soit très discuté, un consensus émerge quant à leur rôle positif dans la stabilisation du complexe. Ces interactions peuvent dans certains cas induire des complexations différentes de celles attendues : c'est par exemple le cas de colorants azo où la partie sulfonate, pourtant encombrante est incluse dans la cavité car les interactions avec celle-ci étant très favorables (Suzuki et al, 1992).

➤ Les interactions hydrophobes : leur rôle est très controversé, car leur définition même est assez discutée. Traditionnellement l'hydrophobicité est considérée comme le résultat de la structuration des molécules d'eau au voisinage des molécules non polaires, qui favorise l'agrégation des molécules non polaires de manière à minimiser le surcroît d'énergie qu'engendre la formation de la couche structurée d'hydratation (Nemethy et Scheraga, 1962). Toutefois il semble que l'on affecte un rôle non négligeable au phénomène d'hydrophobicité dans le mécanisme de complexation par les cyclodextrines. En effet on observe de manière générale que la partie la plus hydrophobe de la molécule hôte est celle qui est préférentiellement incluse dans la cavité de la CD. De même plus un substituant de la molécule hôte est hydrophobe plus la complexation de celui-ci sera stable (Matsuura, 1977). Un autre argument est que la présence d'un cosolvant organique déstabilise le complexe.

➤ Les liaisons hydrogène : ce sont des interactions entre un atome d'hydrogène lié à un atome donneur électronégatif et un atome accepteur électronégatif. Il s'agit donc principalement d'une interaction de type électrostatique. Toutefois l'eau peut elle aussi former de nombreuses liaisons hydrogène, et ainsi leur rôle dans la complexation par les CD reste assez limité, sauf dans quelques cas

favorables (cas des phénols, polyphénols, Song et al, 1995), mais reste une force « d'appoint » stabilisatrice.

➤ L'exclusion de la cavité de molécule d'eau à haute énergie : comme la cavité des CD est non polaire, les molécules d'eau s'y trouvant y perdent une partie de la force de stabilisation que sont les liaisons hydrogènes entre molécules d'eau. D'où une élévation globale de leur énergie, qui peut être abaissée par leur remplacement par une molécule hôte dans la cavité (van Etten et al, 1967). Ainsi seules 6 ou 7 molécules d'eau se trouvent normalement dans la cavité de la β -cyclodextrine alors que celle-ci pourrait en contenir jusqu'à 11 (Lindner et Saenger, 1978). Certains auteurs (dont Bergeron et al, 1977, Harata et al, 1978, Connors, 1996, 1997) ne sont pas d'accord avec cette théorie arguant que la baisse d'enthalpie des molécules d'eau sortant de la cavité (environnement défavorable pour elles) est compensée par un gain d'entropie dû à l'établissement de nouvelles liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de la solution, restreignant la liberté conformationnelle qu'elles avaient dans la cavité.

Toutes ces forces ne dirigent pas indépendamment le processus de complexation, et c'est donc un mélange de toutes ces forces qui provoquent la stabilité du complexe (Liu et Guo, 2002). Dans leur revue sur la thermodynamique de la complexation des cyclodextrine, Rekharsky et Inoue (1998) avance la prédominance des interactions hydrophobes et de van der Waals lors de la formation des complexes, et plus faiblement des liaisons hydrogène ou des effets stériques.

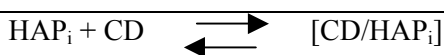
L'enthalpie de complexation des HAP étant négative (Blyshak et Warner, 1990, complexation avec BCD), la température a deux effets antagonistes sur le complexe formé : elle augmente sa solubilité, mais elle diminue en même temps sa stabilité. En général la plupart des complexes commence à se décomposer vers 50-60 °C, bien que certains soient stables à de plus hautes températures, particulièrement si la molécule est fortement hydrophobe.

En solution, les molécules hôtes sont en équilibre dynamique entre leur état libre et complexé. La résultante de cette complexation est la solubilisation de molécules hydrophobes très insolubles dans la phase aqueuse. Ainsi les β -cyclodextrines sont capables de complexer et solubiliser les HAP, la polarité de la cavité étant comparable à celle d'une solution aqueuse d'éthanol (Schlenck et Sand, 1961, Frömming et Szejtli, 1994).

4.3. Complexation des HAP

Calcul des concentrations apparentes de HAP en solution

En présence d'un agent de solubilisation, la concentration de HAP extrait de la NAPL à l'équilibre augmente. À la différence d'un cosolvant, l'augmentation de la concentration du polluant en phase aqueuse est due à la formation du complexe $[CD/HAP_i]$. L'équilibre de complexation s'écrit pour chaque HAP « i » :



La constante de complexation K_{CD} s'écrit : $K_{\text{CD}} = \frac{C_{[\text{CD}/\text{HAP}_i]}}{C_i^{\text{aq}} * C_{\text{CD}}}$ (équation 2)

Avec:

$C_{[\text{CD}/\text{HAP}_i]}$ = concentration aqueuse du complexe cyclodextrine-composé i , $[\text{CD}/\text{HAP}_i]$

C_i^{aq} = concentration aqueuse du composé i libre

C_{CD} = concentration aqueuse en cyclodextrine

La concentration apparente C_i^{app} du composé i en phase aqueuse est la somme des concentrations sous ses deux formes, libre et complexée :

$$C_i^{\text{app}} = C_i^{\text{aq}} + C_{[\text{CD}/\text{HAP}_i]} \quad (\text{équation 3})$$

En exprimant $C_{[\text{CD}/\text{HAP}_i]}$ en fonction de K_{CD} , C_i^{aq} et de C_{CD} on retrouve le modèle proposé dans la littérature (Wang et Brusseau, 1993, Brusseau et al, 1994 et Bizzigotti et al., 1997), dans lequel le facteur d'amélioration de solubilité E_i , dépendant de la concentration en cyclodextrine est introduit :

$$C_i^{\text{app}} = C_i^{\text{aq}} (1 + K_{\text{CD}} \cdot C_{\text{CD}}) = E_i * C_i^{\text{aq}} \quad (\text{équation 4})$$

C_i^{aq} peut être ici calculé grâce à la loi de Raoult, sur la base d'un raisonnement analogue à celui développé pour des systèmes à cosolvants et à surfactants (Ji et Brusseau, 1998, McCray et Brusseau, 1999, McCray et al, 2001).

De nombreux chercheurs (Lane et Loehr, 1992 et 1995, Lee et al, 1992, Peters et Luthy, 1993) ont utilisé une forme simplifiée de la loi de Raoult pour prédire les concentrations à l'équilibre dans une phase aqueuse en contact avec un sol pollué par du goudron contenant des HAP.

La forme simplifiée de la loi de Raoult établit que dans un mélange à l'équilibre de deux phases liquides idéales, la fraction molaire d'un composé dans un des deux liquides peut être estimée à partir de sa fraction molaire dans l'autre liquide. En supposant les HAP incorporés dans une phase organique plus ou moins liquide, distincte du sol et située dans la porosité interparticulaire, la loi de Raoult, peut être employée pour décrire le partage entre les deux phases liquides (la phase aqueuse étant supposée idéale). Ce qui donne, dans le cas d'un composé individuel i mis en solution à partir d'une Phase Liquide Non Aqueuse (NAPL), à l'équilibre avec l'eau :

$$C_i^{\text{aq}} = X_i \cdot \gamma_i \cdot S_i \quad (\text{équation 5})$$

où :

C_i^{aq} = concentration molaire en phase aqueuse du composé i

X_i = fraction molaire du composé i dans la phase NAPL

γ_i = coefficient d'activité du composé i dans la phase NAPL

S_i = solubilité aqueuse molaire du composé i dans l'eau pure

Certains auteurs rapportent que la loi de Raoult permet une assez bonne estimation de la concentration à l'équilibre, dans la phase aqueuse, des différents composés issus du goudron (Lane & Loher, 1992; Peters & Luthy, 1993). Il faut cependant noter que cette loi repose sur l'hypothèse d'une absence d'interaction entre les différents composés au sein de la phase organique, assimilant ainsi la NAPL à un mélange idéal. La non vérification de cette hypothèse peut être à l'origine de déviations importantes entre les concentrations à l'équilibre estimées et mesurées, attribuable notamment à la formation d'un film rigide autour de la NAPL (Mahjoub et al, 2000). La formation de ce film est due au vieillissement de NAPL et l'appauvrissement en composés les plus volatils. Cela rend la solubilisation des composés de la NAPL plus difficile.

Constantes de complexation

D'après Connors (1997) la constante de complexation moyenne de la BCD avec 721 différents composés organiques décrit une gaussienne centrée sur $\log K_{CD} = 2,69$ avec un écart type de 0,89. Cette information donne une idée générale de la formation des complexes d'inclusion avec la BCD dans les cas intéressant de la littérature, mais ne permet pas de faire de prédiction sur de nouvelles molécules. Les constantes de complexation des β -cyclodextrines dépendent de la stœchiométrie des complexes créés, et pour les HAP légers et intermédiaires étudiés il s'agit de complexes 1:1 d'après les divers auteurs qui ont mesuré ces constantes, regroupées dans le tableau 13 :

Tableau 13 : Constantes de complexation de la BCD et la HPCD avec divers HAP en $L.mol^{-1}$ dans l'eau

Référence	K_{NAP}	K_{PHE}	K_{ANT}	K_{PYR}
Badr et al (2004)	BCD : 471 HPCD : 611	BCD : 1226 HPCD : 2749		
Blyshak et Warner (1990)			BCD : 2059	BCD : 493
Dutta (2004)	HPCD : 224		HPCD : 2828	
Ko et al (1999)	HPCD : 500-800	HPCD : 3000-3600		
Sanemasa et al (1989)	BCD : 630	BCD : 1500	BCD : 2300	
Shixiang et al (1998)		BCD : 1005		
Wang et Brusseau (1993)	HPCD : 522		HPCD : 2936	

On peut noter au vu des résultats regroupés dans le tableau 13 que la détermination des constantes de complexation est souvent variable ou non reproductible entre la plupart des auteurs.

Malgré la précision annoncée par les auteurs, il convient de relativiser celle-ci puisque la valeur de la constante d'équilibre apparaît comme très dépendante des conditions opératoires.

4.4. Toxicologie et biodégradabilité

4.4.1. Toxicologie

β -cyclodextrine

En général les cyclodextrines et leurs dérivés hydrophiles sont considérés comme pratiquement non toxiques en administration par voie orale. En effet ces molécules ne diffusent quasiment pas au travers des membranes biologiques et ne sont pas absorbées lors du transit intestinal. La Dose Létale 50 (DL50) par administration orale chez le rat est de 12000 mg.kg⁻¹ pour la β -cyclodextrine, le test de toxicité chronique sur les rats pendant 28 jours donne une dose sans effet nocif (NOEL) de 4400 mg/kg/j, d'après la fiche de données de sécurité (MSDS) Wacker (produit 60011086). Un rapport de 1995, basé sur celui de 1993, l'Organisation Mondiale de la Santé (Joint FAO/WHO Expert committee, 1993, 1995), donne une Dose Journalière Admissible de 5 mg par kg de masse corporelle pour la BCD, basé sur une NOEL de 1,25 % dans le régime alimentaire chez le chien (coefficient de sécurité de 100). La FDA (Food and Drugs Agency) autorise son utilisation comme additif alimentaire à hauteur de 0,5 à 2% selon les produits, et la reconnaît comme « considérée généralement comme sûre » (US FDA, 2002). Dans la revue de Irie et Uekama (1997) il est rapporté une dose NOEL de 10% de BCD dans l'alimentation du rat pendant 90 jours.

Hydroxypropyl- β -cyclodextrine

Pour la HPCD la fiche MSDS Wacker (produit 60007002) donne une DL50 supérieure à 2243 mg/kg pour une administration orale chez le rat et des résultats identiques à la BCD pour une exposition chronique. Gould et Scott (2005) réunissent une importante quantité de résultats toxicologique soulignant la très bonne tolérance animale et humaine. La dose sans effet chez le chien par administration orale est supérieure à 2250 mg/kg/jour pour un test d'un mois et supérieure à 5000 mg/kg/jour chez le rat. La HPCD est qualifiée de « toxicologiquement sûre » avec des effets histopathologiques et biochimiques réversibles (à fortes doses). Des doses orales de 4 à 8 g par jour ont été testées chez l'homme, sans effet notable, tandis que des doses de 16 à 24 g par jour pouvaient entraîner des diarrhées, ainsi la dose non toxique a été évaluée à moins de 16 g par jour. Aucun effet secondaire touchant les fonctions rénales n'a été documenté à ce jour (Gould et Scott, 2005). Aucun effet mutagène et cancérogène n'a été noté chez le rat dans une étude sur 25 mois (Irie et Uekama, 1997). Une monographie est disponible à la fois dans l'European Pharmacopoeia (4^e édition, suppl. 4.6 et 5^e édition) et dans l'US Pharmacopeia et National Formulary.

Méthyl- β -cyclodextrine et acétyl- β -cyclodextrine

La MCD présente d'après la fiche MSDS Wacker (produit 60011101) une DL50 chez le rat par administration orale supérieure à 8000 mg/kg et une dose sans effet nocif sur 28 jours supérieure à 300 mg/kg/jour. Enfin l'ACD présente une DL50 orale chez le rat supérieure à 2000 mg/kg.

4.4.2. Biodégradabilité

Les β -cyclodextrines de cette étude sont écocompatibles et se dégradent dans le milieu naturel. Toutefois la cyclodextrine naturelle se dégrade plus facilement que les cyclodextrines modifiées : 82% de la BCD est biodégradée en 28 jours et 66% pour l'ACD, contre seulement 6% pour la HPCD et 9% pour la MCD dans le même temps (fiches MSDS de Wacker, produits 60011086, 60009651, 60007002, 60011101). De plus aucun effet nocif n'a été relevé pour les milieux aqueux ainsi qu'aucun effet mutagène ou cancérogène.

Fenyvesi et al (2005) ont étudié la biodégradation des BCD, HPCD, MCD et ACD dans des sols. Ils ont classé leur facilité de biodégradation dans l'ordre suivant, la cellulose étant donnée à titre de référence: $BCD \approx ACD > cellulose > HPCD \gg MCD$. Alors que la BCD et la HPCD sont totalement biodégradées au bout de 280 jours, la MCD n'est quasiment pas affectée. Contrairement à ce que l'on pourrait penser la biodégradation rapide de la CD n'est pas forcément favorable à des traitements par bioremédiation (Fenyvesi et al, 2005). En effet si l'équilibre entre la métabolisation des CD et des polluants est trop favorable à la CD (très biodégradable) dans ce cas les polluants seront faiblement biodégradés car leur attaque, lente, ne bénéficiera plus de la présence des CD, déjà biodégradées. Ainsi la MCD qui n'est pas biodégradée dans le sol lors de tests standards, disparaît progressivement lorsque le sol est contaminé, lors de la co-métabolisation des polluants (Fenyvesi et al, 2005).

Verstichel et al (2004) ont aussi étudié la biodégradation des CD selon la norme ISO 14855 (1999) mais cette fois dans du compost de déchets municipaux. Malgré un substrat biologique différent les conclusions sont semblables : la BCD et l'ACD (mono-acétylée) sont rapidement et totalement biodégradées, tandis que la HPCD (DS=0.6) ne l'est que partiellement (environ 20% en 90 jours), et que la MCD n'est pas affectée. L'ACD totalement acétylée (DS=3) est elle aussi insensible à l'attaque microbienne, bien que le milieu de culture soit très favorable, ce qui montre l'influence de la substitution sur la résistance à la biodégradation. Yuan et Jin (2007) donnent des conclusions similaires : BCD se biodégrade rapidement et complètement (100 % en 110 jours), la HPCD est biodégradable mais le degré de substitution a un impact négatif sur la biodégradation (environ 75 % en 130 jours pour un DS=0,46 ; 55 % pour DS= 0,82 ; 25 % pour DS= 1,24). Enfin, plusieurs études ont montré que les CD ne présentent aucun effet toxique ou inhibitif sur la population bactérienne du sol (Fava et al, 1998 ; Reid et al, 2000, Alter et al, 2003).

4.5. Utilité et emploi des cyclodextrines

Utilisation en pharmacologie

Les cyclodextrines sont couramment utilisées comme excipient de formulation dans les médicaments (hydrocortisone, ibuprofène, anticancéreux...). Elles permettent notamment de transformer des composés liquides en solides (poudres, comprimés) par précipitation des complexes d'inclusion (Singh et al, 2002). Les médicaments sont souvent des molécules hydrophobes, ce qui peut poser des problèmes d'assimilation par voie orale lors de la digestion. La complexation des principes actifs permet de mieux contrôler leur passage dans le circuit sanguin ou la progressivité de leur diffusion. D'autres applications sont possibles comme le traitement par voie sublinguale (administration de nicotine : Nicorette®), par voie nasale (Loteprednol) ou oculaire (Hedges, 1998). Il est à noter que la complexation des principes actifs photosensibles (Nicardipine) ou très réactifs permet souvent de les protéger (pénicilline), de les stabiliser (Thymopentine) ainsi que de masquer leur odeur désagréable.

Utilisation en agroalimentaire

L'industrie agroalimentaire se sert communément (et depuis plus de 20 ans au Japon) des cyclodextrines comme exhausteur de goût en permettant un ajout facile de composés gustatifs ou pour fixer des molécules trop volatiles (extrait de cannelle), prolonger par exemple la durée gustative des chewing-gums (extrait de menthe) ou encore pour stabiliser les arômes (parfum citron). Elles sont aussi utilisées pour au contraire enlever certaines molécules indésirables, notamment pour réduire les taux de cholestérols ou de composés amers des plats cuisinés (Hedges, 1998).

Les cyclodextrines sont aussi employées pour stabiliser des émulsions comme la mayonnaise ou même les margarines. Elles peuvent aussi clarifier des jus de fruits en redissolvant l'hesperidine qui à la fois provoque un trouble de la solution et possède un goût amer, que la complexation masque (Hedges, 1998). Elles peuvent aussi servir à l'élimination des polyphénols qui peuvent provoquer une coloration marron des jus de fruits. La BCD est référencée dans l'Union Européenne comme l'additif alimentaire E459.

Utilisation en chimie analytique

Les cyclodextrines sont de plus en plus utilisées en chimie analytique, notamment en HPLC (Chromatographie en phase Liquide Haute Performance), comme greffe sur la phase stationnaire (silice en général). L'emploi de cyclodextrine permet de changer l'affinité des composés à analyser pour la phase stationnaire, et donc de modifier leur temps de rétention (Szejtli, 1998). Elles peuvent aussi servir pour l'électrophorèse capillaire (Stalcup et al, 1998)

Une propriété remarquable des cyclodextrines est qu'en complexant certaines molécules photosensibles, elles exaltent leur capacité de réponse à l'excitation (fluorimétrie notamment).

Utilisation en synthèse organique

En chimie organique, les cyclodextrines permettent en fonction de leur substitution de contrôler la régiosélectivité de certaines réactions tout en améliorant le rendement, et permettent de travailler avec des molécules hydrophobes en milieu aqueux. En plus de la sélectivité des complexes hôte-invité, les cyclodextrines possèdent des propriétés catalytiques à rapprocher de celles des enzymes (inhibitions compétitives, cinétique de Michaelis-Menten). Les CD ont été largement étudiées en tant que modèle enzymatique de l' α -chymotrypsine, de l'anhydrase carbonique et, des ribonucléases ainsi que comme inducteur de chiralité dans des réactions aussi diverses que la réduction de céto-acides, l'halogénéation, l'oxydation de sulfures, l'époxidation, certains réarrangements sigmatropiques, l'addition de Michaël, les réactions de Diels-Alder et de Wittig, en utilisant un réactif achiral et un substrat prochiral (Takahashi, 1994 ; Breslow et al, 1992, 1998, Szejtli, 1998).

Utilisations diverses

Il existe de très nombreuses applications industrielles des cyclodextrines, basé sur leur capacité à complexer des molécules organiques, et on pourra citer à titre d'exemple :

- la désodorisation : les cyclodextrines sont utilisées comme agent masquant contre les mauvaises odeurs (la complexation rend les molécules odorantes moins volatiles), sous les marques déposées FébrèzeTM ou Oust^{!TM} par exemple (Procter & Gamble, 1998), ou pour des couches ou protections périodiques (Procter & Gamble, 1993)
- la cosmétique : elles permettent de stabiliser des émulsions et les molécules odorantes ou actives et éventuellement les protéger des UV et de la photodégradation
- les textiles spéciaux : elles sont utilisées pour fixer au tissu des composés actifs (parfums, antibactériens) (Procter & Gamble, 1990) ou les rendre infroissables (Procter & Gamble, 1998)
- agent de formulation de peintures à l'eau : elles servent à fluidifier l'agent épaississant durant la fabrication de la peinture (Lau et al, 1994).
- agent hydrosolubilisant pour les encres hydrophobes pour les imprimantes (Hewlett Packard, 1991)
- agent émulsionnant industriel (fluides de coupe, Roquette Frères, 1994)

4.6. Utilisation des cyclodextrines en dépollution des sols

Les cyclodextrines présentent de bonnes caractéristiques pour être utilisées en dépollution des sols (Ko et al, 1999) :

- elles sont considérées comme non toxiques et biodégradables,
- il n'y a pas de concentration minimale ou critique d'activité (CMC), comme c'est le cas pour les surfactants,

- leur structure rigide et leurs groupements fonctionnels hydroxyles non ionisables leur procurent une bonne stabilité physico-chimique en solution,
- elles peuvent être chimiquement modifiées pour améliorer leur solubilité aqueuse,
- leur coût est comparable aux surfactants usuels (bien que variable selon le type de cyclodextrine utilisée),
- elles n'interagissent pas ou peu avec les sols (selon les dérivés),
- elles ne produisent ni émulsion ni mobilisation dommageable au bon fonctionnement d'une extraction de polluants (McCray et al, 2001).

Cette utilisation est actuellement en cours de recherche. Deux voies principales sont explorées : la bioremédiation et l'extraction. La première approche est étudiée depuis les années 80, tandis que la seconde a émergé dans les années 90.

4.6.1. Bioremédiation

La bioremédiation consiste à profiter de la dégradation naturelle des polluants par les micro-organismes du sol. Cette biodégradation peut être lente et faible, dépendant fortement de la toxicité des contaminants et de la capacité des microorganismes à les atteindre : c'est la biodisponibilité. En effet les microorganismes vivent dans un milieu aqueux et se nourrissent donc de composés dissous dans l'eau ou présents à l'interface de ce milieu. Les polluants hydrophobes, et donc très faiblement solubles dans l'eau sont ainsi très peu dégradés.

En général, la biodégradation des HAP est influencée par leur biodisponibilité. Les hydrocarbures sont très peu solubles dans l'eau, et sont aisément adsorbés sur l'argile ou la fraction humique du sol, ce qui rend leur métabolisation par les micro-organismes difficile. Les β -cyclodextrines peuvent agir comme surfactants éocompatibles (pas d'altération de l'équilibre naturel de la flore bactérienne, Alter et al, 2003) pour améliorer fortement la biodisponibilité. Celle-ci est obtenue par transfert en phase aqueuse selon un équilibre dynamique qui permet le relargage vers les micro-organismes (Gruiz et al, 1996). L'équipe de Fava (Fava et al., 1998, 2002) a ainsi montré la bonne efficacité des CD pour améliorer le rendement du traitement biologique des sols pollués par des PCB. De même Schwartz et Bar (1995) ont montré l'efficacité des cyclodextrine dans le cas du toluène, Bardi et al (2000) sur des produits pétroliers, Oláh et al (1988) sur un mélange de pesticides, chlorophénol et nitrophénol.

Enfin il faut noter que les cyclodextrines améliorent la biodégradation des HAP (Wang et al, 1998, Bardi et al, 2000, Wang et al, 2005). Leur faible coût, leur biocompatibilité et leur effet accélérateur significatif en font un choix pertinent pour des expériences de bioremédiation.

De plus il a été montré (Wen-Lu et al, 1999) que la β -cyclodextrine en solution aqueuse (5 g.L⁻¹) réduit de façon significative la biotoxicité de 19 composés benzéniques apolaires (dérivés halogénés, intermédiaires de pesticides) sur la *Photobacterium phosphoreum*.

Toutefois la toxicité et le devenir des métabolites engendrés par la biodégradation de ces polluants n'ont pas été totalement élucidés. De plus, de part sa lenteur (de l'ordre d'une à plusieurs années), cette technique n'est pas adaptée aux situations urgentes.

4.6.2. Extraction

Une autre approche du traitement d'une pollution organique par les cyclodextrines est l'extraction des polluants. Cette méthode est traditionnellement réalisée à l'aide de surfactants ou dans certains cas de solvants organiques, qui servent à solubiliser et à évacuer dans une solution de lavage les polluants. Ces produits étant plus ou moins toxiques pour l'écosystème du sol, leur remplacement par des solutions aqueuses de cyclodextrines apparaît comme une amélioration majeure de ce procédé. Les recherches actuelles montrent la réelle efficacité des cyclodextrines pour l'extraction de molécules comme les HAP, les PCB (Fava et al, 2003), les pesticides (Morillo et al, 2001), les molécules d'explosifs (Hawari et al, 1996, Sheramata et Hawari, 2000), les produits et solvants chlorés (Boving et al, 1999, Tick et al, 2003, Chatain et al, 2004) et probablement, de manière générale, sur les polluants hydrophobes.

Expériences de laboratoire

Des tests sur la HPCD (Ko et al, 1999) ont montré que la complexation de HAP (phénanthrène et naphthalène) se fait de manière rapide (plus de 95% en moins de 10 minutes). Un des paramètres importants pour la complexation de polluants est leur taille par rapport à celle de la cavité des β -cyclodextrines ($0,346 \text{ nm}^3$, ce qui est en désaccord avec le reste de la littérature qui donne la valeur de $0,262 \text{ nm}^3$, Szejtli, 1998). En effet si les polluants organiques hydrophobes sont plus petits que la cavité, il existe une relation linéaire entre la constante de complexation et le K_{OW} (coefficient de partage octanol/eau, défini l'hydrophobicité d'une molécule). Cette relation devient fausse quand le composé est plus grand et sort donc de la cavité pour être en partie en contact avec les molécules d'eau (Wang et Brusseau, 1993). Toutefois la complexation peut aussi dépendre d'autres facteurs comme la surface moléculaire du polluant ou son orientation dans la cavité (Blyshak et al., 1989).

La plupart des travaux concernant l'extraction de polluants (produits chlorés, HAP) pour les cyclodextrines ont été menés par Mark L. Brusseau et ses collaborateurs à l'échelle laboratoire et pilote. Ils ont conclu aux très bonnes capacités des cyclodextrines pour améliorer la solubilité de quelques polluants organiques en phase aqueuse afin de favoriser leur extraction (Wang et Brusseau, 1995, Brusseau et al., 1997, McCray et Brusseau, 1998, 1999).

Les premiers travaux étaient basés sur des expériences de laboratoire selon le protocole batch (milieu dispersé) de manière à étudier les performances de la HPCD notamment (Brusseau et al, 1994). Ils ont conclu aux très bonnes capacités des cyclodextrines pour améliorer la solubilité des

polluants organiques en phase liquide non aqueuse (NAPL), et à leur non adsorption sur le milieu poreux.

Un comparatif de lavage en colonne mené par Boving et Brusseau (2000) avec divers produits (surfactants comme le SDS ou le Dowfax 8390 et un cosolvant éthanol/eau) a montré une correcte efficacité (taux d'extraction/volume de solution utilisé) de HPCD et de la MCD. Les surfactants et l'éthanol sont sensiblement plus efficaces mais moins éocompatibles.

D'autres expériences plus fondamentales ont été menées en milieu dispersé pour déterminer notamment la partition des polluants entre le sol et la solution aqueuse. Dans ce cas, l'aspect hydrodynamique (écoulement entre les particules du sol, débit, vitesses...) n'est pas étudié ce qui peut conduire à des résultats sensiblement différents (dus notamment à la déstructuration du sol). Ainsi l'équipe de Ko (1999) a elle aussi déterminé des constantes de complexation de divers polluants avec HPCD et proposé un modèle d'élution de polluants organiques en présence de cyclodextrines.

L'amélioration de l'élution varie avec le K_{OW} : plus un composé est lipophile, plus grande sera l'efficacité d'une solution de cyclodextrine par rapport à l'eau (Wang et Brusseau, 1993). Toutefois il semblerait que la présence importante de matière organique naturelle dans le sol favoriserait la rétention du polluant en phase liquide non aqueuse, retardant ainsi son élution (Brusseau et al, 1994). Dans le cas des HAP, diverses expériences ont montré que la complexation était très peu sensible aux variations de pH ou de force ionique (Wang et Brusseau, 1995). Il faut noter que la MCD provoque un abaissement un peu plus important de la tension interfaciale que les autres cyclodextrines ce qui peut entraîner une mobilisation de NAPL (Boving et al, 1999).

Expériences à l'échelle pilote

Des expériences ont ensuite été menées à l'échelle pilote sur le terrain par l'équipe de Brusseau (McCray et Brusseau, 1998, 1999, Boving et al, 2003, Tick et al, 2003), sur la remédiation de sol pollué par des composés organiques hydrophobes.

Une première expérience a été réalisée sur la base aérienne de l'US Air Force de Hill (McCray et Brusseau, 1998, 1999), dans des enceintes de sol étanches (3 x 5 m, 8 m de profondeur) et cloisonnées jusqu'au substratum imperméable (et contenant un aquifère), grâce à une technique d'injection/extraction par puits de pompage. La pollution était ancienne et multiple, majoritairement des produits chlorés, sous forme de NAPL d'une concentration variant d'une dizaine à quelques centaines de milligrammes par kilogramme de sol. 65400 L de HPCD à 10 %m ont été injectés à un débit moyen de 0,8 volume de pore du sol par jour soit 272 L.h⁻¹. Cette expérience a montré qu'il n'y avait pas d'adsorption apparente de cyclodextrine (HPCD) dans le sol, que celle-ci ne précipitait pas, et qu'elle ne diminuait pas sensiblement la tension de surface (ce qui provoquerait la mobilisation de polluants organiques hydrophobes dans le sol).

Elle a donné des résultats concluants puisque globalement 70 à 90 % en masse de la plupart des polluants cibles (41 % sur la masse totale de la pollution) ont été extraits en 10 jours de traitement. Aucune mobilisation de polluant en phase liquide non aqueuse (traces huileuses dans la solution

aqueuse) n'a été observée ce qui est en accord avec les tests laboratoire pour la HPCD (Boving et al, 1999). Elle a aussi montré l'innocuité de la solution de HPCD sur la flore microbienne du sol, dont les capacités de biodégradation sont restées inchangées, ou ont même été améliorées dans le cas d'hydrocarbures légers (Alter et al, 2003).

Une deuxième expérience pilote a été menée à Dover AFB (Tick et al, 2003) mais cette fois avec une pollution artificielle du sol, par une masse connue de tetrachloroéthène (PCE). L'effluent était traité par stripping à l'air qui s'est avéré très efficace puisque la concentration en PCE en entrée du stripper était de 1300 ppm et en sortie de 0,1 ppm, soit une efficacité de 99,99 %. Le débit moyen était d'environ 0,13 volume de pore par jour, soit l'équivalent de 66 L.h⁻¹ pour une cellule de sol de 3 x 4,6 m sur une profondeur de 10,5 m. Le volume utilisé de cyclodextrine (15 %m) étant de 1,75 volumes de pore du sol pour un lavage utilisant au total 7 volumes de pore, le volume initial de solution a donc été recyclé environ 3 fois. Ce volume de solution de lavage a permis de récupérer 48 % du PCE (soit environ 33 L), alors qu'il aurait fallu 87 volumes de pore d'eau pour obtenir le même résultat. 90 % de la HPCD a été récupéré, les 10% manquant étant attribué à la présence de sous-produits de fabrication dans la cyclodextrine utilisée.

Une troisième expérience a été menée sur la Base Amphibie Navale de Little Creek (NABLC), polluée par des produits chlorés (trichloréthylène ou TCE, majoritairement), par injection et extraction dans 6 puits séparés de 3 m chacun, sans enceinte de protection et sur une profondeur de 7,6 m (Boving et al, 2003). L'étude comprenait aussi une unité de stripping pour épurer la solution de cyclodextrine des polluants volatils, avec un rendement de 90 % environ, et une unité d'ultrafiltration pour reconcentrer la solution de HPCD de 5 % à 20 %m à cause de la dilution par l'eau de l'aquifère. 11,8 volumes de pore de sol ont été injectés à raison de 0,24 volume de pore par jour. Les résultats montrent une baisse en TCE d'environ 77 % dans le sol et la saturation de la NAPL a diminué de 70 à 80 %.

Ces expériences ont permis de valider la faisabilité et les bonnes performances d'un traitement d'une pollution par des produits organiques chlorés, basé sur la solubilisation et l'extraction par une solution aqueuse de HPCD. Les rendements sont selon les auteurs satisfaisants, aucun problème technique induit par l'utilisation des cyclodextrines n'est à déplorer. De plus celles-ci n'ont pas interagi avec le sol et un procédé de recyclage a montré son efficacité dans le cas de polluants assez volatils.

4.6.3. Sorption des cyclodextrines sur les sols

La non fixation des cyclodextrines (non adsorption) sur les sols est importante pour un procédé de lavage, du point de vue économique (pas de surconsommation) et capital du point de vue réglementaire (pas de surpollution). De plus l'adsorption de cyclodextrines dans les sols pourrait être problématique, en captant et fixant les polluants organiques, les immobilisant dans le sol.

L'adsorption des cyclodextrines sur la phase solide du sol est un phénomène soumis à controverse : selon Ko et al (1999) (HPCD sur kaolin), Brusseau et son équipe (Brusseau et al, 1994, Boving et al, 1999, McCray et Brusseau, 1998 : BCD, HPCD et MCD) et Zeng et al (2006, HPCD) elle peut être considérée comme négligeable. Mais pour leur part, Morillo et al (2001, BCD), Villaverde et al (2006, BCD) et Reid et al (2000, HPCD) ont conclu à une certaine fixation des cyclodextrines sur le sol sans la quantifier. Brusseau et al. (1994) ont conclu qu'elle ne dépend pas du taux de matière organique présent dans le sol en comparant les résultats entre des sols à 0,29 et à 12,6 % de carbone organique. Ainsi le facteur de retard lors de l'élution de la HPCD dans une colonne de sol réel est de 1 (50 % de soluté élué pour 1 volume de pore), montrant que la HPCD n'interagit pas significativement avec le sol. De plus, lors de ces expériences, le facteur de retard pour l'élution de nombreux HAP a été diminué de plusieurs dizaines de fois, jusqu'à plusieurs facteurs 10. Les expériences menées sur le terrain par Brusseau et son équipe ont confirmé cette non adsorption de la HPCD sur le milieu poreux. Fenyvesi et al (2002) ont conclu à une sorption de la MCD sur le sol, sans toutefois en mentionner l'importance, ce qui paraît en accord avec les conclusions de Jozefaciuk et al (2001) indiquant une modification des propriétés physiques du sol (diminution de la surface spécifique de l'argile, variation de la taille des mésopores et augmentation de l'énergie d'adsorption). Ces derniers indiquent que l'argile pourrait jouer un rôle important dans la rétention des cyclodextrines sur le sol.

Toutefois il a été démontré à l'échelle pilote sur le terrain (cf. paragraphe précédent) que la HPCD n'est pas significativement adsorbée sur le sol.

4.6.4. Propriété industrielle

On peut noter que l'emploi des cyclodextrines de manière générale, et pour la dépollution des sols ou aquifères en particulier est couvert par de nombreux brevets. On peut citer de manière non exhaustive les brevets suivants (entre parenthèses le nom des inventeurs lorsqu'ils ont été référencés dans la littérature scientifique) :

- US 4444647 : Process for the oil extraction from oil sand by using cyclodextrin, 1984
- US 6787038 : Extraction of pollutants from underground water, 2004 (Inventeurs: Brusseau M.L., Boving T., Blanford W., Klingel E., McCray J., Wang X.)
- US 6599747, WO99/54727 : Soil test, 2000 (Inventeurs : Reid B.J., Semple K.T., Jones K.C.)
- US 5425881 Method for the extraction of organic pollutants from contaminated soils, 1994 (inventeurs: Szejtli J., Fenyvesi E.)
- US 6459011 :Directed pollutant oxidation using simultaneous catalytic metal chelation and organic pollutant complexation, 2002
- US 5190663 : Process for purifying waste water streams by inclusion complexation of polynuclear aromatic hydrocarbons, 1993

- JP2004025070A : Cleaning method of polluted soil, 2004

Ainsi l'extraction des HAP d'un sol contaminé ne sera probablement pas brevetable directement, mais le procédé total (extraction et retraitement des effluents) pourrait a priori faire l'objet d'un dépôt de brevet.

5. Techniques de traitement des effluents

Afin de compléter le procédé de traitement de sol par les cyclodextrines, il convient de prendre en compte le traitement des effluents produits par le lavage. Deux options sont envisageables : la destruction des effluents, ou l'extraction des polluants de la solution en vue de recycler les cyclodextrines.

5.1. Techniques destructives

Les techniques actuelles de traitement des effluents sont principalement basées sur la destruction des polluants et concomitamment des cyclodextrines. Ces méthodes, bien que simples et efficaces, présentent le net désavantage de ne pouvoir recycler les cyclodextrines. Celles-ci sont définitivement détruites ce qui pourrait renchérir globalement le procédé, le surcoût des cyclodextrines détruites pouvant être supérieur aux économies dues à l'emploi de techniques à coûts modérés.

5.1.1. Traitement thermique

Les effluents sont détruits par évapo-incinération. Les volumes à incinérer peuvent être réduits par une préconcentration afin de réduire les coûts. En effet ces derniers sont relativement élevés puisque le déchet à incinérer est principalement une phase aqueuse, présentant un très faible PCI.

5.1.2. Traitement biologique

Les effluents de traitement peuvent être traités conventionnellement par voie biologique dans des stations d'épuration, les cyclodextrines améliorant la biodégradation des HAP (Wang et al, 1998, Bardi et al, 2000, Wang et al, 2005). C'est une voie possible et potentiellement peu onéreuse, mais elle n'a, semble-t-il, jamais fait l'objet d'une application industrielle.

5.1.3. Photodégradation

La photocatalyse est basée sur l'aptitude d'un catalyseur (le dioxyde de titane, TiO_2 , en général) à simultanément adsorber un réactif et absorber un photon efficace (Herrmann, 1999). Une des applications courantes est l'oxydation totale de molécules organiques par des radicaux libres $\text{OH}\cdot$,

photogénérés en phase aqueuse sous l'effet d'un rayonnement UV en présence de TiO_2 . Des polluants organiques peuvent ainsi être détruits de façon efficace dans l'eau.

Un nombre croissant d'études est réalisé sur l'intérêt des cyclodextrines en photocatalyse. Paradoxalement les cyclodextrines sont utilisées en pharmacologie et cosmétologie comme excipient protecteur contre la photodégradation des principes actifs (Scalia et al, 1998, Brisaert et Plaizier-Vercammen, 2000). La complexation réduit l'effet des UV sur ces molécules, ce qui est contraire à l'effet de destruction que l'on recherche ici. Toutefois, l'emploi de complexes de cyclodextrines permet une meilleure solubilisation aqueuse de ces molécules et facilite grandement l'adsorption sur le catalyseur, qui est l'étape cruciale de la photoxydation. C'est cette propriété qui permet de bien meilleurs rendements pour la photodestruction de composés indésirables comme le pentachlorophénol (Hanna et al, 2004), le bisphénol (Wang et al, 2006) ou divers colorants (Lu et al, 2004). Les HAP sont sensibles à la photodégradation (Lehto et al, 2000) et se prêtent ainsi très bien à une photodestruction par UV sur TiO_2 (Ireland et al, 1995, Wen et al, 2002, 2003).

Un des problèmes posés par cette technique est que l'oxydation des molécules n'est pas toujours complète et les sous-produits créés peuvent parfois être encore plus toxiques que les molécules initiales. Ces sous-produits sont nombreux et dangereux dans le cas des HAP (quinones, phtalates, cétones, aldéhydes...), et il faut être sûr que l'oxydation est totale (Shemer et Linden, 2007).

De plus on assiste aussi avec cette technique à la photodégradation simultanée des cyclodextrines (Hanna et al, 2004).

5.2. Techniques séparatives

Les techniques séparatives permettent de purifier un effluent sans détruire aucun de ses composés. Cela en fait donc des techniques de choix en vue de recycler les cyclodextrines. Il s'agit de technologies pour la plupart matures et connaissant des applications industrielles. Toutefois pour le traitement d'effluent de lavage de sol contenant des cyclodextrines les travaux connus sont ceux de l'équipe de Brusseau (cf IV-6b) sur la séparation par stripping à l'air de polluants organiques chlorés volatils.

5.2.1. Nanofiltration

La technique de traitement des effluents par membrane se base sur une séparation des solutés par exclusion de taille. En effet les β -cyclodextrines sont sensiblement plus grosses que les HAP. Ainsi une séparation de ces deux types de composés en fonction du diamètre de pore d'une membrane est envisageable sur un flux d'effluent préalablement filtré : les cyclodextrines ne pouvant franchir la membrane (concentrat), tandis que les HAP la franchissent (distillat). Le tableau 14 donne les dimensions des 16 HAP de l'USEPA :

Tableau 14 : Taille et masse molaire des 16 HAP de la liste de l'USEPA (Sanders et Wise, 1997). Les tailles comprennent les atomes d'hydrogène.

Nom	Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	Rapport Longueur/Largeur	Longueur (Å)	Largeur (Å)	Epaisseur (Å)
Naphthalène	128	1,238	9,195	7,428	3,884
Acénaphthylène	152	1,072	9,242	8,624	3,882
Acénaphthène	154	1,088	9,238	8,488	4,221
Fluorène	166	1,520	11,43	7,521	4,241
Phénanthrène	178	1,463	11,75	8,031	3,888
Anthracène	178	1,566	11,65	7,439	3,882
Fluoranthène	202	1,208	11,16	9,24	3,884
Pyrène	202	1,257	11,66	9,279	3,888
Benzo(a)anthracène	228	1,599	13,94	8,717	3,887
Chrysène	228	1,734	13,94	8,039	3,922
Benzo(b)fluoranthène	252	1,387	13,817	9,964	3,884
Benzo(k)fluoranthène	252	1,474	13,62	9,2342	3,887
Benzo(a)pyrène	252	1,493	13,88	9,297	3,891
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	278	1,388	13,78	9,927	3,884
Dibenzo(ah)anthracène	276	1,822	15,898	8,726	3,89
Benzo(ghi)perylène	276	1,124	11,779	10,484	3,887

Le diamètre extérieur de la β -cyclodextrine est d'environ 16 Å et ses dérivés (HPCD, MCD, ACD) peuvent atteindre les 20 Å, tandis que la largeur moyenne des HAP est d'environ 7,5 Å (2 cycles) à 10 Å pour 6 cycles. Or les complexes de β -cyclodextrines se forment en très grande majorité pour des HAP de 4 cycles ou moins pour en raison du diamètre interne de la cavité (8 Å).

La technique adaptée à la séparation de composé de cette taille est la nanofiltration. Les membranes couramment utilisées dans ce domaine sont identifiées par une masse moléculaire de passage, exprimé conventionnellement en Dalton (Da, équivalent au g.mol⁻¹), plutôt qu'un diamètre de pore. Ainsi pour ce type de séparation, une membrane ayant un seuil de coupure compris entre 130-280 Da (gamme des 16 HAP de l'USEPA) et 1345 Da (BCD hydratée, le plus faible poids moléculaire des β -CD car non substituée) devra être choisie.

Les deux standards disponibles commercialement et répondant à ces critères sont des membranes « coupant » à 500 ou 1000 Da. Toutefois le diamètre des pores n'est pas exactement défini et répond à une répartition gaussienne plus ou moins serrée autour du diamètre indiqué. La différence de taille entre les molécules à séparer étant relativement faible, la séparation ne sera pas totale, nécessitant éventuellement plusieurs passages pour atteindre le seuil de séparation désiré. L'énergie nécessaire à la séparation dans le cas de la nanofiltration est apportée par une pression de l'ordre de 3,5 à 10 bars en général en raison du faible diamètre de pore (Chan et Tsao, 2003).

Bien que la nanofiltration soit couramment utilisée industriellement, par exemple pour la concentration de jus de fruits (Warczok et al, 2003), ou en laboratoire pour la séparation de protéines par exemple (Christy et Vermant, 2002), elle ne peut séparer a priori des complexes d'inclusion. Or les complexes CD-HAP tendent à se dissocier avec la chaleur (Blyshak et Warner, 1990, Del Valle, 2004). Il sera nécessaire de chauffer préalablement le flux de manière à dissocier les complexes et permettre ainsi le passage des HAP au travers de la membrane. De plus une température plus élevée du substrat aqueux favorise la solubilité des HAP, tendant à éviter leur précipitation.

Un travail réalisé par Yudiarto et al (2000) est cependant relativement proche du but recherché, puisqu'il s'agissait de séparer spécifiquement certaines molécules par ultrafiltration. La membrane utilisée bloquait les cyclodextrines mais laissait passer les molécules libres (taille de coupure : 1000 Da, pression de travail : 2,5 bars). La molécule cible étant sélectivement complexée parmi le mélange, celle-ci était retenue dans le concentrat sous sa forme complexée tandis que les autres passaient dans le perméat réalisant ainsi la séparation. Ce travail est donc basé sur la séparation des cyclodextrines par exclusion de taille, mais dans notre cas, une dissociation des complexes (par élévation de température) est requise pour séparer aussi les molécules complexées (HAP).

5.2.2. Pervaporation

La pervaporation est une autre technique séparative basée sur l'utilisation d'une membrane, mais non poreuse. Le flux liquide à traiter est d'un côté de la membrane (souvent à pression atmosphérique) tandis que l'autre coté (phase gaz) est sous vide. Les composés cibles s'évaporent au passage de la membrane, cette évaporation sélective étant contrôlée par la polarité des composés et non par leur volatilité.

La technique de pervaporation a été appliquée avec succès à une solution contenant de TCE et du PCE émulsionnés par un surfactant (Kim et al, 2007). Hitchens et al (2001) ont aussi obtenu de bons résultats à l'échelle pilote sur des solutions de surfactant anionique contenant du TCE et du toluène. Ils notent que l'augmentation de température ou du vide améliorant le procédé. Une expérience pilote sur le terrain a même été réalisée (Vane et al, 2001) pour l'extraction in situ du PCE à l'aide d'un mélange surfactant/solvant, qui était recyclé par séparation de l'effluent à l'aide de la pervaporation. L'expérience s'est avérée concluante, le rendement de séparation étant de 93 à 99,9 % de PCE retiré (selon la concentration d'entrée, de 35 à 890 mg.L⁻¹).

Cette technique pourrait être a priori utilisée dans le cas de complexes β -cyclodextrines/HAP, mais aucun article dans la littérature ne traite de ce cas. Le seul cas trouvé de séparation entre la cyclodextrine et son hôte par pervaporation est donné par Paris et al (2004). Les auteurs notent dans le cadre de leur expérience la rétention de la BCD du côté liquide de la membrane tandis que l'hôte (un alcool, le linalool) passe au travers la membrane. Cette technique ne sera pas employée dans cette thèse car elle nécessite un appareillage spécifique, dont nous ne disposons pas.

5.2.3. Air stripping

Cette méthode a été très peu décrite, mais a été appliquée par l'équipe de Brusseau lors d'un test pilote consistant à traiter une pollution par solvant halogéné dans le sol (McCray et Brusseau, 1998, Boving et al, 2003). Cette méthode consiste en une extraction liquide/gaz. Le plus souvent le procédé consiste en un lavage à contre-courant au sein d'une colonne garnie (pour maximiser l'interface liquide-gaz) avec un flux ascendant d'air et un flux descendant de liquide. Cela permet d'extraire les produits volatils de la phase liquide. L'équipe de Brusseau s'en est servi pour traiter une solution aqueuse de cyclodextrine provenant d'un lavage de sol pollué par du trichloréthylène et du dichlorobenzène notamment. Ces deux produits sont volatils et l'air stripping permet de les faire passer efficacement dans la phase gazeuse. Le flux gazeux est ensuite filtré sur charbon actif pour ne pas rejeter les polluants. Cette méthode a permis d'éliminer plus de 90 % des composés organiques volatils de la solution de cyclodextrine de manière continue.

Dans notre cas, les HAP étant très peu volatils, à l'exception des plus légers, cette méthode paraît très peu applicable.

5.2.4. Résines

La méthode qui sera utilisée dans cette thèse sera celle basée sur l'utilisation de résines hydrophobiques. Ces résines permettent d'adsorber en phase aqueuse des composés organiques. Les plus répandues sont les Amberlite XAD, qui sont des résines copolymères styrène-divinylbenzène, présentées sous formes de billes submillimétriques. La résine utilisée dans cette étude est la XAD-2 dont les principales caractéristiques sont rappelées dans le tableau 15 :

Tableau 15 : Principales caractéristiques de la résine Amberlite XAD-2 utilisée (fiche produit Supelco)

Spécification	Valeur
Granulométrie	250-850 μm
Taux de solide	60 %
Porosité	0,41-0,44 mL pore / mL résine
Aire spécifique minimale	344-361 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
Diamètre moyen de pore	90 Å
Densité résine humide	1.02 g.mL^{-1}
Densité résine sèche	1.08 g.mL^{-1}
Densité d'un lit de résine	640 g.L^{-1}

Cette résine a été développée dans les années 60 et a très vite été utilisée pour sa capacité à fixer les polluants organiques dans l'eau ou l'air. Ceux-ci sont ensuite aisément désorbés avec un solvant organique (Gustafson et al, 1968). L'USEPA en a ainsi fait une procédure standard pour le dosage de composés organiques hydrophobiques (USEPA, 1994) car cela permet de réaliser facilement des dosages de contaminants en faible concentration sur de grands volumes d'échantillon en les

préconcentrant (Van Rossum et Webb, 1978, Petrick et al, 1996, Dachs et Bayona, 1997, Røe Utvik et al, 1999). Parmi tous ces travaux beaucoup portent sur la fixation pour analyse des HAP. En effet la résine est riche en cycles aromatiques qui, en créant des interactions π - π , permettent une adsorption efficace des HAP. Les solvants couramment utilisés pour la désorption sont le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'acétone, le dichlorométhane...

Certaines recherches ont même été effectuées sur l'extraction des HAP du sol avec de la XAD-2, ajoutée directement dans le sol avec de l'eau (Northcott et al, 2001b). La résine était ensuite séparée par centrifugation. Il ne s'agit toutefois que d'une expérience de laboratoire non transposable à des méthodes industrielles.

6. Conclusion

Cette étude bibliographique a montré la complexité du problème posé par le lavage de sols pollués par des HAP. Le sol est d'une composition très variable, contient une grande variété de molécules organiques, et possède ainsi pour chaque site des propriétés uniques. Ces propriétés influent fortement sur le comportement de la pollution dans le sol, et son devenir. Cela rend son traitement difficile avec des performances changeantes.

Le lavage de sol est une méthode efficace et rapide, pour l'extraction des HAP. Elle est basée actuellement sur l'utilisation de surfactants ou de solvants. Ces produits aident à la solubilisation des polluants, mais présentent des inconvénients majeurs, notamment leur toxicité qui rendent leur application in situ très difficile, ainsi que la sorption des surfactants sur le sol qui en changeant notablement les propriétés. Ces inconvénients ont conduit à la recherche de nouveaux agents solubilisants, parmi lesquels les β -cyclodextrines.

La β -cyclodextrine est une molécule naturelle, qui peut être modifiée pour améliorer sa solubilité aqueuse. Ces composés sont non toxiques, ils sont mêmes employés dans des formulations pharmaceutiques ou dans l'industrie agroalimentaire, car ils permettent de complexer des molécules hydrophobes ce qui a pour conséquence leur solubilisation en milieu aqueux.

Cette propriété a été utilisée pour solubiliser des polluants organiques hydrophobes du sol, afin de soit augmenter leur biodisponibilité, soit les extraire dans une phase aqueuse. Les β -cyclodextrines ont l'avantage de ne pas modifier les propriétés du sol ni d'avoir d'impact négatif sur les micro-organismes du sol. Quelques études ont été menées avec succès pour l'extraction de polluants hydrophobes. Cette thèse propose d'appliquer le lavage de sol à l'aide de cyclodextrines pour une pollution par les HAP.

Dans le but de proposer un procédé de traitement complet et efficient, l'épuration des effluents générés a été étudiée. Certains procédés sont basés sur la destruction concomitante des polluants et des cyclodextrines, mais il existe certaines techniques séparatives qui permettraient de recycler les

cyclodextrines, ce qui permettrait d'abaisser les coûts. Parmi celles-ci, l'utilisation de résine hydrophobe semble simple et efficace pour piéger des polluants comme les HAP.

L'ensemble de ces informations permet d'envisager l'utilisation du lavage de sol à l'aide de β -cyclodextrines pour extraire les HAP, et d'un procédé de retraitement des effluents basé sur une résine hydrophobe permettant le recyclage des cyclodextrines, et permettra d'analyser les résultats des expériences réalisées.

Chapitre I

Caractéristiques des sols et méthodes analytiques

1. Introduction.....	83
2. Présentation des sols	83
2.1. Historique et composition.....	83
2.1.1. Sol SITA	83
2.1.2. Sol POLDEN	85
2.1.3. Sols CNRSSP.....	87
2.2. Analyse de la pollution.....	91
2.2.1. Sol SITA	91
2.2.2. Sol POLDEN	92
2.2.3. Sols CNRSSP.....	94
2.3. Synthèse des caractéristiques des sols	95
3. Produits utilisés.....	97
4. Analyse des HAP.....	97
4.1. Principe	98
4.2. Protocole	98
5. Analyse des cyclodextrines.....	100
5.1. Fluorimétrie.....	101
5.1.1. Principe	101
5.1.2. Protocole	101
5.1.3. Dosage des cyclodextrines avec le TNS	102
5.1.4. Interférences dans les solutions de lavage de sol	105
5.2. Polarimétrie directe	108
5.2.1. Principe	108
5.2.2. Protocole	109
5.2.3. Dosage direct des cyclodextrines	109
5.2.4. Interférences multiples (HAP, matière organique, turbidité).....	110

1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la description des sols utilisés dans ce travail de thèse, des produits utilisés et des méthodes analytiques employées. L'étude bibliographique a montré l'importance de la nature du sol dans les procédés de lavage de sols, aussi la description des divers échantillons de sols mis à notre disposition détaillera l'origine, les caractéristiques granulométriques, le taux de carbone organique total et l'analyse de l'état initial de pollution du sol pour les 16 HAP de l'USEPA.

La méthode analytique utilisée pour le dosage des HAP dans les solutions de lavage de sols par HPLC sera présentée. La quantification des cyclodextrines est plus délicate et deux méthodes seront abordées. La première méthode proposée par divers auteurs se base sur l'utilisation de la fluorimétrie, tandis que la seconde, plus rare dans la littérature, repose sur le principe de la polarimétrie. Une discussion sur la fiabilité et l'applicabilité de ces deux méthodes sera proposée. En effet la méthode retenue devra permettre de doser les cyclodextrines dans les solutions de lavage de sols de manière simple et précise.

2. Présentation des sols

2.1. Historique et composition

2.1.1. Sol SITA

Ce sol pollué utilisé dans cette étude nous a été fourni par la société SITA Remédiation, qui avait la charge de la dépollution du sol d'une ancienne usine de distillation de goudrons, située à proximité de l'estuaire du Rhône sur un ancien marais comblé, non loin de la mer, sur une superficie de 6 ha. Le site de cette usine a ouvert en 1915, puis une unité de fabrication d'engrais a été implantée (arrêt en 1962). La pollution est donc historique et chronique. Le sol (appelé « sol SITA » par la suite) est composé de sables et limons issus de la vase de l'estuaire du Rhône.

Après diagnostic de l'état du site prescrit par arrêté préfectoral (A.P.) du 13/07/93, les travaux de réhabilitation, effectués dans le cadre des objectifs définis par l'A.P. du 18/01/95, ont consisté en :

- un traitement en centre d'incinération de brais et goudrons (290 t),
- un traitement par biodégradation en andains des terres polluées ($40\,000\text{ m}^3$) ; les valeurs fixées dans l'A.P. ont été atteintes (hydrocarbures totaux = 1000 mg.kg^{-1} ; HAP = 150 mg.kg^{-1} ; aromatiques totaux = 10 mg.kg^{-1}),

Un audit a ensuite été réalisé par le BRGM (en appui à la DRIRE dans le cadre de sa mission de service public) en ce qui concerne l'état de la qualité de la nappe, le remblaiement des excavations et le suivi piézométrique. Le coût des travaux s'est élevé à environ 1 million d'euro.

L'échantillonnage du sol sur le site avant traitement a été effectué par la société SITA, en charge des travaux de traitement du terrain. Un séchage à l'air libre d'un mois a ensuite été réalisé, suivi d'un quartage puis d'un tamisage pour récupérer la fraction inférieure à 2 mm (environ 70 % du sol fourni).

Une étude sur l'état initial du sol a été sous-traitée au laboratoire indépendant certifié Lisec (Genk, 3600, Belgique). La caractérisation de la fraction inférieure à 2 mm du sol est présentée dans le tableau 16 :

Tableau 16 : Principales caractéristiques physico-chimiques du sol SITA. Analyses réalisées par le laboratoire Lisec

Matières sèches 105 °C (1):	99,7 ±0,1 %
Carbone organique total (2):	0,77 %
Argile (0-2µm) (3) :	1,9 ±0,1 % MS
Limon (2-50 µm) (3) :	3,70 ±1,0 % MS
Sable (>50µm) (3) :	94,40 ±1,0 % MS

Protocoles utilisés :

(1) : Gravimétrie, matières sèches: OVAM méthode 2\II\A.1 (1991)- modifiée; perte à 550°C: OVAM méthode 2\II\A.2 (1991)- modifiée

(2) : séchage à l'étuve à 70°C, Combustion catalytique, mesure par CG/DTC

(3) : Sous-traité (Méthode à pipette, AFNOR X31-107).

Il s'agit d'un sol sablonneux (sable >94 %), contenant une faible proportion de carbone organique (<0.8 %), ce qui est important pour l'éventuelle mobilisation de matière organique ou l'éventuelle adsorption de cyclodextrines sur le sol. Le taux d'argiles donné dans ce tableau correspond à l'argile granulométrique et non à de l'argile minéralogique (silicates en feuillets). Le sol fourni pour analyses, identique à celui utilisé lors des expériences a été convenablement séché puisque le taux d'humidité résiduel est extrêmement faible (environ 0,3 %, valeur confirmée par nos propres mesures), et présente une structure fine et très homogène (figure 7).



Figure 7 : Photographie du sol SITA

2.1.2. Sol POLDEN

Le sol dit « POLDEN » est issu d'une étude de ce laboratoire de l'INSA de Lyon sur un sol issu d'une ancienne cokerie, qui contient le même type de pollution qu'un site d'usine à gaz ou de distillation de goudron : une pollution par goudron de houille. Ce sol a été recomposé pour les objectifs de leur étude, qui consistaient à disposer d'un sol de caractérisation comprise entre 2 et 10 g de HAP par kg. La teneur en HAP du sol initialement choisi atteignant environ 10 g.kg^{-1} , il a fait l'objet d'une dilution au moyen d'un sol propre. Ce sol a donc été mélangé, au cours de la procédure d'échantillonnage, avec une quantité équivalente de limon non pollué, prélevé à proximité du site pollué.

Le limon a été prélevé avec une pelle mécanique : il s'agit d'un prélèvement de surface, réalisé dans les 50 premiers centimètres du sol. Seule la fraction du limon inférieure à 20 mm est conservée par criblage à l'aide d'une grille, et est homogénéisée.

Le sol très pollué est prélevé lui aussi à la pelle mécanique à environ 1 m de profondeur. Les hydrocarbures présents dans le sol sont à l'état pâteux. Il est aussi criblé à 20 mm.

Le mélange des deux sols est ensuite réalisé afin de former un échantillon homogène. L'homogénéisation est réalisée en deux temps : mélange moitié-moitié par pelletage alterné (c'est-à-dire une pelle de limon, une pelle de sol très pollué). Chaque nouvelle pelletée est versée sur le sommet du tas afin de garantir une répartition homogène. Ensuite le tas est repris par pelletage du tas ainsi formé et constitution d'un nouveau tas, chaque nouvelle pelletée de sol étant comme auparavant déposée sur le sommet.

La réduction de la granulométrie s'est effectuée de la façon suivante :

- Tri manuel des cailloux et nodules de goudron supérieurs à 10 mm environ : constitution d'une fraction de 20 kg de cailloux et goudrons.
- Quartage, prélèvement par pelletage alterné de 5 kg environ de la fraction grossière (cailloux et goudrons) et broyage à 8 mm (broyeur à marteau) ; quartage et prélèvement par pelletage alterné de 15 kg de la fraction fine.
- Reconstitution d'un mélange des deux fractions par retournement du tas trois fois de suite.
- Une fraction de sol inférieure à 8 mm est obtenue, qui est ensuite tamisée pour conserver la fraction inférieure à 2 mm, qui est ensuite séchée et homogénéisée.

Les caractéristiques de cet échantillon suivantes, données par le laboratoire Lisec sont présentées dans le tableau 17 :

Tableau 17 : Principales caractéristiques physico-chimiques du sol *POLDEN*. Analyses réalisées par le laboratoire Lisec

Matières sèches 105 °C (1):	98,2 ±0,1 %
Carbone organique total (2):	6,88 %
Argile (0-2µm) (3) :	17,4 ± 1 % MS
Limon (2-50 µm) (3) :	37,4 ± 1 % MS
Sable (>50µm) (3) :	45,3 ± 1 % MS

Protocoles utilisés :

(1) : Gravimétrie, matières sèches: OVAM méthode 2II\A.1 (1991)- modifiée; perte à 550°C: OVAM méthode 2IIA.2 (1991)- modifiée

(2) : séchage à l'étuve à 70°C, Combustion catalytique, mesure par CG/DTC

(3) : Sous-traité (Méthode à pipette, AFNOR X31-107).

Le sol *POLDEN* est un sol ressemblant à un sol gras de culture avec un taux de COT (6,88 %) et d'argile (17,4 %) relativement élevé, les trois fractions granulométriques étant relativement équilibrées, sans coupure dans la distribution. Il paraît visuellement peu homogène, avec notamment la présence de nodules noirâtres qui pourrait être des agrégats de goudron (figure 8).



Figure 8 : Photographie du sol POLDEN

2.1.3. Sols CNRSSP

7 échantillons de sols nous ont été fournis par le Centre National de Recherche sur les Sites et Sols Pollués (CNRSSP), provenant d'une étude en cours sur le traitement de sols pollués par des HAP issus du site d'une ancienne usine à goudron du nord de la France. Ces échantillons proviennent du même site mais présentent des caractéristiques physico-chimiques et de pollution variées car ils ont été prélevés à divers endroits et diverses profondeurs du site. Pour des raisons de similitudes des caractéristiques des échantillons, les expériences ont été menées uniquement sur 5 échantillons, et de manière intensive sur 2 échantillons très dissemblables.

L'évolution du site et de ses activités a été retracée à l'aide des arrêtés préfectoraux, de photographies et d'articles de journaux retrouvés. Avant la construction de l'usine de distillation de goudron, le site était occupé par un puits de mine. Les installations minières ont été entièrement détruites au cours de la guerre 1914 – 1918. En 1923, un premier site de distillation des goudrons est bâti et assure le traitement de 40 t/j de goudron. Le site comprend deux groupes de distillation de 20 t/j et un sous-sol contenant 8 réservoirs destinés à recevoir les produits de la distillation.

Jusqu'au début de la seconde guerre mondiale, la société accroît la production et diversifie les activités : construction d'une unité de traitement des phénols et démarrage de l'activité de fabrication de nitrate de chaux et d'acide nitrique. L'année 1927 marque le début de la diversification des produits de résine de coumarone. En 1929, les productions de résines formo-phénoliques et de produits benzéniques commencent. Cette même année, la capacité totale de l'usine est portée à 240 t/j par la construction de 2 groupes de distillation de 50 t/j supplémentaires. En 1932, cette capacité atteint les

340 t/j en construisant un nouveau groupe de distillation d'une capacité de 100 t/j. En 1937, un atelier de fabrication d'anthracène est construit.

Pendant la seconde guerre mondiale, l'usine a été occupée et exploitée par les Allemands. En 1944 – 1945, lors de la retraite allemande, ces derniers ont saboté les équipements et les installations. Un nouvel atelier de distillation est construit en 1948, et a une capacité de 300 t/j. Il est porté à 360 t/j en 1958, les anciens groupes seront alors arrêtés.

De 1952 à 1967, plusieurs ateliers sont construits pour la fabrication de produits dérivés du goudron tels que l'anhydride phtalique, des phtalates (Di-butyl-phtalate, Di-octyl-phtalate et Butyl-Benzyl-phtalate), des résines glycérophtalique, des plastifiants, du polystyrène, des mousses phénoliques,... En 1952, un nouveau groupe de distillation de 150 t/j voit le jour ; il est porté en 1960, à 180 t/j. En 1965 est construit un atelier de cristallisation de naphthalène d'une capacité de 20 000 t/an. En 1976, l'usine traite 140 000 tonnes de goudron et 13 000 tonnes de naphthalène par an et produit 60 000 tonnes de brai de goudron ainsi que 20 000 tonnes de goudron routier par an. Le brai de goudron est le résidu de la distillation, solide à température ambiante et riche en HAP. Il peut servir notamment à fabriquer des électrodes en graphite par chauffage à haute température.

A partir de 1978 et jusqu'en 1988, certaines activités sont développées telles les fabrications de brai d'électrode, de goudrons routiers, d'huile naphthalénique et de purification de la naphthaline. En 1994, la capacité totale de production est de 180 000 t/an de goudron et de produits dérivés dont :

- Brai pour électrodes : 45 000 t/an ;
- Naphthalène : 25 000 t/an ;
- Anthracène : 750 t/an ;
- Liants routiers : 45 000 t/an ;
- Huiles carbochimiques : tonnage inconnu.

En 1995, l'usine arrête ses activités à l'exception de la fabrication du naphthalène qui est arrêtée en 1997. Le site est complètement démantelé en 1999.

Concernant la géologie du site, la succession lithologique rencontrée est la suivante (de bas en haut) :

- Des formations du Carbonifère ;
- Des marnes et craies marneuses et argileuses du Turonien moyen (« dièves bleues ») et inférieur (« dièves vertes ») d'une épaisseur variant entre 30 et 50 m ; ces formations constituent le mur de l'aquifère de la craie ;
- De la craie grise du Turonien supérieur, à gros silex cornus et blancs indurés, et la craie blanche du Sénonien dont l'épaisseur totale est comprise entre 40 et 60 m ;
- De l'argile de Louvil (Landénien inférieur), peu perméable et d'une épaisseur comprise entre 9 et 12 m ;

- Des alluvions principalement sablo-argileuses ou silteuses

A la verticale de l'usine, l'épaisseur des limons de recouvrement de la craie est comprise entre moins de 1 m à 2 m. Ils sont surmontés de remblais divers d'une épaisseur de l'ordre de 3 à 5 m et pouvant atteindre localement 7 à 8 m.

Les 7 échantillons sont des fractions $\leq 2\text{mm}$ obtenues par tamisage des échantillons bruts du CNRSSP, prélevés par des moyens mécaniques sur le site. Ces échantillons ont ensuite été séchés à l'air libre pendant un mois pour atteindre un taux d'humidité très faible (2% en moyenne). De par la méthode de prélèvement et d'échantillonnage, ces 7 sols d'études ne sont évidemment pas représentatifs de la pollution globale du site considéré. Les principales caractéristiques sont décrites dans le tableau 18 :

Tableau 18 : Principales caractéristiques physico-chimiques des sols CNRSSP. Analyses réalisées par le laboratoire Lisec

Référence sol	CNRSSP 1	CNRSSP 2	CNRSSP 4	CNRSSP 9	CNRSSP 10
Matières sèches 105 °C ($\pm 0,1$ %) (1):	94,9	99,2	96,9	97,8	98,1
Carbone organique total (% MS) (2) :	9,15	5,6	12,7	4,76	13,9
Argile (0-2 μm) (± 1 % MS) (3) :	28,8	36,9	15,3	24,5	7,9
Limon (2-50 μm) (± 1 % MS) (3) :	42,6	52,1	30,9	48,6	18,2
Sable (>50 μm) (± 1 % MS) (3) :	28,6	11	53,8	26,9	73,9

Protocoles utilisés :

(1) : Gravimétrie, matières sèches: OVAM méthode 2\II\A.1 (1991)- modifiée; perte à 550°C: OVAM méthode 2\II\A.2 (1991)- modifiée

(2) : séchage à l'étuve à 70°C, Combustion catalytique, mesure par CG/DTC

(3) : Sous-traité (Méthode à pipette, AFNOR X31-107).

Sur les 7 échantillons reçus, 5 seulement ont été conservés, 2 sols étant quasiment identiques à 2 autres échantillons, tant visuellement que pour l'état de pollution fourni par le CNRSSP. Sur les 5 sols conservés on peut considérer 2 types différents de sols : les références 1 (fig. 9), 4 (fig.11) et dans une moindre mesure 10 (fig.13) ressemble à un sol cultivable brun, tandis que les références 2 (fig.10) et 9 (fig.12) correspondent au sous-sol crayeux, et semblent quasi intégralement composés de craie, légèrement polluée par les couches supérieures lors du prélèvement. Les références correspondant au sol brun présentent une forte proportion de fraction grossière assortie d'une proportion relativement élevée de fine (argile granulométrique) et un COT important. Les échantillons crayeux présentent aussi un taux significatif de fines toutefois dans leur cas la nature géochimique des différentes fractions semblent être identiques et ne résulter que d'un fractionnement mécanique. Des nodules noirâtres, probablement de goudron sont visibles dans tous les échantillons, particulièrement, et en quantité élevée dans les sols 9 et 10. Pour cette raison ces deux échantillons ont été écartés de l'étude intensive.



Figure 9 : Photographie du sol CNRSSP 1



Figure 11 : Photographie du sol CNRSSP 4



Figure 10 : Photographie du sol CNRSSP 2



Figure 12 : Photographie du sol CNRSSP 9



Figure 13 : Photographie du sol CNRSSP 10

2.2. Analyse de la pollution

2.2.1. Sol SITA

L'état initial de la contamination par les HAP déterminé par deux laboratoires, le laboratoire Wessling (St Priest, 69791, France) et le laboratoire Lisec (Genk, 3600, Belgique), est décrit dans le tableau 19 (valeurs en mg.kg^{-1} de sol sec) :

Tableau 19 : Etat initial de contamination du sol SITA par les HAP en mg.kg^{-1} de sol sec ($\pm 0,1$)

Nom Laboratoire	Wessling	Lisec
Naphtalène	4,4	6,5
Acénaphthylène	4,3	4,0
Acénaphtène	66	51,0
Fluorène	48	51,5
Phénanthrène	200	167,0
Anthracène	71	91,0
Fluoranthène	110	100,0
Pyrène	71	64,4
Benzo(a)anthracène	21	23,6
Chrysène	23	20,5
Benzo(b)fluoranthène	11	11,7
Benzo(k)fluoranthène	9,0	7,3
Benzo(a)pyrène	8,1	12,0
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	3,7	7,3
Dibenzo(a,h)anthracène	1,3	2,8
Benzo(g,h,i)pérylène	3,9	5,1
Somme des 16 HAP	655,2	625,6

Protocoles utilisés :

Wessling : XPX 33012

Lisec : CG/SM après extraction par l'acétone/(iso)hexane [OVAM Méthode 3\B (1999)-modifiée]

La pollution du sol SITA est donc assez faible au total, mais présente un profil assez « équilibré » montrant une prédominance des HAP intermédiaires (figure14), qui seront particulièrement la cible de cette étude. Il faut toutefois noter que le naphtalène (et peut-être aussi l'acénaphthylène et l'acénaphtène) est détecté en quantité très faible dans le sol, ce qui est évidemment une erreur provenant probablement de la méthode de séchage, le naphtalène étant très volatil. En effet ce sol dégage une odeur forte et caractéristique du naphtalène, que l'on retrouve par ailleurs extrait en solution à des concentrations dépassant largement l'état initial du sol avancé ici. La figure 14 présente le profil de concentration des HAP sur le sol, les points étant reliés pour une meilleure lisibilité :

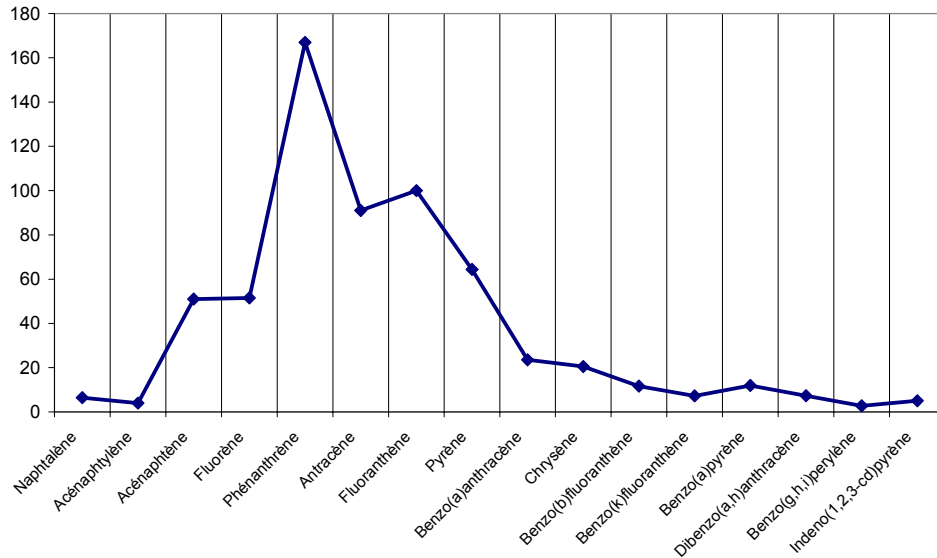


Figure 14 : Profil de la pollution du sol SITA (laboratoire LISEC), détaillé par HAP en mg.kg^{-1} de sol sec

Sauf mention contraire, par mesure d'homogénéité des analyses avec les autres sols, les valeurs de référence pour ce sol seront celle du laboratoire Lisec, qui a aussi assuré les analyses des autres sols. On peut noter que la précision donnée par les laboratoires apparaît comme optimiste et devra être modérée pour ce sol ainsi que les autres : l'analyse porte sur seulement quelques grammes de sols avec des pollutions qui représentent donc quelques microgrammes dans la prise d'échantillons. Toutefois la précision donnée par le laboratoire LISEC a été conservée à titre indicatif.

2.2.2. Sol POLDEN

Le sol POLDEN, issu du mélange d'un sol vierge et d'un sol fortement pollué, présente une pollution relativement importante en HAP avec une teneur de l'ordre de 1600 mg.kg^{-1} de sol sec pour les 16 HAP de la liste de l'USEPA, détaillée dans le tableau 20 :

Tableau 20 : Etat initial de contamination du sol *POLDEN* par les HAP, analysé par le laboratoire LISEC

Nom HAP	Valeur en mg.kg ⁻¹ de sol sec (±0,1)
Naphtalène	12
Acénaphthylène	19
Acénaphène	13
Fluorène	28
Phénanthrène	200
Anthracène	68
Fluoranthène	360
Pyrène	260
Benzo(a)anthracène	130
Chrysène	120
Benzo(b)fluoranthène	130
Benzo(k)fluoranthène	57
Benzo(a)pyrène	96
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	20
Dibenzo(a,h)anthracène	58
Benzo(g,h,i)pérylène	68
Somme des 16 HAP (±0,16)	1600

Protocole utilisé : CG/SM après extraction par l'acétone/(iso)hexane [OVAM Méthode 3\B (1999)-modifiée]

Cette pollution présente de fort taux en phénanthrène, fluoranthène et pyrène, ainsi que des taux prononcés en HAP lourds (figure 15). Comparativement au sol SITA, il convient de noter un déficit en anthracène.

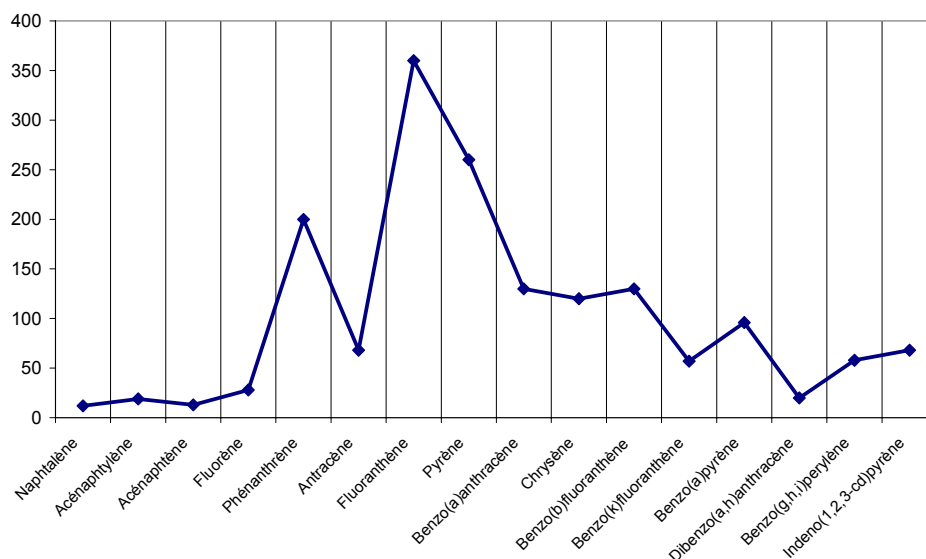


Figure 15 : Profil de la pollution du sol *POLDEN*, détaillé par HAP en mg.kg⁻¹ de sol sec

2.2.3. Sols CNRSSP

Des campagnes d'étude réalisées en 2004 sur le site à la sondeuse à percussion par le CNRSSP, concluent à la présence de substances caractéristiques des distilleries de goudron. Il s'agit de HAP (de 0,04 à 5900 mg.kg⁻¹), de phénols (de 0,1 à 5,4 mg.kg⁻¹), de cyanures (de 1 à 11 mg.kg⁻¹), d'hydrocarbures (de 10 à 18000 mg.kg⁻¹), de chrome (0,5 à 75 mg.kg⁻¹), de cadmium (0,1 à 2,5 mg.kg⁻¹), de zinc (de 1 à 150 mg.kg⁻¹), de cuivre (de 0,5 à 45 mg.kg⁻¹), de nickel (de 0,5 à 70 mg.kg⁻¹), de plomb (de 1 à 220 mg.kg⁻¹), d'arsenic (de 5 à 34 mg.kg⁻¹) et de mercure (de 0,1 à 4,7 mg.kg⁻¹).

Une analyse de la pollution des échantillons étudiés a été faite par le laboratoire Lisec et les résultats sont exposés dans le tableau 21 :

Tableau 21 : Etat initial de contamination des sols CNRSSP par les HAP en mg.kg⁻¹ de sol sec (±0,1), analysé par le laboratoire LISEC

Référence sol	CNRSSP 1	CNRSSP 2	CNRSSP 4	CNRSSP 9	CNRSSP 10
Naphtalène	n.d.	11	24	n.d.	20
Acénaphthylène	n.d.	110	9,2	48	13
Acénaphtène	22	110	55	14	24
Fluorène	28	500	56	110	30
Phénanthrène	190	1600	160	590	160
Anthracène	180	460	98	170	70
Fluoranthène	1700	1300	580	880	360
Pyrène	1200	770	370	550	230
Benzo(a)anthracène	570	470	170	300	140
Chrysène	550	480	200	330	160
Benzo(b)fluoranthène	460	450	170	310	170
Benzo(k)fluoranthène	200	200	76	140	74
Benzo(a)pyrène	300	310	97	220	100
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	62	70	28	45	25
Dibenzo(a,h)anthracène	150	140	64	120	58
Benzo(g,h,i)pérylène	190	190	77	150	72
Somme des 16 HAP (±0,16)	5800	7200	2200	4000	1700

n.d. : non détectable

Protocole utilisé : CG/SM après extraction par l'acétone/(iso)hexane [OVAM Méthode 3\B (1999)-modifiée]

La pollution de ces sols est donc forte (réf 4 et 10) à très forte (réf 1, 2, 4). Elle se présente en majorité sous forme de nodules solides de goudron, distincts des grains de sol, ainsi que sous forme de grains de sol enrobés de goudron. Cela est probablement dû à l'ancienneté de la pollution : il s'agit soit de brai de goudron ou de goudron âgé, majoritairement composé de HAP intermédiaires, les HAP légers s'étant évaporés au cours du temps ou ayant été lixivés par les eaux d'infiltration.

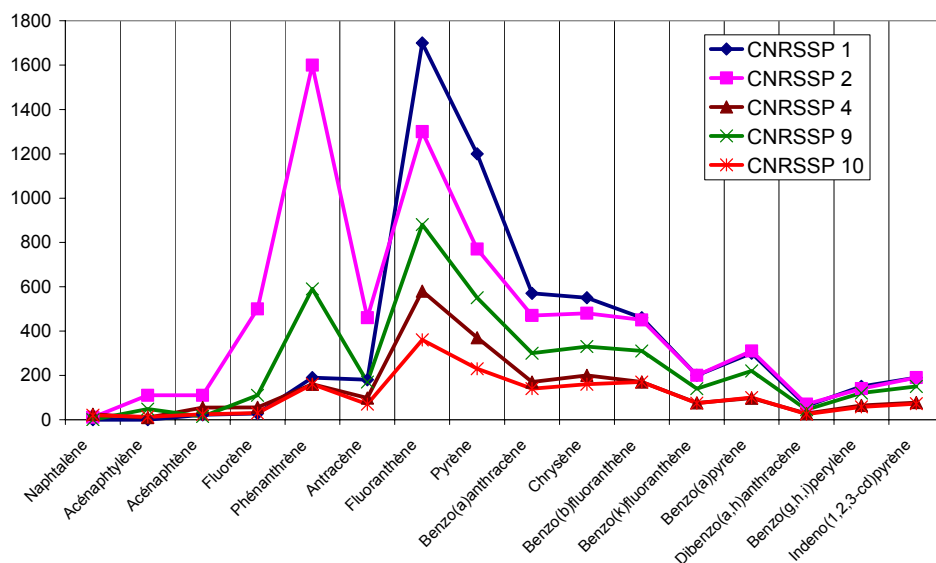


Figure 16 : Récapitulatif de la pollution des sols CNRSSP détaillé par HAP en mg.kg^{-1} de sol sec

La figure 16 montre que le profil de pollution est identique pour les 5 sols considérés dans cette étude : la source de pollution est identique pour tous ces sols. Toutefois, selon la profondeur du prélèvement ou la nature géologique du sol, la pollution est plus ou moins concentrée. Cette pollution présente une concentration assez importante de phénanthrène dans les sols référencés 1 et 9 et de fluoranthène dans les sols 1, 2 et 9. La variabilité de ces composés peut s'expliquer par leur caractère semi-volatil et assez soluble (pour des HAP). Les HAP légers sont comparativement beaucoup plus volatils (d'un facteur 100 environ par rapport aux HAP intermédiaires) et se sont donc épuisés rapidement (quelques semaines ou mois) à la surface du sol avant de migrer. La source de pollution semble donc être un goudron à faible teneur en HAP lourds, très persistants. Ils ne se sont ni évaporés ni solubilisés, et le goudron s'est appauvri en HAP légers au cours du temps. Il est aussi possible que la méthode d'analyse (extraction par solvant) sous-estime la concentration en HAP lourds en raison d'une adsorption très forte sur le sol.

Le déficit très notable en anthracène peut provenir de l'historique de ce sol et de sa pollution, l'anthracène étant un produit valorisé, et donc extrait du goudron. Par conséquent il est probable que la source de pollution provenait des goudrons déchets de production, car le brai est riche en HAP lourds, et non de fuites de goudron « matière première ».

2.3. Synthèse des caractéristiques des sols

La figure 17 donne un aperçu synthétique des principales caractéristiques des sols étudiés (fraction tamisée à 2 mm)

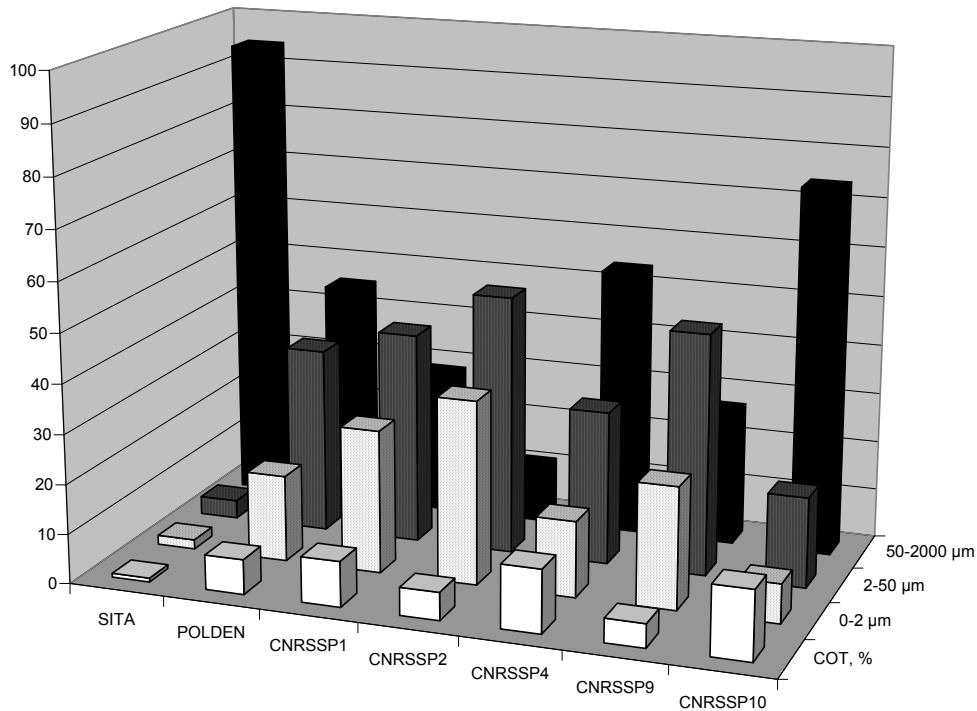


Figure 17 : Récapitulatif des principales caractéristiques des sols étudiés : taux de COT (% MS) et répartition granulométrique (% MS)

Le sol SITA est, au contraire des autres sols, constitué quasi exclusivement de sable, avec un taux de carbone organique très faible. Le sol POLDEN est un sol ressemblant à un sol gras de culture avec des taux de COT (6,88 %) et d'argile (17,4 %) moyen, les trois fractions granulométriques étant relativement équilibrées, sans coupure dans la distribution. Les sols CNRSSP sont très différents entre eux : les références 1, 4 et 10 sont visuellement des sols forestiers bruns avec un COT élevé, tandis que les références 2 et 9 correspondent à la sous-couche géologique de craie.

Le sol SITA a été chronologiquement celui avec lequel cette étude a commencé, et par voie de conséquence celui sur lequel le plus grand nombre de travaux ont été réalisés. Le sol POLDEN présente un fort taux d'argile et un COT élevé, favorisant la sorption des polluants organiques. Pour cette raison il a été étudié afin d'aborder les limites de la méthode. Concernant les sols CNRSSP, les échantillons pouvant être regroupés en 2 catégories, les sols crayeux et les terres brunes. Il a été choisi de n'en garder que deux, représentatifs de leur catégorie, pour l'étude poussée, les références 2 et 4. Les échantillons 9 et 10 ont été écartés à cause de la forte présence de nodules, probablement de goudron. Cette pollution n'est à l'heure actuelle pas traitée, mais détruite (incinération). Le sol 1 proche de la référence 4, a été écarté en raison de son « déséquilibre » de pollution, présentant un très fort taux de fluoranthène mais comparativement assez peu de phénanthrène.

3. Produits utilisés

Le descriptif des produits utilisés lors de cette étude est détaillé dans le tableau 22 :

Tableau 22 : Provenance et pureté des produits utilisés dans cette étude.

Nom du produit	Fournisseur	Référence fournisseur	Numéro de CAS	Pureté
β -Cyclodextrine	Wacker	60011086	7585-39-9	estimée à 90 %
Hydroxypropyl- β -cyclodextrine	Wacker	60007002	128446-35-5	≥ 98 %
Méthyl- β -cyclodextrine	Wacker	60011101	128446-36-6	≥ 99 %
Acétyl- β -cyclodextrine	Wacker	60009651	113573-77-6	
Naphtalène	Aldrich	14714-1	91-20-3	≥ 99 %
Phénanthrène	Fluka	77470	85-01-8	≥ 97 %
Anthracène	Fluka	10590	120-12-7	≥ 98 %
Fluoranthène	Aldrich	F80-7	206-44-0	≥ 98 %
Pyrène	Merck	821051	129-00-0	≥ 96 %
Amberlite XAD-2	Supelco	1-0357	9060-05-3	
Triton X-100	Dow		9036-19-5	> 99 %
Chlorure mercurique (HgCl_2)	Merck	4419		$\geq 99,5$ %
Chlorure de calcium anhydre (CaCl_2)	Prolabo	22315.267		≥ 96 %
Carbonate de calcium (CaCO_3)	Chimie Plus	33062		
Sable de Fontainebleau (SiO_2)	Prolabo	27460.364		> 88 %
Montmorillonite K-10	Aldrich	28,152-2		
Kaolinite	Fluka	03584		
Charbon actif	Chemviron Carbon			

4. Analyse des HAP

Concernant les HAP, deux types d'analyses ont été réalisées dans ce travail. Des analyses ont été effectuées directement sur le sol, par un laboratoire extérieur certifié utilisant une chromatographie gazeuse et un spectromètre de masse (cf. paragraphes précédents). La grande majorité des analyses a été effectuée sur les solutions de lavage. La procédure analytique, basée sur l'utilisation de la HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) couplée à une détection par UV, est détaillée dans les paragraphes suivants.

Les analyses sur le sol sont détaillées pour la liste des 16 HAP de l'USEPA, tandis que les analyses des solutions seront limitées à 5 HAP, et même à 4 si l'on considère que le naphtalène est suffisamment volatil pour que les résultats soient considérablement faussés par une simple exposition du sol ou des solutions à l'air libre. Belkessam et al, (2005) ont montré la variabilité des résultats induite des prétraitements effectués sur les échantillons contenant des HAP. Les HAP intermédiaires ciblés (phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène), représentant la majorité de la pollution, sont ceux les

plus aisément traitables car plus désorbables et complexables. De plus sont ceux qui présentent le plus de risques, car même si le danger que posent les HAP lourds est plus grand, leur très forte sorption au sol fait qu'ils ne représentent qu'un faible risque pour l'écosystème, dont l'homme (Johnsen et al, 2006).

4.1. Principe

La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) se base sur le principe commun à toute chromatographie, la différence d'affinité du composé à analyser entre une phase mobile et une phase stationnaire. La phase stationnaire est souvent constituée dans le cas de la chromatographie liquide de fines particules de silice (généralement 5 μm), greffée ou non afin d'accroître la rétention des composés cibles. Dans le cas des HAP, le greffage de la silice est une chaîne aliphatique en C_{18} . Le composé à analyser, entraîné par un flot de solvant passe dans une colonne emplie de silice ou il est plus ou moins retenu selon son affinité avec celle-ci.

Pour un débit fixé, le temps que met le composé à traverser la colonne dépend donc de sa rétention sur la phase stationnaire et constitue une signature reproductible. Ainsi dans des conditions opératoires identiques (colonne, composition et débit du solvant, température) le composé aura toujours le même temps de rétention.

A la sortie de la colonne le composé est détecté par une méthode appropriée, une mesure d'absorbance UV dans le cas des HAP. Cette méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert : l'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu. L'équation (6) qui la décrit est la suivante :

$$A = \varepsilon.C.L \quad \text{(équation 6)}$$

Où A est l'absorbance (sans unité), ε est le coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ($\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), C est la concentration molaire ($\text{mol}.\text{dm}^{-3}$) et L l'épaisseur de la cuve (cm) ou trajet lumineux. Il est important de noter que ε est une fonction de la longueur d'onde et que la loi de Beer-Lambert est seulement valable en lumière monochromatique. Il s'agit d'une relation linéaire permettant d'obtenir la concentration par une mesure d'absorbance, toutefois en pratique cette relation n'est linéaire que sur un domaine limité de concentration.

Le signal produit lors du passage du composé dans la cellule de détection, résulte en un pic de chromatogramme, dont la surface peut être proportionnelle à la concentration. Il conviendra de déterminer le domaine de concentration où la surface du pic est proportionnelle à la concentration pour effectuer un dosage.

4.2. Protocole

Les solutions mises en contact avec le sol ont été dosées par chromatographie liquide en condition isocratique grâce à une HPLC Waters Module I Plus équipée d'une colonne Supelcosil LC-PAH de

Supelco (250x4,6 mm) et d'un détecteur UV Autochrom 162 CSI réglé à 254 nm. La phase mobile, constituée d'un mélange d'acétonitrile et d'eau ultra pure (80 : 20, vol : vol), a été utilisée à un débit de 1 ml.min⁻¹. L'eau ultra pure est préparée grâce à un appareil Millipore MilliQ Gradient. Les phases mobiles ont été dégazées à l'hélium pendant toute la durée des analyses (30 ml.min⁻¹). Les chromatogrammes bruts sont enregistrés sur ordinateur puis traités à l'aide du logiciel d'intégration APEX.

Cinq HAP cibles ont été choisis en raison de leur lisibilité sur les chromatogrammes. Il s'agit du naphthalène (NAP), du phénanthrène (PHE), de l'anthracène (ANT), du fluoranthène (FLUO) et du pyrène (PYR). Ces composés sont représentatifs des HAP de 2 à 4 cycles, qui présentent les meilleurs signaux à la longueur d'onde choisie, et donnent des pics visibles et bien séparés. D'autre part il s'agit aussi des composés dont la concentration est suffisante pour être analysée, ce qui a été confirmé par les analyses sur le sol.

Les concentrations sont données par la relation linéaire (dans le domaine d'étude) :

$$C_{\text{HAP}} \text{ (ppm)} = Y * \text{surface du pic} \quad (\text{équation 7})$$

On réalise donc l'analyse d'une gamme de concentration connue du composé à doser, et une régression linéaire sur les données obtenues afin d'obtenir le coefficient Y. Un exemple pour le phénanthrène est donné dans la figure 18 :

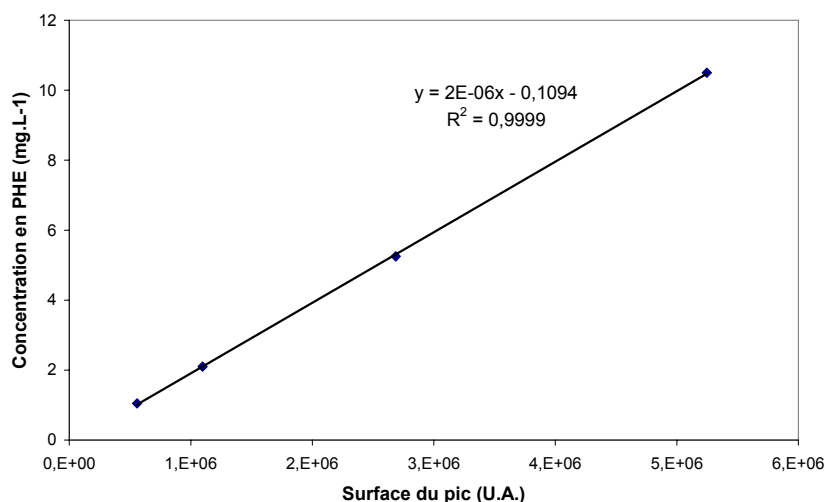


Figure 18 : Exemple de droite d'étalonnage pour le dosage du phénanthrène

Les caractéristiques d'étalonnage pour les 5 HAP cibles sont rassemblées dans le tableau 23 :

Tableau 23 : Valeurs des constantes Y d'étalonnage des pics HPLC pour les 5 HAP cibles à 20 °C (4 points par produit)

Nom	Temps de rétention moyens (min)	Gamme de concentration (ppm)	Valeurs de Y	R ²
NAP	4,8	1,11-22,2	2,34E-05	99,91 %
PHE	7,7	1,09-21,8	2,02E-06	99,99 %
ANT	9,0	0,86-17,2	1,12E-06	99,93 %
FLUO	10,6	0,94-18,8	7,51E-06	99,98 %
PYR	12,3	0,82-16,4	8,19E-06	99,99 %

Nous avons aussi vérifié que la complexation ne modifiait pas les résultats obtenus en HPLC. Pour cela, trois fractions aliquotes d'une solution de lavage de sol ont été respectivement diluées de moitié dans de l'eau, de l'acétonitrile ou du méthanol. Les trois solutions diluées ainsi obtenues ont conduit aux mêmes résultats d'analyses (surface de pics égale) aux erreurs de mesures et manipulation près (2 %). De même nous avons dilué une solution étalon de phénanthrène et d'anthracène avec soit de l'eau pure soit une solution aqueuse de cyclodextrine à 15 g.L⁻¹. Les dilutions à l'eau ou avec la solution de CD ont elles aussi conduit à la même concentration en HAP après analyse HPLC.

L'incertitude relative finale sur la concentration en HAP en solution est estimée à environ 5 %, en prenant en compte les incertitudes expérimentales et analytiques :

- solutions préparées en 2 pesées à 0,01 g près pour 200 mL en moyenne, soit 0,1 % d'erreur
- batches réalisés en 2 pesées à 0,01 g près pour 10 g de sol, soit 0,1 % d'erreur, et 30 g de solution soit 0,03 % d'erreur
- adsorption sur les matériaux : estimée à environ 1 à 2 %
- analyses tests de répétabilité avec le même échantillon : 1 % d'erreur et de reproductibilité sur la même machine : 2 % d'erreur.

5. Analyse des cyclodextrines

Pour analyser les cyclodextrines, il existe plusieurs méthodes déjà établies aux principes très différents : l'électrophorèse capillaire (Pumera et al, 2001), la détection colorimétrique (Kato et Horikoshi, 1984, Mäkelä et al, 1987), la mesure par Carbone Organique Total (Boving et al, 2003), la fluorimétrie (Kondo et al, 1976, Alvarez-Parilla et al, 2001) ou encore une méthode quelque peu tombée dans l'oubli mis à part pour les applications pharmaceutiques, la polarimétrie (Bergeron et al, 1977, Chatjigakis et al, 1992).

Pour des questions matérielles, seules la fluorimétrie et la polarimétrie ont été testées. Ces deux méthodes sont très efficaces pour le dosage des cyclodextrines mais leur champ d'application est différent. En effet le dosage de cyclodextrines dans un mélange complexe nécessite presque toujours un

prétraitement de purification, qui entraîne potentiellement des pertes, et qui est de plus souvent coûteux et demande des moyens matériels pointus.

Ainsi toutes les méthodes d'analyses décrites plus haut recourent souvent à un prétraitement (souvent par HPLC) sauf la polarimétrie, qui on le verra, peut être utilisée directement pour doser des solutions de lavage de sols non purifiées. Cette propriété n'a jamais été mentionnée dans la littérature dans le cadre d'analyses environnementales.

5.1. Fluorimétrie

5.1.1. Principe

La méthode de dosage des cyclodextrines par fluorimétrie se base sur l'utilisation de molécules fluorescentes. En effet certaines molécules possèdent des photophores fluorescents, c'est-à-dire qu'ils réagissent à une onde incidente pour en réémettre une autre, de longueur d'onde (et donc d'énergie) inférieure. Le principe de détection de ces molécules est donc de les irradier à une longueur d'onde « d'excitation » convenablement choisie et de mesurer la réémission de celles-ci à la longueur d'onde correspondante (« d'émission »).

Or il s'agit ici de doser les cyclodextrines et non les marqueurs fluorescents. Pour cela on se base sur l'effet d'exaltation de la fluorescence que la complexation à l'intérieur de la cavité des cyclodextrines a sur les photophores en modifiant leur environnement électronique. Ainsi une molécule faiblement fluorescente lorsqu'elle est libre en solution peut devenir fortement fluorescente lorsqu'elle est complexée. Si la différence de fluorescence est suffisante entre ces deux états, et que la complexation est quantitative, il est alors possible de la mesurer et donc indirectement de doser la quantité de cyclodextrine dans la solution.

Le marqueur le plus communément utilisé est le 6-p-toluidinylnaphthalene-2-sulphonate (TNS), qui se complexe quantitativement avec les β -cyclodextrines et qui voit sa fluorescence augmenter très fortement lorsqu'il est complexé (Kondo et al, 1976).

5.1.2. Protocole

Le protocole employé pour doser les cyclodextrines est basé sur celui de l'équipe de Brusseau et décrite pour l'USEPA par McCray (1999).

Pour déterminer la concentration en cyclodextrine à l'équilibre en solution, nous devons préalablement établir une droite d'étalonnage permettant de vérifier la linéarité de la réponse et ainsi de déterminer une concentration inconnue de cyclodextrine par l'intermédiaire de l'intensité de fluorescence mesurée du milieu.

Toutefois, il convient préalablement de réaliser un spectre de fluorescence du complexe HPCD-TNS afin de repérer les longueurs d'ondes optimales d'excitation qui conduisent à la fluorescence la plus forte, et donc à la meilleure sensibilité. Ce test consiste à mesurer l'intensité de fluorescence lors d'un balayage des longueurs d'ondes de réémission. Lors de tests de répétabilité une décroissance de la fluorescence au cours du temps passé dans la cellule a été observée. Cette décroissance peut être provoquée par l'échauffement de la cellule, dû à la lampe UV et qui provoque une instabilité du complexe. Pour s'affranchir de ce phénomène la mesure du spectre a été réalisée en injectant dans la cellule de mesure un faible débit de mélange à analyser (environ 1 mL.min⁻¹).

Pour réaliser la courbe d'étalonnage, une solution aqueuse de TNS à 300 mg.L⁻¹ a été préparée et protégée de la lumière puisque le TNS est photosensible. Des solutions de HPCD de concentration croissante entre 1 et 10 g.L⁻¹ ont été préparées. Des prélèvements de 0,5 ml de solution mère de TNS sont prélevés à l'aide de micropipettes et mélangés avec 0,5 mL de solution de cyclodextrine à doser. Les solutions résultantes (1 mL chacune) sont placées dans des tubes pour HPLC.

La HPLC (Waters Module I Plus comme pour les HAP) n'est en fait utilisée ici que pour injecter un volume précis de mélange HPCD-TNS à doser dans la cellule de mesure. En effet la boucle d'injection de la HPLC peut être réglée pour différents volumes très précis (des volumes de 10 à 40 µL ont ici été utilisés). La colonne de séparation chromatographique a été enlevée et remplacée par un tuyau capillaire. La cellule de mesure utilisée est un Waters 474 Scanning Fluorescence Detector, qui envoie ses résultats bruts à l'ordinateur via le logiciel APEX aussi utilisé pour l'analyse des HAP. Il résulte comme pour l'analyse des HAP un chromatogramme composé de pics de fluorescence (un par mélange), de surface proportionnelle à l'intensité fluorimétrique. En l'absence de colonne, le pic a toujours un temps de rétention correspondant au temps de trajet entre l'injecteur et le détecteur et n'est pas retardé.

5.1.3. Dosage des cyclodextrines avec le TNS

Tout d'abord un spectre de fluorescence du complexe HPCD-TNS a été réalisé avec un mélange 1:1 de TNS à 307 mg.L⁻¹ et de HPCD à 10,06 g.L⁻¹. Ce mélange est injecté de manière continue pendant le balayage des longueurs d'ondes pour éviter la baisse progressive d'intensité due à l'échauffement de la cellule de détection. La figure 19 montre le spectre de réémission obtenu pour une longueur d'onde d'excitation de 370 nm :

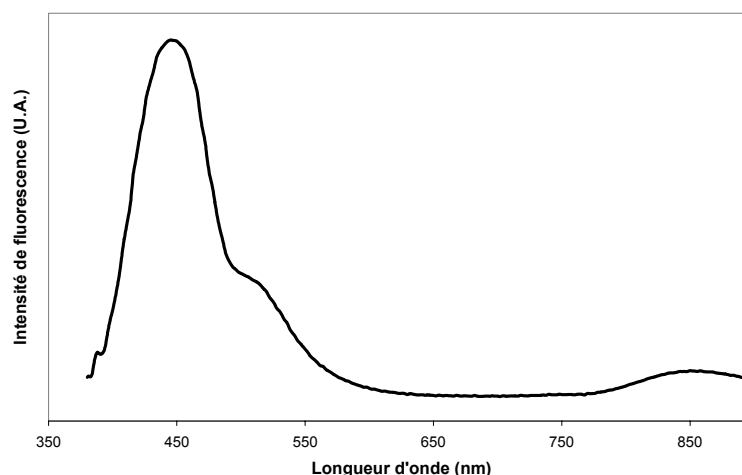


Figure 19 : Spectre de fluorescence du complexe HPCD-TNS pour une longueur d'onde d'excitation de 370 nm

Tous les spectres de fluorescences réalisés pour des longueurs d'onde d'excitation différentes (300-380 nm) présentent un profil identique, et seule l'intensité de la fluorescence varie selon la longueur d'onde d'excitation choisie. Les pics de fluorescence sont situés pour tous les spectres aux mêmes longueurs d'ondes (448 et 850 nm), et seule leur intensité varie. Pour des raisons de lisibilité seul le spectre de réémission obtenu pour une longueur d'onde d'excitation de 370 nm est représenté dans la figure 19.

L'intensité du pic de réémission (fluorescence) est maximale à 448 nm lors de l'excitation à une longueur d'onde comprise entre 310 et 320 nm. Lors des analyses suivantes la longueur d'onde choisie pour l'excitation sera ainsi de 310 nm et la longueur d'onde de mesure de fluorescence sera choisie à 450 nm (en raison du pas de réglage de l'appareil) pour obtenir la meilleure sensibilité.

La courbe d'étalonnage est réalisée par le mélange 1:1 TNS/HPCD entre 0,5 mL d'une solution à 307 mg.L⁻¹ de TNS et 0,5 mL d'une gamme de dilution basée sur une solution mère de HPCD à 10,06 g.L⁻¹. Le volume injecté par la HPLC est de 10 µL. La courbe donnant la surface des pics en fonction de la concentration de la solution de HPCD analysée est montrée dans la figure 20. Le point à 0 g.L⁻¹ de HPCD est ainsi l'injection d'un mélange 1:1 TNS/eau.

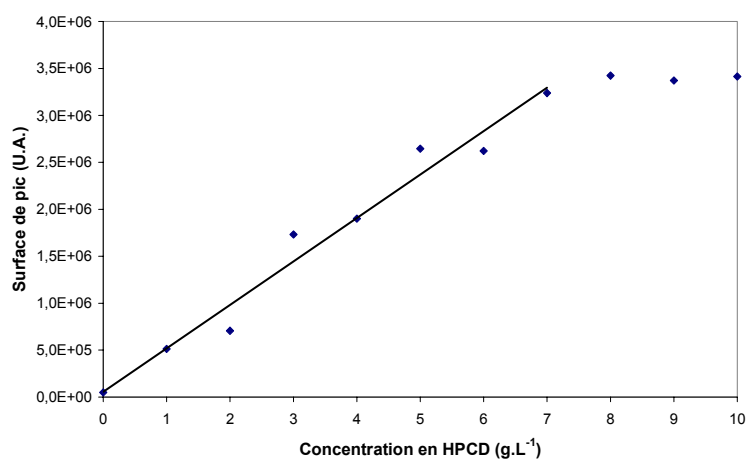


Figure 20 : Courbe d'étalonnage du dosage de la HPCD par fluorimétrie avec du TNS

La courbe présente un segment quasi linéaire entre 0 et 7 g.L⁻¹ de la solution de HPCD à analyser. Les fluctuations sont dues à la méthode de dilution, moins précise que l'utilisation d'une fiole jaugée. Le dosage de HPCD sera donc possible dans l'eau pure à condition que sa concentration soit comprise entre ses valeurs, puisqu'au delà la réponse sature et n'est plus linéaire avec la concentration. Entre un « blanc » de TNS à 153 mg.L⁻¹ et un mélange 1:1 TNS/HPCD ([TNS]= 307 mg.L⁻¹, [HPCD]= 10,06 g.L⁻¹), l'intensité de la fluorescence est multipliée par 70 environ, une différence suffisante pour réaliser le dosage.

Des tests de répétabilité du dosage fluorimétrique ont été réalisés après avoir observé une baisse au cours du temps de la fluorescence des échantillons. Les figures 21 à 24 montrent la variation de la hauteur et de la surface du pic de dosage lors de 10 injections successives du même échantillon. Les longueurs d'ondes retenues sont les mêmes que précédemment. Les figures 21 et 22 montrent l'injection d'un même échantillon de TNS à 307 mg.L⁻¹ (pas de mélange) avec un volume d'injection respectif de 10 et de 40 µL. Les figures 23 et 24 montrent l'injection d'un mélange 1:1 HPCD/TNS avec de la HPCD à 5 g.L⁻¹, et du TNS à 307 mg.L⁻¹.

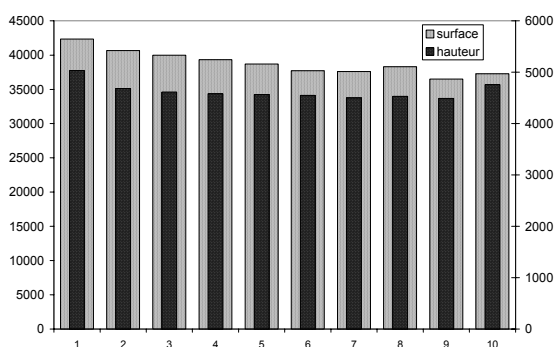


Figure 21 : Fluorescence du TNS, vol. injecté : 10µL (10 répétitions)

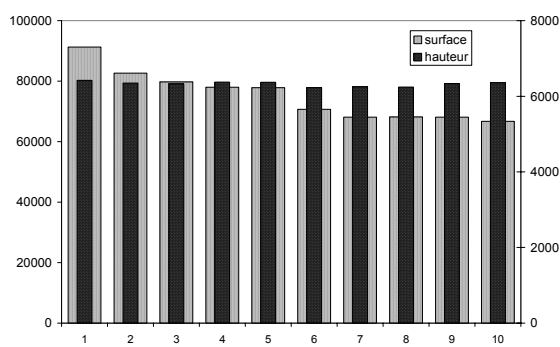


Figure 22 : Fluorescence du TNS, vol. injecté : 40µL (10 répétitions)

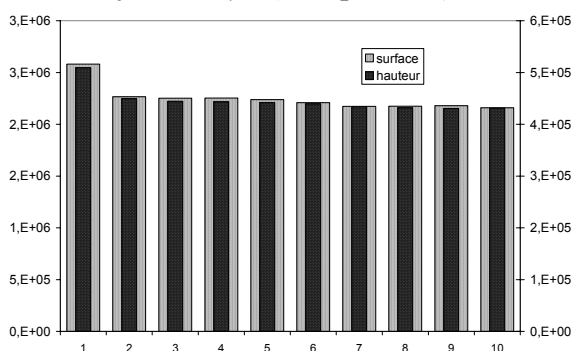


Figure 23 : Fluorescence du complexe HPCD-TNS, vol. injecté : 10µL (10 répétitions)

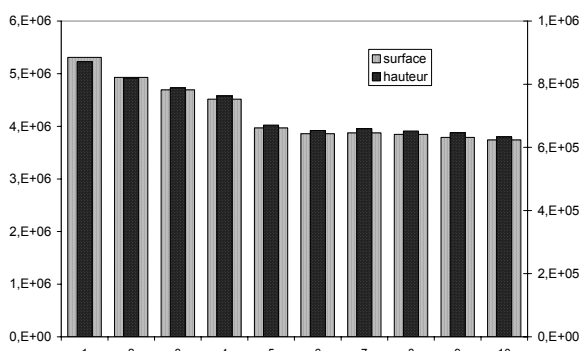


Figure 24 : Fluorescence du complexe HPCD-TNS, vol. injecté : 20µL (10 répétitions)

Ces tests montrent clairement une instabilité des mesures avec des tests de « blancs » de TNS qui montrent une fluorescence décroissante au fil du temps et des injections. La réponse du complexe

HPCD-TNS semble un peu plus stable particulièrement lorsque le volume injecté est faible. Le tableau 24 résume la variabilité des pics observés lors de ces tests :

Tableau 24 : Variabilité des mesures de pic lors de l'analyse fluorimétrique. Dix répétitions pour chaque solution.

Solution injectée	Volume injecté (µL)	Ecart moyen sur la série de 10	
		Surface	Hauteur
TNS	10	4.4%	3.5%
TNS	40	9.8%	1.0%
HPCD-TNS	10	5.4%	5.2%
HPCD-TNS	20	11.4%	10.5%

Ce tableau montre que les mesures sont plus fiables avec un volume d'injection faible, et que l'on peut éventuellement se baser sur la hauteur du pic chromatographique plutôt que sa surface, encore que le seul cas réellement favorable soit pour l'injection d'un fort volume de TNS seul. Cela est toutefois possible car en l'absence de colonne de séparation chromatographique le pic de signal est très étroit et donc sa surface est souvent proportionnelle à sa hauteur.

Toutefois il résulte de ces tests que la variabilité des analyses est forte notamment dans le cadre plus « concret » du complexe HPCD-TNS, où la marge de variation moyenne pour 10 injections se situe entre 5 et 10 % selon les conditions retenues (10 µL étant le volume d'injection minimal sur cet appareil). En conséquence la marge d'erreur due à l'appareil est relativement élevée et ne permet pas d'obtenir une bonne précision d'analyse.

De plus cette méthode de dosage des cyclodextrines requiert un protocole relativement complexe, avec de nombreuses étapes coûteuses en temps (et en précision), une mise au point assez délicate, des concentrations à doser faibles (et donc une estimation préalable de celles-ci), et donne des résultats affublés d'une précision et d'une reproductibilité médiocre.

5.1.4. Interférences dans les solutions de lavage de sol

Le paragraphe précédent a montré que la méthode de dosage des cyclodextrines par fluorimétrie est adaptée dans le cas de solutions pures même si elle souffre de plusieurs défauts. Or nous souhaitons pouvoir doser les cyclodextrines dans des solutions de lavage de sols, contenant de nombreux composants parfois inconnus. Ainsi il convient de vérifier qu'il n'existe pas d'interférences provoquées par des composés en solution.

Présence de HAP

Les solutions de lavage de sol sont principalement composées de cyclodextrine, de HAP et éventuellement de matière organique extraite du sol, de composition inconnue. La première phase consiste à réaliser des spectres de fluorescence des composés connus : les HAP. Or ceux-ci, de par

leurs structures composées de cycles aromatiques, sont fluorescents, et leurs spectres accompagnés de celui du complexe HPCD-TNS sont donnés dans la figure 25 :

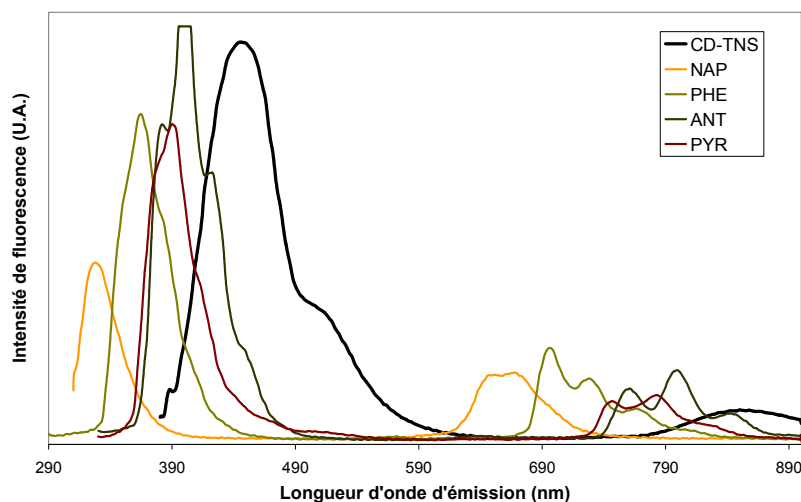


Figure 25 : Superposition des spectres de fluorescence du complexe HPCD-TNS et de 4 HAP ($[HPCD]=5 \text{ g.L}^{-1}$, $[NAP]=30 \text{ mg.L}^{-1}$, $[PHE]=40 \text{ mg.L}^{-1}$, $[ANT]=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[PYR]=30 \text{ mg.L}^{-1}$, dans l'ACN)

Les pics de fluorescence des 4 HAP sélectionnés sont relativement proches de celui du complexe HPCD-TNS que l'on cherche à analyser, et présentent des recouvrements jusqu'à plus de 450 nm. Par exemple l'anthracène présente une fluorescence non négligeable à la longueur d'onde du pic du complexe. Ainsi si ce dernier se trouve dans la solution à doser il risquera de fausser les résultats (surestimation de la quantité de cyclodextrine).

De plus cette figure est une superposition de graphes aux longueurs d'onde d'excitation différentes, et les spectres représentés ont été choisis pour leur lisibilité, et correspondent pour la plupart aux fluorescences les plus faibles car aux longueurs d'ondes d'excitation optimales le détecteur sature. Ainsi, la réponse des divers composés de cette figure n'est pas à l'échelle et les HAP présentent une forte réponse fluorimétrique. Pour s'en convaincre, on notera que l'ajout de 10 mg.L^{-1} de phénanthrène dans une solution de HPCD à 10 g.L^{-1} fait augmenter l'intensité de la fluorescence de 41%. En conséquence la présence de HAP dans les solutions de cyclodextrines à doser rend caduque la validité de l'analyse.

Le principe de cette méthode de dosage repose sur la complexation totale du TNS. Or, quand les solutions de cyclodextrines comportent des HAP, il y a une compétition d'équilibre. Des travaux effectués par notamment Dotsikas et al donnent des constantes de complexation entre la BCD et le TNS de 1109 M^{-1} (2000) et entre la HPCD et le TNS de 1473 M^{-1} (2002) à rapprocher des constantes de complexation cyclodextrines-HAP qui sont comparables voire supérieures (cf bibliographie). Ainsi la présence de HAP et de TNS dans une solution de cyclodextrines conduira à une compétition d'équilibre de complexation diminuant la quantité de complexe HPCD-TNS nécessaire au dosage.

Matière organique des effluents réels

De même après avoir observé que les HAP gênent le dosage des cyclodextrines, il est intéressant d'observer avec la figure 26, dans les mêmes conditions que précédemment, la superposition des spectres du complexe HPCD-TNS et d'un extrait de sol brut ou mélangé à équiproportion avec du TNS (extrait de sol SITA avec une solution de HPCD à 20 g.L⁻¹ et un ratio liquide/solide de 3).

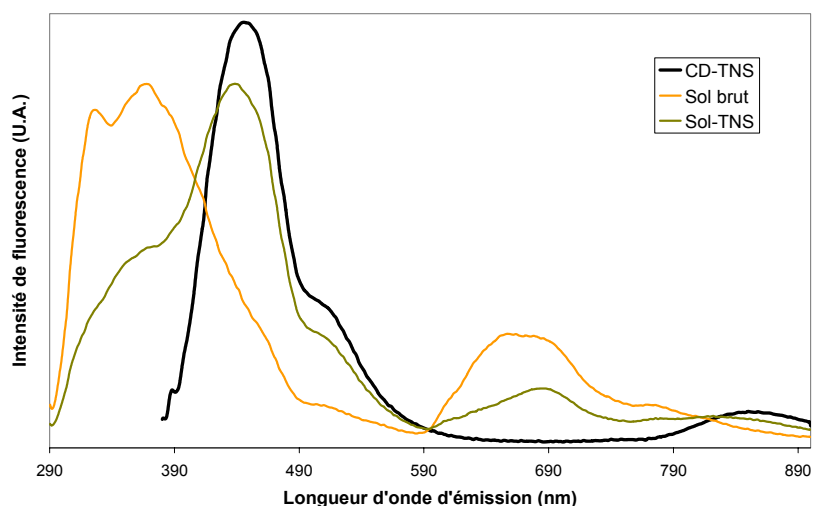


Figure 26 : Superposition des spectres de fluorescence du complexe HPCD-TNS et de lixiviat de sol en présence ou non de TNS

Cette figure montre que le lixiviat de sol, pollué par des HAP, présente une fluorescence naturelle relativement forte et que celle-ci recoupe une partie sur le pic du complexe HPCD-TNS. Cela est dû à la présence de nombreux cycles aromatiques dans la structure des acides fulviques et humiques, qui ont des propriétés de fluorescence et d'absorption dans l'UV (Corvasce et al, 2006). Ainsi lors de l'ajout de TNS à cet extrait de sol, le pic de fluorescence dû au complexe HPCD-TNS est mal résolu et ne peut donc être concluant, surtout si la complexation entre le TNS et la HPCD n'est pas totale.

En résumé la méthode de dosage des cyclodextrines par fluorimétrie fonctionne dans le cadre de solutions aqueuses pures avec toutefois quelques inconvénients, mais ne peut être appliquée directement à l'analyse de solutions de lavage de sols. Elle nécessite obligatoirement la purification de ces solutions avant analyses et donc une étape supplémentaire, rendant au final assez complexe la procédure. Ainsi nous avons décidé d'utiliser une autre méthode d'analyse plus simple et efficace : la polarimétrie directe présentée au paragraphe suivant.

5.2. Polarimétrie directe

5.2.1. Principe

Lorsqu'une solution contenant une molécule présentant une asymétrie est traversée par un faisceau de lumière polarisée, le plan de polarisation de la lumière est dévié, vers la gauche (molécule lévogyre) ou vers la droite (molécule dextrogyre). Par convention une déviation vers la droite est considérée comme positive. Un filtre polarisant mobile permet de mesurer l'angle de rotation induit par cette traversée.

La dissymétrie de la molécule est due habituellement à la présence d'un ou plusieurs carbones substitués asymétriquement, les deux isomères (inverses optiques ou énantiomères) ont les mêmes propriétés physiques (densité, indice de réfraction, température de fusion, ...) et ne diffèrent que par leurs pouvoirs rotatoires qui sont opposés.

Dans le cas d'une substance optiquement active en solution dans un solvant inactif, la rotation produite est exprimée par la loi de Biot (eq. 8) :

$$\alpha = [\alpha]^T \cdot L \cdot C \quad (\text{équation 8})$$

α est l'angle de rotation mesuré, en degrés, L est l'épaisseur de solution traversée, en dm, et C est la concentration du soluté à doser, en g.mL⁻¹ (en système SI : α en degrés, L en m et C en kg.m⁻³).

$[\alpha]^T$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance active dissoute. Il dépend peu de la température mais est fonction de la longueur d'onde de la lumière utilisée. On donne en général la valeur du pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D du sodium ($\lambda_1 = 589,0$ et $\lambda_2 = 589,6$ nm). Il s'exprime en °.dm⁻¹.g⁻¹.mL (°.m².kg⁻¹ en SI), mais en pratique on utilise souvent tout simplement le degré.

La loi de Biot est une loi additive (eq. 9) : le pouvoir rotatoire d'un mélange est la somme algébrique des pouvoirs rotatoires de chacune des substances « i » :

$$\alpha = L \cdot \sum [\alpha]^T_i \cdot C_i \quad (\text{équation 9})$$

Ainsi le pouvoir rotatoire éventuel des molécules permet de doser celles-ci, l'angle déviation étant proportionnel à leur concentration. Or les cyclodextrines sont composées d'unités glucopyranoses chirales, et bloquées dans leur conformation, qui leur confèrent un fort pouvoir rotatoire. Nous avons donc étudié cette méthode applicable aux cyclodextrines dans l'objectif de vérifier si celle-ci pouvait permettre de doser les cyclodextrines directement dans les solutions de lavage de sols sans purification préalable.

5.2.2. Protocole

Le protocole d'analyse par polarimétrie directe, sans prétraitements de purification, employée ici est très simple : il suffit de remplir un tube d'analyse possédant une fenêtre à chaque extrémité, et de le placer dans l'appareil qui donne alors l'angle de rotation induit par le système tube + solution contenue. Il convient donc de faire un « blanc » avec le tube rempli du solvant d'analyse seul (qui doit évidemment être optiquement neutre), afin d'en éliminer l'éventuelle rotation induite.

Dans les paragraphes suivants le polarimètre utilisé sauf mention contraire est un Perkin-Elmer, modèle 241, d'une précision de $0,001^\circ$, équipé d'une lampe à sodium (faisceau à 589 nm), d'un tube de 10 cm de long, 5 mm de diamètre.

5.2.3. Dosage direct des cyclodextrines

Des gammes de concentrations ont été réalisées afin de réaliser des droites d'étalonnage, de 20, 25, 50 et 100 g.L⁻¹ pour les HPCD, MCD et ACD, et de 3,75 ; 7,5 et 15 g.L⁻¹ pour la BCD moins soluble dans l'eau. Ces échantillons ont été analysés par polarimétrie et conduisent à des droites d'étalonnages parfaitement linéaires (coefficients $r^2 > 0,9999$) comme le montre la figure 27 pour la HPCD.

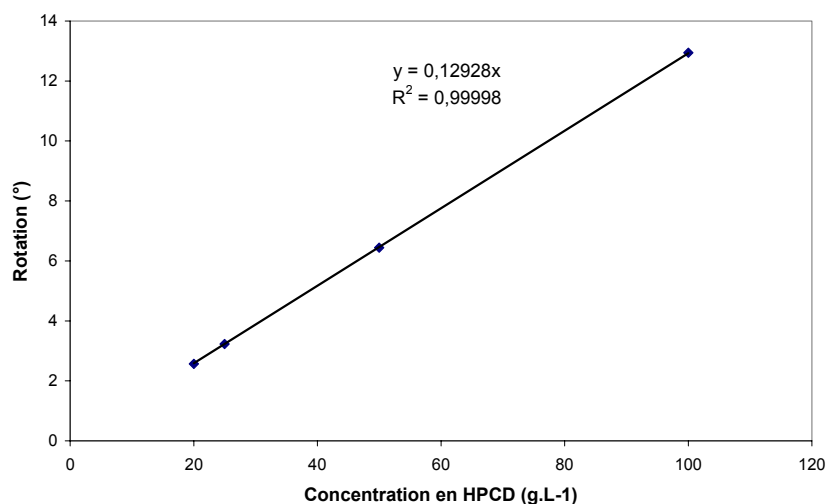


Figure 27 : Exemple de droite d'étalonnage du dosage par polarimétrie de la HPCD (après conversion le coefficient directeur de la droite correspond à $[\alpha]_D = 129^\circ$)

Ces droites d'étalonnage ont permis de calculer les pouvoirs rotatoires spécifiques des 4 cyclodextrines, regroupés dans le tableau 25, et comparé avec les valeurs données par les fabricants de cyclodextrines.

Tableau 25 : Pouvoirs rotatoires spécifiques de 4 cyclodextrines mesurés à 22°C et fourni par la littérature

Cyclodextrine	$[\alpha]_D$ mesuré	$[\alpha]_D$ de la littérature ¹
BCD	+141°	+142° (hydraté)
HPCD	+129°	+127° à +139°
MCD	+158°	+159°
ACD	+152°	N/A

¹: les valeurs de la littérature sont les spécifications Aldrich suivantes :

BCD purum (CAS : 7585-39-9) $[\alpha]_D^{20}$: +163° ±3°

BCD hydraté (CAS : 68168-23-0) $[\alpha]_D^{20}$: +142°

HPCD (CAS : 128446-35-5) $[\alpha]_D^{26}$: +139°, Mm : 1380 g.mol⁻¹ degré de substitution : 0,6

HPCD (CAS : 128446-35-5) $[\alpha]_D^{25}$: +127°, Mm : 1460 g.mol⁻¹ d.s.=0,8

MCD (CAS : 128446-36-6) $[\alpha]_D^{25}$: +159°, Mm : 1310 g.mol⁻¹ d.s.=1,6-2,0

Les valeurs de pouvoirs rotatoires obtenues sont très proches de celles données par Aldrich. Ces mesures sont répétables et reproductibles car elles ont été vérifiées pour la HPCD et la MCD sur un autre polarimètre, un Bellingham + Stanley Ltd, modèle ADP220 (tube à remplissage central 200x8 mm, résolution de 0,01°, précision de 0,02°, LED à 589 nm). Des gammes de concentration de 5 à 50 g.L⁻¹ pour la HPCD et la MCD ont conduit aux mêmes résultats.

D'après les résultats expérimentaux, on peut estimer la précision de la mesure par polarimétrie suivant les variations de l'affichage digital, autour d'une valeur moyenne à environ ±0,002°, ce qui correspond à environ ±0,015 g.L⁻¹ de cyclodextrine ou à moins de 0,05 % d'erreur pour une solution de cyclodextrine à 30 g.L⁻¹. Cette précision est bien supérieure à celle constatée expérimentalement en fluorimétrie, et est très satisfaisante dans le cas de nos analyses environnementales.

5.2.4. Interférences multiples (HAP, matière organique, turbidité)

La méthode de polarimétrie directe fonctionne avec des solutions de cyclodextrines pures, mais il convient de vérifier qu'elle peut s'appliquer aux cas pratiques que l'on va rencontrer, et donc pour les solutions de lavage de sol. Ainsi il faut vérifier que les HAP, la matière organique du sol et l'éventuelle turbidité des solutions ne gênent pas les analyses.

Turbidité

Tout d'abord il faut vérifier la sensibilité de la méthode à la turbidité des solutions, car dans les conditions réelles, celles-ci sont souvent légèrement troubles, or le faisceau de lumière doit pouvoir traverser 10 cm de solution et ressortir avec suffisamment d'intensité pour pouvoir détecter la rotation de la lumière. Après avoir vérifié que la silice ne possède pas d'activité optique, et que la HPCD ne s'adsorbe quasiment pas sur celle-ci (environ 0,2% d'adsorption, cf chapitre suivant), il a été choisi de simuler le trouble des solutions de lavage par une suspension de silice très fine (taille des particules :

0,5-10 μm , 80% entre 1 et 5 μm) dans une solution de 30 g.L^{-1} de HPCD. L'adjonction de silice à cette solution transparente produit un effet « laiteux » même à très faible concentration.

L'estimation de la turbidité a été réalisée avec un spectrophotomètre UV-visible Milton-Roy Spectronic modèle 401 qui donne la valeur de transmittance de la solution (c'est-à-dire le rapport entre l'intensité du faisceau sortant de la solution et celle du faisceau incident). Les cuves en quartz ont un trajet optique de 1 cm de solution, la longueur d'onde de travail est de 589 nm, qui correspond à celle du polarimètre.

Les résultats indiquent que jusqu'à une transmittance de 80 % (pour 1 cm de trajet optique, soit environ 13 % pour 10 cm), qui correspond à un ajout 50 mg.L^{-1} de silice, le dosage des cyclodextrines n'est pratiquement pas affecté, bien que le temps d'analyse soit allongé. En effet le temps nécessaire à la stabilisation de la mesure passe de 15-20 secondes pour une solution de HPCD pure, à plus de 15 minutes lors d'un ajout de 90 mg.L^{-1} de silice. Au-delà de cette concentration de silice, la mesure devient impossible par manque d'intensité lumineuse dans le détecteur du polarimètre.

De manière pratique que l'augmentation de la turbidité des solutions entraîne une oscillation de l'afficheur digital plus importante autour de la valeur moyenne, nuisant à la fiabilité du résultat. Il est donc recommandé de travailler avec des solutions de plus de 80 % de transmittance optique ou nécessitant moins de 5 minutes pour stabiliser l'analyse afin de conserver précision et fiabilité du résultat.

Présence de HAP

Au contraire de la fluorimétrie, les HAP ne répondent théoriquement pas à cette méthode de détection car ils ne possèdent pas de pouvoir rotatoire. Ce point a été vérifié par l'analyse d'une solution fortement concentrée de phénanthrène dans l'éthanol. Toutefois, il convient de contrôler si la complexation du PHE par les cyclodextrine influe sur la quantification de celles-ci. Ainsi 16 mg.L^{-1} de PHE ont été ajoutés à une solution de 30 g.L^{-1} de HPCD, conditions proches de la saturation en PHE, et supérieures à celles rencontrées dans la plupart des cas sur le terrain. Aucune différence de mesure n'a été détectée entre cette solution et celle de HPCD seule. On peut noter ici que le ratio molaire HPCD/PHE est d'environ 250, ce qui ne permet pas de conclure que la complexation du PHE n'a aucune influence sur la réponse fluorimétrique, mais seulement que, dans nos conditions de travail, cette influence n'est pas détectable donc ne gêne pas le dosage de la cyclodextrine.

Matière organique des effluents réels

Les cyclodextrines ont une activité optique dextrogyre (notée donc positivement), au contraire de la plupart des molécules naturelles rencontrées dans le sol qui ont une activité optique le plus souvent lévogyre (notée négativement).

De ce fait des extraits de sols (ratio liquide-solide de 3) réalisés à l'éthanol (96 %vol) donnent pour 4 sols les valeurs de rotations optiques donnés dans le tableau 26, ainsi que la minoration de concentration en HPCD que cela pourrait provoquer.

Tableau 26 : Pouvoir rotatoire d'un extrait alcoolique de sol (L/S=3) et erreur attendue en terme de concentration en HPCD

Sol	α mesuré	[HPCD] correspondante
SITA	-0,360	-2,78 g.L ⁻¹
S1	-0,040	-0,31 g.L ⁻¹
CNRSSP2	-0,050	-0,39 g.L ⁻¹
CNRSSP4	-0,160	-1,24 g.L ⁻¹

Si la différence de concentration qui est provoquée n'est pas négligeable, il faut noter que cela conduirait dans tous les cas à une sous-estimation de la concentration en HPCD. Toutefois ce test est peu réaliste puisque de telles concentrations en matières organiques en solution (les solutions sont alors brun foncé) ne sont jamais atteintes lors une extraction avec une solution aqueuse de cyclodextrine. Un test plus réaliste a alors été mené avec une extraction utilisant un mélange eau/méthanol à 75/25 en volume. Ce mélange obtient des résultats comparables en terme d'extraction de HAP avec une solution de HPCD à 100 g.L⁻¹. Cette fois les rotations optiques observées ont été inférieures en valeur absolue à 0,005° soit environ 0,04 g.L⁻¹ de HPCD. Ce qui permet une précision suffisante en pratique.

De plus, afin de vérifier définitivement la validité du dosage par polarimétrie directe, la méthode des ajouts dosés sur des effluents de lavage a été employée. Cette méthode de dosage permet de détecter un effet de matrice qui fausserait l'analyse. Elle consiste à faire des ajouts connus de la substance à doser dans différentes aliquotes de la solution à analyser. On obtient ainsi à partir des différents dosages une courbe d'étalonnage, qui, s'il n'y a pas d'effet de matrice parasite, doit correspondre à celle dans une matrice de référence (une solution aqueuse de cyclodextrine dans notre cas).

Deux séries d'expériences ont été réalisées : d'une part trois additions (entre 0,1 et 0,3 g.L⁻¹) de HPCD dans un effluent de lavage du sol CNRSSP4 contenant 30,3 g.L⁻¹ de HPCD (dosage direct), et d'autre part trois additions (entre 1 et 10 g.L⁻¹) sur un effluent de lavage du sol CNRSSP2 contenant 30,4 g.L⁻¹ de HPCD. S'il n'y a pas d'effet de matrice, la courbe donnant la rotation optique en fonction de la concentration ajoutée en cyclodextrine doit avoir le même coefficient directeur que la courbe d'étalonnage dans l'eau, et l'ordonnée à l'origine (ajout nul) doit correspondre au dosage direct de l'effluent. La figure 28 présente les résultats des ajouts dosés de HPCD effectués sur un effluent de lavage du sol CNRSSP4.

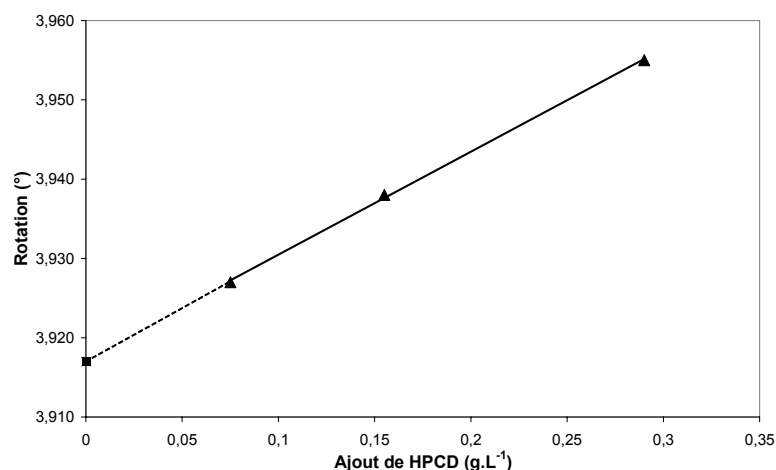


Figure 28 : Méthode des ajouts dosés sur l'effluent de lavage du sol CNRSSP4. Les trois ajouts de HPCD sont marqués par un triangle, la ligne pleine représente la régression linéaire de ces points (équation : $y = 0,1298x + 3,9175$; $r^2 = 0,9994$; coefficient directeur correspond à $[\alpha]^T = 129,8 \text{ } ^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$). Le carré représente le dosage direct de l'effluent sans ajout (rotation : 3,917°)

Pour les deux séries les résultats ont montré que les effluents de lavage ne provoquent pas d'effet de matrice détectable, avec une différence de moins de 0,5% entre le dosage direct de l'effluent et celui déduit par la régression linéaire. Ainsi pour la figure 28, le dosage direct de l'effluent donne une rotation optique de 3,917° contre 3,9175° pour l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire et un pouvoir rotatoire spécifique de la HPCD de 129,8° contre 129° dans l'eau.

Ainsi la méthode de dosage des cyclodextrines par polarimétrie directe donne de très bons résultats, même sur des échantillons complexes, avec une précision excellente (moins de 1 %) pour ce type d'analyse. De plus, elle ne requiert pas d'appareillage coûteux, de manipulations complexes, elle est rapide et ne demande aucun consommable.

Cette méthode sera donc employée dans cette étude.

Chapitre II

Etude de l'état d'équilibre

1.	<i>Introduction.....</i>	<i>117</i>
2.	<i>Extraction des HAP à l'équilibre</i>	<i>118</i>
2.1.	<i>Etude en milieu dispersé.....</i>	<i>118</i>
2.1.1.	Protocole	118
2.1.2.	Etude cinétique	119
2.1.3.	Effet de la température	122
2.1.4.	Effet de la concentration	124
2.1.5.	Effet du ratio L/S	126
2.1.6.	Sorption des cyclodextrines sur les sols.....	128
2.1.7.	Conclusion	130
2.2.	<i>Etude en batch percolant.....</i>	<i>130</i>
2.2.1.	Protocole	130
2.2.2.	Théorie de la Distribution de Temps de Séjour	134
2.2.3.	Détermination du profil d'écoulement	136
2.2.4.	Etude de la cinétique en batch percolant.....	137
2.2.5.	Effet de la température.....	140
2.2.6.	Effet de la concentration	142
2.2.7.	Effet du ratio L/S	143
2.2.8.	Conclusion	145
2.3.	<i>Synthèse comparative</i>	<i>145</i>
2.3.1.	Comparaison entre les protocoles opératoires.....	145
2.3.2.	Comparaison entre les types de cyclodextrines	147
2.3.3.	Comparaison entre les différents sols	149
2.3.4.	Estimation des performances pour différents sols.....	152
3.	<i>Epuration des effluents à l'équilibre en milieu dispersé.....</i>	<i>153</i>
3.1.	<i>Protocole</i>	<i>153</i>
3.2.	<i>Etude cinétique.....</i>	<i>154</i>
3.3.	<i>Effet de la température.....</i>	<i>155</i>
3.4.	<i>Effet du ratio L/S.....</i>	<i>155</i>
3.5.	<i>Adsorption des cyclodextrines par la résine</i>	<i>157</i>
3.6.	<i>Conclusion.....</i>	<i>158</i>
4.	<i>Conclusion.....</i>	<i>159</i>

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'évaluation de l'influence de divers paramètres sur les valeurs d'équilibre du procédé de dépollution de sol. Ainsi l'extraction des HAP d'un sol par une solution aqueuse de cyclodextrines et les possibilités d'épurations des effluents générés seront successivement étudiées. Les valeurs obtenues dans ce chapitre seront donc les valeurs maximales puisqu'obtenues à l'équilibre du système.

Deux méthodes sont couramment utilisées dans l'étude de la dépollution des sols par une solution à l'équilibre. Il s'agit de la méthode en milieu dispersé, aussi appelée « en batch agité » et de la méthode de batch percolant (colonne en recirculation), qui possèdent leurs avantages et inconvénients :

- Les batchs agités permettent d'obtenir rapidement les isothermes de partage maximum, mais s'accompagnent d'une déstructuration du sol, produisant ainsi des résultats maximisés (la surface spécifique du sol est notablement augmentée). Ce protocole s'apparente à un lavage de sol en tambour avec solvant.
- Les batchs percolants immobilisent le sol, et reproduisent ainsi des conditions hydrodynamiques proches de celles rencontrées lors d'une dépollution in situ par pompage.

Le premier objectif de notre étude est d'évaluer les divers paramètres influant sur l'équilibre d'extraction des HAP par des solutions aqueuses de cyclodextrine dans les sols à notre disposition. L'efficacité de l'extraction est mesurée par le dosage de la fraction des HAP mobilisés dans la phase liquide lixiviante. Les points étudiés seront les suivants :

- Evolution du relargage au cours du temps (cinétique).
- Influence de paramètres physico-chimiques pertinents (ratio liquide/solide, température, concentration en cyclodextrine) sur l'efficacité d'extraction.
- Sorption des cyclodextrines sur différents sols
- Comparaison des différents types de cyclodextrines
- Comparaison des différences d'extraction au travers d'un panel de sols

Le second objectif sera d'évaluer les performances de l'utilisation d'une résine hydrophobe pour épurer les effluents générés lors du lavage de sol. Ce procédé permet de fixer les HAP contenus dans les effluents, permettant ainsi de recycler la solution de cyclodextrines pour un nouveau lavage du sol. Pour cette partie, la cinétique de l'adsorption des HAP sera abordée ainsi que l'influence de la température, de la quantité de résine et enfin la sorption des cyclodextrines sur la résine.

2. Extraction des HAP à l'équilibre

2.1. Etude en milieu dispersé

2.1.1. Protocole

Objectif

Des solutions aqueuses de cyclodextrines sont utilisées pour extraire les HAP contenus dans le sol en augmentant leur solubilité apparente. Adaptée à l'étude du comportement des polluants dans les sols, la méthode en milieu dispersé est assimilable à la mesure du partage maximal d'un polluant entre la fraction solide du sol et une phase liquide. Le temps de contact, à déterminer par une étude cinétique, doit permettre d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Le soluté présent en solution à l'équilibre est ensuite dosé.

Principe

L'étude cinétique est réalisée en condition batch avec agitation. Un échantillon de sol est mis en contact avec un volume de solution aqueuse contenant des cyclodextrines, correspondant à un rapport liquide/solide (L/S) égal à 3 pendant une durée totale d'environ 7 jours. La détermination du temps nécessaire pour atteindre une concentration stationnaire dans la phase aqueuse demande le suivi de l'évolution de la concentration en polluant dans la solution.

Deux méthodes sont envisageables :

- La méthode des prélèvements en série, effectués dans un seul gros réacteur. Le volume total prélevé ne doit pas dépasser 10% du volume de liquide initial.
- La méthode des réacteurs en parallèle permet de travailler avec un rapport L/S constant puisqu'un réacteur est utilisé pour chaque prélèvement. Cela pose toutefois le problème de l'équivalence des réacteurs entre eux.

Selon les sols étudiés, l'une ou l'autre méthode sera employée (réacteurs en parallèles pour le sol SITA, fin et homogène, et prélèvement en série pour les autres sols). Pour les autres études (influence de la température, de la concentration en cyclodextrine, du ratio L/S), chaque analyse correspond à un flacon agité pendant le temps correspondant à l'équilibre observé pour l'étude cinétique.

Protocole expérimental

Les réacteurs utilisés sont des flacons en verre brun de 60 mL équipés de bouchons à vis en polytétrafluoroéthylène (PTFE). L'activité biologique est inhibée par un ajout de 400 mg.L⁻¹ de chlorure mercurique (HgCl₂) à 400 ppm, dose qui ne perturbe pas les phénomènes de sorption

(Bayard, 1997). La force ionique est fixée par un ajout de chlorure de calcium (CaCl_2) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ pour minimiser la déstructuration du sol et la mise en suspension de colloïdes. Sauf mention contraire, les essais sont réalisés avec 10 g de sol et 30 mL de solution (ratio L/S de 3). La contenance des flacons a été choisie au plus proche du volume de l'essai afin de minimiser l'influence de la phase gaz (volatilisation du naphthalène notamment). Les flacons sont mis en agitation sur l'éluteur rotatif (15 tr/min). A des temps définis, un mélange est mis à décanter pendant 5 minutes, puis environ 15 mL de surnageant sont centrifugés dans des tubes en verre munis de bouchon en PTFE pendant 20 min à 3500 tr/min. Le volume d'analyse (environ 0,5 mL) est soutiré au moyen d'une seringue en verre équipée d'une aiguille en acier. Les analyses des HAP par HPLC ont été décrites dans le chapitre précédent.

Les expériences sur l'effet de la concentration en cyclodextrine sont réalisées suivant le même protocole. Pour celles visant à évaluer l'effet du rapport L/S, la même quantité de sol (10 g) a été conservée et celle de liquide a été ajustée pour faire évoluer le ratio L/S (travail avec des flacons de 125 mL pour des ratios de 6 et 9 et 250 mL pour un ratio de 12).

Les concentrations extraites du sol C_i^s correspondent aux produits des concentrations en solution C_i^{aq} par le ratio L/S, en effet :

$$n_i^{aq} = C_i^{aq} * V_{aq} \quad \text{et} \quad n_i^s = C_i^s * m_{sol}$$
$$\text{or } n_i^{aq} = n_i^s \text{ donc}$$
$$C_i^s = C_i^{aq} * (V_{aq} / m_{sol}) = C_i^{aq} * (L/S) \quad \textbf{(équation 10)}$$

avec :

n_i^{aq} : nombre de moles de composé i en phase aqueuse
 n_i^s : nombre de moles de composé i extrait du sol
 C_i^{aq} : concentration aqueuse du composé i (mol.L^{-1})
 C_i^s : concentration du composé i extraite du sol (mol/kg sol)
 V_{aq} : volume de phase aqueuse (L)
 m_{sol} : masse de sol (kg)

2.1.2. Etude cinétique

Cette étude a été menée dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre un équilibre apparent, et les concentrations à cet équilibre. Les conditions de ce type d'expérience sont à rapprocher du mode de traitement par lavage après excavation du sol (traitement en phase boueuse).

La cinétique d'extraction pour le sol SITA a été étudiée pour 3 cyclodextrines selon un protocole utilisant des réacteurs en parallèle, posant la question de l'homogénéité des divers réacteurs entre eux. L'évolution de la concentration des HAP dans la solution de lavage est présentée pour les 3 cyclodextrines, dans les figures 29 à 31 :

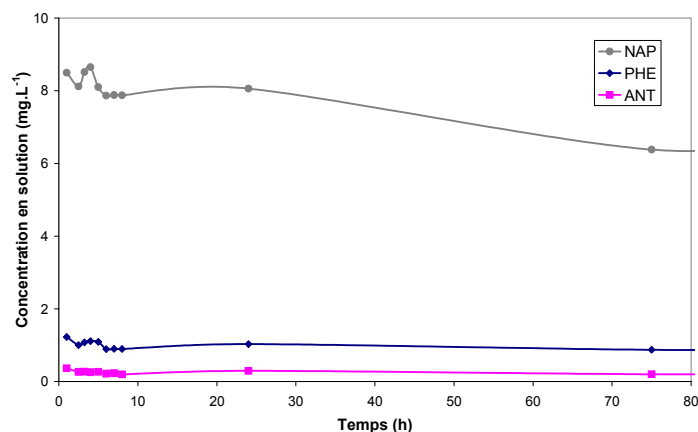


Figure 29 : Evolution temporelle de la concentration en HAP dans les solutions de lavage du sol SITA ($[BCD]=15 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=30 \text{ mL}/10 \text{ g}$, 20°C)

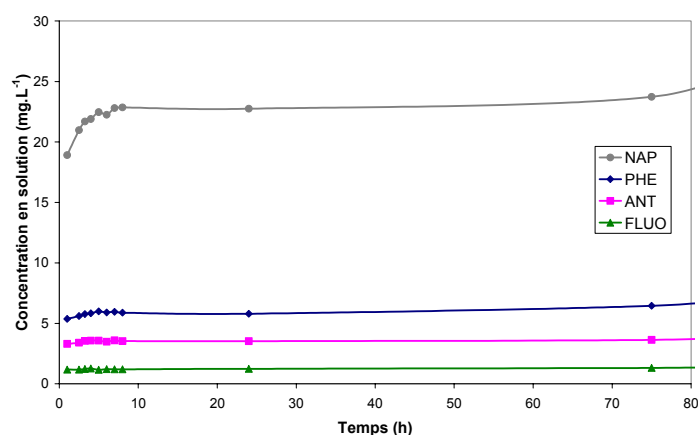


Figure 30 : Evolution temporelle de la concentration en HAP dans les solutions de lavage du sol SITA ($[HPCD]=15 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=30 \text{ mL}/10 \text{ g}$, 20°C)

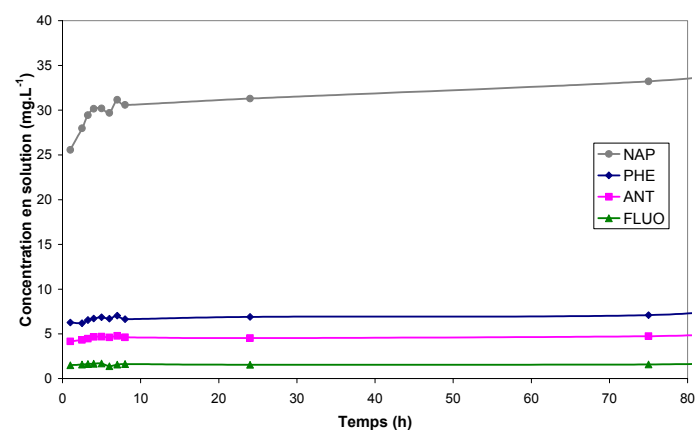


Figure 31 : Evolution temporelle de la concentration en HAP dans les solutions de lavage du sol SITA ($[MCD]=15 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=30 \text{ mL}/10 \text{ g}$, 20°C)

La cinétique d'extraction est apparue comme très rapide, de l'ordre de 10 à 30 minutes excepté le naphthalène dont la concentration se stabilise après quelques heures. Presque aucune évolution temporelle n'a ensuite pu être relevée. À l'équilibre, le ratio molaire $[CD]/[HAP_i]$ en solution est supérieur à 200, ainsi la cyclodextrine est toujours en large excès par rapport aux HAP dans la solution

de lavage. De plus il apparaît que la MCD et la HPCD ont des performances d'extraction comparables (légèrement supérieures pour la MCD) bien meilleures que pour la BCD.

Il apparaît que le protocole utilisant les réacteurs en parallèle ne pose pas de problème d'homogénéité des réacteurs en eux, puisque les résultats obtenus sont quasi-constants. Les légères fluctuations visibles pour le naphtalène sont dues à l'emploi de flacons n'ayant pas exactement le même ratio L/S. Ces réacteurs peuvent bien être considérés comme équivalents entre eux. Une déstructuration du sol est observée avec ce protocole, puisque ce dernier est séparé en quelques heures en deux strates distinctes correspondant au sable qui décante plus vite et aux argiles/limons, fractions plus fines.

Dans ce type d'expérience, l'utilisation de flacons hermétiques permet d'observer les quantités réelles de naphtalène extraites, très supérieures à celles données lors de l'état initial (analyses effectuées sur le sol et précédées d'un séchage). Avec ce sol, quelle que soit l'expérience, la concentration aqueuse des HAP cibles suit l'ordre suivant : NAP>PHE>ANT>FLUO

Des tests de cinétique ont été menés sur les sols CNRSSP 2 et 4 selon le même protocole en utilisant un flacon par analyses, mais les résultats ont montré une forte variabilité attribuée à l'hétérogénéité des échantillons (distribution de la pollution), exacerbée par la faible masse considérée (10 g). La méthode des prélèvements en série a été alors employée dans un seul réacteur, dont la taille est suffisante pour obtenir un échantillon représentatif du sol (200 g) et permettre les prélèvements pour analyse sans dépasser les 10 % du volume de liquide. Les graphes d'évolution temporelle des concentrations en solution sont présentés dans les figures 32 et 33 :

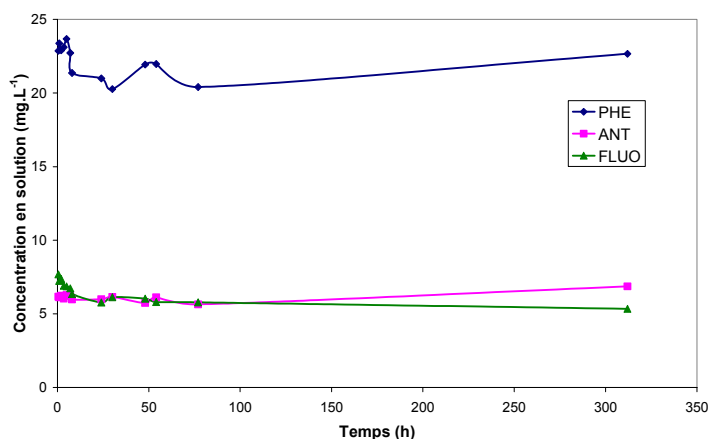


Figure 32 : Evolution temporelle de la concentration en HAP dans les solutions de lavage du sol CNRSSP2 ([HPCD]=30 g.L⁻¹, L/S=600 mL/200 g, TA)

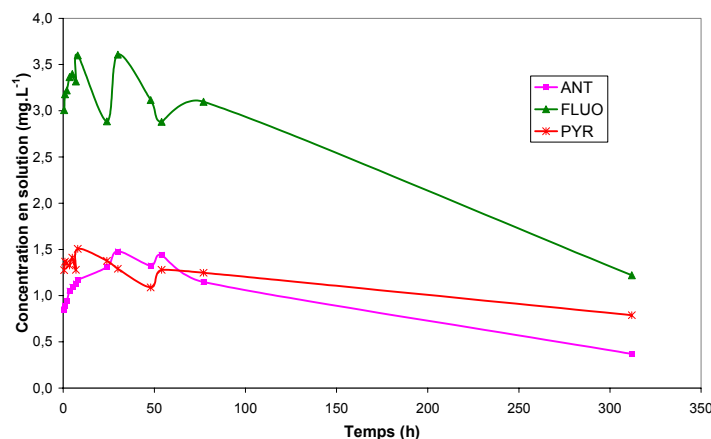


Figure 33 : Evolution temporelle de la concentration en HAP dans les solutions de lavage du sol CNRSSP4 ([HPCD]=30 g.L⁻¹, L/S=600 mL/200 g, TA)

Pour ces sols aussi l'extraction des HAP est rapide et n'augmente que très peu dans le temps. Des variations, particulièrement visibles pour le fluoranthène sur le sol CNRSSP4 semblent dues au changement important de température due à l'alternance jour/nuit. Toutefois sur le sol CNRSSP4 les concentrations de HAP en solution tendent à baisser après une longue période d'agitation. La particularité de ce sol est d'avoir un fort taux de carbone organique (12,7 %), or les HAP possèdent une forte affinité pour la matière organique du sol. Lors de l'agitation du flacon le sol est déstructuré ce qui en accroît probablement la surface spécifique ce qui facilite l'adsorption des HAP présents en solution. Les HAP sont ainsi probablement re-fixés sur le sol. Ce type de lavage (milieu dispersé) est donc peu conseillé pour ce type de sol, ou alors il convient de séparer rapidement la phase liquide de la phase solide afin de minimiser la réadsorption.

Les concentrations obtenues en solution pour ces sols sont fortement dépendantes de l'état initial de la pollution. Pour le sol SITA, dont la pollution entre les divers HAP ciblés est assez équilibrée, et les concentrations en solution semblent être à peu près fonction du K_{OW} (un K_{OW} faible, donc une affinité pour l'eau plus grande, donne des concentrations en solution plus élevées). Les sols CNRSSP présentent de grands écarts de concentrations parmi les HAP dans le sol, ce qui conduit à des résultats différents. En effet, la loi de Raoult (eq. 5 : $C_i^{aq} = X_i \cdot \gamma_i \cdot S_i$) est basée sur la composition de la NAPL et donne des concentrations en solution plus grandes pour les composés fortement concentrés dans la NAPL. Ainsi d'après l'équation 4 ($C_i^{app} = C_i^{aq} (1 + K_{CD} [CD])$), si les constantes de complexation et la solubilité aqueuse ne sont pas trop différentes, ces composés auront en présence de cyclodextrines une plus forte concentration apparente en solution.

2.1.3. Effet de la température

La température est un paramètre de contrôle et d'optimisation très important du point de vue procédé. Généralement pour un phénomène de dissolution, la solubilité des solutés est sensible aux

variations de température (avec dans la majorité des cas une augmentation de la solubilité, et donc de l'extraction quand la température augmente). Ainsi, Enel et al (2005) montrent qu'en passant de 23 °C à 7 °C l'extraction à l'eau des HAP légers et intermédiaires est diminuée d'un facteur 10 environ. Or ici, la mise en solution est dépendante de la complexation par les cyclodextrines, et il convient donc de s'attarder sur l'influence de la température sur l'extraction des HAP.

Les expériences sur les sols SITA, POLDEN et CNRSSP 2 et 4, ont été réalisées à différentes températures avec un ratio L/S de 3 et une concentration en HPCD de 30 g.L⁻¹, conduisant aux résultats exposés dans les graphes suivants (figures 34 à 37), qui représentent les concentrations de HAP dans la solution de lavage :

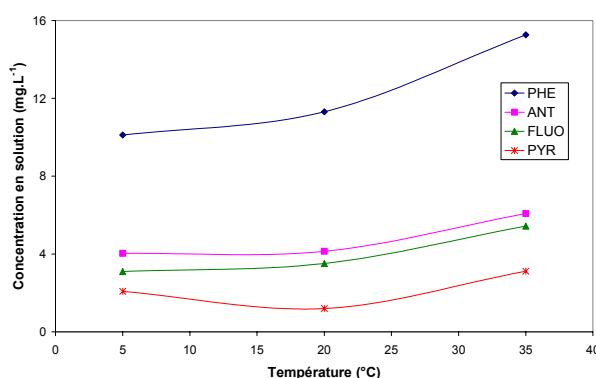


Figure 34 : Influence de la température sur l'extraction des HAP du sol SITA ([HPCD]=30 g.L⁻¹, L/S=3)

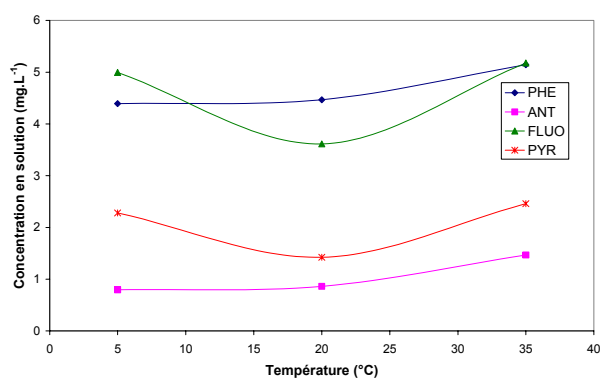


Figure 35 : Influence de la température sur l'extraction des HAP du sol POLDEN ([HPCD]=30 g.L⁻¹, L/S=3)

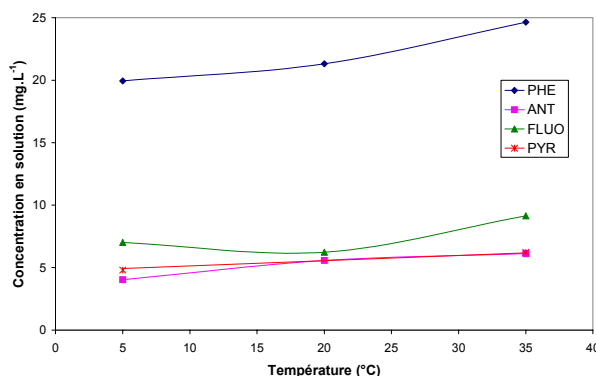


Figure 36 : Influence de la température sur l'extraction des HAP du sol CNRSSP2 ([HPCD]=30 g.L⁻¹, L/S=3)

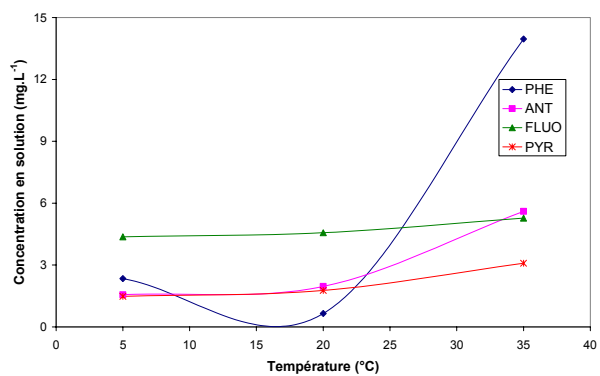


Figure 37 : Influence de la température sur l'extraction des HAP du sol CNRSSP4 ([HPCD]=30 g.L⁻¹, L/S=3)

Ces figures montrent que les concentrations de HAP sont assez peu affectées par la variation de température, excepté pour le sol CNRSSP4 dans le cas du phénanthrène, probablement en raison d'une variation de la pollution initiale du sol. Pourtant, la solubilité aqueuse des HAP augmente fortement avec la température (Whitehouse, 1984) ce qui devrait donner des variations de concentration en solution beaucoup plus marquées. Il semblerait qu'il y ait un effet de compensation entre l'augmentation de la solubilité aqueuse des HAP avec la température et la déstabilisation concomitante

du complexe cyclodextrine-HAP. En effet, l'enthalpie de complexation est négative (de l'ordre de -4 kcal/mol pour le complexe BCD-anthracène, Blyshak et al, 1990) et d'après la loi de Van't Hoff le complexe se dissocie quand la température augmente. La variation des constantes de complexation avec la température pour la HPCD et la MCD n'a pu être calculée, ne disposant pas des valeurs d'enthalpie pour ces cyclodextrines.

La faible sensibilité de l'extraction à la température permet d'envisager des opérations de traitement sur une large gamme de température sans pour autant affecter le rendement. Ceci représente un net avantage comparé aux systèmes utilisant les solvants organiques ou les surfactants (Jouannin, 2004). En effet ce procédé sera moins dépendant des conditions climatiques notamment à la différence des traitements par solvants ou surfactants dont l'efficacité baisse avec la température (Krauss et Wilcke, 2001).

2.1.4. Effet de la concentration

Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier la concentration en cyclodextrine pour étudier l'incidence de ce paramètre sur l'extraction des HAP. Cette étude exclut la BCD en raison de sa trop faible solubilité aqueuse (18 g.L^{-1} à 20°C). Les HPCD et MCD sont des dérivés de la BCD, où la greffe de groupes fonctionnels a pour conséquence d'améliorer fortement la solubilité aqueuse, et donc leur domaine d'utilisation. L'effet de la concentration en HPCD sur l'extraction des HAP de quatre sols a été étudié dans une gamme de concentration allant de 15 à 100 g.L^{-1} , avec un ratio L/S de 3, et un temps d'agitation de 48 heures. L'extraction par la MCD sur le sol SITA est similaire à celle par la HPCD, et est visible en Annexe I.

Les figures 38 et 41 présentent les concentrations de HAP dans la solution de lavage en fonction de la concentration en cyclodextrine :

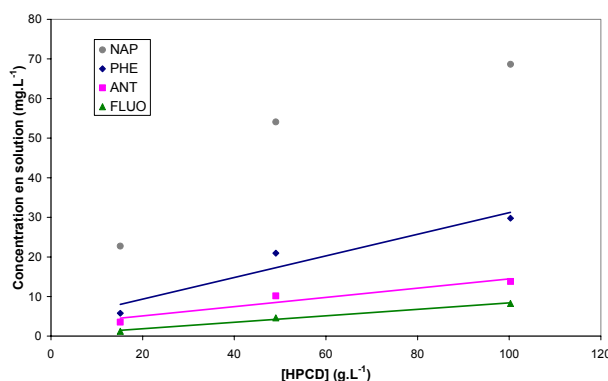


Figure 38 : Influence de la concentration en HPCD sur l'extraction des HAP (sol SITA, L/S=3, TA)

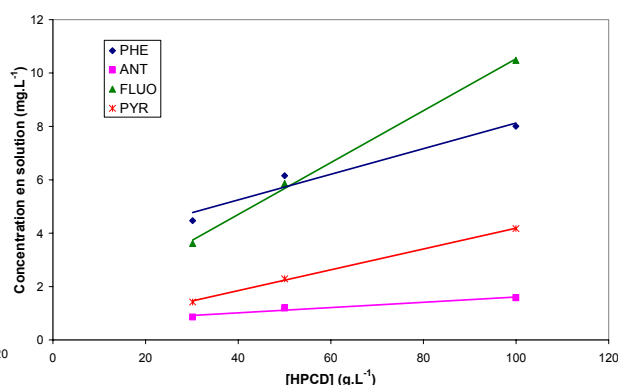


Figure 39 : Influence de la concentration en HPCD sur l'extraction des HAP (sol POLDEN, L/S=3, TA)

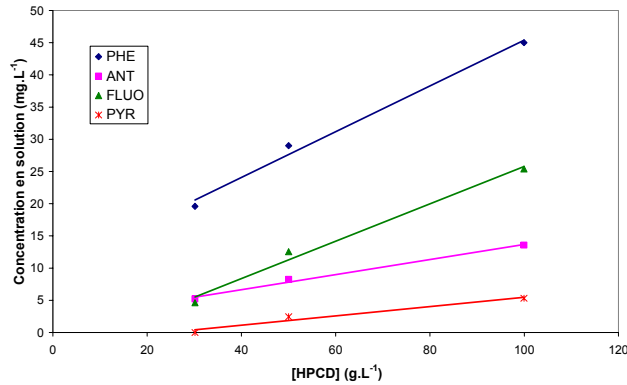


Figure 40 : Influence de la concentration en HPCD sur l'extraction des HAP (sol CNRSSP2, L/S=3, TA)

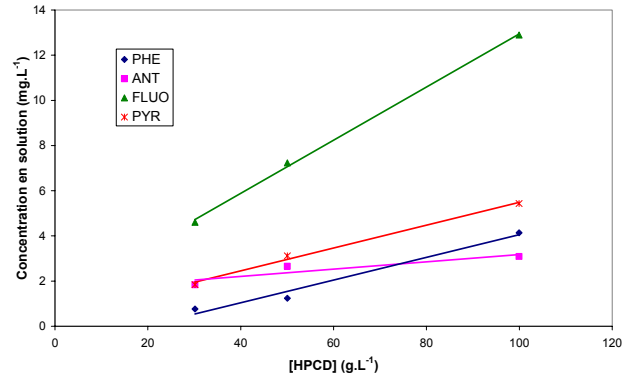


Figure 41 : Influence de la concentration en HPCD sur l'extraction des HAP (sol CNRSSP4, L/S=3, TA)

Ces figures semblent indiquer que l'efficacité d'extraction de la cyclodextrine croît presque linéairement avec sa concentration. La linéarité n'est pas parfaite, particulièrement pour de grandes concentrations de cyclodextrines. Cela est probablement lié à l'épuisement de la pollution et de saturation de la solution, notamment pour le sol SITA, où environ 47 % du phénanthrène est extrait avec un faible volume de cyclodextrine (ratio L/S de 3). Le taux d'extraction du naphthalène sur le sol SITA est inconnu puisque la concentration initiale n'a pas été déterminée correctement (volatilisation lors du séchage). Il est possible qu'il soit proche de l'épuisement puisque environ 200 mg par kg de sol ont été extraits avec 100 g.L⁻¹ de HPCD.

Ces expériences semblent corroborer les résultats énoncés par l'équipe de Brusseau qui propose une équation donnant la concentration apparente en solution des HAP (éq. 4 : $C_i^{app} = C_i^{aq} (1 + K_{CD} [CD])$) évoluant linéairement avec la concentration en cyclodextrine. Cette équation utilise la loi de Raoult (éq. 5 : $C_i^{aq} = X_i \cdot \gamma_i \cdot S_i$) pour calculer les concentrations aqueuses en HAP (en l'absence de cyclodextrines), qui est basée sur l'existence d'un équilibre de dissolution entre la phase polluante (NAPL) et la phase aqueuse. Cette équation permet aussi d'expliquer les différences de concentrations en HAP pour les divers sols. En effet, le terme X_i désigne la fraction massique d'un HAP au sein de la pollution, qui varie beaucoup entre les divers sols pour chaque HAP. Ainsi, la hiérarchisation des concentrations en solution entre les HAP sera différente pour chaque sol. De plus les coefficients des pentes des courbes $C_{HAP} = f([CD])$ dépendront à la fois de la constante de complexation K_{CD} et de la fraction massique X_i , et seront donc spécifiques pour chaque pollution et HAP.

Toutefois le domaine de validité du modèle devra être exploré. L'équation 4 n'est rigoureusement exacte que si le milieu est constitué d'eau, de cyclodextrines et de HAP. La solution de lavage contient généralement de la matière organique soluble qui modifie la concentration des HAP en solution non complexés. Ce mécanisme peut, en partie, expliquer la différence entre des valeurs calculées et les valeurs expérimentales. De plus, une extrapolation aux concentrations des cyclodextrines nulles conduit à des solubilités des HAP dans l'eau très supérieures à celles de la

littérature (effet inverse pour le naphthalène). Cela laisse supposer que la courbe $C_{HAP} = f([CD])$ n'est plus assimilable à une droite quand la concentration en cyclodextrine devient presque nulle. D'autre part, ayant limité notre étude à des concentrations en cyclodextrine au plus égales à 100 g/L pour des raisons de coût, il n'a pas été possible de déterminer la concentration en cyclodextrine au delà de laquelle l'extraction atteint un plafond.

Ces résultats permettent d'espérer travailler dans des conditions relativement linéaires d'extractions, c'est-à-dire qu'il est facile de déduire la quantité de HAP qui va être extraite en fonction de la quantité de cyclodextrine utilisée. C'est une différence notable par rapport aux techniques qui emploient des surfactants, car ceux-ci nécessitent une concentration minimale (concentration micellaire critique) pour être efficaces.

2.1.5. Effet du ratio L/S

Les résultats précédents laissent espérer une extraction des HAP qui croît presque linéairement avec la concentration de cyclodextrine, donc la quantité de cyclodextrine mise en jeu. L'étude de l'effet du ratio L/S peut confirmer cette hypothèse.

Augmenter le ratio L/S est la seule manière d'augmenter la quantité de BCD employée par unité de masse de sol. En effet la solubilité aqueuse limitée de la BCD ne permet pas de dépasser une concentration de 18 g.L⁻¹ à 20°C (chauffer le système pour augmenter sa solubilité n'est pas économiquement réaliste à l'échelle industrielle).

Plusieurs aliquotes de sol ont été lavés par différents volumes de solutions à la concentration de 15 g.L⁻¹ de sorte que seul le rapport L/S varie (de 3 à 12). De ce fait, la quantité de cyclodextrine utilisée pour traiter une même masse de sol augmente. Les évolutions des concentrations de HAP extraites de différents sols (exprimée en mg/kg de sol sec) en fonction du ratio L/S utilisé sont présentées dans les figures 42 à 47 :

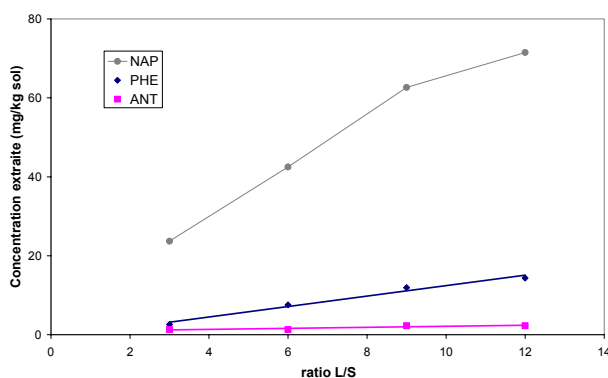


Figure 42 : Influence du ratio L/S sur l'extraction des HAP (sol SITA, [BCD]=15 g.L⁻¹, TA)

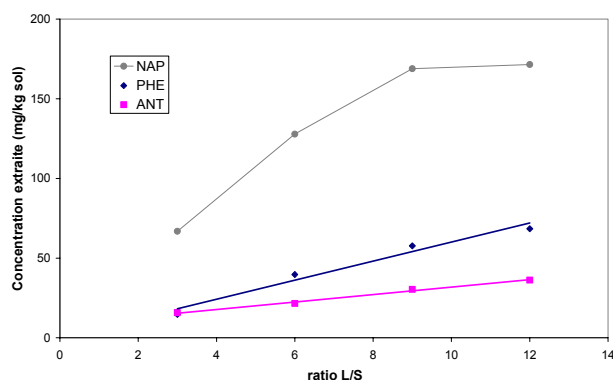


Figure 43 : Influence du ratio L/S sur l'extraction des HAP (sol SITA, [HPCD]=15 g.L⁻¹, TA)

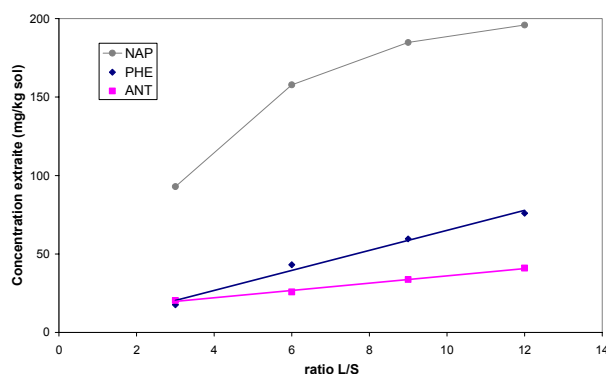


Figure 44 : Influence du ratio L/S sur l'extraction des HAP (sol SITA, [MCD]=15 g.L⁻¹, TA)

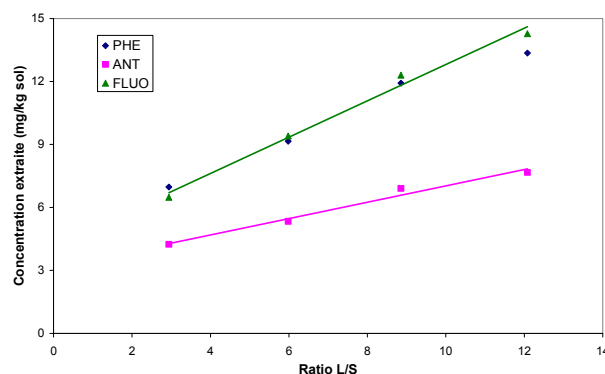


Figure 45 : Influence du ratio L/S sur l'extraction des HAP (sol POLDEN, [HPCD]=15 g.L⁻¹, TA)

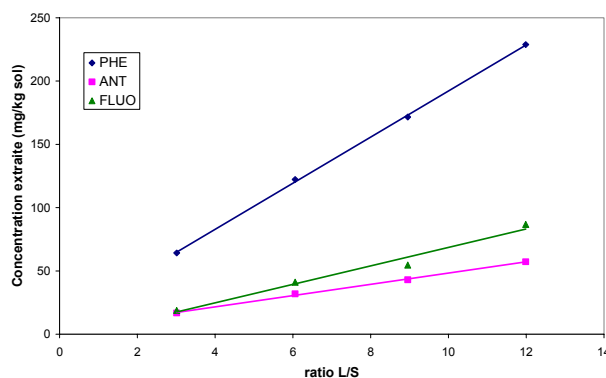


Figure 46 : Influence du ratio L/S sur l'extraction des HAP (sol CNRSP2, [HPCD]=30 g.L⁻¹, TA)

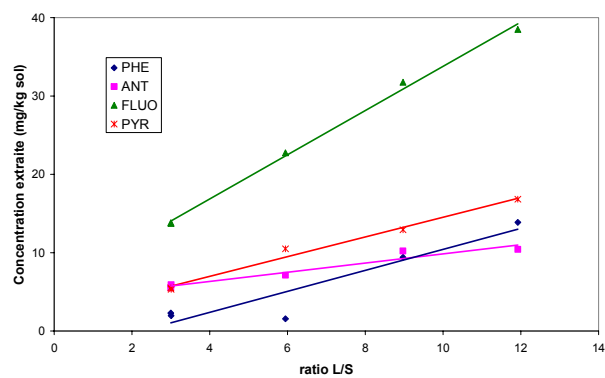


Figure 47 : Influence du ratio L/S sur l'extraction des HAP (sol CNRSP4, [HPCD]=30 g.L⁻¹, TA)

Comme dans les expériences sur l'influence de la concentration en cyclodextrine des profils d'extraction linéaires des HAP sur les différents sols considérés, confirmant le comportement prédit par l'équation 4. Ces figures confirment en outre que la BCD suit aussi le même profil, montrant que dans l'intervalle d'étude les quantités de HAP extraites varient presque linéairement avec la quantité de cyclodextrine utilisée. De plus lors de ces expériences, l'extraction semble être plus linéaire même avec des quantités de cyclodextrines élevées (grand ratio L/S), car les composés organiques du sol qui sont aussi complexés par la cyclodextrines sont ici dilués dans un plus grand volume de solution, au contraire des expériences sur la concentration. Lors de la synthèse des résultats il sera pertinent de comparer les résultats de ces deux essais.

Il semblerait que la non-linéarité de la courbe d'extraction du naphthalène sur le sol SITA au-delà d'une certaine valeur extraite puisse s'expliquer par l'épuisement de la fraction de naphthalène facilement extractible dans les conditions physico-chimiques des systèmes étudiés. Néanmoins, ne disposant pas de mesure fiable de la quantité initiale contenue dans ce sol pour ce composé cette hypothèse ne sera pas développée.

2.1.6. Sorption des cyclodextrines sur les sols

Un des facteurs pouvant limiter les performances d'extraction des HAP est la baisse de concentration en produit actif. La cyclodextrine peut, comme les surfactants, être significativement adsorbée sur le sol. Plusieurs expériences ont été réalisées pour déterminer la quantité de cyclodextrine perdue par adsorption sur le sol avec un ratio L/S de 3 et une concentration de 30 g.L^{-1} , conditions les plus employées dans ce travail de thèse. La figure 48 donne les résultats obtenus pour 4 sols en dosant par polarimétrie la cyclodextrine dans les solutions de lavage, avant et après un contact avec le sol de 48h (valeur retenue lors des tests précédents) :

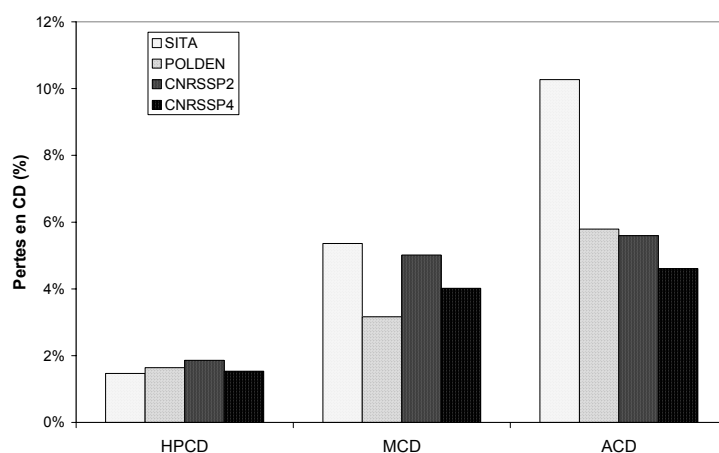


Figure 48 : Pertes de CD par fixation sur le sol pour 4 sols ($[CD]=30 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=3$, TA)

Cette figure montre que les différentes cyclodextrines n'ont pas le même comportement : la HPCD est peu sensible au phénomène de sorption sur le sol, avec moins de 2 % de pertes dans ces conditions, et ce quel que soit le sol considéré. A contrario la MCD et l'ACD sont plus adsorbés et cette perte varie d'un sol à l'autre. La perte d'ACD sur le sol SITA est assez inexplicable. La solution d'ACD présente une acidité de l'ordre de 4,0 (due aux traces d'acide acétique dans le produit notamment) alors que les autres solutions ont un pH de 7. Mais tous les sols présentent un pH d'environ $7,0 \pm 0,5$ (après un contact de 48 h avec de l'eau à un ratio L/S de 3), et le pH n'apparaît donc pas comme une explication valable. Il faut noter que ces conditions d'expérimentations sont assez défavorables, puisque la quantité de cyclodextrine mise en contact avec le sol est faible et donc les pertes sont proportionnellement importantes.

Une étude plus approfondie (figure 49) sur les sols CNRSSP 2 et 4 détaille les pertes de HPCD par adsorption selon la manière d'augmenter la quantité de HPCD par masse de sol (soit par une concentration en cyclodextrine soit par le ratio L/S) :

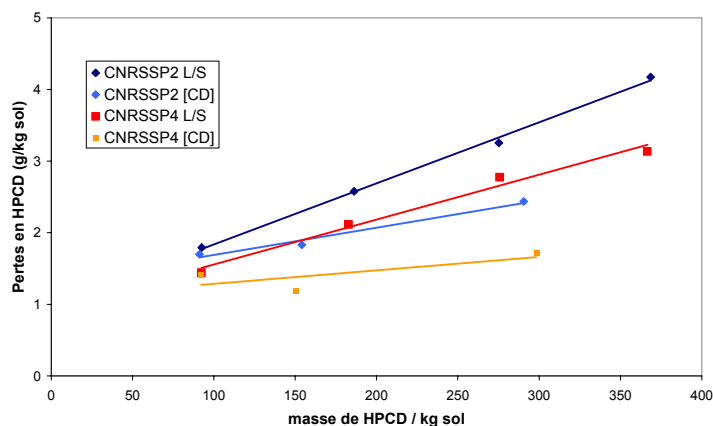


Figure 49 : Pertes de HPCD par fixation sur les sols CNRSSP 2 et 4 en fonction de la quantité de HPCD apportée par la concentration ([CD]) ou par le ratio L/S (L/S)

La figure 49 montre que la manière d'augmenter la quantité de HPCD influe sur les pertes considérées : augmenter celle-ci par un ratio L/S élevé (HPCD à 30 g.L⁻¹ dans cette figure) plutôt que par la concentration (avec un ratio L/S de 3) se traduit par une masse de HPCD adsorbée sur le sol plus grande (perte absolue).

Toutefois, la perte relative (pourcentage de la cyclodextrine mise en contact qui s'adsorbe sur le sol) diminue quand la quantité de cyclodextrine augmente, quel que soit le moyen choisi : plus la quantité de cyclodextrine utilisée est grande, plus la quantité qui va se fixer au sol sera importante, mais plus la proportion de perte sera faible. Au vu de ces résultats, il sera donc préférable, pour minimiser les pertes en cyclodextrine, d'augmenter la concentration plutôt que le ratio L/S.

Afin de déterminer l'adsorption de la cyclodextrine sur certains composants du sol des tests en batch agité ont été réalisés en mélangeant ces composés (carbonate de calcium, silice, argile et charbon actif) avec des solutions aqueuses de 4 cyclodextrines. Les résultats sont présentés dans la figure 50 :

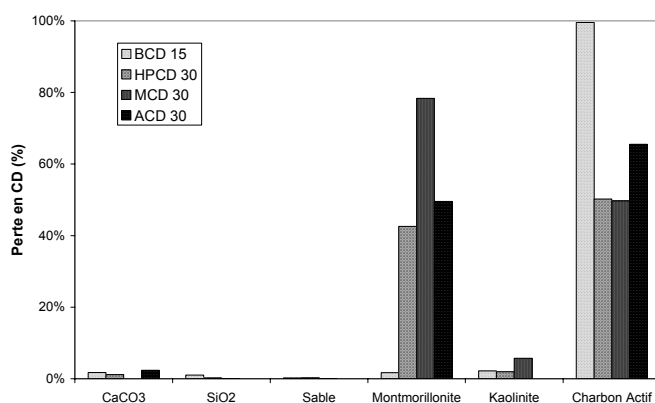


Figure 50 : Pertes de CD par adsorption sur divers matériaux ([BCD]=15 g.L⁻¹, [HPCD]=[MCD]=[ACD]=30 g.L⁻¹, batch agité, L/S=3, TA)

La figure 50 permet de constater que les cyclodextrines ne s'adsorbent pas (ou très peu) sur le carbonate de calcium (calcaire) ou la silice, quel que soit sa granulométrie : la référence « SiO₂ » correspond à une silice avec une taille de grain comprise entre 0,5 et 10 µm, dont 80 % entre 1 et 5

μm ; le « sable » (de Fontainebleau) a un diamètre moyen compris entre 150 et 210 μm . Les argiles, quant à elles, fixent les cyclodextrines, d'autant plus que leur surface spécifique est grande. La kaolinite ($15\text{-}20\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) les adsorbe faiblement alors que la montmorillonite (plus de $250\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) les retient fortement, à l'exception de la BCD. Cette argile est d'ailleurs couramment utilisée comme adsorbant de produits organiques, voire de catalyseur. Le charbon actif, qui pourrait servir d'agent épurateur des effluents de lavage en adsorbant les HAP, fixe fortement les cyclodextrines. Son intérêt sera donc limité puisqu'il ne permettra pas de séparer efficacement les HAP des cyclodextrines.

Ainsi lors du traitement de sols pollués, les performances d'extraction des HAP seront sûrement affectées par un taux d'argile minéralogique (silicate en feuillets) élevé, qui provoquera une perte de cyclodextrines par adsorption sur le sol.

2.1.7. Conclusion

L'extraction des HAP en milieu dispersé évolue de manière relativement linéaire avec la quantité de cyclodextrine utilisée, que ce soit par augmentation de sa concentration ou par celle du ratio L/S. La quantité de HAP extraite dépend à la fois de l'état initial de la pollution et de sa solubilité aqueuse. La HPCD et la MCD sont les cyclodextrines les plus performantes, mais la HPCD a l'avantage d'être moins adsorbée sur le sol.

Ce protocole d'étude permet d'obtenir facilement des valeurs d'extraction possibles (situation d'équilibre chimique) mais conduit aussi à déstructurer le sol ce qui semble favoriser la réadsorption des HAP sur la matière organique du sol. Il est nécessaire de confirmer ces résultats par une étude en colonne qui permettra une approche plus conforme aux conditions d'une remédiation de sol in situ.

2.2. Etude en batch percolant

2.2.1. Protocole

Objectif

Des solutions aqueuses de cyclodextrines sont utilisées pour extraire les HAP contenus dans le sol en augmentant leur solubilité apparente. Les essais en batch percolant ont pour objectif de caractériser le comportement extractif et la cinétique de relargage des HAP ainsi que les valeurs à l'équilibre, en se plaçant dans des conditions hydrogéologiques proches d'un scénario type solubilisation et pompage de la pollution in situ (« pump and treat »). Cela permet de s'affranchir des phénomènes de déstructuration du sol et de la mise en suspension de particules colloïdales.

Les résultats de l'essai sont exprimés soit en terme de concentration en solution à l'équilibre soit en masse extraite par masse de sol pour chaque composé, ou bien encore en pourcentage d'extraction de la concentration initiale en polluants sur le sol.

Ce protocole étant assez complexe et long dans sa mise en œuvre, la majorité des essais porteront sur le sol SITA, et seule l'étude cinétique sera réalisée sur les autres sols.

Principe

Le principe de l'essai consiste à placer un échantillon de sol dans une colonne disposée verticalement et soumise à la circulation continue d'une solution lixivante en direction ascendante, de manière à saturer le sol en liquide et à minimiser les chemins préférentiels. La solution en sortie de colonne se déverse dans un réservoir tampon puis est repompée dans la colonne (recirculation). Les conditions de compactage du sol dans la colonne, de débit d'alimentation en solution lixivante et la durée de l'essai sont définis de manière à pouvoir suivre le relargage en composés rapidement lixiviables et celui de composés présentant des interactions avec la matrice.

Protocole

Les colonnes utilisées sont des colonnes en verre de chromatographie (fournisseur Amersham Biosciences) de 400 mm de hauteur et de 26 mm de diamètre interne. Les colonnes sont équipées de deux pistons creux, dans lesquels circule la solution, dont la face en contact avec le milieu poreux est protégée par une grille plastique (maille de 1 mm) recouvert d'un filtre en nylon (diamètre des pores 10 μ m). Pour éviter le colmatage du filtre une couche de bille de verre est placée entre ce dernier et la terre. L'étanchéité est assurée grâce à des joints caoutchouc. Les tubulures utilisées sont en PTFE. La figure 51 schématise les colonnes utilisées.

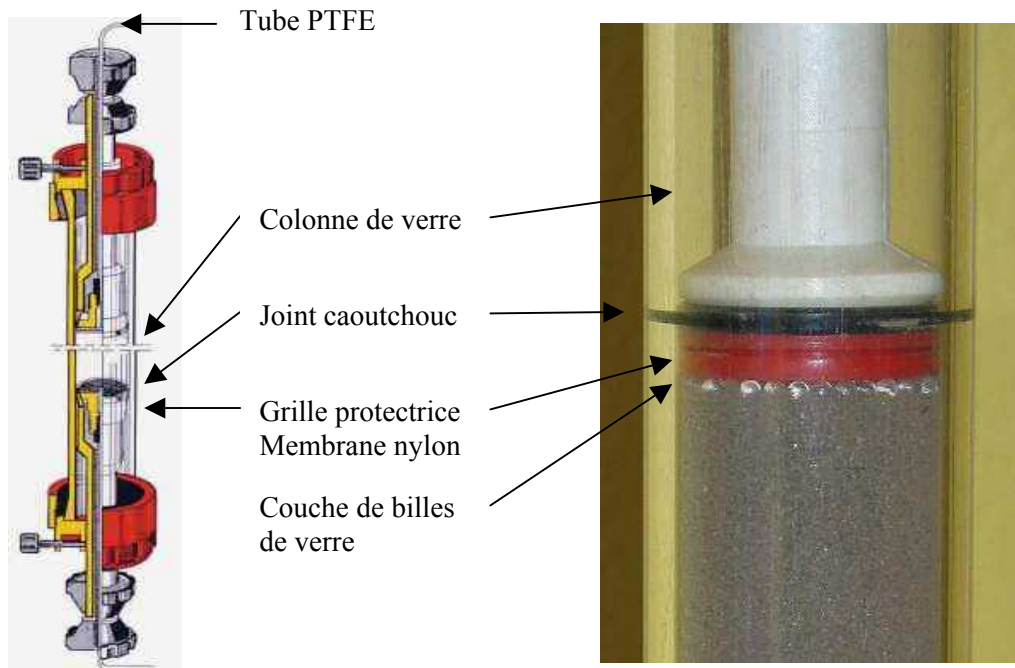


Figure 51 : A gauche : Schéma d'une colonne, à droite : photographie d'une colonne (détail sur la partie haute de la colonne de terre avec le piston supérieur)

Le remplissage de la colonne avec 50 g de sol suit une procédure de compactage de l'échantillon en 5 couches environ. Pour chaque couche un tassage manuel vigoureux est effectué. Selon sa texture le sol peut se tasser plus ou moins. Ainsi le sol SITA, de composition très sablonneuse et homogène, se tasse peu, et présente un aspect compact, tandis que les sols CNRSSP laissent apparaître des volumes inter grains visibles à l'oeil nu. Le milieu est ensuite pressé entre les deux pistons (la hauteur de sol dans la colonne représente environ 7 cm). Le montage résultant est présenté dans la figure 52 :

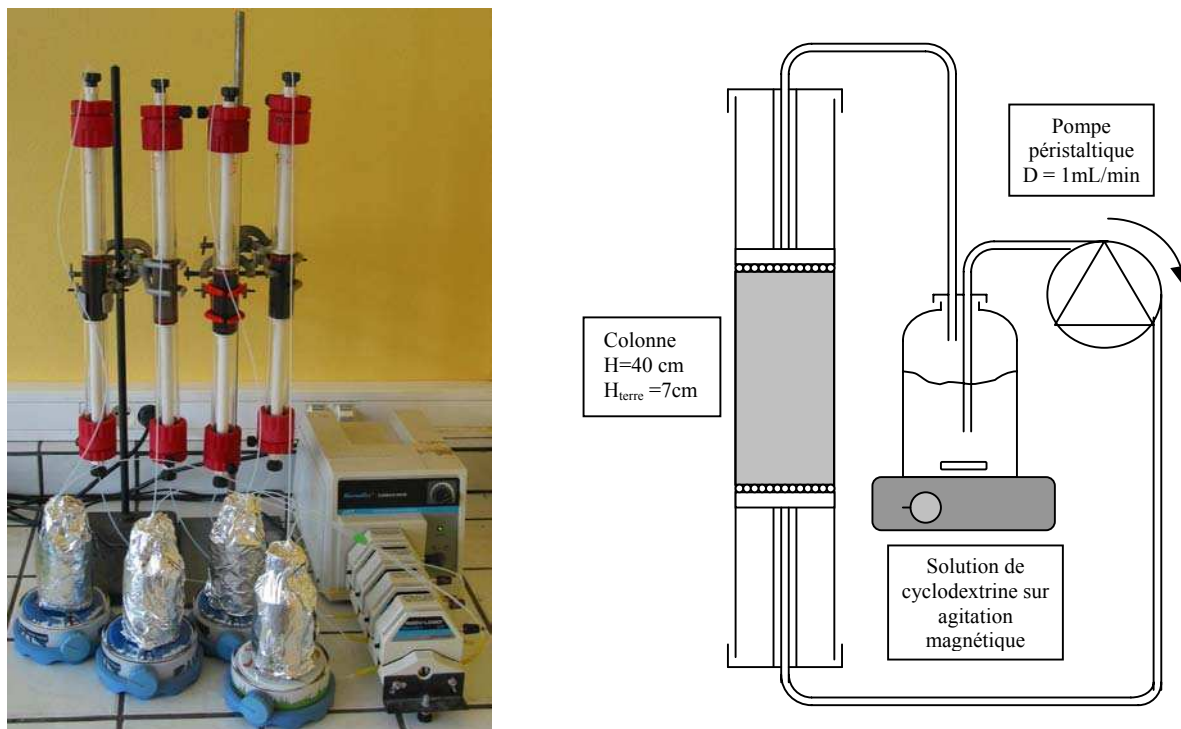


Figure 52 : A gauche : Photographie du montage expérimental « batch percolant » ; à droite : schéma équivalent

Lors de la mise en route on assiste à un remplissage total de la porosité par la phase liquide et une mise en l'équilibre de l'écoulement. La solution d'extraction est additionnée de chlorure mercurique à 400 mg.L^{-1} pour inhiber l'activité biologique, ainsi que $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de CaCl_2 pour conserver les mêmes conditions que le milieu dispersé. Un volume de phase liquide présent initialement dans le réacteur tampon est mis en circulation dans le système avec un débit constant par l'intermédiaire de la pompe péristaltique. La phase liquide percole de bas en haut au travers de la colonne de sol puis retourne dans le réservoir tampon. L'agitateur magnétique permet d'homogénéiser la solution dans le réacteur tampon. Tout le dispositif (colonnes + réacteur tampon) est placé dans une chambre thermostatée à une température donnée pendant toute la durée de l'essai. Le réservoir tampon a été protégé par une feuille d'aluminium pour éviter la photodégradation des HAP.

Le débit de percolation, fourni par une pompe péristaltique MasterFlex, a été fixé à 1 mL.min^{-1} , valeur couramment trouvée dans la littérature pour ce type d'expérience. En effet, les expériences en milieu agité ont montré que la cinétique de complexation était assez rapide, et ce débit est suffisamment faible pour ne pas favoriser la création de chemins préférentiels.

Les prélèvements de $0,5 \text{ mL}$ pour analyses (notamment pour la cinétique, ou de nombreux prélèvements sont effectués sur un même dispositif) sont effectués à différents temps dans le réacteur tampon. Les concentrations en HAP mesurées correspondent donc aux concentrations moyennes dynamiques dans le flacon. La somme des volumes prélevés ne doit pas représenter plus de 10% du volume initial présent dans le réacteur tampon pour ne pas modifier de façon importante le rapport L/S. Pour les expériences autres que la cinétique, au moins trois prélèvements ont été effectués à

divers temps (24h, 48h, 5 jours) afin de vérifier la stabilité des valeurs. La mesure à 48h a été retenue partout par souci d'homogénéité des analyses entre elles et avec les expériences en milieu agité. Les analyses des HAP par HPLC sont décrites dans le chapitre précédent.

2.2.2. Théorie de la Distribution de Temps de Séjour

La caractérisation de l'hydrodynamique des colonnes est effectuée par l'analyse du comportement d'un traceur dans la colonne lors de son élution. Cette procédure expérimentale permet de rendre observable le déplacement réel de l'eau, dans un milieu poreux, suivant une ou des trajectoires définies, entre un point d'origine et un ou plusieurs points de détection. On réalise ainsi une caractérisation de la Distribution des Temps de Séjour (DTS).

Le traceur employé doit avoir, en tout point, un comportement identique à celui de l'eau ou du liquide qui s'écoule à travers le milieu poreux. C'est donc un soluté qui n'interagit pas avec la matrice poreuse. En pratique, on utilise souvent des traceurs anioniques, tels KCl ou KBr. Une solution de KBr à 10 g.L⁻¹ a été utilisée ici comme traceur.

Transport de solutés dans un milieu poreux

Les phénomènes principaux qui participent à l'écoulement sont selon Lieto (1996) :

- La convection, qui désigne l'écoulement massique de la solution dans la porosité percolante (pores ouverts ou connectés). Le soluté se déplace avec la phase mobile.
- La dispersion hydrodynamique, est différenciée en :
 - Dispersion cinématique, provoquée par l'hétérogénéité de la distribution des vitesses d'écoulement dans un milieu poreux (fonction de la structure et de la texture du milieu)
 - Diffusion moléculaire, due aux gradients de concentrations entre les zones mobiles (porosité percolante) et les zones stagnantes (porosité intra-particulaire ou pores semi-ouverts ou mal connectés ou zones stagnantes par écoulement non homogène de la porosité percolante).

Suivi du traceur en sortie de colonne

La colonne a été conditionnée par un flux d'eau pendant 12h. Le volume de pore de la colonne est déterminé par pesée avant et après saturation. Ensuite un volume de 1 mL de solution de KBr (10 g.L⁻¹) est injecté en créneau à l'entrée de la colonne. La conductimétrie permet de suivre la concentration en KBr en sortie de colonne (relation linéaire dans le domaine de concentration). La cellule de conductivité (XE100 Radiometer) reliée à un analyseur CONSORT C832 permet de suivre la conductivité (Λ) en continu par intégration des données toutes les 10 secondes. La courbe de

restitution du traceur est exprimée en différence de conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) par rapport à la solution de conditionnement en fonction du temps.

Courbes d'élution du soluté

La courbe obtenue par l'analyse de la solution en sortie de colonne est appelée « courbe d'élution ». Lorsque l'injection de la solution contenant le traceur (ou tout autre soluté) est effectuée en créneau, l'allure de la courbe d'élution peut avoir divers aspects, comme le montre la figure 53 (Lieto, 1996) :

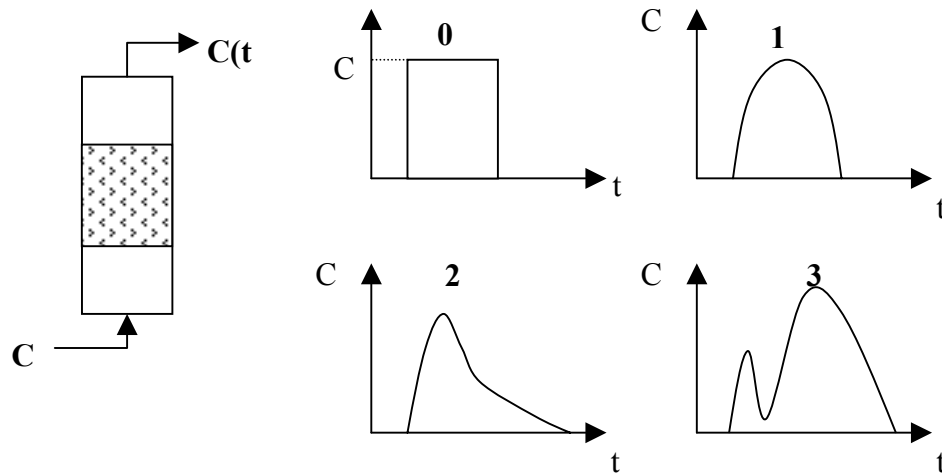


**Figure 53 : Différentes courbes d'élution (1 à 3) rencontrées suite à une injection en créneau (0).
(C est la concentration en soluté)**

Les trois courbes de restitutions de la figure 53 correspondent aux phénomènes suivants :

- **1** : Courbe d'élution symétrique, dont le sommet correspond au temps de séjour moyen. Elle représente une fonction de distribution de type gaussien, qui signifie que l'écoulement se déroule dans une structure homogène sans zone morte ni chemin préférentiel. C'est le signal obtenu dans le cas d'un réacteur piston. L'élargissement de la courbe par rapport au créneau résulte de la dispersion axiale et radiale du soluté.
- **2** : Courbe asymétrique dans laquelle le front compressif (montée) est plus rapide que le front diffusif (descente). Ce signal est obtenu dans le cas d'un réacteur piston ouvert à la diffusion. C'est une déviation commune qui peut se schématiser comme une cascade de quelques réacteurs parfaitement agités (un réacteur parfaitement piston est équivalent à une cascade d'une infinité de réacteurs parfaitement agités).
- **3** : la présence de deux pics signale l'existence de chemins préférentiels.

Le bilan matière peut être effectué par intégration de la surface sous la courbe d'élution. Il permet de vérifier que le nombre de moles de traceur injectées est égal au nombre de moles de traceur

sortantes. Pour cela, une intégration du signal d'entrée et de sortie est réalisée par la méthode des trapèzes avec un pas de temps de 10 secondes.

Le temps de passage τ est obtenu en divisant le volume de pores par le débit.

Le temps moyen de séjour $\langle t \rangle$ peut être défini (eq. 11) comme moment d'ordre 1 (μ_1) de la fonction de Distribution des Temps de Séjour $E(t)$:

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} t E(t_s) dt = \mu_1 \quad (\text{équation 11})$$

avec : $E(t) = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C(t)}{C_0}$ et $\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt = 1$ ($E(t)$ est normée)

$C(t)$ étant la concentration de traceur en sortie, et C_0 sa concentration initiale.

Dans notre cas le rapport $C(t)/C_0$ sera assimilé au rapport $\Lambda(t)/\Lambda_0$ (conductivité en sortie ($\Lambda(t)$) sur la conductivité du traceur (Λ_0))

Ces opérations ont été réalisées soit sur une colonne préparée à l'identique de celles utilisées pour les autres expériences, soit, le plus souvent, après les expériences d'extraction. Comme l'eau extrait une concentration non négligeable de HAP, cette caractérisation n'a pas été réalisée avant chaque expérience pour ne pas fausser les résultats.

2.2.3. Détermination du profil d'écoulement

La première étape de ces essais consiste à établir le profil de l'écoulement dans la colonne par la détermination de la distribution des temps de séjour (DTS). Ce test a été réalisé sur une colonne de sol SITA préparée exactement de la même façon que celles employées pour les expériences d'extraction en batch percolant.

Des injections créneaux de solution aqueuse de KBr à 10 g.L^{-1} ont été réalisées sur une colonne préalablement conditionnée par l'élution d'eau pendant 12 heures. La solution est pompée à un débit de $0,90 \text{ ml.min}^{-1}$. Le volume de pore de la colonne déterminé par pesée est de $15,9 \text{ mL}$.

La figure 54 présente la courbe d'élution du KBr suivie par conductimétrie :

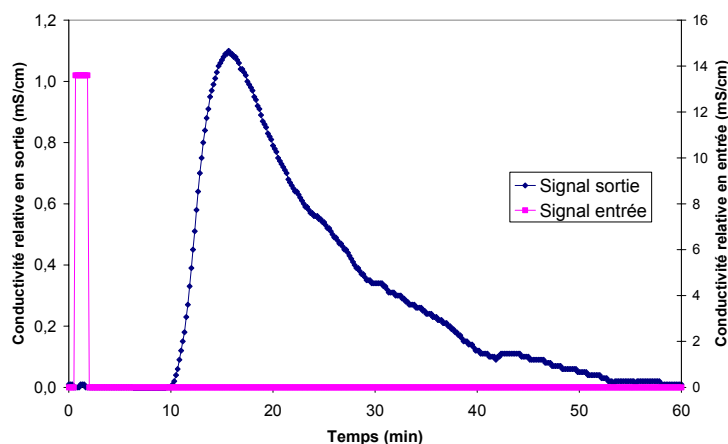


Figure 54 : Distribution des Temps de Séjour pour une colonne contenant 50g de sol SITA (débit de percolation $0,90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 20°C)

Le profil d'élution d'un créneau de KBr montre qu'il n'y a pas de chemins préférentiels, car il n'y a qu'un seul pic visible, toutefois on n'obtient pas un pic symétrique synonyme d'écoulement de type « piston ». La traînée lors de la redescente montre que la colonne est ouverte à la diffusion.

Le bilan matière est satisfaisant puisque l'on récupère plus de 97 % du KBr injecté en sortie, ce qui est très proche de la totalité compte tenu de l'imprécision de la mesure par intégration du signal par la méthode des trapèzes. Ainsi d'aucune rétention du traceur dans la colonne n'est observée. Le temps moyen de séjour $\langle t \rangle$ est de 23,4 min ce qui est plus long que l'élution du volume de pore au débit de $0,90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (temps de passage τ : $15,9/0,90=17,7 \text{ min}$). Cela s'explique par un phénomène de diffusion dans la colonne, qui conduit à un écart avec le modèle idéal du réacteur « piston », où $\langle t \rangle = \tau$.

Il s'agit toutefois de l'écoulement au sein de la colonne, qui ne correspond pas à l'écoulement global du montage, puisque les prélèvements sont réalisés dans le réservoir tampon. Dans ce réservoir le flux sortant de la colonne est mélangé avec le volume de solution du flacon. Ainsi les concentrations en HAP évoluent différemment selon que les analyses sont faites à la sortie de la colonne ou par prélèvement dans le flacon. Même si la colonne se présente presque comme un réacteur piston, le montage total, puisque les prélèvements sont faits dans le réservoir tampon, peut être assimilé à un réacteur parfaitement agité, avec un sol immobilisé.

2.2.4. Etude de la cinétique en batch percolant

La cinétique d'extraction des HAP pour le sol SITA a été étudiée pour trois cyclodextrines (BCD, HPCD et MCD) avec des solutions à $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Toutes les solutions contiennent $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de HgCl_2 et $0,11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaCl_2 .

Trois températures ont été étudiées, toutefois l'expérience à 5°C , n'a pu être effectuée avec la BCD en raison de sa trop faible solubilité à cette température. Les colonnes ne sont pas préalablement

conditionnées par un flux d'eau, car celle-ci pourrait extraire une partie des HAP légers, et l'origine des temps a été prise à la sortie de la première goutte éluée.

Les évolutions des concentrations des différents HAP extraits du sol en fonction du temps sont illustrées par les figures 55 à 57. Comme les courbes présentent les mêmes profils pour les trois types de cyclodextrines seuls les graphes concernant la HPCD sont présentés :

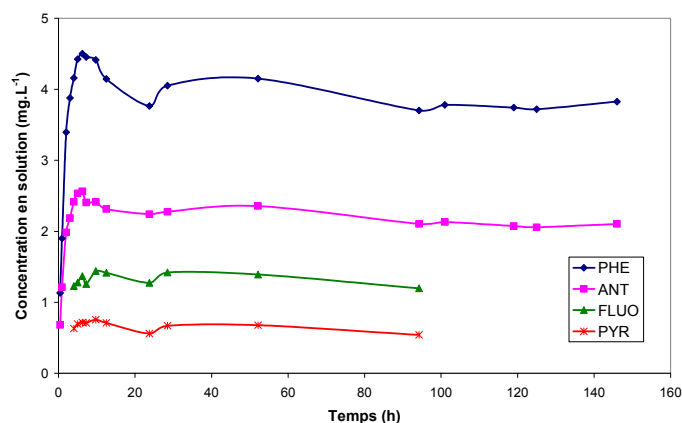


Figure 55 : Evolution temporelle de l'extraction des HAP sur le sol SITA ($[HPCD]=15,2 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=3$; 5°C)

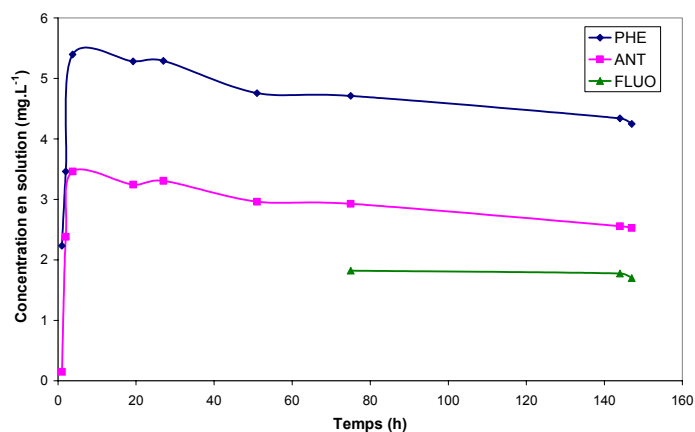


Figure 56 : Evolution temporelle de l'extraction des HAP sur le sol SITA ($[HPCD]=15,1 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=3$; 20°C)

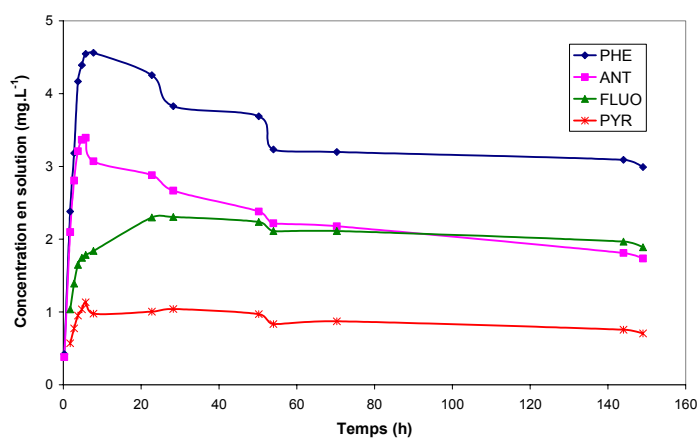


Figure 57 : Evolution temporelle de l'extraction des HAP sur le sol SITA ($[HPCD]=15,1 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=3$; 35°C)

Les courbes d'élution présentent toutes le même profil, avec une augmentation progressive de la concentration extraite sur un modèle qui semblerait exponentiel, puis une stabilisation de la concentration vers sa valeur d'équilibre. Ceci représente la cinétique du dispositif expérimental, et non la cinétique de l'extraction, puisque les prélèvements ont été effectués dans le réservoir tampon et non directement à la sortie de la colonne. Des calculs, non développés ici, montrent que l'évolution de la concentration est très proche de celle que l'on obtiendrait avec l'injection continue d'un lixiviat à la concentration d'équilibre à un débit de 1 mL.min^{-1} dans un réacteur parfaitement agité ouvert du même volume que le réservoir tampon. Cela confirme la rapidité de la mise en solution de HAP par les cyclodextrines.

Le temps nécessaire pour atteindre le palier d'équilibre varie peu avec la température et entre les différents types de cyclodextrines. Entre 5°C et 35°C l'équilibre est atteint en moyenne en 6h pour un débit de solution de 1 mL.min^{-1} (environ 3,8 volumes de pore par heure). Ce temps n'a pu être déterminé pour l'expérience à 20°C car trop peu d'échantillonnages ont été réalisés dans les 8 premières heures. Cela montre une cinétique de réaction quasi identique entre les différents types de cyclodextrines à différentes températures.

Une décroissance de la concentration après un maximum peut être notée. Ce phénomène peut être dû à l'évaporation des composés du fait que les réservoirs de solutions ne sont pas parfaitement étanches, et qu'ils sont ouverts régulièrement pour les prélèvements. Cela semble corroboré par le fait que ce phénomène s'accroît avec la température : à 5°C il n'est pas observable tandis qu'il est très fort à 35°C . Pour la suite des expériences nous avons effectué les prélèvements pour analyse après 48h, durée largement supérieure à celle de l'obtention de l'équilibre.

Toutefois des expériences similaires conduites sur les sols CNRSSP 2 et 4 (figures 58 et 59), montre comme pour les expériences en milieu dispersé l'importance de la matière organique du sol sur la réadsorption des HAP :

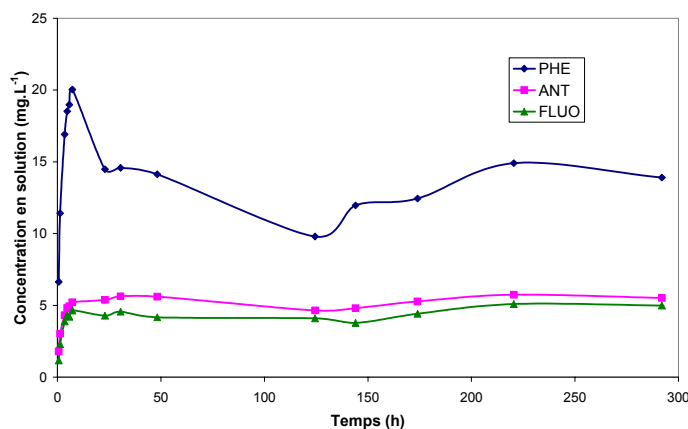


Figure 58 : Evolution temporelle de l'extraction des HAP sur le sol CNRSSP2 ($[HPCD]=30 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=3$, T_A)

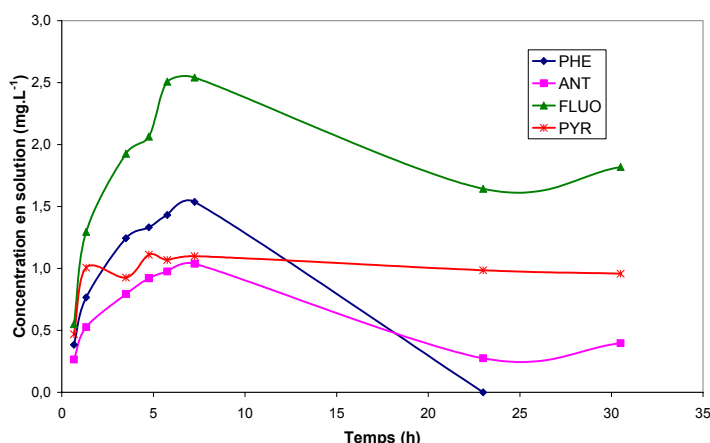


Figure 59 : Evolution temporelle de l'extraction des HAP sur le sol CNRSSP4 ($[HPCD]=30 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=3$, TA)

En effet les comportements des deux sols sont différents et le sol CNRSSP4, avec son fort taux de carbone organique, semble être plus affecté par la baisse de HAP en solution au cours du temps. Sur ce sol l'expérience n'a pu être poursuivie aussi longtemps que pour le sol CNRSSP2 en raison de la faible perméabilité du sol qui a conduit à des fuites de solution. Le sol CNRSSP 2 présente pour l'anthracène et le fluoranthène un profil similaire au sol SITA, mais le phénanthrène semble subir une évaporation assez importante (en raison de sa volatilité plus élevée) avant d'être à nouveau ramené vers à un niveau de concentration plus élevé. Sur le sol CNRSSP 4, à l'exception du pyrène, il semble que le phénomène de réadsorption soit important, le phénanthrène devenant même indétectable en solution à partir de 24 h de circulation de la solution.

2.2.5. Effet de la température

L'effet de la température a aussi été étudié en batch percolant pour le sol SITA. L'évolution de ces concentrations de HAP solubilisée par la HPCD et la MCD en fonction de la température entre 5 et 35 °C est montrée dans les figures 60 et 61. Dans ces graphes, chaque valeur correspond aux maxima des concentrations observées lors de l'étude cinétique avec une concentration en cyclodextrines de 15 g.L^{-1} .

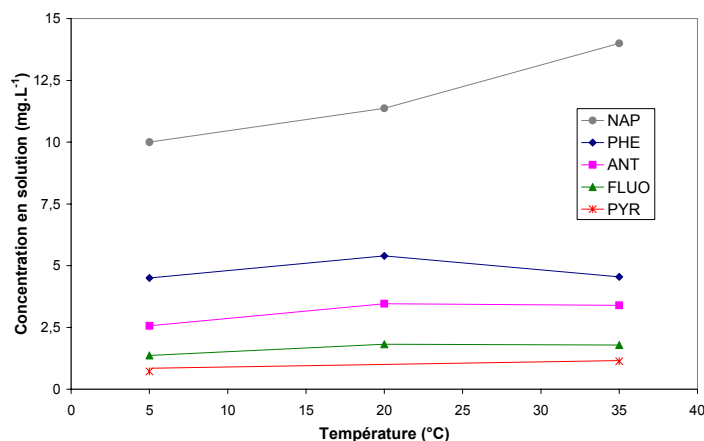


Figure 60 : Influence de la température sur l'extraction des HAP du sol SITA ($[HPCD]=15 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=3$)

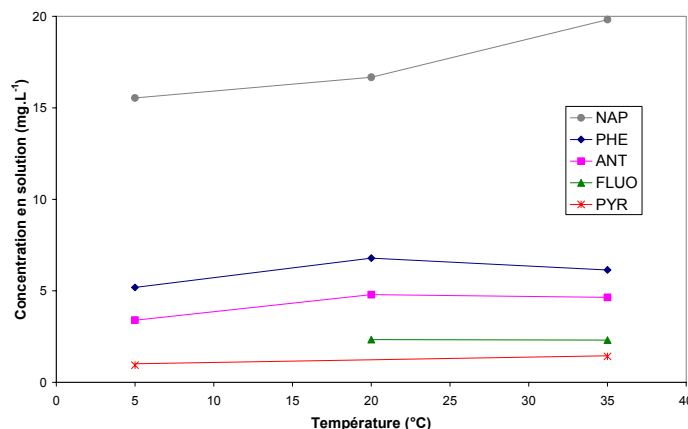


Figure 61 : Influence de la température sur l'extraction des HAP du sol SITA ($[MCD]=15 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=3$)

Comme pour le milieu dispersé, une relative stabilité des concentrations de HAP en solution peut être observée sur la gamme de température, excepté dans le cas du naphthalène. Ce composé est en effet beaucoup plus soluble dans l'eau (environ 30 fois plus) et la variation de solubilité est plus visible que pour les autres HAP. Ainsi l'effet de la température est plus marqué pour ce composé.

L'hypothèse sur l'effet de compensation entre l'augmentation de la solubilité aqueuse des HAP avec la température et la déstabilisation concomitante du complexe cyclodextrine-HAP semble être confortée. De plus il semble que le fait que le sol soit immobilisé et donc non destructuré conduise à une meilleure « stabilité thermique » du procédé comparativement aux résultats obtenus précédemment en milieu agité. En effet l'équilibre de dissolution peut être défavorisé par une surface de contact NAPL-liquide plus réduite.

2.2.6. Effet de la concentration

L'effet de la concentration des cyclodextrines modifiées (HPCD et MCD) sur l'extraction des HAP a été étudié sur le sol SITA seulement, dans une gamme de concentration de 10 à 100 g.L⁻¹. La BCD est à nouveau exclue en raison de sa faible solubilité aqueuse. Le rapport L/S=2 utilisé ici diffère de celui utilisé pour le reste des expériences par souci d'économie des produits. Cette expérience doit permettre de confirmer le comportement quasi-linéaire observé en milieu dispersé.

Les concentrations de HAP extraites en fonction de la concentration en cyclodextrine sont présentées dans les figures 62 et 63, où chaque point correspond à un prélèvement après 48 h de circulation :

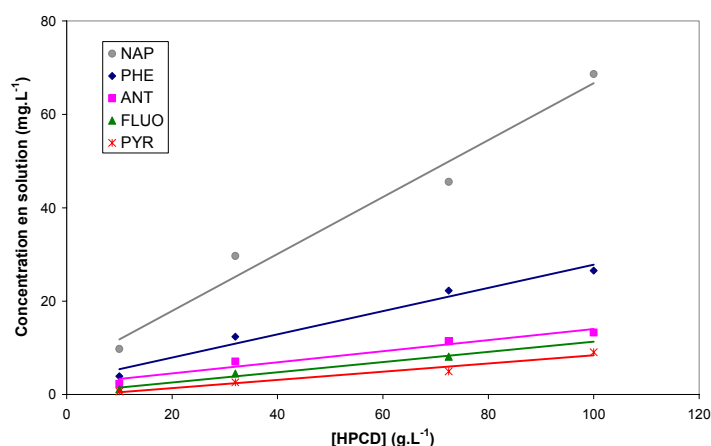


Figure 62 : Influence de la concentration en HPCD sur l'extraction des HAP (sol SITA, L/S=2, TA)

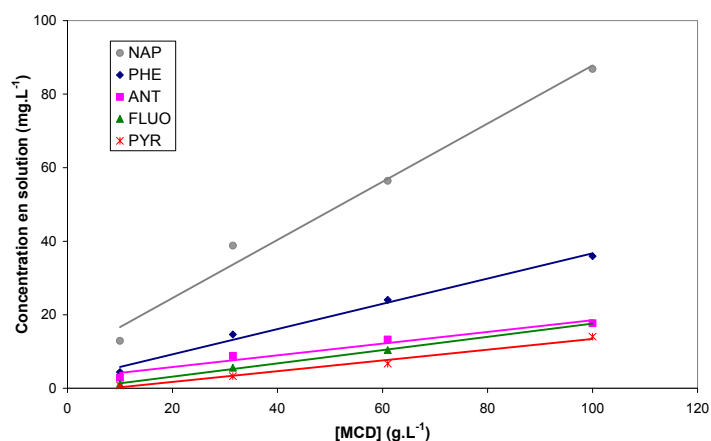


Figure 63 : Influence de la concentration en MCD sur l'extraction des HAP (sol SITA, L/S=2, TA)

Dans ces figures, l'extraction des HAP croît presque linéairement en fonction de la concentration en cyclodextrine sur la gamme de concentration étudiée. L'absence de palier nous empêche encore de déterminer la limite du domaine de validité de cette hypothèse vers les fortes concentrations en cyclodextrine, et de proposer une éventuelle optimisation de ce paramètre. Par

contre il semblerait que le modèle ne soit guère valable aux faibles concentrations puisqu'une extrapolation à des concentrations nulles en cyclodextrines conduit à des solubilités de HAP dans l'eau supérieures à celles de la littérature.

Malgré ces limitations, la linéarité observée semble confirmer la validité du modèle théorique proposé par Brusseau et son équipe (eq. 4 : $C_i^{app} = C_i^{aq} (1 + K_{CD} [CD])$). La divergence par rapport au modèle théorique provient probablement de la non-idéalité du système considéré, mais ne semble pas remettre en cause le fait que l'on puisse considérer en pratique que l'extraction est principalement un équilibre de dissolution. Ainsi on peut espérer travailler dans des conditions linéaires d'extraction, c'est-à-dire que l'augmentation de la quantité de cyclodextrine utilisée permet d'augmenter proportionnellement (mais avec un coefficient différent de 1) la quantité de HAP extraite.

2.2.7. Effet du ratio L/S

Pour confirmer l'existence d'un domaine de linéarité de l'extraction, notamment dans le cas de la BCD, l'effet du ratio L/S dans le cadre du batch percolant a été étudié sur le sol SITA. L'approche expérimentale est différente de celle employée lors des tests en milieu dispersé puisque le sol (50 g) n'est pas mis directement en contact avec un volume de solution correspondant au rapport L/S désiré. Un premier lavage est réalisé avec 100 mL de solution pendant 48h, puis elle est retirée, analysée et remplacé par 100 mL de solution propre (plus le volume de pore de solution précédente restante dans le sol). Cette opération est répétée 5 fois pour la BCD et la HPCD, et 3 fois pour la MCD en raison de problèmes techniques. Cependant un quatrième lavage a été effectué à l'eau dans ce cas.

Les résultats sont exploités en fonction des ratios L/S cumulés, pour obtenir des résultats comparables à ceux du milieu dispersé. Les concentrations extraites cumulées en HAP sont ensuite calculées en les additionnant : par exemple, pour obtenir une valeur à un ratio L/S de 6, les quantités extraites pour les trois premières expériences à L/S=2 sont additionnées. Toutefois il faut prendre en compte à chaque renouvellement le restant de solution précédente contenue dans l'eau des pores, ce qui modifie légèrement le ratio L/S, et il faut soustraire des analyses la quantité d'HAP contenue dans ce volume de pore, pris à la concentration d'équilibre de la solution précédente. Les figures 64 à 66 présentent l'évolution de la concentration extraite en fonction des ratios L/S cumulés et par renouvellement :

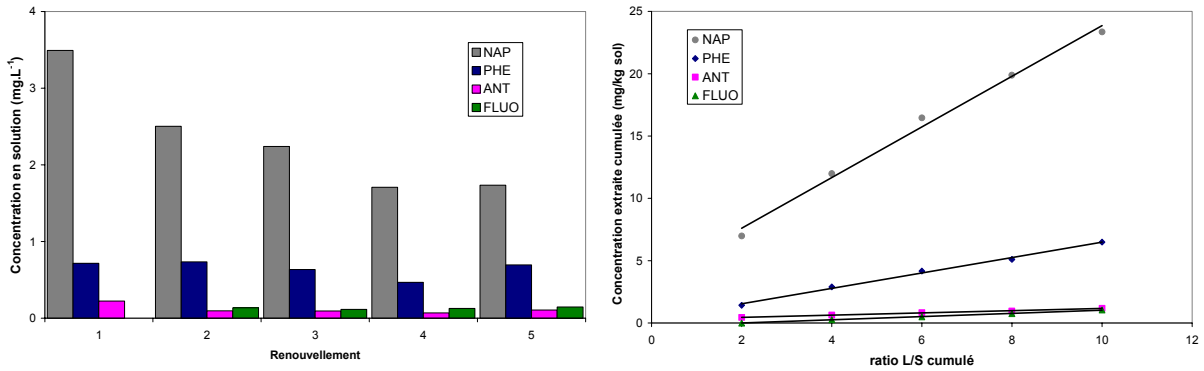


Figure 64 : Effet du ratio L/S sur l'extraction par la BCD (10 g.L⁻¹, 20°C) : à gauche, concentration extraite à chaque renouvellement de la solution, à droite, concentration extraite cumulée.

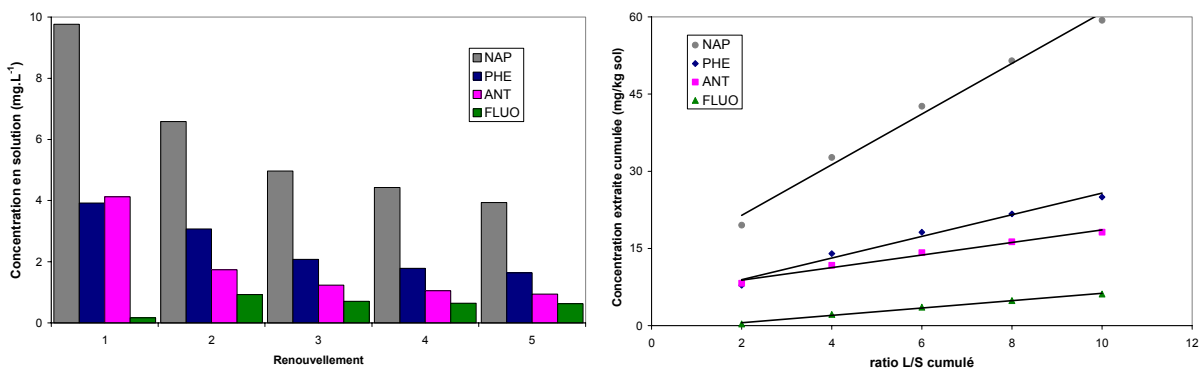


Figure 65 : Effet du ratio L/S sur l'extraction par la HPCD (10 g.L⁻¹, 20°C) : à gauche, concentration extraite à chaque renouvellement de la solution, à droite, concentration extraite cumulée.

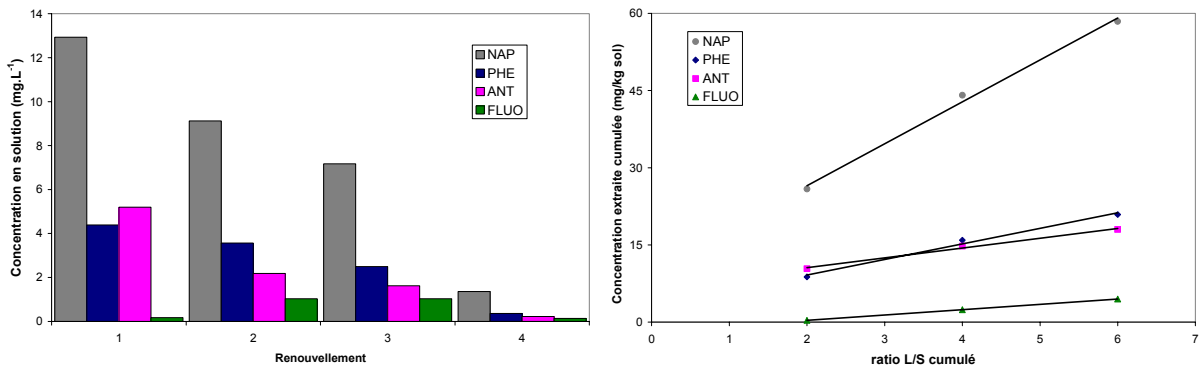


Figure 66 : Effet du ratio L/S sur l'extraction par la MCD (10 g.L⁻¹, 20°C) : à gauche, concentration extraite à chaque renouvellement de la solution, à droite, concentration extraite cumulée. Le 4^e renouvellement est réalisé à l'eau seule.

Les concentrations de HAP en solution diminuent progressivement à chaque renouvellement. Cet effet est nettement visible pour la HPCD et la MCD mais il est faible pour la BCD (excepté pour le naphtalène) certainement en raison des faibles concentrations extraites pour chaque renouvellement. Il semble notamment que l'anthracène présente une fraction facilement extractible, et une fraction plus liée au sol. Ainsi le premier lavage permet de solubiliser une concentration bien plus importante que

pour les lavages suivants. Le cumul des quantités extraites lors de chaque lavage permet de constater que l'extraction suit une évolution linéaire en fonction du rapport L/S employé. Le protocole employé permet en outre de travailler avec des solutions de renouvellement qui seront moins concentrées en matières organiques du sol, ce qui permet d'observer une meilleure linéarité du phénomène.

Cette expérience confirme donc les expériences précédentes et corrobore donc l'équation explicitant les concentrations apparentes en solution des HAP en présence de cyclodextrines (eq. 4), avec le sol SITA sur le domaine de ratio L/S étudié.

Le lavage à l'eau suivant le troisième renouvellement avec la MCD met en évidence qu'un rinçage post-traitement est nécessaire. En effet on assiste à une mobilisation des HAP non négligeable, dû à la présence résiduelle de cyclodextrine dans la porosité (0,36 mg.L⁻¹ de phénanthrène et 0,23 mg.L⁻¹ d'anthracène).

2.2.8. Conclusion

L'étude de l'extraction des HAP avec le protocole de batch percolant, qui permet d'immobiliser le sol et d'éviter sa déstructuration, est venue confirmer les résultats l'étude en milieu agité. Les tendances linéaires observées lors des extractions semblent appuyer les hypothèses théoriques formulées, notamment sur un mécanisme principal de transfert basé sur la dissolution de la NAPL. De plus l'étude thermique du traitement a conduit à une conclusion intéressante, puisqu'il semblerait que le procédé soit globalement très peu sensible aux variations modérées de température, et donc assez souple dans sa mise en application. L'absence d'agitation ou de mise en suspension du sol n'a pas compromis les capacités d'extraction des cyclodextrines, qui semblent un moyen efficace de traiter les pollutions par des HAP dans des conditions similaires à celles utilisées.

2.3. Synthèse comparative

2.3.1. Comparaison entre les protocoles opératoires

L'étude de l'extraction des HAP a été réalisée selon deux protocoles très différents en termes de génie chimique. En effet le batch agité (milieu dispersé) s'apparente à un réacteur parfaitement agité multiphasique (phase liquide aqueuse, NAPL et phase solide), tandis que le batch percolant correspond à un réacteur multiphasique à lit fixe.

Ainsi, en termes d'efficacité d'extraction à l'équilibre chimique les résultats peuvent être fort différents selon le mécanisme réactionnel envisagé. Dans le cas d'une extraction liée à un équilibre d'adsorption/désorption, la démultiplication de la surface spécifique liée à la déstructuration de la

matrice du sol (séparation selon diverses phases granulométriques, désagrégation des associations sable-argile...), influencerait fortement la concentration finale des HAP en phase aqueuse. Au contraire, une extraction liée à une dissolution serait beaucoup moins sensible à ce phénomène à l'équilibre.

Pour rassembler les données issues des deux protocoles afin de les comparer entre elles, les concentrations aqueuses en cyclodextrines ont été converties en masse de cyclodextrine par unité de masse de sol (g de cyclodextrine par kg de sol), et les concentrations en HAP en pourcentage d'extraction par rapport à l'état initial du sol. Les graphes étant très similaires, seuls ceux concernant le traitement par la HPCD sont présentés dans les figures 67 et 68 :

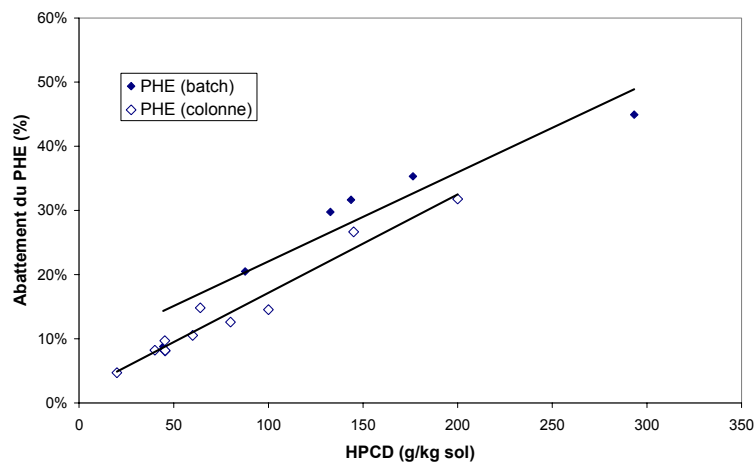


Figure 67 : Comparaison du taux d'abattement du phénanthrène sur le sol SITA en fonction de la quantité de HPCD pour le milieu agité (batch) et le batch percolant (colonne)

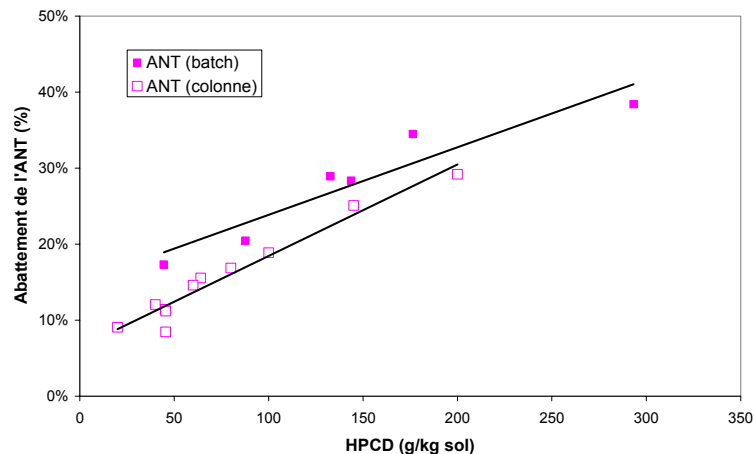


Figure 68 : Comparaison du taux d'abattement de l'anthracène sur le sol SITA en fonction de la quantité de HPCD pour le milieu agité (batch) et le batch percolant (colonne)

Ces figures permettent de constater que le comportement d'extraction est quasiment identique entre les deux protocoles. La différence dans les ordonnées à l'origine, et donc dans la valeur d'extraction absolue, est dû au fait que la surface d'échange entre la phase NAPL et la phase aqueuse

est probablement fortement augmentée dans le protocole milieu dispersé. Ainsi, bien que les données suivent la même tendance, elles ne se superposent pas exactement et on note de meilleurs résultats (avantage d'environ 10 %) avec le protocole en milieu dispersé, ce qui est probablement dû à l'augmentation de surface de contact entre le liquide et le solide, et à l'agitation forcée du réacteur qui provoque peut être la mise en suspension de colloïdes. Les tendances d'extraction semblent toutefois se recouper pour des quantités de cyclodextrines supérieures à 250 g.kg⁻¹ environ. La faible différence de résultats confirme ainsi le mécanisme de dissolution et non de désorption des HAP.

Il faut noter que l'on raisonne ici en pourcentage d'extraction, et ainsi le phénanthrène semble être moins bien extrait, bien que les quantités extraites (molaires ou masse) soient supérieures à l'anthracène car la pollution du sol SITA contient beaucoup plus de phénanthrène (200 mg.kg⁻¹) que d'anthracène (71 mg.kg⁻¹).

Les données provenant d'autres sols confirment eux aussi le comportement linéaire, par exemple pour le sol CNRSSP2, où la figure 69 rassemble les résultats obtenus en batch en faisant varier soit la concentration de HPCD soit le ratio L/S :

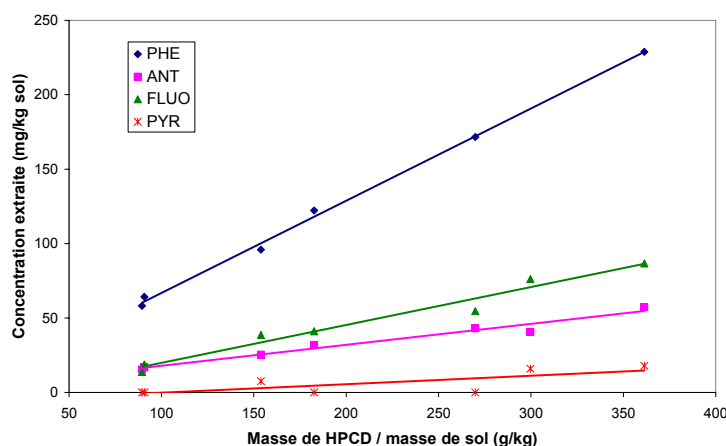


Figure 69 : Concentration extraite du sol de 4 HAP sur le sol CNRSSP2 en fonction de la quantité de HPCD apportée par masse de sol (batch agité)

Le même type de comportement linéaire que pour le sol SITA se retrouve ici (de même pour les sols POLDEN et CNRSSP4, figures disponibles en Annexe I), et sur un domaine de concentration de HPCD plus grand que sur le sol SITA (90-360 g.kg⁻¹), mais avec une pollution initiale beaucoup plus importante (risque d'épuisement plus faible).

2.3.2. Comparaison entre les types de cyclodextrines

L'étude de l'extraction des HAP à l'équilibre a été basée sur trois cyclodextrines différentes : la β -cyclodextrine naturelle (BCD), l'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HPCD) et la méthyl- β -cyclodextrine (MCD). Ces deux dernières sont des dérivés de la cyclodextrine, où la greffe de groupes

fonctionnels a pour conséquence d'améliorer fortement la solubilité aqueuse, et donc leur domaine d'utilisation (la solubilité aqueuse de la BCD étant limitée à 18 g.L^{-1} à 20°C).

Afin de pouvoir comparer l'efficacité des différents types de cyclodextrines entre elles, les concentrations seront exprimées en millimoles de cyclodextrine par unité de masse de sol (kg). En effet les masses molaires des cyclodextrines sont sensiblement différentes (cf. bibliographie). Les diverses expériences menées sur le sol SITA (effet de la concentration, effet du ratio L/S), réalisées avec un même protocole, sont regroupées sur un même graphe.

Les figures 70 et 71 présentent les pourcentages d'extraction du phénanthrène et de l'anthracène en batch percolant :

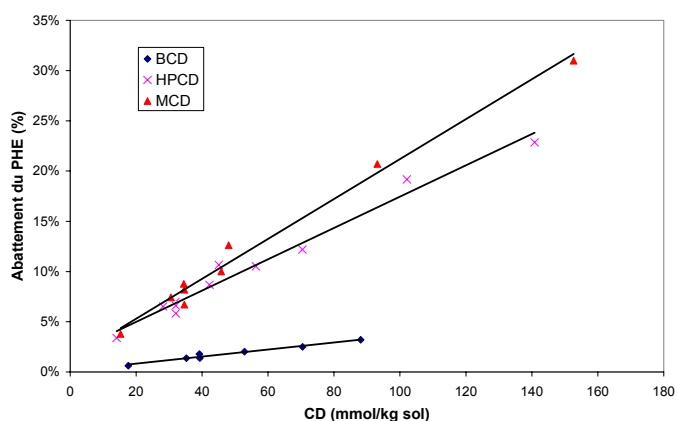


Figure 70 : Pourcentage de phénanthrène extrait en batch percolant par la BCD, HPCD et MCD en fonction de la quantité de cyclodextrine.

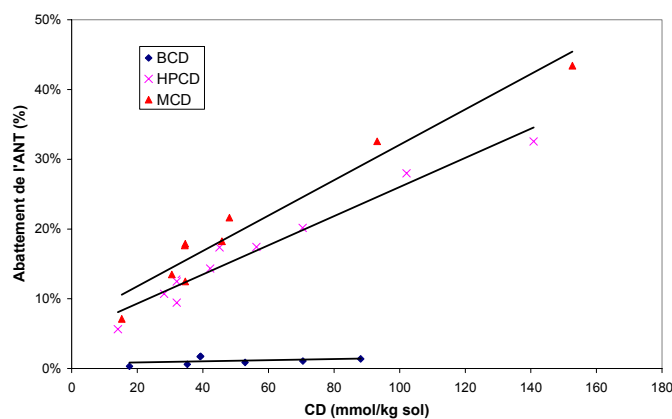


Figure 71 : Pourcentage d'anthracène extrait en batch percolant par la BCD, HPCD et MCD en fonction de la quantité de cyclodextrine.

L'utilisation du protocole batch percolant conduit à une nette hiérarchisation dans l'efficacité d'extraction : $\text{MCD} > \text{HPCD} \gg \text{BCD}$. Pour de faibles quantités (jusqu'à environ 50 mmol de cyclodextrine par kg de sol), la différence entre HPCD et MCD semble négligeable et leurs efficacités semblent comparables. Au-delà, la MCD s'avère plus performante (environ 10 % d'extraction de mieux vers 150 mmol/kg sol), et il conviendra de faire une étude économique pour décider quel produit utiliser si l'on choisit de travailler avec de telles quantités.

Dans toutes les configurations, la BCD est clairement beaucoup moins efficace, l'extraction de l'anthracène n'étant que faiblement influencée par l'accroissement de la quantité de BCD. Son utilisation ne se justifiera que dans le cas d'un coût global d'opération bien inférieur, ou dans le cas d'un impératif de biodégradation rapide, cette cyclodextrine étant très rapidement biodégradable. Pour tous les HAP considérés, cette hiérarchie concernant l'efficacité est respectée entre les cyclodextrines.

Les résultats détaillés pour le sol SITA sont transposables aux autres sols, ainsi que le montre la figure 72 pour le sol CNRSSP2 :

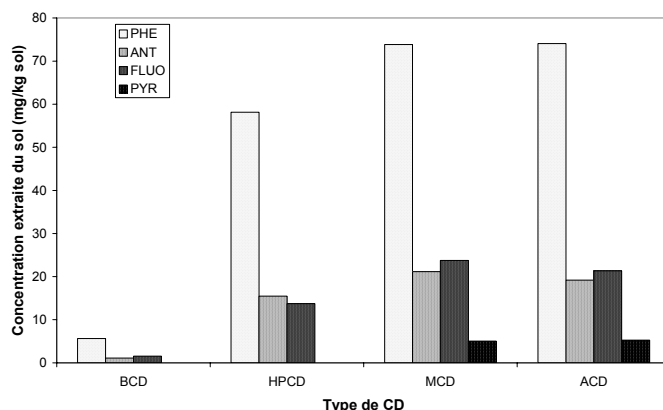


Figure 72 : Comparaison d'efficacité entre 4 cyclodextrines sur le sol CNRSSP2 ($[BCD]=15 \text{ g.L}^{-1}$, $[HPCD]=[MCD]=[ACD]=30 \text{ g.L}^{-1}$, batch, $L/S=3$, TA)

La figure 72 permet de comparer aussi les performances de l'acétyl- β -cyclodextrine (ACD), peu utilisée dans cette étude avec les 3 cyclodextrines précédentes. L'ACD obtient des résultats compris entre ceux de la HPCD et de la MCD, mais présente l'inconvénient de s'adsorber sur les sols de façon plus prononcée.

2.3.3. Comparaison entre les différents sols

Si les différentes cyclodextrines ont un comportement similaire pour l'extraction des HAP, les performances du procédé varient grandement entre les divers sols. La figure 73 récapitule les résultats obtenus à l'équilibre pour 7 sols, dans les mêmes conditions (milieu dispersé à température ambiante, pour un ratio L/S de 3 avec de la HPCD à 30 g.L^{-1}) :

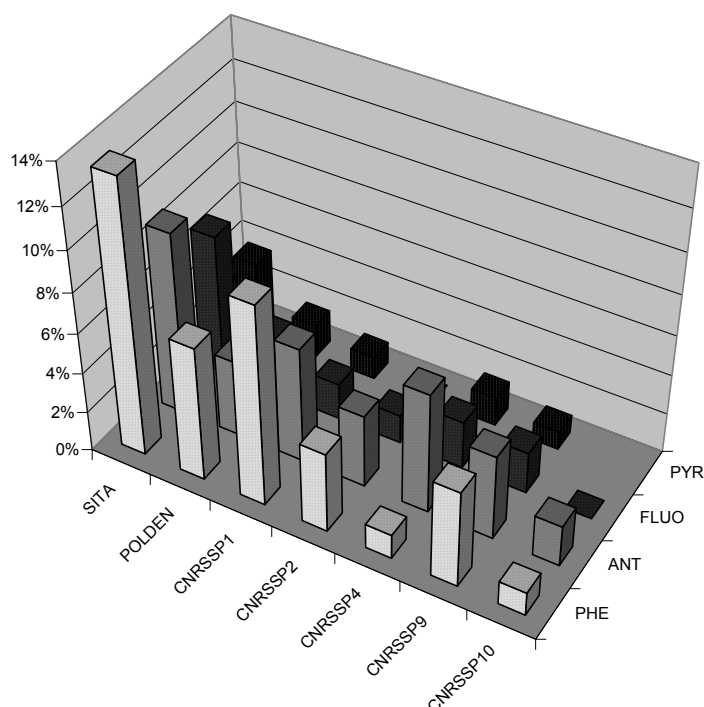


Figure 73 : Comparaison des taux d'abattement pour 3 HAP pour 7 sols. ($[HPCD]=30 \text{ g.L}^{-1}$, batch, $L/S=3$, TA)

De grands écarts d'efficacité peuvent être constatés entre les divers sols, de 1 à 10 environ (abattement des HAP par rapport à l'état initial). Cela peut dépendre de nombreux paramètres : du sol et ses caractéristiques géochimiques (taux de carbone organique, répartition granulométrique, présence d'argiles à grande surface spécifique...) ou encore de la nature de la pollution (concentration, composition, viscosité, ancienneté...). Une explication basée sur les propriétés du sol a été tentée, et les performances obtenues en fonction du taux de carbone organique total du sol sont présentées dans la figure 74, celles en fonction du taux de fines dans la figure 75 :

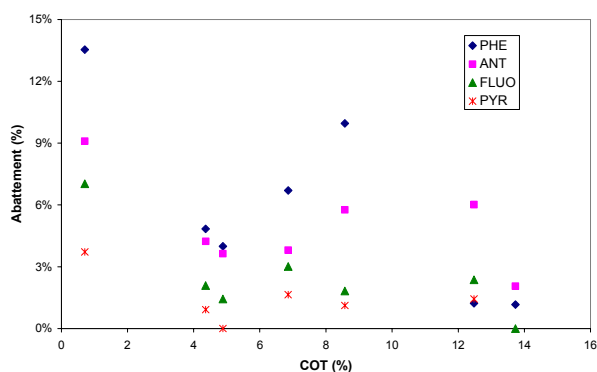


Figure 74 : Taux d'abattement pour 4 HAP en fonction du taux de COT pour 7 sols. ($[HPCD]=30 \text{ g.L}^{-1}$, batch, $L/S=3$, TA)

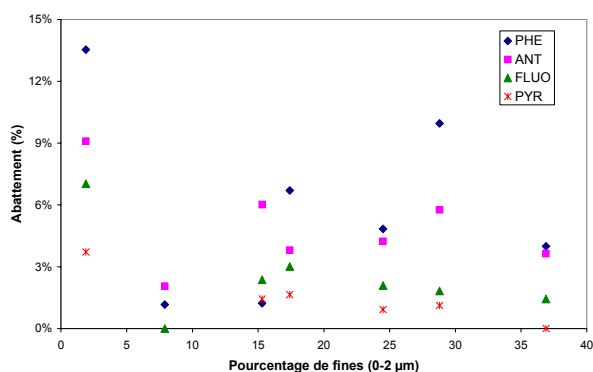


Figure 75 : Taux d'abattement pour 4 HAP en fonction du taux de fines (0-2 μm) pour 7 sols. ($[HPCD]=30 \text{ g.L}^{-1}$, batch, $L/S=3$, TA)

L'examen de ces deux ne fait pas ressortir de tendance nette qui montrerait l'influence du taux de COT ou de fines granulométriques sur l'extraction des 3 HAP présentés.

Une diminution du taux d'extraction des 3 HAP considérés quand le sol contient un grand taux de carbone organique total ne ressort pas clairement de l'observation de la figure 74. D'après la littérature (Chiou et al, 1985, Bollag, 1992), une baisse de performance d'extraction en fonction du taux de COT dans le sol est souvent remarquée car la matière organique du sol est connue pour lier fortement les polluants organiques. De même, les argiles étant connues pour posséder un fort pouvoir adsorbant envers les composés organiques (Calvet, 1989, Chung et Alexander, 2002) qui pourrait entraîner une baisse des performances d'extraction, mais celle n'est pas nettement visible dans la figure 75. Mais il convient de noter que l'on n'a pas accès avec les analyses granulométriques au taux réel d'argile (alumino-silicates en feuillets), seules les fines granulométriques sont ici mesurées, la proportion d'argile en leur sein peut être très variable. Seul le sol SITA, en comparaison avec les autres sols, semble répondre aux tendances observées dans la littérature.

Les différences de performances peuvent aussi être dues aux caractéristiques de la pollution, qui ne sont pas connues, car elle contient bien plus que les 16 HAP présentés, et ses propriétés (âge, viscosité, composition,...) peuvent être très variées. Les figures suivantes donnent les concentrations de 4 HAP en solution (visibles en Annexe I) en fonction de leur fraction massique parmi les 16 HAP (figure 76) et leur concentration initiale sur le sol (figure 77) lors d'expériences dans des conditions similaires, en milieu agité avec un ratio L/S de 3.

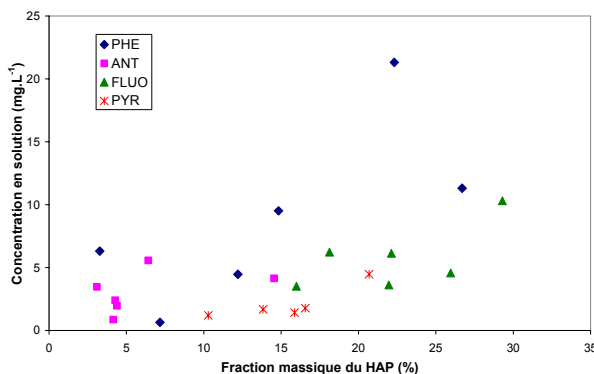


Figure 76 : Concentration en solution pour 4 HAP en fonction de leur fraction massique pour 7 sols. ([HPCD]=30 g.L⁻¹, batch, L/S=3, TA)

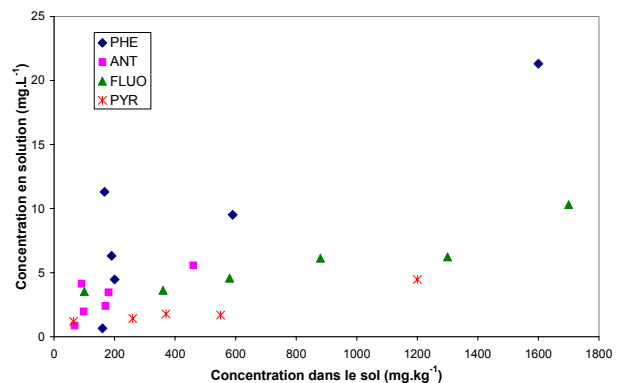


Figure 77 : Concentration en solution pour 4 HAP en fonction de leur concentration initiale dans 7 sols. ([HPCD]=30 g.L⁻¹, batch, L/S=3, TA)

Ces deux figures semblent indiquer un accroissement des concentrations apparentes en solutions en fonction de leur fraction massique parmi les 16 HAP analysés (à défaut de pouvoir calculer la fraction massique au sein de la pollution) ou de leurs concentrations initiales sur le sol. Cela semble ainsi étayer l'hypothèse d'une dissolution des HAP de la NAPL selon la loi de Raoult (équ. 5: $C_i^{aq} = X_i \cdot \gamma_i \cdot S_i$), qui postule que plus la fraction massique d'un HAP est élevée, plus sa concentration en

solution le sera. Toutefois la corrélation est assez faible et les résultats varient considérablement autour de ces « tendances », particulièrement pour le phénanthrène.

Le manque d'analyses précises et complexes sur les caractéristiques du sol et de la pollution empêche donc l'établissement de prévisions fiables sur les performances d'extraction des HAP par les cyclodextrines que l'on peut attendre pour un sol inconnu. Ainsi la réalisation d'essais tels que ceux réalisés dans ce chapitre est indispensable avant d'envisager la dépollution d'un sol.

2.3.4. Estimation des performances pour différents sols

Les quantités de cyclodextrines utilisées dans ce chapitre ne suffisent pas à extraire la totalité des HAP cibles. L'utilisation d'un protocole de lixiviation en colonne, sans recirculation, permettra d'augmenter ces quantités, et il est intéressant d'essayer de prévoir, à partir des données à l'équilibre, quelles quantités permettront d'atteindre un abattement satisfaisant. Une extraction de 80 % des HAP a été choisie arbitrairement car au-delà de celle-ci l'extraction risque de devenir très difficile car les polluants restants seront ceux fortement liés au sol, et ainsi les performances ne seront certainement plus linéaires. Cela fait aussi référence à la loi empirique de Pareto : 20 % des moyens permettent d'atteindre 80 % des objectifs.

Ainsi à titre indicatif, à partir des données de la figure 73, les résultats obtenus à l'équilibre ont été extrapolés à des valeurs d'abattement supérieures, en utilisant la linéarité du processus d'extraction. Les quantités de HPCD nécessaire pour atteindre ce but pour chaque HAP et chaque sol sont présentées dans le tableau 27 :

Tableau 27 : Estimation de la quantité de HPCD (g/kg de sol) nécessaire à extraire 80% de chaque HAP, basé sur les expériences en milieu agité ($[HPCD]=30 \text{ g.L}^{-1}$, $L/S=3$, TA)

Sol	PHE	ANT	FLUO
SITA	532	791	1024
POLDEN	1074	1894	2390
CNRSSP1	723	1249	3956
CNRSSP2	1802	1982	5008
CNRSSP4	5883	1197	3046
CNRSSP9	1489	1700	3445
CNRSSP10	6179	3502	

Ainsi on peut estimer que si la tendance d'extraction restait linéaire, il faudrait apporter plus de 500 g de HPCD par kg de sol pour extraire 80 % de phénanthrène (en milieu dispersé) mais plus de 1000 pour le sol POLDEN, et bien plus pour les sols CNRSSP, fortement contaminés. Cela peut paraître des quantités très importantes si l'on raisonne en terme de concentration de HPCD avec un ratio L/S de 3 (respectivement plus de 160 g.L^{-1} et 330 g.L^{-1} pour les sols SITA et POLDEN) mais cela est plus raisonnable en faisant varier le rapport L/S. En effet 10 L/kg de HPCD à 5 % (50 g.L^{-1})

suffisent à extraire 80 % du PHE du sol SITA. Ainsi une optimisation volume/concentration basé sur les coûts (frais d'opération/frais de produits) sera nécessaire dans le cas d'une opération industrielle.

3. Epuration des effluents à l'équilibre en milieu dispersé

3.1. Protocole

Objectif

L'utilisation de la résine hydrophobe Amberlite XAD-2 doit permettre d'adsorber les HAP contenus dans les effluents, permettant de recycler la solution de cyclodextrine. La méthode en milieu dispersé a été employée pour mesurer le partage d'un polluant entre la résine et une phase liquide. L'évolution temporelle, le ratio L/S et la température seront les paramètres à étudier. L'efficacité d'épuration sera mesurée par dosage des HAP restants en solution.

Principe

Les expériences sont réalisées en condition batch avec agitation. Un échantillon de résine Amberlite XAD-2 est mis en contact avec un volume de solution correspondant à un rapport L/S défini. La résine étant homogène, la méthode des réacteurs en parallèle (un par mesure) a été privilégiée, à l'exception de l'étude cinétique où tous les prélèvements sont effectués dans un seul réacteur. Les valeurs d'adsorption des HAP sur la résine sont déduites de la concentration résiduelle mesurée dans la solution par HPLC. Le ratio liquide-résine (L/S), la température et le temps de contact sont les variables étudiées.

Protocole expérimental

La résine XAD-2 est soigneusement lavée avant chaque utilisation. Une dizaine de lavages en batch agité (ratio L/S de 3) avec de l'acétone, puis 3 lavages à l'eau pure afin d'éliminer les traces de solvants et d'éventuels composés hydrosolubles sont effectués. Les réacteurs utilisés sont des flacons en verre brun de 60 mL équipés de bouchons à vis en PTFE. Les flacons sont agités sur l'éluteur rotatif (15 tr.min^{-1}). A des temps définis, un flacon est mis à décanter pendant 5 minutes, puis environ 0,5 mL de surnageant sont prélevés à l'aide d'une seringue en verre équipée d'une aiguille en acier, et d'un filtre de seringue Millipore $0,45 \mu\text{m}$ en PTFE afin d'éliminer les éventuelles particules de résine en suspension.

3.2. Etude cinétique

Cette étude a été menée dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre un équilibre apparent, et les concentrations à cet équilibre. Un réacteur de 125 mL contenant 75 mL d'effluent de lavage du sol SITA par la HPCD et 3 g de résine XAD-2 a été utilisé, les prélèvements étant d'environ 0,5 mL. Cela correspond à un ratio L/S de 25 (soit 40 g.L⁻¹ de résine). La cinétique d'adsorption des HAP sur la résine est présentée dans la figure 78, qui montre l'évolution du pourcentage d'adsorption des HAP présents initialement dans la solution :

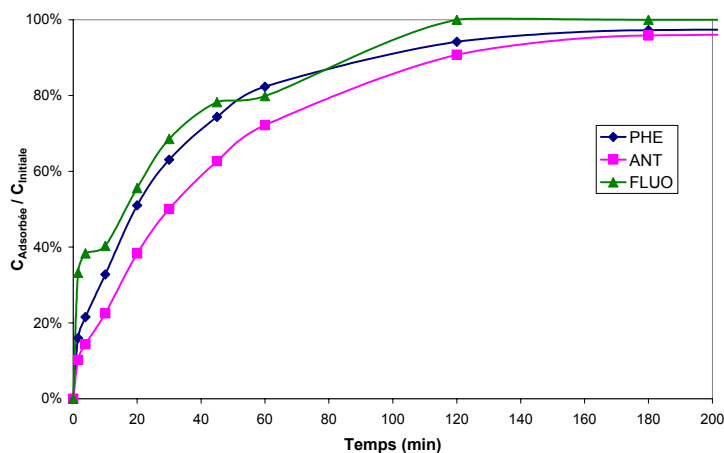


Figure 78 : Adsorption du PHE, ANT et du FLUO sur la résine en fonction du temps (effluent de lavage de sol, 40 g.L⁻¹ de résine, 23°C)

Cette figure permet d'observer que l'adsorption des HAP sur la résine est un processus relativement lent, comparativement plus lent que l'extraction des HAP du sol. Il conviendra donc de prêter une attention particulière au temps de contact pour l'épuration des effluents qui ne dépasse 90 % qu'au-delà de 2 h de contact. Cette cinétique est spécifique au protocole choisi, car on définit ici une concentration précise (ici 40 g.L⁻¹) de résine mise en contact avec l'effluent, ce qui ne préjuge pas des performances réelles que l'on peut attendre en fonctionnement continu (colonne), forme sous laquelle la résine sera exploitée. Il s'agit plutôt de définir les conditions d'équilibre dans un milieu biphasique : lors de l'utilisation en colonne l'effluent s'appauvrit en HAP au fur et à mesure de sa traversée du lit de résine, changeant donc les conditions microscopiques d'équilibre.

Il faut noter qu'un effluent de lavage de sol a été utilisé ici, ce qui permet de se placer dans des conditions réalistes où la solution à épurer contient un taux non négligeable (coloration visible) de composés organiques dissous. Ceux-ci peuvent provoquer une compétition d'équilibres d'adsorption, qui peut réduire les capacités d'adsorption des HAP sur la résine, la coloration de celle-ci montrant qu'elle fixe aussi les matières organiques.

3.3. Effet de la température

Comme les phénomènes d'adsorptions sont sensibles à la température une étude de l'adsorption des HAP sur la résine a été réalisée en faisant varier la température entre 0 et 60°C. Les concentrations résiduelles en phénanthrène et anthracène ont été mesurées à différentes températures après 2 h de contact avec la résine à 40 g.L⁻¹, sous agitation, d'effluents de lavage du sol SITA et sont présentées dans la figure 79 :

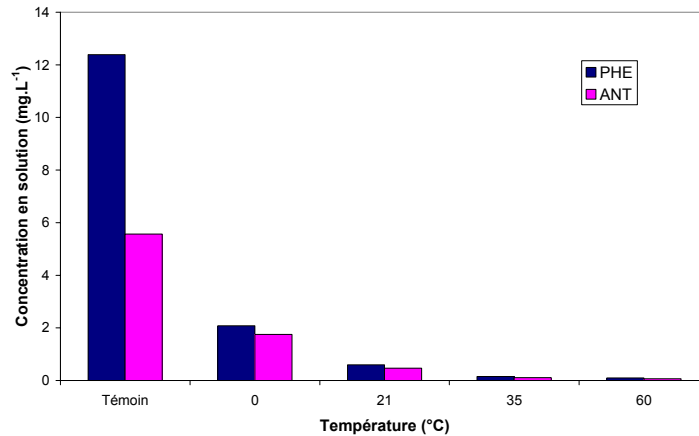


Figure 79 : Concentration de PHE et d'ANT restants en solution (effluent de lavage de sol) en fonction de la température (120 min, 40 g.L⁻¹ de résine)

Il apparaît très clairement que l'augmentation de la température améliore la capacité de sorption de la résine. L'étude cinétique n'a pas été réalisée pour toutes les températures ainsi il est a priori difficile de savoir si cette amélioration provient d'une cinétique plus rapide ou d'une concentration à l'équilibre plus grande, puisque le temps d'arrêt de l'expérience a été fixé à 2h. Toutefois il est évident au vu de ces résultats qu'un apport de chaleur sera bénéfique à l'efficacité globale du système.

3.4. Effet du ratio L/S

La détermination de la quantité de résine nécessaire pour épurer un volume d'effluent donné a été réalisée en utilisant plusieurs aliquotes d'effluent mélangées à des quantités croissantes de résine. La quantité de résine apportée à un même volume d'effluent lors de ces essais est comprise entre 0 et 160 g.L⁻¹, comme le temps de passage dans une colonne de résine est généralement court, le temps de contact choisi a été fixé à 30 min, à température ambiante. Les concentrations résiduelles en solution de 4 HAP cibles en fonction de la quantité de résine mise en contact sont présentées dans la figure 80 :

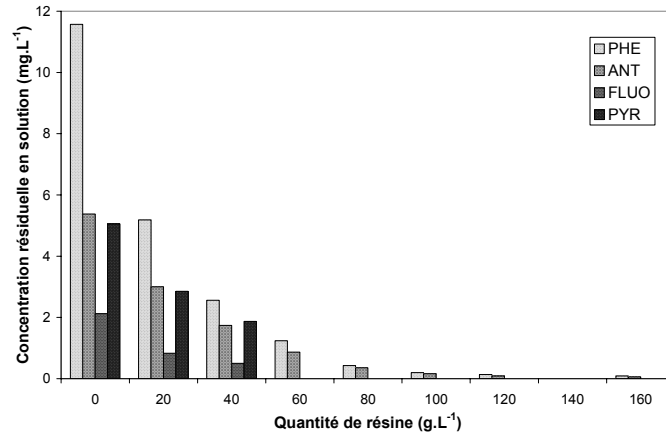


Figure 80 : Concentration résiduelle en PHE, ANT, FLUO et PYR en solution (effluent de lavage de sol) en fonction de la quantité de résine (30 min, 23°C)

Comme attendu, l'efficacité de l'épuration croît avec la quantité de résine mise en contact avec l'effluent même si le temps de contact est plus court que celui nécessaire à l'établissement de l'équilibre, rarement atteint en conditions réelles. On peut noter que l'adsorption de tous les HAP ne se fait pas à la même vitesse. Les isothermes d'adsorptions du phénanthrène et de l'anthracène ont pu être déterminés, et la figure 81 propose une courbe de simulation représentant le plus fidèlement les points expérimentaux :

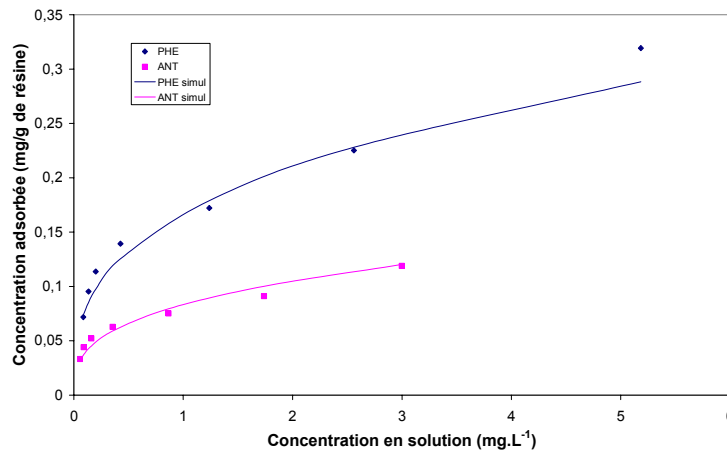


Figure 81 : Isothermes d'adsorption du PHE et de l'ANT dans un effluent de lavage de sol (30 min, 23°C). Courbes de simulation : PHE, $C_{ads} = 1/6 \times C_{sol}^{1/3}$, ANT, $C_{ads} = 1/12 \times C_{sol}^{1/3}$.

La figure 81 montre que la relation liant la concentration en HAP adsorbée sur la résine et la concentration résiduelle en solution à l'équilibre n'est pas linéaire. A partir des données expérimentales des courbes de tendance ont été calculées, et les plus proches donnaient pour le phénanthrène et l'anthracène une concentration adsorbée sur la résine évoluant comme la puissance 1/3 de la concentration en solution. Les relations obtenues sont pour le phénanthrène : $C_{ads} = 1/6 \times C_{sol}^{1/3}$

^{1/3}, et pour l'anthracène, $C_{ads}=1/12 \times C_{sol}^{1/3}$. Cela correspond aux isothermes de Freundlich qui sont des relations empiriques de la forme :

$$C_{ads}=K_f \times C_{sol}^n,$$

où K_f est la constante de Freundlich qui est un indicateur de la capacité d'adsorption d'un solide, et n un nombre inférieur à 1 (Calvet, 1989).

Pour les solides décrits par cette relation, plus le nombre de sites d'adsorption occupés par les molécules de HAP augmente, plus l'adsorption de nouvelles molécules est difficile. Les HAP se disposent en une monocouche sur la surface solide. La comparaison entre ces deux HAP montre que le phénanthrène a une meilleure affinité pour la résine que l'anthracène, ainsi il sera préférentiellement adsorbé sur la résine.

3.5. Adsorption des cyclodextrines par la résine

Le procédé d'épuration à l'aide de résine repose sur le principe de l'adsorption préférentielle des HAP, sur la résine hydrophobe, ne laissant en solution que les cyclodextrines et d'autres composés non adsorbés. Les cyclodextrines ne doivent pas interagir avec la résine afin de pouvoir être recyclées. Afin de mesurer l'adsorption éventuelle des cyclodextrines, des effluents de lavages de sol ont été mis en contact avec des quantités croissantes de cyclodextrines (0-120 g.L⁻¹ de XAD-2). La figure 82 montre la baisse de concentration de cyclodextrine dans les solutions, et la figure 83 la proportion de cyclodextrine perdue par adsorption sur la résine :

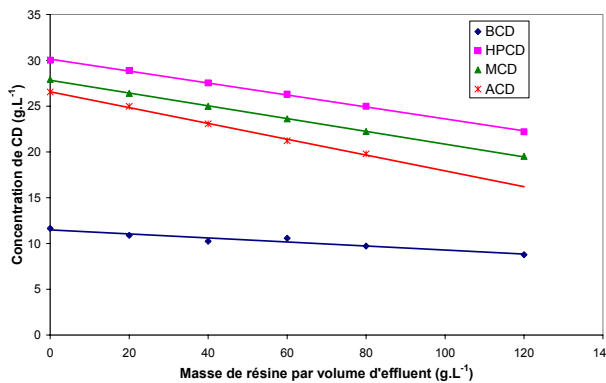


Figure 82 : Evolution de la concentration de CD en fonction de la quantité de résine (effluent de lavage de sol, 25°C, 3h)

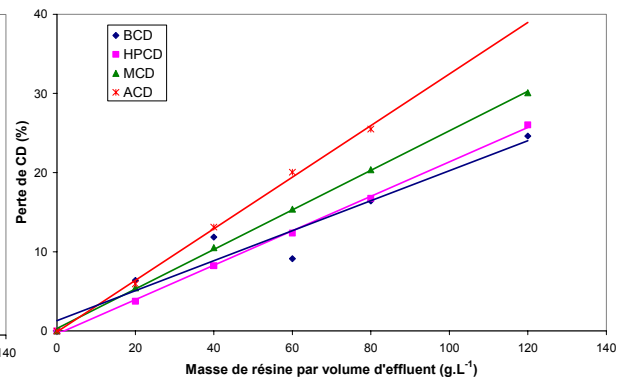


Figure 83 : Perte de CD en fonction de la quantité de résine (effluent de lavage de sol, 25°C, 3h)

Les cyclodextrines sont significativement adsorbées par la résine, la figure 82 montre que la concentration en cyclodextrine en solution baisse de plusieurs grammes par litres : entre 0 et 120 g.L⁻¹ la BCD passe de 11,6 à 8,8 g.L⁻¹, la HPCD de 30,0 à 22,2 g.L⁻¹, la MCD de 27,9 à 19,5 g.L⁻¹, l'ACD de 26,5 à 19,8 g.L⁻¹. Cela représente une proportion importante de cyclodextrine adsorbée sur la résine, la figure 83 montre que la perte peut atteindre 25 à 30 %. Ces pertes devront être prises en compte si les solutions considérées doivent être recyclées pour un nouveau lavage, mais doivent

toutefois être relativisées car l'adsorption des cyclodextrines est probablement énergétiquement faible (car elles sont hydrophiles), et donc facilement réversible. En effet, il est probable que les HAP se fixeront préférentiellement sur la résine, désorbant alors les cyclodextrines. Cela sera vérifié au chapitre suivant.

L'affinité des diverses cyclodextrines pour la résine peut aussi être observée par l'étude de la perte de celles-ci en fonction du ratio massique cyclodextrine/résine. La figure 84 montre ainsi l'évolution des pertes de 4 cyclodextrines en fonction de ce ratio à température ambiante :

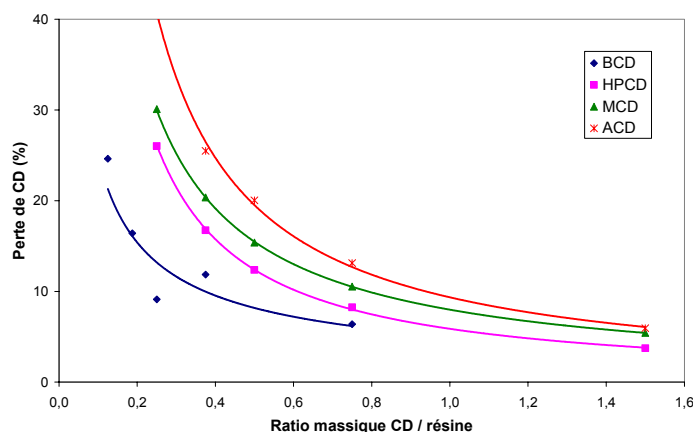


Figure 84 : Perte de CD en fonction du ratio massique entre la CD et la résine, en milieu agité (effluent de lavage de sol, 25°C, 3h)

Cette représentation permet de mieux apprécier la différence d'affinité des 4 cyclodextrines utilisées. L'ACD, la MCD, la HPCD et la BCD présentent dans cet ordre une affinité décroissante pour la résine. Ainsi l'ACD se fixera en plus grande quantité que les 3 autres lorsque la résine est en grande concentration dans le milieu, mais il est intéressant de noter que les pourcentages de perte des 4 cyclodextrines semblent converger vers les mêmes valeurs quand la cyclodextrine est en excès face à la résine (le nombre de site d'adsorption de la résine étant fini).

3.6. Conclusion

L'utilisation de la résine XAD-2 pour épurer les effluents de lavage de sol a donné des résultats encourageants. Bien que l'adsorption des HAP se fasse de manière satisfaisante, certaines réserves apparaissent : la cinétique d'adsorption semble assez lente, ce qui nécessitera de prêter une attention particulière aux temps de contact lors de l'utilisation en colonne, et les cyclodextrines semblent être aussi fixées sur la résine. Il conviendra donc de vérifier que cette fixation est facilement réversible au profit de l'adsorption des polluants. La température favorise l'épuration en augmentant les quantités de HAP fixées ou la cinétique, mais pour des raisons pratiques, elle ne fera pas l'objet de recherches lors de l'utilisation en colonne. Enfin les isothermes d'adsorption indiquent qu'il semble y avoir une compétition d'équilibre d'adsorption entre les divers HAP, qui pourra entraîner des performances d'épuration différentes entre eux.

4. Conclusion

Ce chapitre avait pour but d'évaluer les performances maximales (à l'équilibre) de cyclodextrines dans le traitement de sols pollués par des HAP, provenant de différents anciens sites d'usine à goudron, ainsi que celles d'un dispositif de recyclage des effluents générés par la résine hydrophobe XAD-2. L'ensemble du travail sur le panel de sol a conduit à diverses conclusions quant à l'utilisation des cyclodextrines comme agent d'extraction des HAP:

La cinétique a montré que la mise en solution des HAP par les cyclodextrines est rapide. Le temps pour atteindre un régime stationnaire est de l'ordre de quelques dizaines de minutes en milieu dispersé.

Les concentrations en HAP augmentent de façon significative en présence de cyclodextrines. Cette augmentation est linéaire avec la quantité de cyclodextrine mis en contact avec le sol, que ce soit par augmentation de la concentration en cyclodextrine ou par accroissement du ratio liquide/solide. Par exemple, l'utilisation de MCD à raison de 300 g/kg de sol SITA permet d'extraire environ 50 % du phénanthrène et 65 % de l'anthracène soit environ respectivement 150 et 300 fois plus que 3 L d'eau pure par kg de sol.

Dans les conditions de notre étude, l'extraction paraît peu sensible aux variations de température. Il semblerait qu'il y ait un effet de compensation entre l'augmentation de la solubilité aqueuse des HAP avec la température et la déstabilisation concomitante du complexe cyclodextrine-HAP. Cela permet d'espérer travailler avec une efficacité presque constante entre 5 et 35 °C.

Les protocoles milieu dispersé et batch percolant présentent une différence d'efficacité d'extraction d'environ 10 % pour les quantités de cyclodextrines inférieures à 250 g.kg⁻¹. Les meilleurs résultats, obtenus en milieu dispersé, semblent être liés à l'augmentation de la surface de contact liquide-solide.

Les trois cyclodextrines majoritairement utilisées ne sont pas d'efficacité équivalente : la BCD, la forme naturelle et la moins onéreuse, est nettement moins active que la HPCD, elle-même légèrement moins efficace que la MCD. Toutefois la MCD se trouve plus adsorbée sur le sol que la HPCD et l'utilisation de la BCD est limitée par sa faible solubilité aqueuse. Une application à l'échelle industrielle nécessitera donc une étude plus approfondie du compromis efficacité/prix pour ces trois cyclodextrines. Pour la suite de cette étude, la HPCD sera la cyclodextrine utilisée pour l'extraction des HAP.

L'étude d'un panel de sol montre l'importance des caractéristiques du sol et celles de la pollution à traiter. Ces paramètres sont très complexes et difficiles à quantifier mais il apparaît que les cas défavorables sont ceux d'un sol comportant un fort taux d'argile et de carbone organique et probablement une pollution ancienne, qui est alors plus fortement fixée au sol.

La résine XAD-2 a montré de bonnes capacités pour éliminer les HAP des effluents générés par le lavage de sol, en les adsorbant quantitativement. Toutefois le temps de traitement semble relativement long en milieu agité (2 à 3h) et les cyclodextrines sont aussi adsorbées de manière significative par la résine.

L'ensemble de ces résultats montre un fort potentiel quant à l'utilisation des cyclodextrines pour le traitement des sols pollués par des HAP. Les expériences de chapitre constituent une première étape vers la mise au point d'un procédé complet de décontamination des sols par les cyclodextrines incluant le traitement des effluents par la résine XAD-2. Le prochain chapitre permettra de transposer les résultats obtenus à l'équilibre dans un scénario dynamique de lixiviation de colonne.

Chapitre III

Etude de l'extraction des HAP et de l'épuration des effluents en continu

1.	<i>Introduction.....</i>	<i>163</i>
2.	<i>Etude de l'extraction continue des HAP.....</i>	<i>163</i>
2.1.	Protocole	163
2.2.	Sol SITA	166
2.3.	Sol POLDEN.....	172
2.4.	Sol CNRSSP 2.....	176
2.5.	Sol CNRSSP 4.....	180
2.6.	Synthèse des résultats de l'extraction des HAP par lixiviation en colonne.....	183
3.	<i>Etude de l'épuration des effluents par des colonnes de résine</i>	<i>184</i>
3.1.	Protocole	184
3.2.	Influence du débit.....	186
3.3.	Influence de la concentration en effluent	191
3.4.	Régénération des colonnes de résine	194
3.5.	Sorption des cyclodextrines sur la résine	195
4.	<i>Conclusion.....</i>	<i>196</i>

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du procédé de dépollution de sol en situation dynamique par la lixiviation de colonnes. L'extraction des HAP d'un sol par une solution aqueuse de cyclodextrines et l'épuration des effluents générés dans une colonne de résine XAD-2 seront successivement étudiées. Les colonnes de lixiviation permettent de se placer dans des conditions proches d'un traitement in situ par injection de solution dans le sol, sans recyclage de la solution traitante. Comme pour le batch percolant, la colonne est traversée par une solution de lavage, mais qui n'est pas recirculée.

L'objectif de ce chapitre sera de vérifier que les performances d'extraction et d'épuration observées à l'équilibre peuvent être reproduites lors de lixiviation dans des colonnes. L'importance du débit de lixiviation sera étudiée car selon le débit choisi, l'équilibre physico-chimique n'aura pas le temps d'être établi, et les performances obtenues s'éloigneront de celles observées à l'équilibre, déterminées précédemment.

Comme au chapitre précédent, la concentration en cyclodextrine sera une variable pour l'extraction des HAP, et la concentration en HAP des effluents de lavage sera cette fois prise en compte pour l'épuration sur résine. L'efficacité sera mesurée par analyse des HAP en solution et, pour l'extraction des HAP, par analyse des sols. L'adsorption des cyclodextrines sur les colonnes de résine sera également déterminée.

2. Etude de l'extraction continue des HAP

2.1. Protocole

Objectif

Les essais de lixiviation dans des colonnes ont pour objectif de caractériser le comportement d'un sol pollué en scénario percolant et de caractériser en particulier l'extraction des HAP en fonction de la quantité de solution de lavage éluee, en se plaçant dans des conditions hydrogéologiques proches d'un scénario type solubilisation et pompage de la pollution in situ (« pump and treat »). L'essai de lixiviation en colonne permet de vérifier le comportement dynamique de l'extraction des polluants par une solution de lavage en donnant l'évolution des concentrations des polluants dans le lixiviat ainsi que d'observer les comportements d'extraction éventuellement hors équilibre chimique.

Les résultats des essais sont exprimés en terme de masse de HAP extraite par masse de sol, en concentration de polluants en solution ou bien encore en pourcentage d'extraction de la concentration initiale en polluants sur le sol.

Principe

Le principe des essais consiste à placer un échantillon de sol dans une colonne disposée verticalement et soumise à la circulation continue d'une solution lixivante en direction ascendante, de manière à saturer le sol en eau et à minimiser les chemins préférentiels. La solution en sortie de colonne est considérée comme un déchet, et n'est pas recyclée. Le débit d'alimentation en solution lixivante et la durée de l'essai sont définis de manière à pouvoir suivre le relargage des polluants jusqu'à épuisement ainsi que d'observer les éventuelles interactions avec la matrice qui se traduiraient par des situations hors équilibre chimique et des performances dégradées.

Protocole

Le dispositif expérimental est identique à celui du batch percolant à l'exception de la recirculation : la solution en sortie de colonne est évacuée dans un flacon. Cela nécessite donc un apport constant en solution propre et donc une grande consommation en produits. Les colonnes sont remplies de 50 g de sol comme décrit dans le chapitre précédent. Les prélèvements pour analyses sont réalisés en sortie de colonne. Le schéma du montage est donné dans la figure 85 :

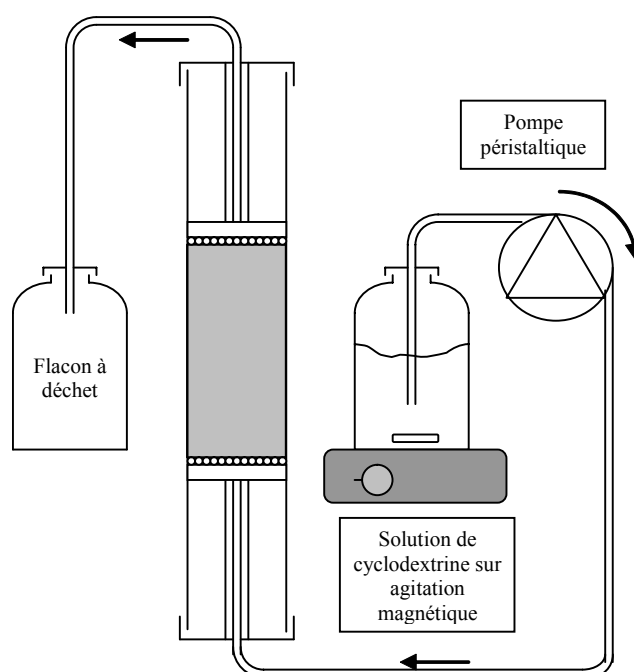


Figure 85 : Schéma équivalent au montage de colonne de lixiviation

Le débit de percolation ascendante, fourni par une pompe péristaltique MasterFlex, peut être modifié pendant l'expérience. En effet au cours de l'essai, le débit peut être arrêté pendant un temps déterminé afin d'observer les phénomènes de relargage lors du redémarrage. Si le débit précédemment fixé était trop élevé par rapport à la cinétique de mise en solution, les concentrations de polluants en solution seront inférieures à la valeur d'équilibre, et l'on pourra observer un pic de concentration lors du redémarrage.

Des tests d'élution à l'aide d'un traceur conservatif (KBr à 50 g.L^{-1}) ont été réalisés sur les colonnes de sol CNRSSP afin d'obtenir les profils d'écoulement de la solution. Les profils sont représentés dans les figures 86 et 87:

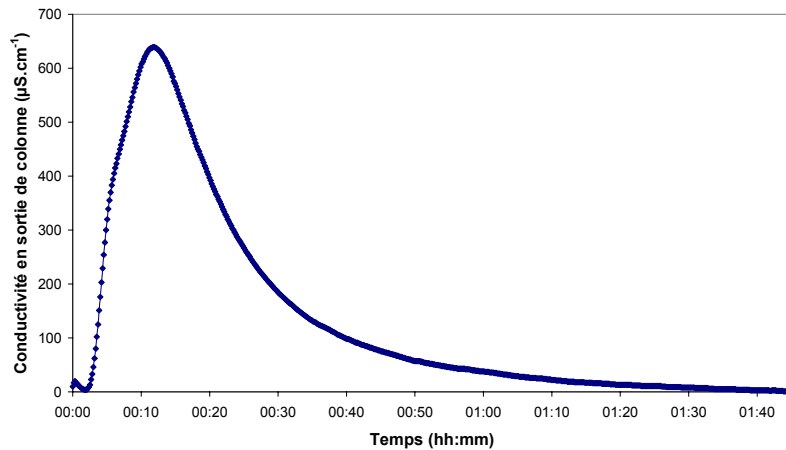


Figure 86 : Caractérisation de l'écoulement dans la colonne de sol CNRSSP 2 par un test de traceur (0,50 mL de $[\text{KBr}] = 50 \text{ g.L}^{-1}$, débit $1,09 \text{ mL.min}^{-1}$)

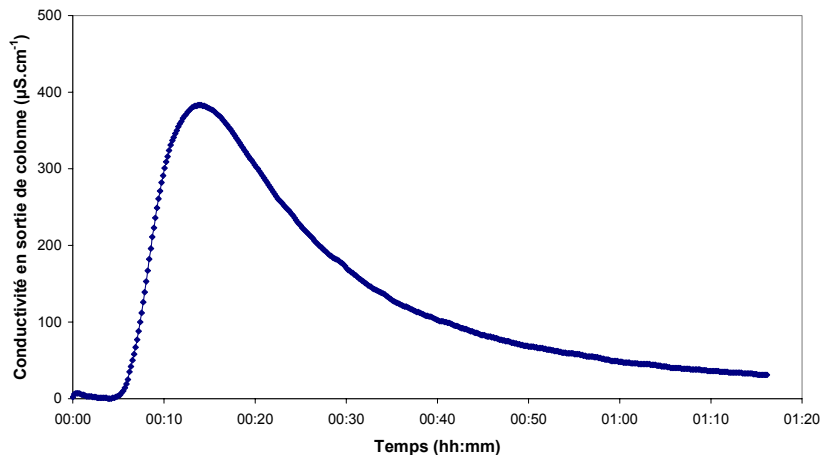


Figure 87 : Caractérisation de l'écoulement dans la colonne de sol CNRSSP 4 par un test de traceur (0,25 mL de $[\text{KBr}] = 50 \text{ g.L}^{-1}$, débit $1,09 \text{ mL.min}^{-1}$)

Le temps moyen de séjour $\langle t \rangle$ du sol CNRSSP2 est de 17'17'', ce qui est inférieur au temps de passage τ de 19'41'' calculé à partir de la porosité et du débit, montrant l'effet d'un chemin préférentiel. Cela peut être appuyé par le profil d'élution (figure 86) qui présente une irrégularité lors de la montée du signal. Le temps moyen de séjour est supérieur au temps relevé au maximum du pic

de signal qui est de 12'03'', ce qui est dû à la diffusion du traceur au sein de la colonne, aussi visible par une descente du signal plus lente que la montée. En raison du chemin préférentiel visible il est difficile de conclure quant à l'accessibilité de tout le volume de pore.

Le temps de séjour du sol CNRSSP4 est par contre supérieur au temps de passage, 22'39'' contre 19'51'', ce qui montre nettement l'effet de la diffusion dans cette colonne, confirmée par la longue traînée lors de la redescente du signal (figure 87). Le maximum du signal étant à 14'26'', ce qui est inférieur au temps de passage théorique τ , cela semble indiquer que toute la porosité n'est pas accessible au traceur. En effet le profil d'élution est régulier et ne semble pas présenter un chemin préférentiel. Le temps de passage théorique τ est calculé sur la porosité du montage, mesurée par une double pesée entre un sol sec puis saturé dans la colonne. Les grains de sol peuvent alors gonfler et remplir d'eau des porosités faiblement accessibles au traceur. Il est donc probable que pour ce sol toute la pollution ne soit pas facilement accessible à la solution, à cause de la présence de zones mortes ou à faible échange avec le reste de la phase liquide.

Le profil d'élution pour le sol SITA, donné dans le chapitre précédent, ne présente pas de chemins préférentiels et une diffusion modérée. Toute la pollution semble accessible au liquide.

2.2. Sol SITA

La lixiviation de colonnes contenant 50 g de sol SITA a été testée à plusieurs débits différents, avec une concentration en HPCD de 20 g.L⁻¹. Des interruptions de débit ont été opérées sur deux des expériences afin de mettre en évidence des éventuels problèmes cinétiques. L'évolution des concentrations en HAP en sortie de la colonne de lixiviation est présentée pour trois débits de lavages différents dans les figures 88 à 90 :

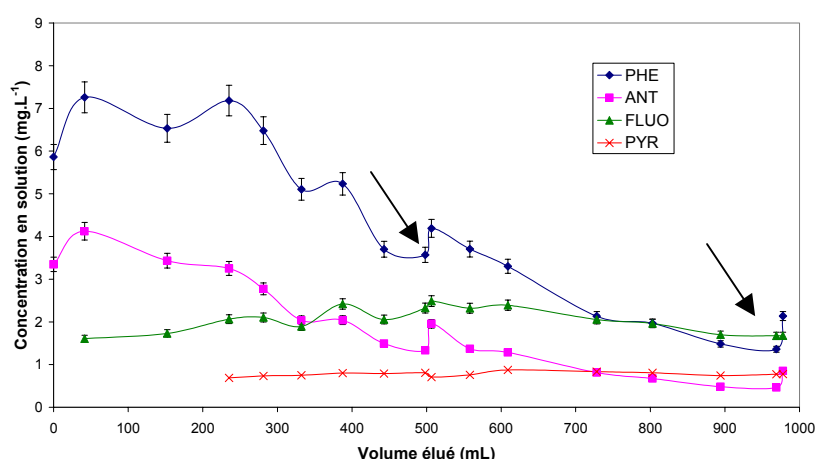


Figure 88 : Concentrations de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol SITA, [HPCD] = 20 g.L⁻¹, débit = 1,0 mL.min⁻¹), barres d'erreurs à ± 5 %, flèches indiquant les arrêts du débit

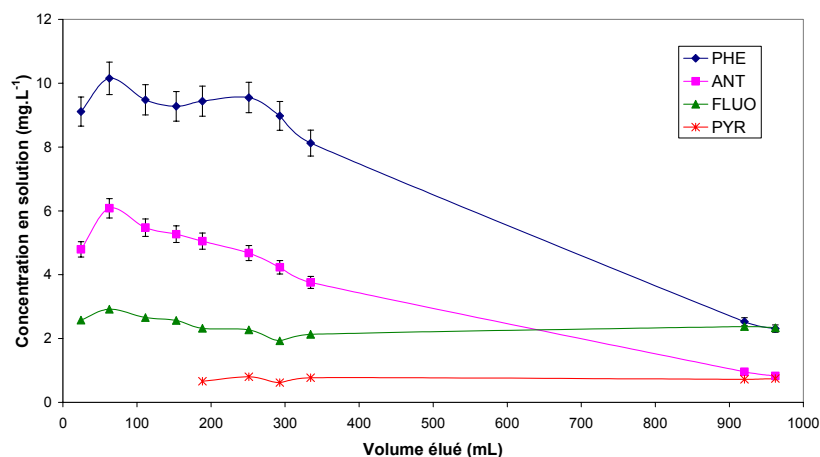


Figure 89 : Concentrations de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol SITA, [HPCD] = 20 g.L⁻¹, débit = 0,70 mL.min⁻¹), barres d'erreurs à $\pm 5\%$

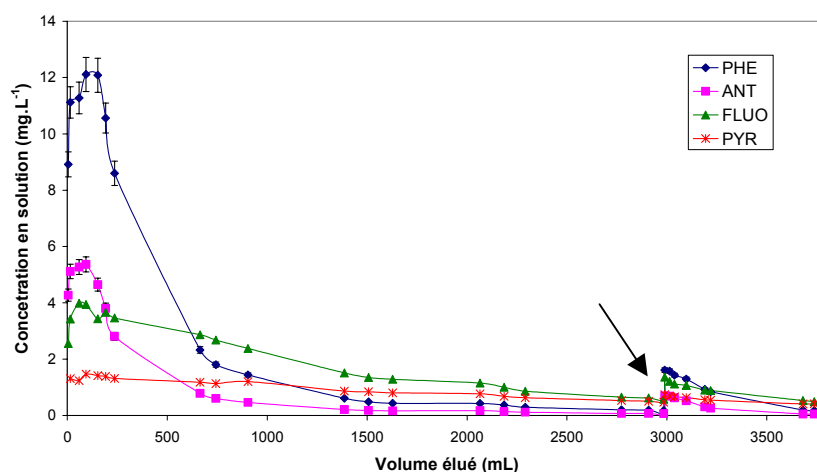


Figure 90 : Concentrations de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol SITA, [HPCD] = 20 g.L⁻¹, débit = 0,50 mL.min⁻¹), barres d'erreurs à $\pm 5\%$, flèche indiquant un arrêt du débit

La figure 88 montre l'effet d'un arrêt de débit de 15h après 500 mL élués et de 16 h après 970 mL, ainsi que sur la figure 90 un arrêt de 2 semaines après 3000 mL. Une faible hausse des concentrations en HAP dans l'effluent peut être constatée, ce qui peut laisser penser que les débits utilisés (de 0,5 à 1 mL.min⁻¹) ne permettent un temps de contact suffisant entre la solution et le sol pour une extraction optimale des HAP. Toutefois la hausse de concentration consécutive à l'arrêt est relativement faible, n'est pas différente pour les différentes valeurs de débits utilisées, et pour la figure 88 elle est du même ordre de grandeur que les fluctuations de mesure de la concentration dans le cas du phénanthrène. Ainsi la colonne de sol SITA peut sans baisse de performances trop importante être lavée à un débit assez élevé.

Un phénomène d'extraction préférentielle est visible : le phénanthrène comme l'anthracène sont plus fortement extraits dès le début puis sont peu à peu épuisés alors que les concentrations en fluoranthène et en pyrène restent pratiquement constantes. Cela peut être expliqué par le modèle

théorique de solubilisation de Brusseau et al (éq. 4 : $C_i^{app} = C_i^{aq} (1 + K_{CD} [CD])$) où la concentration en solution dépend à la fois de la constante de complexation et de la concentration C_i^{aq} , calculée d'après la loi de Raoult (éq. 5 : $C_i^{aq} = X_i \cdot \gamma_i \cdot S_i$), et donc liée à l'état initial de la pollution. Ainsi l'anthracène et le pyrène, de concentrations dans le sol similaires ont des concentrations en solutions différentes dues à une constante de complexation différente. Et le phénanthrène, plus concentré dans le sol que l'anthracène, a une concentration en solution (C_i^{app}) supérieure car leurs constantes de complexation sont comparables.

Les valeurs de concentrations en HAP maximales dans l'effluent, obtenues en début de traitement sont regroupées dans le tableau 28 :

Tableau 28 : Comparaison des concentrations maximales de HAP obtenues en solution ($mg.L^{-1}$) en fonction du débit avec celles obtenues en batch ($L/S=3$, $[HPCD]=30 g.L^{-1}$)

Débit ($mL.min^{-1}$)	[PHE] _{max}	[ANT] _{max}	[FLUO] _{max}	[PYR] _{max}
Batch ($L/S=3$)	11,31	4,14	3,51	1,20
0,50	12,11	5,37	3,99	1,47
0,70	10,16	6,08	2,58	0,80
1,0	7,26	4,12	1,61	0,80

Le tableau 28 montre que les concentrations maximales obtenues au début du traitement sont proches ou inférieures aux valeurs obtenues à l'équilibre. Le fait qu'elles soient légèrement supérieures pour la colonne à $0,5 mL.min^{-1}$, peut s'expliquer par le fait que les conditions d'élutions sont proches de l'équilibre cinétique et que le « ratio L/S » au début de l'expérience est faible. Or, d'après les résultats du chapitre précédent, les concentrations en HAP augmentent légèrement quand le ratio L/S diminue.

Ce tableau met aussi clairement en évidence le fait qu'un débit plus élevé conduit à des concentrations en HAP en sortie de colonne plus faibles, car le temps de contact entre le sol et les cyclodextrines est plus faible. Il s'agit d'une limitation due à la cinétique de complexation, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre est supérieur au temps moyen de séjour. Toutefois les figures 88 à 90 montrent que seules les concentrations de début de traitement sont affectées, les valeurs à 1 litre élué étant quasi identiques pour les 3 débits avec ce sol. Cela est visible à l'exception du pyrène, sur les graphes suivants (figures 91 à 93), qui donnent pour les différents débits les quantités cumulées de HAP extraites de l'échantillon de 50 g de sol (calculées par intégration des concentrations de sortie de colonne en fonction du volume) :

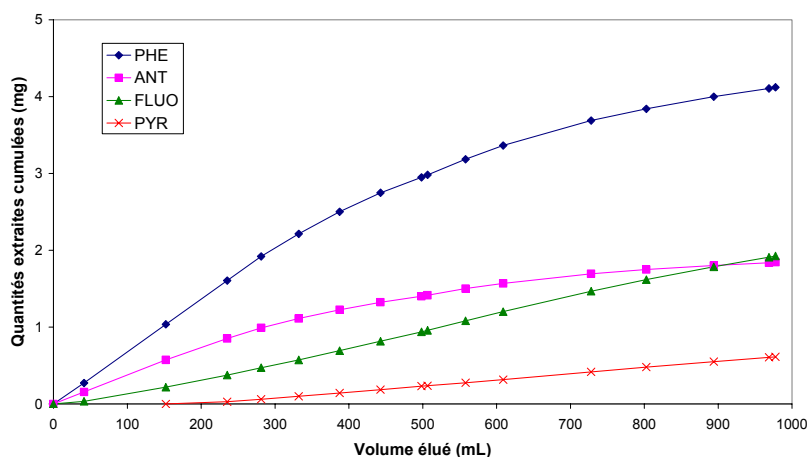


Figure 91 : Quantités cumulées de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol SITA, $[HPCD] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$)

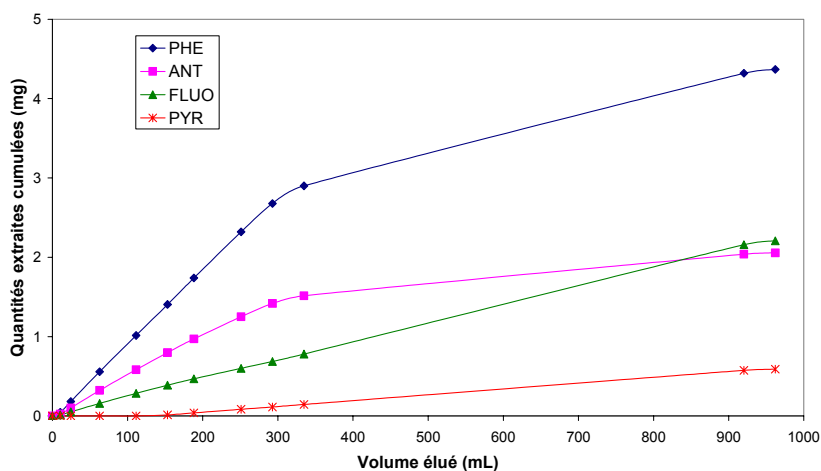


Figure 92 : Quantités cumulées de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol SITA, $[HPCD] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,70 \text{ mL.min}^{-1}$)

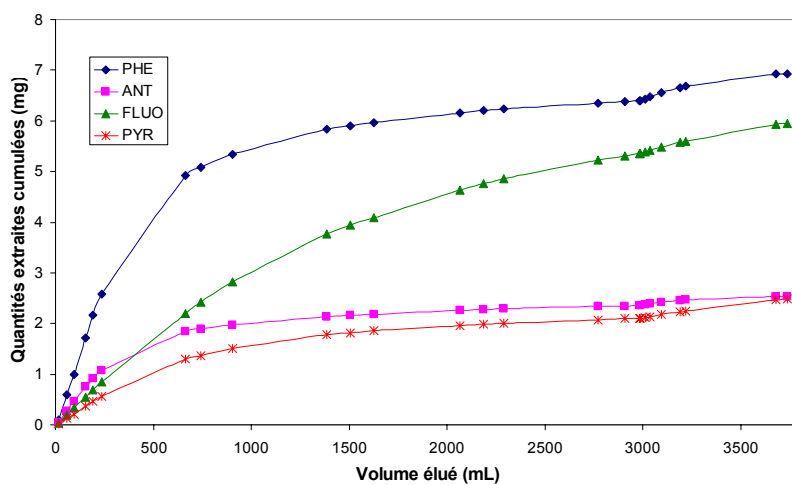


Figure 93 : Quantités cumulées de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol SITA, $[HPCD] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,50 \text{ mL.min}^{-1}$)

Ces figures permettent d'observer que pour l'élution d'environ 1 L de solution de HPCD à 20 g.L⁻¹ les quantités de HAP extraites du sol ne varient presque pas en fonction du débit. Pour un débit de 0,50 mL.min⁻¹, les quantités extraites à 1 L sont légèrement supérieures, ce qui est peut-être dû aux fortes concentrations du début de traitement, mais compte tenu du cumul des incertitudes, cela ne permet pas de conclure. Sur ce sol, les contraintes diffusionnelles au sein de la NAPL, qui peuvent freiner la mise en solution des HAP semblent assez limitées : un débit faible permet de maximiser les concentrations en sortie de colonne en débit de traitement mais au final ne changent pas les performances dès lors qu'une quantité suffisante de solution est éluee (1 L pour 50g de sol).

Après l'élution de 3,7 L de cyclodextrines à 20 g.L⁻¹, à un débit de 0,50 mL.min⁻¹, une analyse de pollution a été réalisée sur les 50 g de sol. Le tableau 29 permet de comparer les niveaux de pollution avant et après traitement :

Tableau 29 : Résultat du traitement de 50 g de sol SITA par élution de 3,7L de HPCD à 2%, à 0,5 mL.min⁻¹. Pollution donnée en mg/kg de sol sec par HAP, et abattement en différence par rapport à l'état initial. Analyses effectuées par le laboratoire LISEC.

Nom HAP	Etat initial	Après extraction	Abattement
Naphtalène	6,5	0,97	85%
Acénaphthylène	4,0	0,52	87%
Acénaphthène	51,0	2,4	95%
Fluorène	51,5	1,4	97%
Phénanthrène	167,0	13	92%
Anthracène	91,0	4,5	95%
Fluoranthène	100,0	26	74%
Pyrène	64,4	28	57%
Benzo(a)anthracène	23,6	6,1	74%
Chrysène	20,5	7,4	64%
Benzo(b)fluoranthène	11,7	9,5	19%
Benzo(k)fluoranthène	7,3	4,2	42%
Benzo(a)pyrène	12,0	6,1	49%
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	7,3	1	86%
Dibenzo(a,h)anthracène	2,8	3,5	/
Benzo(g,h,i)pérylène	5,1	4	21%
Somme des 16 HAP	625,6	118,6	81%

L'abattement des HAP sur l'échantillon de 50 g de sol est excellent: avec un peu plus de 3,7 L de solution de HPCD à 2 %, la réduction de pollution est supérieure à 90 % pour les HAP jusqu'à l'anthracène, et supérieur à 50 % en moyenne pour les autres HAP. L'abattement global est d'environ 80 %, ce qui constitue un bon résultat, le sol résiduel étant proche des conditions d'acceptation en centre de stockage des déchets industriels inertes (50 mg.kg⁻¹ selon l'arrêté du 31 décembre 2004).

Néanmoins au-delà du pyrène, la concentration initiale des HAP sur le sol est faible, et il est difficile de tirer des conclusions fiables. En effet le dibenzo(a,h)anthracène est, d'après les analyses sur le sol, plus concentré dans le sol après traitement. Cela provient du fait que l'échantillon de

référence avant traitement est différent de celui analysé après traitement. La pollution du sol peut être hétérogène, et ainsi les 2 échantillons analysés ne présentaient éventuellement pas la même pollution initiale, ce qui peut conduire à des résultats aberrants comme pour le dibenzo(a,h)anthracène.

De plus, Belkessam et al (1998) constatent que la variabilité des mesures lors d'un dosage de HAP dans le sol entre 9 laboratoires différents, par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectromètre de masse, est de l'ordre de 20 % pour des composés de concentration inférieure à 10 mg.kg⁻¹. Les analyses de nos sols ont été réalisées par le même laboratoire, mais à plusieurs mois d'écart entre les références et les sols traités. Ainsi, si l'incertitude sur les concentrations est annoncée par le laboratoire à $\pm 0,1$ mg.kg⁻¹, la littérature et ces expériences laissent à penser qu'elle est bien plus élevée en pratique. Belkessam et al (1998) notent cependant que l'incertitude relative sur les mesures semble d'autant plus grande que la concentration est faible.

Un peu moins de 1500 g de HPCD par kg de sol ont été utilisés pour réduire de 92 % le phénanthrène, de 95 % l'anthracène et de 74 % le fluoranthène. Lors de l'étude à l'équilibre du chapitre précédent, les résultats ont conduit à estimer que respectivement 530, 790 et 1020 g de HPCD par kg de sol seraient nécessaires pour extraire 80 % de ces HAP. Il semblerait donc que l'étude à l'équilibre en milieu agité conduise à de meilleurs résultats, de plus faibles quantités de cyclodextrines étant nécessaires pour extraire environ les mêmes taux. Ce qui paraît plausible puisque le protocole d'extraction en milieu agité permet une plus grande surface et temps de contact.

L'examen de la figure 94, représentant l'évolution de l'extraction en fonction du volume élué calculée à partir des concentrations en solution, va permettre de nuancer ces conclusions :

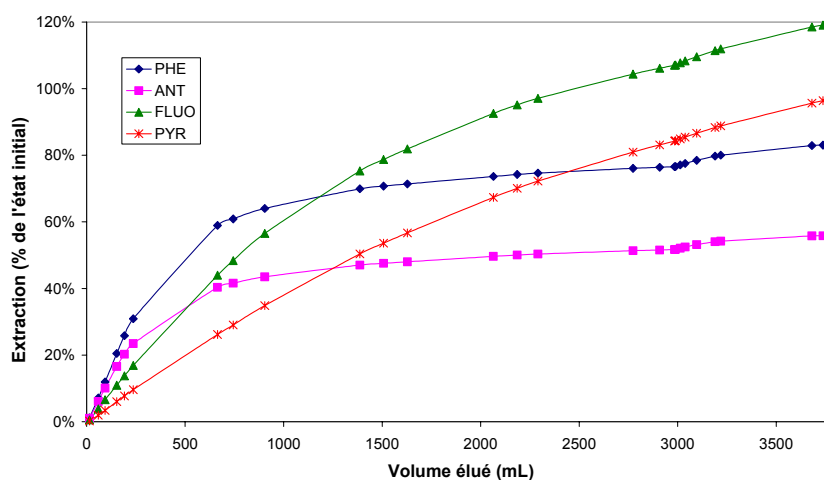


Figure 94 : Abattements de 4 HAP calculé à partir des concentrations en sortie de colonne de lixiviation et de l'état initial du sol (sol SITA, [HPCD] = 20 g.L⁻¹, débit = 0,50 mL.min⁻¹)

Les valeurs d'abattement sont calculées par intégration des concentrations en solution en fonction du volume (figure 90) par la méthode des trapèzes. Cette méthode fournit une estimation de l'aire dont la précision dépend de l'intervalle entre deux mesures, et cumule les erreurs de mesure, ce qui peut conduire à des résultats erronés. Ainsi le phénanthrène est à peu près cohérent avec les

analyses de sol, avec une légère sous-estimation, mais l'anthracène est sous-estimé de près de moitié. En revanche le fluoranthène et le pyrène sont largement surestimés en solution. Aussi il apparaît que malgré ses incertitudes, l'analyse de sol conduise à de meilleurs résultats pour appréhender la dépollution.

Si les valeurs affichées par la courbe la figure 94 sont erronées, la tendance qu'elles suivent, malgré une marge certaine d'incertitude, peut être exploitée. Ainsi, l'extraction peut être considérée comme quasiment terminée après 1,5 L élués pour le phénanthrène et l'anthracène, à une dizaine de pourcents près, ce qui correspondrait aux 80 % extraits de l'estimation du chapitre précédent. Or, pour l'échantillon de 50 g de sol, 1,5 L de HPCD à 20 g.L⁻¹ correspondent à un apport de 600 g de HPCD par kg de sol ce qui est alors très proche des estimations réalisées pour ces deux HAP lors des expériences en batch. La tendance d'extraction du fluoranthène de la figure 94 ne semble être arrivée à un palier à la fin de l'expérience et l'analyse de sol donne une extraction finale 74 % (pour 1500 g/kg de HPCD). L'estimation lors de l'étude à l'équilibre donnait une quantité d'environ 1000 g/kg de HPCD pour 80 % d'extraction, le fluoranthène semble donc nécessiter plus d'apport de HPCD que prévu.

Cela souligne que l'extraction en continu exacerbe les différences de performance d'extraction entre les divers composés. Les HAP légers / intermédiaires de ce sol sont extraits à des valeurs assez prévisibles par les expériences en batch mais l'extraction des HAP plus lourds y est surestimée, ce qui limite les performances globales.

2.3. Sol POLDEN

Deux lixiviations de colonnes ont été effectuées sur le sol POLDEN avec une concentration en HPCD de 20 g.L⁻¹ et un débit de 0,65 et 0,50 mL.min⁻¹. Un essai mené à un débit de 1 mL.min⁻¹ n'a pu être exploité, le débit étant trop élevé pour le dispositif expérimental à cause de la faible perméabilité du sol POLDEN une fois tassé, qui a conduit à une surpression dans le dispositif d'étude (cela tendrait aussi à montrer que la fraction inférieure à 2 µm correspond à de l'argile minéralogique). L'évolution des concentrations en HAP à la sortie des colonnes est donnée dans les figures 95 et 96 :

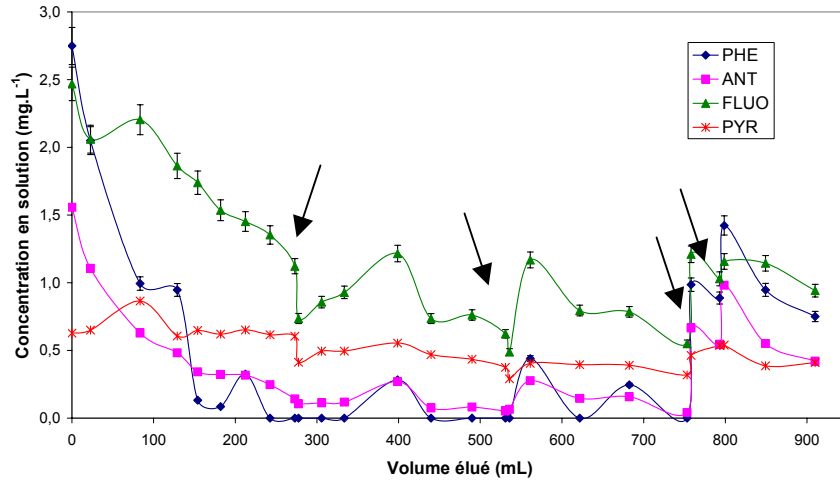


Figure 95 : Concentrations de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol POLDEN, [HPCD] = 20 g.L⁻¹, débit = 0,65 mL.min⁻¹), barres d'erreurs à $\pm 5\%$, flèches indiquant les arrêts de débit

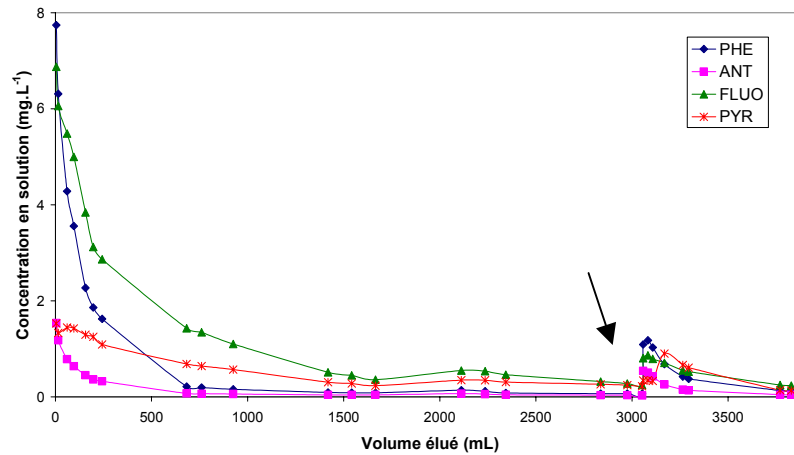


Figure 96 : Concentrations de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol POLDEN, [HPCD] = 20 g.L⁻¹, débit = 0,50 mL.min⁻¹), flèche indiquant l'arrêt de débit

Les arrêts de débit pour la figure 95 sont les suivants : 15 h après 273 mL élués, 16 h après 531 mL, 85 h après 758 mL, 3 h après 800 mL et pour la figure 96, 2 semaines après 3 L élués. L'effet de ces arrêts est assez différent de celui observé pour le sol SITA, puisque pour les deux premiers une baisse de concentration en HAP dans l'effluent est observée. Cela pourrait s'expliquer par une réadsorption des HAP sur le sol sur la matière organique du sol ou l'argile, puisque d'après le chapitre précédent la HPCD ne s'adsorbe pas plus sur ce sol que sur le sol SITA (environ 2%). Lors des autres arrêts cet effet n'a plus été observé, et l'on retrouve le même type de hausse de concentration que pour le sol SITA. Cela pourrait provenir de la saturation des sites d'adsorption des HAP, le sol se comportant alors comme le sol SITA.

Les variations des concentrations en HAP (figure 95) suivant les coupures de débit montrent qu'un débit de 0,65 mL.min⁻¹ conduit à des conditions hors équilibre. Les concentrations obtenues en début d'élution pour un débit de 0,50 mL.min⁻¹ (figure 96) sont nettement supérieures à celles

observées en batch avec un ratio L/S de 3, dont les concentrations en solution étaient (en mg.L^{-1}) : $[\text{PHE}]=4,47$; $[\text{ANT}]=0,86$; $[\text{FLUO}]=3,62$; $[\text{PYR}]=1,42$. Ce sol présentant une concentration en solution augmentant assez fortement avec un ratio L/S plus faible, cela est assez cohérent, puisque comme expliqué pour le sol SITA, le ratio liquide/solide, calculé par le rapport du volume élué sur la masse de sol à traiter (50 g), est faible en début de traitement.

Sur ce sol, il s'avère que le débit a une influence très nette sur l'extraction des HAP puisqu'un débit plus faible entraîne une forte hausse des concentrations des HAP au début du traitement. Celles-ci diminuent rapidement, mais cette hausse se répercute clairement sur les quantités cumulées extraites de la colonne de sol, que l'on peut voir dans les figures 97 et 98 :

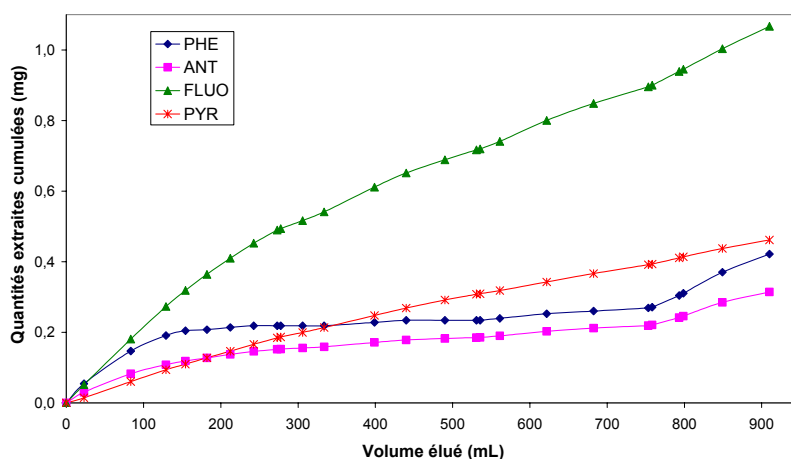


Figure 97 : Quantités cumulées de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol POLDEN, $[\text{HPCD}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,65 \text{ mL.min}^{-1}$)

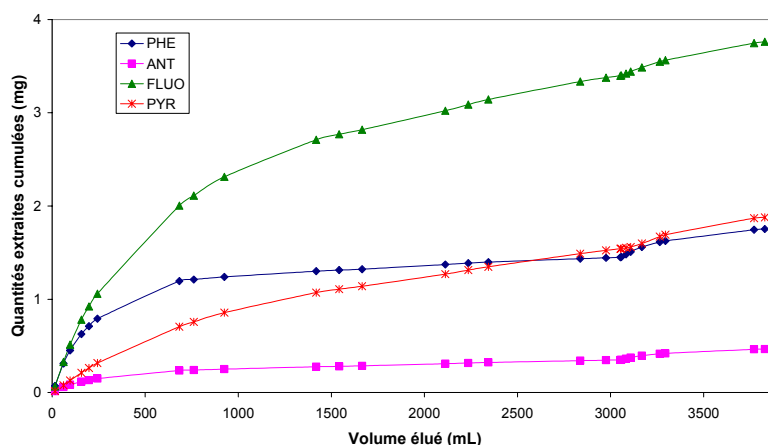


Figure 98 : Quantités cumulées de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol POLDEN, $[\text{HPCD}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,50 \text{ mL.min}^{-1}$)

La comparaison des quantités extraites à volume d'élution égal (900 mL) montre que, contrairement au sol SITA, le débit a une influence forte sur l'efficacité d'extraction, puisqu'une variation de $0,15 \text{ mL.min}^{-1}$ permet d'extraire des quantités presque doublées. La progression de l'extraction pour chaque HAP présente toutefois le même profil pour les deux débits.

Après l'élution de 3,8 L de HPCD à 20 g.L⁻¹, pour un débit de 0,50 mL.min⁻¹, une analyse de la pollution résiduelle sur le sol a été réalisée et comparée à l'état initial, conduisant aux résultats contenus dans le tableau 30 :

Tableau 30 : Résultat du traitement du sol POLDEN par élution de 3,8L de HPCD à 2%, à 0,50 mL.min⁻¹. Pollution donnée en mg/kg de sol sec par HAP. Analyses effectuées par le laboratoire LISEC.

Nom HAP	Etat initial	Après extraction
Naphtalène	12	12
Acénaphthylène	19	24
Acénaphène	13	14
Fluorène	28	28
Phénanthrène	200	200
Anthracène	68	67
Fluoranthène	360	360
Pyrène	260	280
Benzo(a)anthracène	130	140
Chrysène	120	130
Benzo(b)fluoranthène	130	160
Benzo(k)fluoranthène	57	70
Benzo(a)pyrène	96	120
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	20	23
Dibenzo(a,h)anthracène	58	68
Benzo(g,h,i)pérylène	68	80
Somme des 16 HAP	1639	1776

Ce tableau donne des valeurs incompatibles avec les résultats des analyses réalisées en solution, puisque le sol est autant voire plus pollué après le traitement. Manifestement l'échantillon fourni pour l'état initial présentait une pollution différente de l'échantillon utilisé lors de l'expérience de lixiviation. Ce sol présente des nodules noirâtres qui semblent être du goudron, qui concentrerait alors la pollution. Si l'échantillon utilisé lors de l'extraction compte plus de nodules que celui utilisé pour établir l'état initial, cela peut conduire aux résultats aberrants relevés dans le tableau 30. Comme pour le sol précédent, le taux d'extraction de 4 HAP a été calculé à partir des concentrations en solution. La figure 99 montre l'évolution de ces abattements :

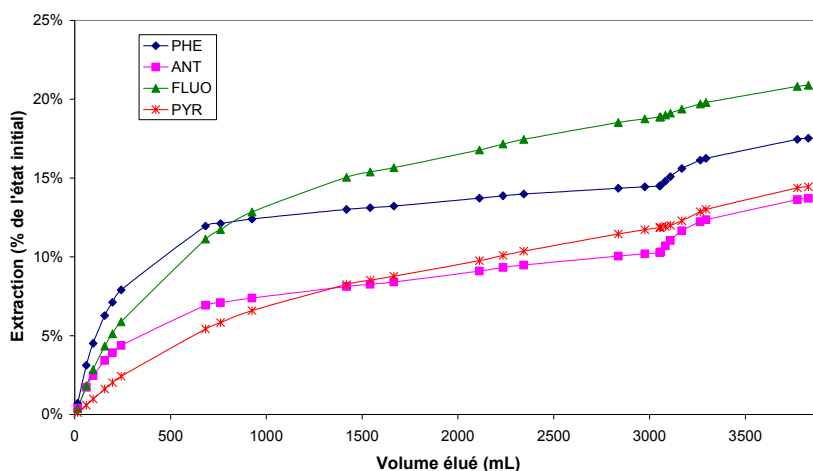


Figure 99 : Abattement de 4 HAP calculé à partir des concentrations en sortie de colonne de lixiviation et de l'état initial du sol (sol POLDEN, $[HPCD] = 20 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,50 \text{ mL.min}^{-1}$)

Cette figure montre des valeurs d'abattelements faibles mais non négligeables, comprises entre 10 et 20 % suivants les HAP considérés. Cela correspond à 35 mg.kg^{-1} de phénanthrène extrait, 9,3 d'anthracène, 75 de fluoranthène et 38 de pyrène. Même si le cumul des erreurs de mesures conduit à une surestimation des valeurs d'abattement, celui-ci demeure significatif, ce qui ne se retrouve pas dans les analyses effectuées sur le sol, mettant en doute celles-ci. Cependant, avec un apport d'environ 1500 g de HPCD par kg de sol, les taux d'extraction de la figure 99 sont déjà très en dessous des estimations basées sur l'étude de l'équilibre, qui prévoyait l'extraction de 80 % des HAP pour des apports compris entre 1000 et 2400 g/kg de HPCD.

L'étude de ce sol met en valeur les problèmes analytiques avec les pollutions par HAP. Belkessam et al (1998) ont noté les variations de résultats entre 9 laboratoires différents, pour un sol faiblement pollué. Le sol POLDEN présente une pollution plus forte mais hétérogène (nodules de goudron), ce qui peut fausser considérablement les analyses sur le sol. L'intégration des courbes de concentration en solution en fonction du volume élué pour calculer l'évolution taux d'extraction conduit à des résultats cumulant les erreurs de mesures, et dont la valeur finale peut être éloignée de l'extraction réelle. Néanmoins si les mesures sont suffisamment fréquentes, la tendance de l'évolution des taux d'abattement sera utilisable, et permettra de montrer qu'une extraction des HAP a été réalisée, malgré les analyses sur le sol.

2.4. Sol CNRSSP 2

Concernant le sol CNRSSP2, seule une expérience a été menée avec toutefois un débit variable durant l'expérience. Une solution de HPCD à 30 g.L^{-1} a été utilisée et l'évolution des concentrations en HAP à la sortie de la colonne est reportée dans la figure 100 :

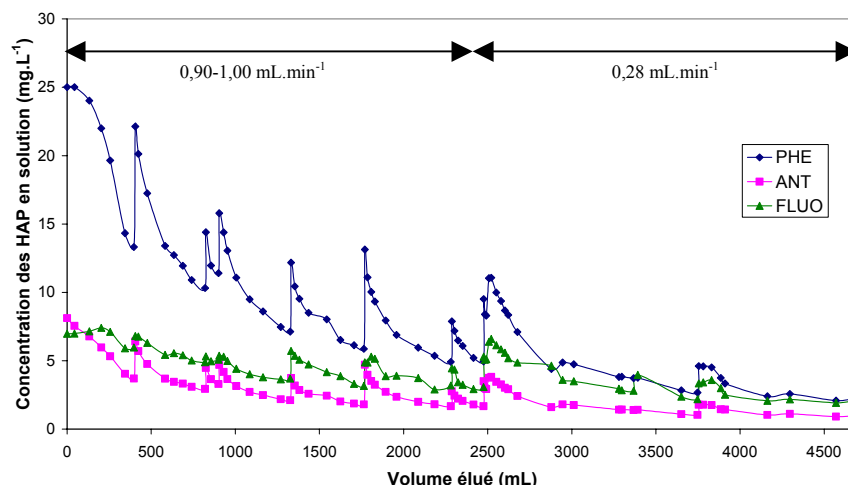


Figure 100 : Concentrations de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol CNRSSP 2, [HPCD] = 30 g.L⁻¹, débit : 0-2475 mL : 0,90-1,00 mL.min⁻¹, 2475-4690 mL : 0,28 mL.min⁻¹).

Les arrêts pour cette colonne sont les suivants : après 400 mL 87h, 820 mL 64h, 900 mL 2h, 1330 mL 7 jours, 1765 mL 21 jours, 2280 mL 11h, 2475 mL 10 jours puis baisse de débit, 3370 mL 2h, 3750 mL 78h. Sur ce sol, où la pollution est importante, l'effet des coupures est très marqué pour des débits « élevés » (1 mL.min⁻¹), avec de fortes augmentations des concentrations dans les éluats après les redémarrages. Après une baisse de débit de 1 à 0,28 mL.min⁻¹, l'effet des arrêts est beaucoup moins marqué, toutefois une part non négligeable de la pollution a déjà été extraite, et donc l'augmentation moindre des concentrations doit être relativisée puisque celles-ci sont assez basses après 3 L élués. Mises à part ces réserves, il semble que les contraintes diffusionnelles au sein de la pollution lors de la mise en solution soient fortes au vu des fortes augmentations des concentrations lors des redémarrages.

Majhoub et al (2000) ont expliqué le phénomène de transfert des HAP entre le goudron et la phase aqueuse. La diffusion des HAP du sein de la pollution vers l'interface goudron-eau est le paramètre limitant les transferts de HAP vers la solution aqueuse. Cette explication correspond bien au phénomène visible dans la figure 100, avec la solubilisation de quantités « élevées » de HAP puis une baisse importante de la concentration en solution, car la cinétique de transfert des HAP de l'intérieur du goudron vers l'interface avec l'eau où ils peuvent passer en solution est lente. La coupure de l'élution permet au système de retrouver une situation d'équilibre de concentration au sein de la pollution. Majhoub et al (2000) ont aussi montré qu'un épuisement rapide des HAP à l'interface goudron-eau conduit à la formation d'un film qui limite ensuite les transferts des HAP de la NAPL vers la phase aqueuse. Ce film expliquerait ici la baisse progressive des concentrations de HAP en solution.

De plus la baisse des concentrations en sortie de colonne est globalement plus progressive que pour les autres sols, sans importante chute initiale. Cela provient sûrement de la forte pollution de ce sol, qui retarde les éventuels effets d'épuisements. Les concentrations au tout début de l'expérience

sont légèrement supérieures à celles observées en batch avec la même concentration en HPCD et un ratio L/S de 3 (en mg.L^{-1} : [PHE]=21,31 ; [ANT]=5,57 ; [FLUO]=6,23). Cela est donc cohérent avec les valeurs obtenues à l'équilibre, puisque le ratio L/S au début de l'élution est très faible et la concentration des HAP en solution augmente légèrement quand le L/S baisse à l'équilibre.

La figure 100 montre aussi que la progression de l'extraction des HAP diminue au fil du volume élué, et ce plus fortement pour le phénanthrène que pour l'anthracène ou le fluoranthène. Le phénanthrène est présent à une concentration un peu supérieure à celle du fluoranthène dans le sol, et grâce à une meilleure affinité pour la cyclodextrine (constante de complexation plus élevée), il est plus extrait en début de traitement, comme prédit par l'équation 4. Mais alors que la progression de l'extraction du fluoranthène reste presque constante, celle du phénanthrène chute régulièrement. L'épuisement de la pollution n'est pas en cause (cf tableau 31), puisqu'il reste une forte concentration de phénanthrène, mais les contraintes diffusionnelles pour un composé appauvri au sein de la NAPL doivent augmenter, et la loi de Raoult, qui est liée à la concentration X_i au sein de la phase organique (éq. 5 : $C_i^{\text{aq}} = X_i \cdot \gamma_i \cdot S_i$), donne de plus une concentration en solution plus faible quand la concentration au sein de la NAPL devient plus faible.

Ainsi on peut supposer qu'après l'épuisement de la fraction facilement extractible des HAP les plus légers, celle composée des HAP plus lourds soit à son tour extraite. Cela pose un problème évident de durée de traitement, puisque tous les HAP ne sont pas extraits à la même vitesse (ni, par ailleurs, avec la même efficacité).

La figure 101 donne l'évolution de l'extraction des HAP en fonction du débit élué, calculée à partir l'intégration des concentrations mesurées en solution :

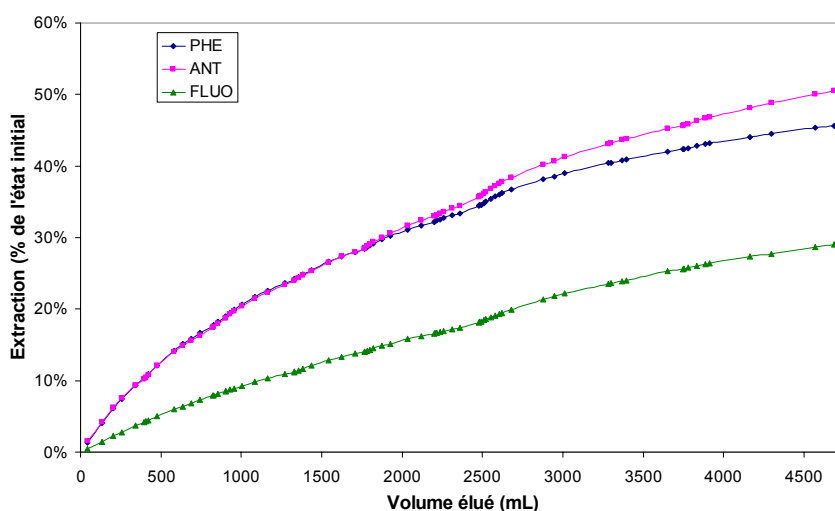


Figure 101 : Abattements de 4 HAP calculé à partir des concentrations de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol CNRSSP 2, [HPCD] = 30 g.L^{-1} , débit : 0-2475 mL : 0,90-1,00 mL.min^{-1} , 2475-4690 mL : 0,28 mL.min^{-1}).

La figure 101 révèle une progression régulière de l'extraction en fonction du volume élué, sauf pour un léger changement de pente lors du changement de débit, qui n'affecte pas durablement la tendance de l'extraction. Il semble donc que travailler avec des débits assez faibles ou opérer des coupures de débit régulières lorsqu'ils sont plus élevés donne des résultats équivalents. Les valeurs obtenues, bien que cumulant les erreurs de mesure, sont assez cohérentes avec les analyses réalisées sur le sol après l'expérience, données dans le tableau 31 :

Tableau 31 : Résultat du traitement du sol CNRSSP 2 par élution de 4,7L de HPCD à 3%, débit de 0,9-1,0 puis 0,28 mL.min⁻¹. Pollution donnée en mg/kg de sol sec par HAP, et abattement en différence par rapport à l'état initial. Analyses effectuées par le laboratoire LISEC.

Nom HAP	Etat initial	Après extraction	Abattement
Naphtalène	11	0	100%
Acénaphthylène	110	59	46%
Acénaphthène	110	45	59%
Fluorène	500	180	64%
Phénanthrène	1600	780	51%
Anthracène	460	250	46%
Fluoranthène	1300	1100	15%
Pyrène	770	710	8%
Benzo(a)anthracène	470	440	6%
Chrysène	480	480	0%
Benzo(b)fluoranthène	450	460	/
Benzo(k)fluoranthène	200	200	0%
Benzo(a)pyrène	310	310	0%
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	70	82	/
Dibenzo(a,h)anthracène	140	170	/
Benzo(g,h,i)pérylène	190	210	/
Somme des 16 HAP	7171	5476	24%

L'abattement moyen des HAP est globalement faible, environ 25 %, toutefois en valeur absolue la quantité de HAP extraits est bien plus forte que pour le sol SITA (environ 3 fois), avec une pollution initiale environ 10 fois plus importante. L'extraction est supérieure à 50 % pour les HAP jusqu'au phénanthrène, l'anthracène étant diminué de moitié environ, les HAP plus lourds que le benzo(a)anthracène n'étant pas extraits. Si les résultats du tableau 31 semblent cohérents avec ceux de la figure 101 pour les 4 HAP cibles, les valeurs d'abattement pour les HAP lourds sont incohérentes, ce qui met en doute la précision des analyses sur ce sol aussi.

Il semble néanmoins que, sur ce sol, les HAP légers et intermédiaires sont extraits en priorité en raison de leur meilleure complexation avec les cyclodextrines. Comme ils sont présents en forte quantité cette complexation préférentielle empêche les HAP plus lourds d'être complexés de manière significative.

Les 4,7 L de HPCD à 30 g.L⁻¹ lixiviant 50 g de sol représentent un apport d'environ 2800 g par kg de sol. Or, les expériences à l'équilibre prédisaient un abattement de 80 % en HAP avec un apport

de 1800 g/kg pour le phénanthrène, 2000 pour l'anthracène et 5000 pour le fluoranthène. Ainsi les expériences à l'équilibre semblent conduire à une surestimation des performances lorsque les prévisions sont transposées à une extraction en continu.

2.5. Sol CNRSSP 4

Le sol CNRSSP4 a fait l'objet d'un test de lixiviation dans les mêmes conditions que le sol CNRSSP2, avec de la HPCD à 30 g.L⁻¹ et un débit variable, ainsi que de nombreux arrêts de fonctionnement. L'évolution des concentrations en HAP en sortie de la colonne est présentée dans la figure 102 :

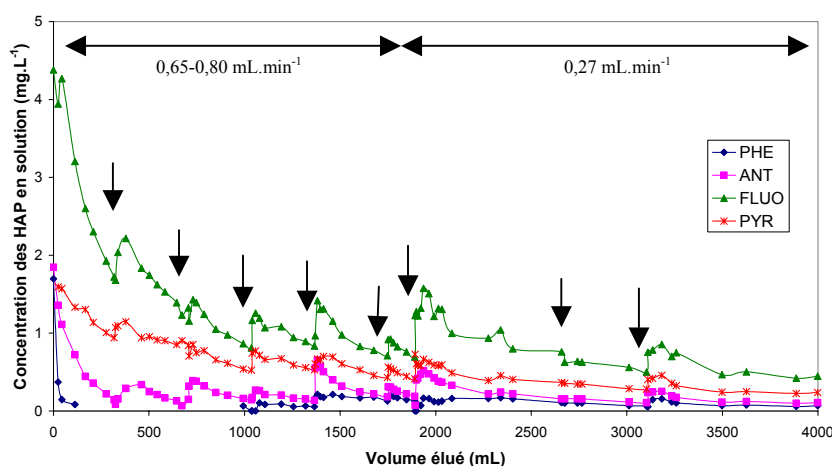


Figure 102 : Concentrations de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol CNRSSP 4, [HPCD] = 30 g.L⁻¹, débit : 0-1890 mL : 0,65-0,80 mL.min⁻¹, 1890-4000 mL : 0,27 mL.min⁻¹), flèches indiquant les arrêts de débit

Les arrêts de débit ont été les suivants : après 325 mL élués 87h, 672 mL 64h, 710 mL 2h, 1035 mL 7 jours, 1365 mL 21 jours, 1750 mL 11h, 1890 mL 10 jours puis baisse de débit, 2660 mL 2h, 3100 mL 78h. L'effet de ces coupures est, comme pour le sol CNRSSP2, nettement marqué avec toutefois moins d'amplitude, puisque l'augmentation de la concentration en HAP dans l'effluent lors du redémarrage est plus modérée. Cela peut faire penser que les contraintes diffusionnelles liées au transfert des HAP de la NAPL vers la solution sont moins marquées. Mais la cinétique de solubilisation semble très lente car les concentrations solubilisées sont faibles par comparaison à la pollution du sol. De plus, l'effet de la durée des coupures est moins marqué que sur le sol CNRSSP2 et les concentrations après la baisse du débit sont plus élevées. La création d'un film autour de la pollution limitant les transferts de HAP à l'interface, comme expliqué par Majhoub et al (2000), goudron-eau expliquerait la baisse globale des concentrations de HAP en solution. En effet avec une pollution du sol comparable au sol SITA pour le phénanthrène et l'anthracène, les concentrations extraites en solution sont plus faibles pour ce sol.

Sur le sol CNRSSP4, le débit de travail devrait donc être vraiment faible et probablement inférieur à $0,27 \text{ mL.min}^{-1}$ pour être proche de l'équilibre cinétique. Sur ce sol la sélectivité d'extraction entre les 4 HAP, visible par différence de concentration en solution, est nettement marquée. Selon l'équation 4 ($C_i^{\text{app}} = C_i^{\text{aq}} (1 + K_{\text{CD}} [\text{CD}])$) les concentrations en solution dépendent, d'une part, des concentrations en solution donnée par la loi de Raoult (eq. 5), elles-mêmes dépendant des concentrations dans le sol et, d'autre part, des constantes de complexation. Or, les concentrations du fluoranthène et du pyrène dans le sol sont au moins 3 fois plus élevées que celles du phénanthrène et du pyrène (tableau 32), et les constantes de complexation de ces composés varient certainement dans ces proportions moindres. Ainsi le fluoranthène et le pyrène ont des concentrations en solution plus élevées que le phénanthrène et l'anthracène. Ce cas de figure ne se retrouve pas pour les autres sols, sauf pour le sol POLDEN où avec le fluoranthène significativement plus concentré dans le sol.

Les concentrations au tout début de l'expérience, sont ici égales à celles observées en batch avec la même concentration en HPCD et un ratio L/S de 3 (en mg.L^{-1} : [ANT]=1,96 ; [FLUO]=4,57 ; [PYR]=1,77).

L'évolution de l'extraction en fonction du volume élué est présentée dans la figure 103 :

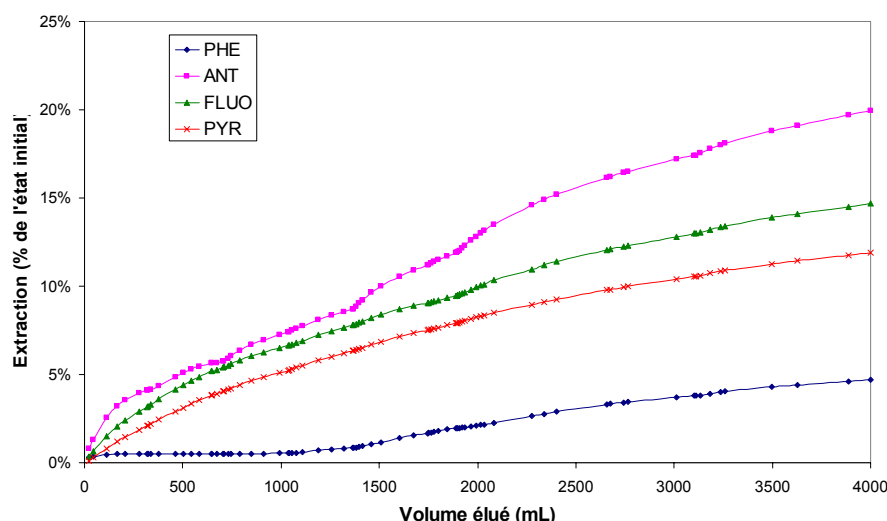


Figure 103 : Abattements de 4 HAP calculé à partir des concentrations de 4 HAP en sortie de colonne de lixiviation (sol CNRSSP 4, $[\text{HPCD}] = 30 \text{ g.L}^{-1}$, débit : 0-1890 mL : $0,65\text{-}0,80 \text{ mL.min}^{-1}$, 1890-4000mL : $0,27 \text{ mL.min}^{-1}$).

La figure 103 montre une évolution de l'extraction un peu moins régulière que pour les autres sols, notamment pour l'anthracène, composé apparemment plus sensible aux arrêts de débit, et pour le phénanthrène dont l'extraction très faible au début démarre vers 1100 mL élués. Il semble à nouveau que travailler avec des débits assez élevés avec des pauses régulières soit aussi efficace que travailler avec un faible débit, avec semble-t-il un léger avantage pour la dernière solution. Néanmoins les valeurs obtenues à partir des analyses faites en solution sont assez peu cohérentes avec les analyses de la pollution sur le sol présentées dans le tableau 32 :

Tableau 32 : Résultat du traitement du sol CNRSSP 4 par élution de 4,0L de HPCD à 3%, débit de 0,65-0,80 puis 0,27 mL.min⁻¹. Pollution donnée en mg/kg de sol sec par HAP, et abattement en différence par rapport à l'état initial. Analyses effectuées par le laboratoire LISEC.

Nom HAP	Etat initial	Après extraction	Abattement
Naphtalène	24	19	21%
Acénaphthylène	9,2	13	/
Acénaphène	55	41	25%
Fluorène	56	40	29%
Phénanthrène	160	130	19%
Anthracène	98	87	11%
Fluoranthène	580	490	16%
Pyrène	370	330	11%
Benzo(a)anthracène	170	160	6%
Chrysène	200	180	10%
Benzo(b)fluoranthène	170	190	/
Benzo(k)fluoranthène	76	83	/
Benzo(a)pyrène	97	110	/
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	28	26	7%
Dibenzo(a,h)anthracène	64	59	8%
Benzo(g,h,i)pérylène	77	75	3%
Somme des 16 HAP	2234	2033	9%

En effet si le fluoranthène et le pyrène ont des valeurs d'extraction assez cohérentes entre les analyses en solution et sur le sol, ce n'est pas le cas du phénanthrène et de l'anthracène qui ont des taux d'extraction « inversés ». Comme pour les deux précédents sols, la fiabilité des analyses sur le sol peut être mise en cause. En effet, les mesures pour les HAP lourds donnent des valeurs parfois plus élevées après traitement, la concentration en anthracène est très proche de la valeur initiale et le taux d'abattement calculé en solution est deux fois plus élevé que sur le sol.

Globalement les taux d'extractions, quelle que soit la méthode de calcul, sont faibles tant relativement (à peine 9 % pour l'ensemble des 16 HAP) que dans l'absolu (abattement de 200 mg.kg⁻¹). D'après les résultats du sol CNRSSP2, il semble assez logique que les HAP lourds soient peu extraits, toutefois la comparaison avec le sol SITA met évidence les difficultés de traitement de ce sol : malgré une pollution en phénanthrène et anthracène similaires, les abattements sont considérablement plus faibles sur le sol CNRSSP4. Pour ce sol le fait qu'une partie de la porosité, et donc de la pollution, semble inaccessible ne suffit pas à expliquer les faibles performances. Il est ainsi probable que la nature de la pollution (formation d'un film autour du goudron) ainsi que le taux de carbone organique total (liant fortement les HAP au sol) soient des critères limitants pour le processus d'extraction des HAP sur ce sol.

2.6. Synthèse des résultats de l'extraction des HAP par lixiviation en colonne

Les résultats des extractions sur 4 sols sont très variables, et les taux d'abattement, calculés à partir des concentrations en solution ou par analyse sur les sols, ont été rassemblés dans le tableau 33 :

Tableau 33 : Récapitulatif des taux d'abattement de 4 HAP selon la méthode d'analyse employée et rappel des quantités de HPCD apportée par masse de sol.

Sol	SITA		POLDEN		CNRSSP2		CNRSSP4	
[HPCD] (g.L ⁻¹)	20		20		30		30	
Volume élué (L)	3,7		3,8		4,7		4	
Quantité de HPCD (g.kg ⁻¹)	1500		1500		2800		2400	
Méthode d'analyse	en solution	sur sol	en solution	sur sol	en solution	sur sol	en solution	sur sol
PHE (%)	83	92	18	0	46	51	5	19
ANT (%)	56	95	14	0	50	46	20	11
FLUO (%)	119	74	21	0	29	15	15	16
PYR (%)	96	57	14	0	0	8	12	11

Ce tableau montre pour tous les sols un très net écart entre les taux d'abattement calculés à partir des données en solution ou mesurés sur le sol. Ces derniers semblent aberrants sur le sol POLDEN pour les 4 HAP cibles, et critiquables sur les autres sols, au moins pour les taux des HAP lourds.

Le sol SITA présente pour les deux analyses des taux d'abattement excellents, en accord avec les taux prévus lors de l'étude à l'équilibre. La cinétique de mise en solution des HAP semble rapide, avec peu de contraintes de transfert entre la pollution et l'eau. Ainsi un débit de traitement élevé ne sera pas préjudiciable à l'efficacité de l'extraction.

Le sol POLDEN présente des taux d'extraction calculés en solution assez faibles, une cinétique de mise en solution assez lente, avec un transfert des HAP à l'interface goudron-eau limité, et un phénomène de réadsorption des HAP sur l'argile du sol. Un débit de solution faible sera requis.

L'abattement des HAP sur le sol CNRSSP2 est satisfaisant bien qu'inférieur à celui attendu à partir des résultats à l'équilibre. La cinétique de mise en solution semble assez rapide, mais des problèmes de diffusion des HAP au sein du goudron provoquent des augmentations de concentrations conséquentes lors des arrêts et redémarrages de l'élution. Les performances d'extraction semblent équivalentes pour un débit d'élution élevé mais coupé fréquemment, ou un débit continu plus lent.

Enfin l'extraction des HAP sur le sol CNRSSP4 est assez faible et inférieure à celle prévue par l'emploi de telles quantités de HPCD à l'équilibre. La cinétique de mise en solution semble lente mais avec peu de problèmes liés à la diffusion des HAP au sein de la pollution. Le débit de traitement devra donc être préférentiellement lent ou être coupé régulièrement.

3. Etude de l'épuration des effluents par des colonnes de résine

3.1. Protocole

Objectif

Les essais de percolation d'effluents contenant des HAP dans des colonnes de résine hydrophobe Amberlite XAD-2 ont pour objectif de caractériser le potentiel d'épuration de la résine dans des conditions normales d'utilisation. La résine doit adsorber les HAP de manière à ce que le flux sortant ne contienne que des cyclodextrines. L'essai de lixiviation en colonne permet de vérifier le comportement dynamique de l'adsorption des polluants contenus dans les solutions de lavage de sols, en donnant l'évolution des concentrations des polluants en sortie d'une colonne de résine. Les résultats des expériences sont exprimés en terme de masse de HAP adsorbée et en concentration de polluants dans les lixiviats.

Principe

Le principe des essais consiste à soumettre une colonne de résine disposée verticalement à une circulation continue d'une solution aqueuse de cyclodextrine contenant des HAP, en direction ascendante, de manière à travailler en régime saturé et à minimiser les chemins préférentiels. L'efficacité de l'épuration est mesurée par l'analyse des concentrations résiduelles de HAP dans le flux sortant de la colonne. Le débit d'alimentation de la solution à épurer, sa concentration en HAP et la durée de l'essai sont définis de manière à pouvoir suivre l'adsorption des polluants jusqu'à saturation de la résine.

Protocole

Le dispositif expérimental est identique à celui de la lixiviation de colonne décrit précédemment, le sol étant remplacé ici par des billes de résine XAD-2 (les billes de verres deviennent inutiles ici et ne sont donc pas employées). Le remplissage de la colonne est réalisé avec de la résine en suspension dans de l'eau distillée, qui s'écoule par le bas de la colonne. Le piston du haut est ensuite pressé sur la résine de manière à ce qu'il n'y ait pas d'espace libre, l'air résiduel étant ensuite chassé par une circulation ascendante d'eau. Les prélèvements pour analyses sont réalisés en sortie de colonne, la solution étant récupérée dans un flacon. Cela nécessite donc un apport constant en solution de cyclodextrine contenant une concentration fixe de HAP.

La masse de résine utilisée a été choisie comme suffisamment faible pour obtenir la saturation de la résine avec des volumes d'effluents raisonnables. Cette masse correspond en pratique au volume minimal possible défini par l'enfoncement maximal des pistons dans les colonnes Amersham Biosciences. Cela définit une géométrie de la colonne assez défavorable avec un rapport hauteur sur diamètre inférieur à 2 (41 mm/26 mm) pour une masse de résine de 15,6 g (soit 21,75 mL).

Afin d'obtenir des résultats les plus proches de ceux qui seraient obtenus sur le terrain, il faudrait utiliser un effluent provenant d'un lavage de sol, qui contient en plus des HAP de la matière organique provenant du sol. Celle-ci pouvant être sujette à adsorption sur la résine, elle pourrait diminuer les quantités de HAP adsorbables et donc diminuer le rendement d'épuration. Toutefois pour conserver les mêmes caractéristiques à l'influent (notamment sa teneur en matières organiques dissoutes, non quantifiable par nos soins) tout au long de l'expérience cela nécessiterait une grande consommation de produits. Ainsi pour des raisons d'économie un « effluent artificiel » a été préparé. Une solution aqueuse de HPCD à laquelle sont ajoutés en quantités connues 4 HAP (phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène). Cela permet de recycler la solution après lixiviation de la colonne, en rajoutant les quantités nécessaires de HAP, mais occulte un éventuel effet de la matière organique dissoute présente dans les « vrais » effluents de lavage de sol.

Des tests d'élution à l'aide d'un traceur conservatif (solution de KBr saturé) ont été réalisés sur ces colonnes afin d'obtenir le profil d'écoulement de la solution au sein du lit de résine. Le profil à un débit de $2,66 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ est représenté dans la figure 104 :

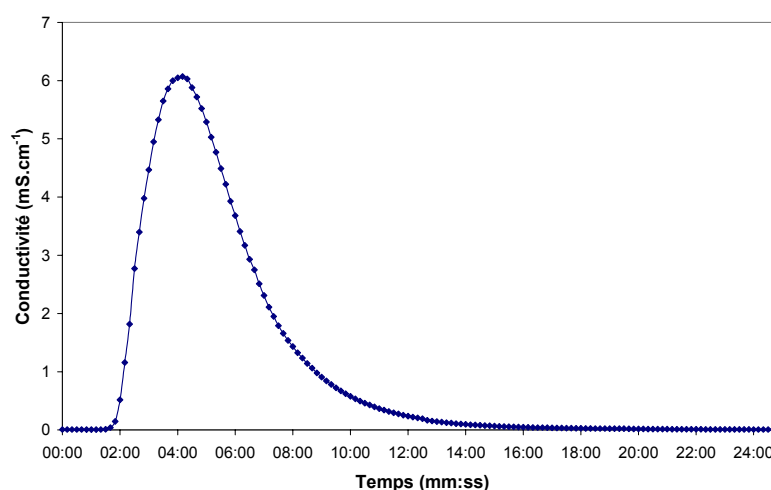


Figure 104 : *Elution d'un traceur (injection de 0,20 mL de KBr saturé) dans une colonne de 15,6 g de résine, à un débit de $2,66 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$*

Le profil d'écoulement présente une légère diffusion au sein du lit de la colonne visible par une descente du signal plus lente que la montée. Le temps de passage τ calculé à partir de la porosité du lit de résine est de 3'21'', et le pic du signal se situe à 4'10''. Cela pourrait dénoter un retard d'élution, mais cela correspond en fait à une porosité additionnelle de 2 mL, due au volume de liquide dans les tuyaux et celui de la cellule de détection. Le temps de séjour moyen est de 4'50'' ce qui est très proche du pic du signal, indiquant un bon écoulement de type « piston ». L'écoulement est donc satisfaisant, avec une porosité qui semble totalement accessible.

3.2. Influence du débit

L'épuration de flux pollués à l'aide de colonne de résine fonctionne en général de manière semi continue. Une colonne épure jusqu'à ce que la concentration en sortie ne satisfasse plus des critères de qualité fixés (généralement lorsque la concentration en polluant cible dépasse un certain seuil, qui peut être égal à zéro). Le flux à dépolluer est alors basculé vers une seconde colonne pendant que la première est régénérée. Afin d'optimiser le rendement de l'épuration il convient de maximiser le volume épuré respectant les critères de qualités.

La figure 105 montre deux exemples typiques de profils de concentration en sortie d'une colonne de résine, où la concentration est d'abord nulle (épuration totale, le composé cible est totalement adsorbé par la colonne) puis augmente jusqu'à la valeur du flux entrant :

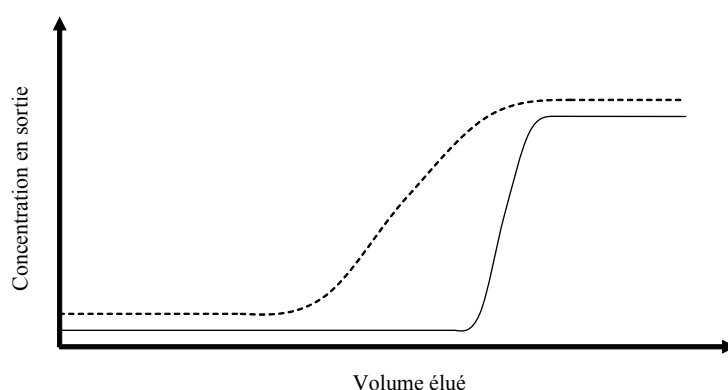


Figure 105 : *Profils de concentration en sortie de colonne de résine : optimal (ligne pleine) et avec augmentation progressive (ligne pointillée). Les ordonnées sont décalées du zéro pour une meilleure lisibilité.*

Selon les performances visées, une colonne d'épuration est considérée comme usagée lorsque la concentration en sortie devient non nulle ou dépasse un certain seuil. Afin que le volume de flux pendant lequel la concentration de sortie reste sous le seuil critique décidé soit maximal, il faut donc que l'augmentation de la concentration soit la plus rapide possible. Le profil en « S » recherché est donc avec une montée franche et courte. Ce type de profil est généralement obtenu pour le débit d'élution le plus faible, qui laisse un temps de contact plus grand entre la solution à traiter et la résine.

Afin d'observer l'effet du débit d'alimentation de la colonne sur l'efficacité d'adsorption des HAP par la résine XAD-2, plusieurs expériences ont été réalisées. Trois débits ont été testés 5, 3 et 1 mL.min⁻¹. Les figures 106 à 108 présentent, pour chaque débit, les concentrations en HAP en sortie des colonnes contenant 15,6 g de résine soit 21,75 mL alimentées par des solutions aqueuses de HPCD à 50 g.L⁻¹ contenant sensiblement les mêmes concentrations en HAP (indiquées en légende). Ces concentrations ont été choisies assez élevées afin de pouvoir observer la saturation de la résine avec des volumes élués raisonnables (un maximum d'une trentaine de litres).

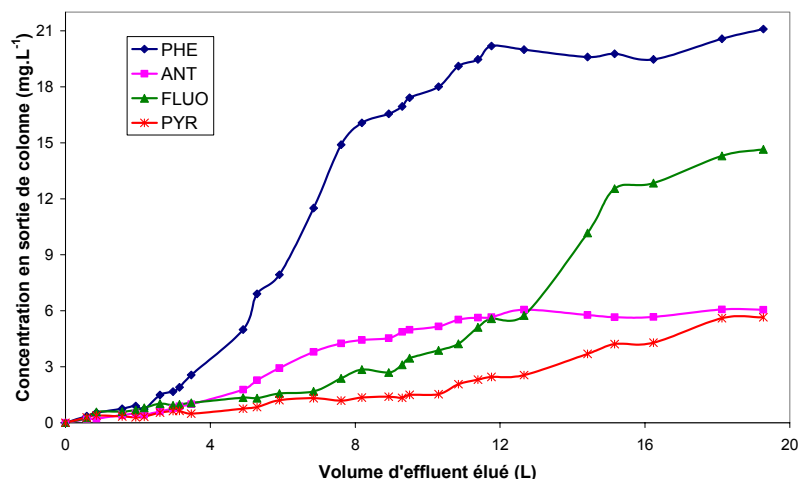


Figure 106 : Concentrations en HAP à la sortie d'une colonne de 15,6 g de résine en fonction du volume élué à un débit de 5 mL.min⁻¹ (concentration entrante en mg.L⁻¹: [PHE]=22,43 ; [ANT]=6,44 ; [FLUO]=14,65 ; [PYR]=6,07)

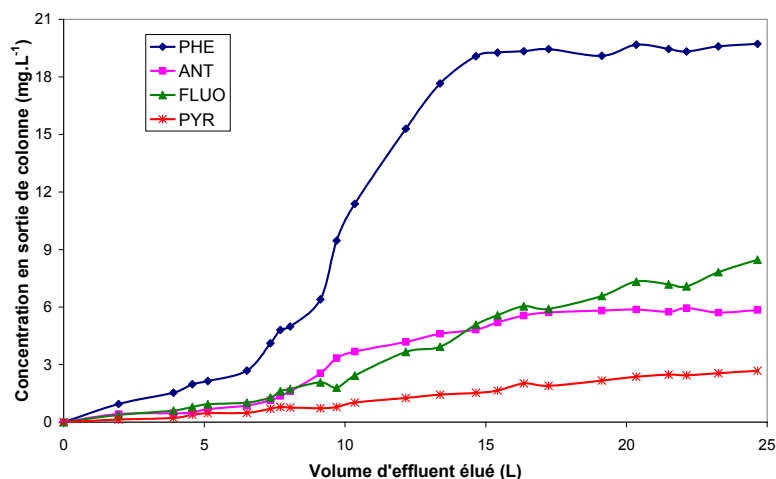


Figure 107 : Concentrations en HAP à la sortie d'une colonne de 15,6 g de résine en fonction du volume élué à un débit de 3 mL.min⁻¹ (concentration entrante en mg.L⁻¹: [PHE]=22,56 ; [ANT]=6,36 ; [FLUO]=15,73 ; [PYR]=6,11)

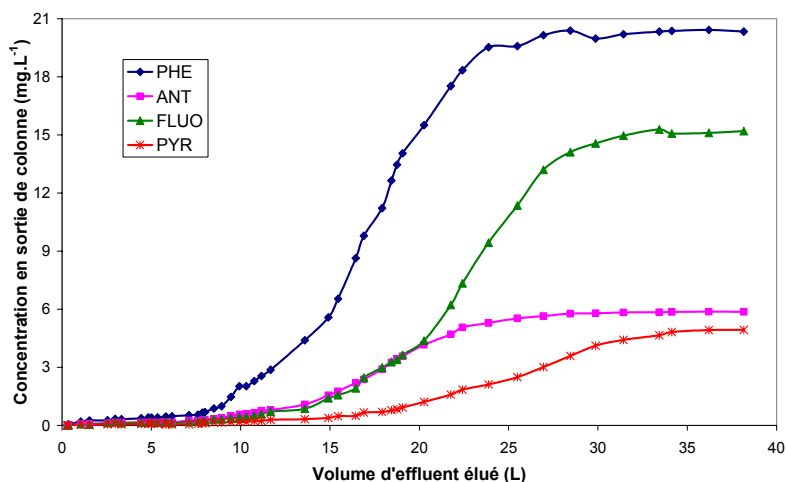


Figure 108 : Concentrations en HAP à la sortie d'une colonne de 15,6 g de résine en fonction du volume élué à un débit de 1 mL.min⁻¹ (concentration entrante en mg.L⁻¹: [PHE]=20,47 ; [ANT]=5,95 ; [FLUO]=15,46 ; [PYR]=5,12)

Les courbes représentant l'évolution des concentrations en HAP en sortie de colonne de résine présentent toutes le profil en « S » caractéristique de ce genre de dispositif, décrit à la figure 105. Jusqu'à un certain volume élué les concentrations restent nulles ou très faibles, puis elles augmentent plus ou moins brusquement avant de se stabiliser au niveau de la concentration d'entrée. Cela traduit la saturation de la résine envers le composé considéré. Le volume (ou la quantité) nécessaire à cette saturation varie selon les divers HAP, mais il n'est pas possible d'extrapoler les volumes nécessaires à la saturation pour chaque composé, puisque tous les sites d'adsorption sont identiques. Ainsi pour des composés présentant une affinité pour la résine du même ordre de grandeur, un composé plus concentré s'adsorbera en plus grande quantité laissant moins de sites disponibles aux autres composés, qui présenteront donc une saturation apparente plus rapide que s'ils étaient seuls en solution.

Les figures 106 à 108 permettent de constater que l'effet de l'augmentation du débit puisque seul un débit de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ permet d'obtenir une augmentation franche des concentrations en sortie. Pour des débits de 3 ou $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, les HAP en sortie de colonne sont détectables presque immédiatement, le temps de contact n'est donc pas suffisant, et l'utilisation des colonnes de résine ne sera pas optimale.

Les quantités de HAP adsorbées sur la résine ont été calculées par soustraction entre les quantités injectées et les quantités contenues dans le lixiviat. Ces dernières ont été calculées par intégration des concentrations en solution selon le volume élué. Les figures 109 à 111 décrivent les quantités de HAP adsorbées par la colonne en fonction du volume élué, pour les 3 débits d'utilisation :

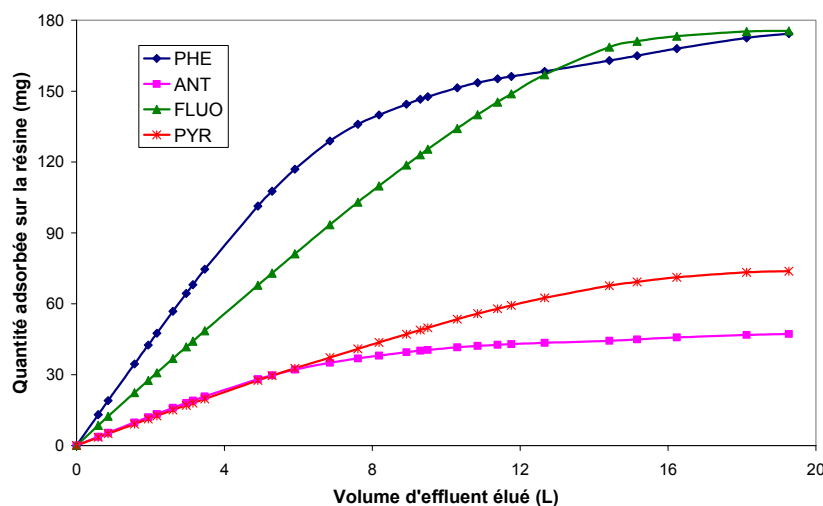


Figure 109 : Quantités cumulées de HAP adsorbés sur une colonne de 15,6 g de résine avec un débit de $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (concentration entrante en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: $[\text{PHE}] = 22,43$; $[\text{ANT}] = 6,44$; $[\text{FLUO}] = 14,65$; $[\text{PYR}] = 6,07$, masse totale de HAP adsorbée : 470 mg)

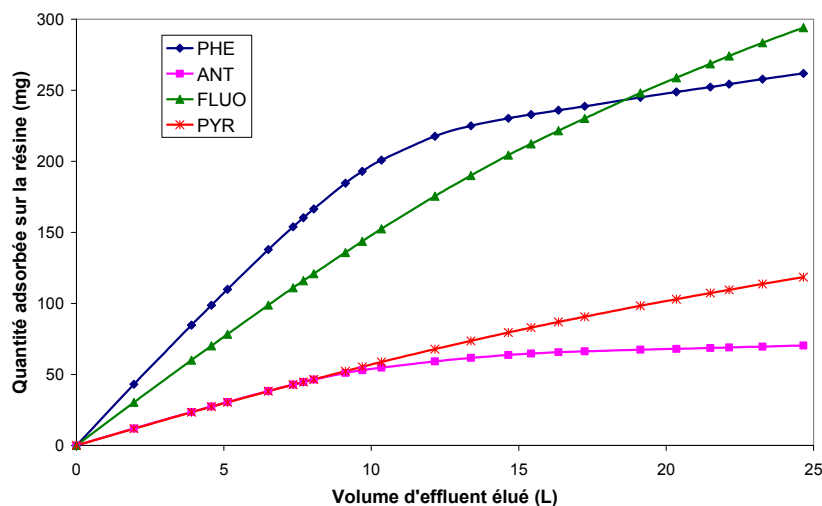


Figure 110 : Quantités cumulées de HAP adsorbés sur une colonne de 15,6 g de résine avec un débit de 3 mL.min^{-1} (concentration entrante en mg.L^{-1} : $[\text{PHE}] = 22,56$; $[\text{ANT}] = 6,36$; $[\text{FLUO}] = 15,73$; $[\text{PYR}] = 6,11$, masse totale de HAP adsorbée : 745 mg)

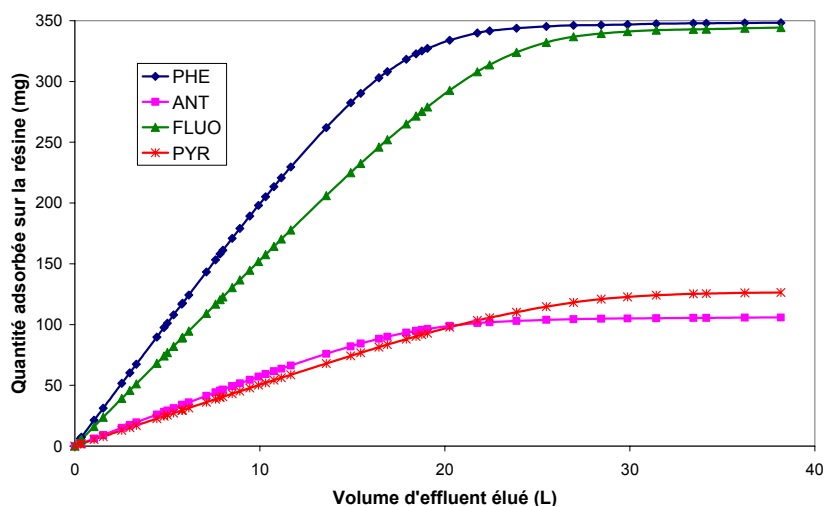


Figure 111 : Quantités cumulées de HAP adsorbés sur une colonne de 15,6 g de résine avec un débit de 1 mL.min^{-1} (concentration entrante en mg.L^{-1} : $[\text{PHE}] = 20,47$; $[\text{ANT}] = 5,95$; $[\text{FLUO}] = 15,46$; $[\text{PYR}] = 5,12$, masse totale de HAP adsorbée : 925 mg)

Les courbes représentant les quantités cumulées de HAP adsorbés montrent toutes une évolution linéaire en fonction du volume élué jusqu'à une rupture (saturation apparente de la résine) puis une seconde partie linéaire. Les pentes de ces premières parties linéaires correspondent aux concentrations d'entrée moins la concentration de sortie (ce qui est homogène avec des mg de HAP adsorbés par litre élué) soit pour le phénanthrène : $20,0 \text{ mg adsorbés par litre élué à } 1 \text{ mL.min}^{-1}$, 21 mg.kg^{-1} à 3 mL.min^{-1} et $21,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ à 5 mL.min^{-1} . Ainsi pour un faible débit on retrouve presque la concentration d'entrée, tandis que pour les débits plus élevés on peut voir que la colonne de résine ne traite pas totalement l'effluent.

La seconde partie linéaire diffère entre les débits. Cette partie devrait, dans le cas optimal, être horizontale (la résine est saturée, elle ne peut plus adsorber de HAP), ce qui est quasiment le cas pour un débit de 1 mL.min⁻¹, mais pas pour les deux débits supérieurs. Cela montre que l'on assiste à une saturation « apparente » de la résine, mais comme les quantités adsorbées sont plus faibles que celles possibles (débit de 1 mL.min⁻¹), la résine continue à adsorber faiblement les HAP, tout en laissant un flux fortement pollué en sortie. Il y a donc un problème de cinétique d'adsorption sur la résine, le temps de contact étant trop faible à fort débit.

Les figures 109 à 111 permettent de constater qu'un débit fort ne permet pas une utilisation optimale des colonnes de résine puisque les quantités adsorbées sont plus faibles, et l'on arrive difficilement à saturer la résine en HAP. Le tableau 34 récapitule les taux d'adsorption des HAP sur la résine pour chaque débit, avec des conditions comparables de concentration en HAP dans l'influent et à un volume d'élution proche (le plus petit volume final des expériences).

Tableau 34 : Comparatif donnant la concentration en HAP de l'influent (mg.L⁻¹), la quantité éluee (mg), la quantité adsorbée sur la résine (mg) et le taux d'adsorption résultant, à un volume élué équivalent pour trois débits

Débit et volume élué	Paramètre	PHE	ANT	FLUO	PYR	Total
Débit : 1 mL.min ⁻¹ Volume élué : 19,06 L	Concentration d'entrée	20,47	5,95	15,46	5,12	47,0
	Quantité éluee	390	113	295	98	896
	Quantité adsorbée	327	96	279	93	795
	Taux adsorbé (%)	84	85	95	95	89
Débit : 3 mL.min ⁻¹ Volume élué : 19,12 L	Concentration d'entrée	22,56	6,36	15,73	6,11	50,8
	Quantité éluee	431	122	301	117	971
	Quantité adsorbée	245	67	248	98	659
	Taux adsorbé (%)	57	55	82	84	68
Débit : 5 mL.min ⁻¹ Volume élué : 19,27 L	Concentration d'entrée	22,43	6,44	14,65	6,07	49,6
	Quantité éluee	432	124	282	117	955
	Quantité adsorbée	174	47	175	74	471
	Taux adsorbé (%)	40	38	62	63	49

Ce tableau montre clairement que les taux d'adsorption, après la saturation apparente de la colonne, diminuent à volume élué et concentrations entrantes comparables, lorsque le débit d'élution augmente. L'efficacité de l'épuration est presque diminuée de moitié entre un débit de 1 et de 5 mL.min⁻¹.

Ces conclusions ne s'appliquent qu'aux conditions opératoires décrites ici, qu'il conviendra d'adapter pour de meilleures performances. Le ratio hauteur / largeur du lit de résine devrait notamment être augmenté afin de favoriser un profil de concentration en sortie plus serré (augmentation franche et rapide).

3.3. Influence de la concentration en effluent

Les expériences précédentes ont à nouveau été réalisées aux mêmes débits d'élution mais avec des concentrations en HAP dans l'influent plus faibles (environ 40 % inférieures), dans l'objectif d'observer l'influence de la concentration du flux à traiter sur le rendement du procédé. Les courbes des concentrations en sortie des colonnes de résine présentent les mêmes profils que pour les concentrations plus élevées. Les figures 112 à 114 présentent les courbes des concentrations en HAP dans le flux sortant des colonnes, en ne retenant que les exemples du phénanthrène et de l'anthracène pour des raisons de lisibilité :

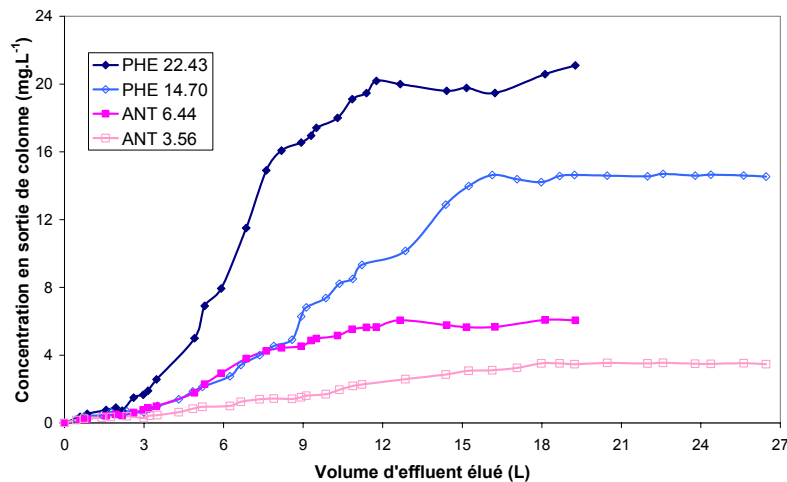


Figure 112 : Concentrations en PHE et ANT à la sortie de colonnes de 15,6 g de résine en fonction du volume élué à un débit de 5 mL.min^{-1} (concentration entrante indiquée en légende)

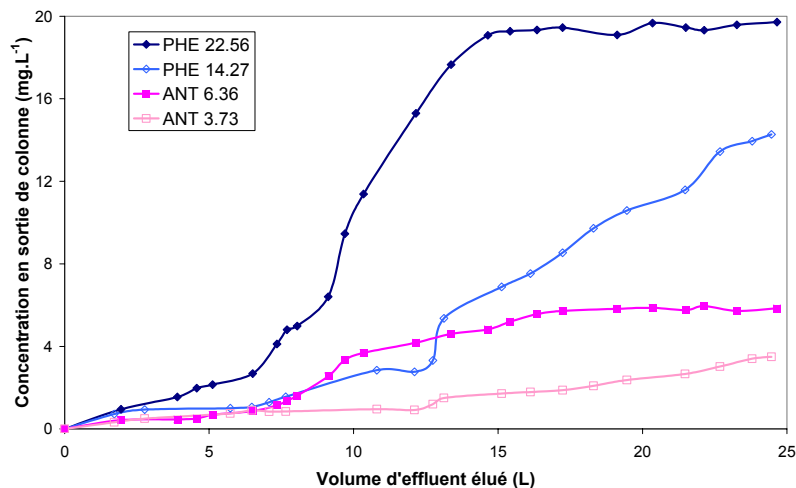


Figure 113 : Concentrations en PHE et ANT à la sortie de colonnes de 15,6 g de résine en fonction du volume élué à un débit de 3 mL.min^{-1} (concentration entrante indiquée en légende)

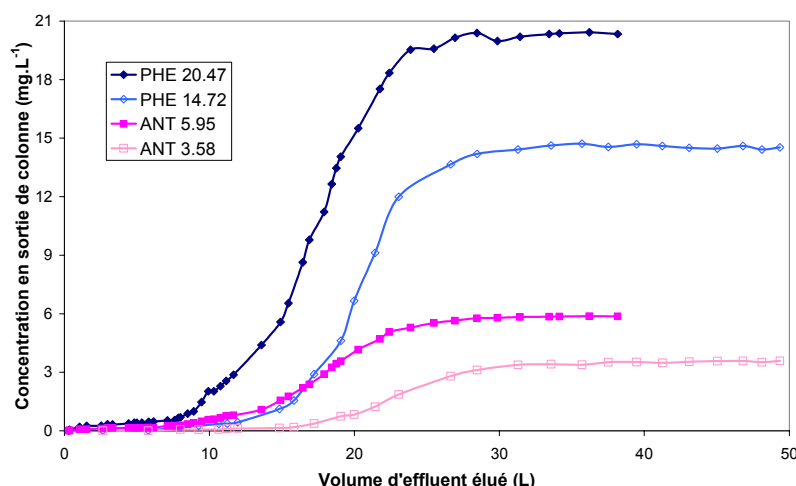


Figure 114 : Concentrations en PHE et ANT à la sortie de colonnes de 15,6 g de résine en fonction du volume élué à un débit de 1 mL.min⁻¹ (concentration entrante indiquée en légende)

Les courbes des figures 112 à 114 présentent les profils en « S » dépendants du débit, comme discuté précédemment : les débits élevés conduisent à des profils plus aplatis et à une moindre efficacité. Comme les concentrations entrantes sont plus faibles, les points d'inflexion sont plus tardifs, mais le comportement des colonnes n'est pas modifié par le changement de concentration. Le tableau 35 donne les masses et taux de HAP adsorbés sur les colonnes de résine après leurs saturations apparentes (volume pour chaque HAP où la courbe de concentration en sortie atteint son palier). La saturation n'étant pas atteinte à faible concentration pour un débit de 3 mL.min⁻¹, cet essai ne sera donc pas présenté.

Tableau 35 : Récapitulatif des taux de HAP adsorbés sur la résine (quantité adsorbée/ quantité élué) après saturation apparente de la colonne en fonction de la concentration en HAP de l'influent pour 2 débits.

Débit (mL.min ⁻¹)	Concentration totale de l'influent	HAP élués (mg)	HAP adsorbés (mg)	Taux adsorbé sur la résine (%)				
				Total	PHE	ANT	FLUO	PYR
1	30 mg.L ⁻¹	1470	761	52	42	47	65	69
	47 mg.L ⁻¹	1794	925	52	45	47	58	65
5	30 mg.L ⁻¹	793	383	48	37	36	64	71
	50 mg.L ⁻¹	955	471	49	40	38	62	63

Ce tableau permet de constater que la somme des quantités pour chaque HAP adsorbé après sa saturation apparente est inférieure quand la concentration d'entrée en HAP est plus faible. Cela est cohérent avec l'existence d'un équilibre chimique dynamique : pour chaque composé les formes adsorbées et en solution sont équilibre. Cela est confirmé par le fait que le ratio forme adsorbée / forme en solution pour chaque composé ne varie pas avec la concentration de la solution en entrée pour un débit fixe, dans la limite de l'incertitude des mesures ainsi que des erreurs lors de l'intégration et du cumul des quantités. Cela peut paraître en désaccord avec les isothermes de Freundlich qui ont

été déterminés dans le chapitre II pour des effluents faiblement concentrés et contenant de nombreux composés inconnus. Ces isothermes donnaient des concentrations adsorbées évoluant selon la puissance 1/3 des concentrations en solution, avec des HAP en excès. Or, les concentrations d'entrées employées ici sont près de 10 fois plus importantes et il semble que pour ces valeurs (et conditions) les isothermes du chapitre II ne soient plus valides, et que pour des concentrations élevées l'isotherme devienne linéaire.

Du point de vue de l'efficacité globale, c'est-à-dire le taux d'adsorption lors de la saturation apparente pour chaque HAP, la concentration du flux à épurer n'a pas d'importance. Le taux d'adsorption à la saturation apparente d'un HAP (palier lors des concentrations en sortie de colonne) est déterminé par le débit à cause de la cinétique d'adsorption. En effet ce taux ne correspond pas toujours la saturation réelle de la résine qui continue à adsorber faiblement pour des débits de 3 et 5 mL.min⁻¹.

Toutefois, la concentration du flux à traiter a une influence sur l'efficacité opérationnelle, c'est-à-dire sur le volume d'effluent traité pendant lequel la concentration de sortie reste sous un seuil déterminé. Le tableau 36 donne les volumes traités respectant des critères arbitraires de concentrations en sortie, pour différentes concentrations entrantes et pour 3 débits :

Tableau 36 : Volume d'influent pouvant être traité par une colonne de résine selon la concentration en HAP du flux d'entrée en respectant des critères de concentrations dans le flux sortant pour 3 débits

Débit (mL.min ⁻¹)	Concentration totale de l'influent (mg.L ⁻¹)	Volume d'influent traité respectant la condition de sortie (L) :				
		[HAP] _{total} <2 mg.L ⁻¹	[PHE] <1 mg.L ⁻¹	[ANT] <1 mg.L ⁻¹	[FLUO] <1 mg.L ⁻¹	[PYR] <1 mg.L ⁻¹
1	30	16	13	20	22	30
	47	9	9	13	14	14,5
3	30	3	5,7	12,3	13,5	/
	51	2	2	7	6,5	10,3
5	30	3	3,5	6,2	7,3	17
	50	1,5	2	3,5	3,2	5,5

Le tableau 36 montre que, pour un débit donné, la concentration du flux à traiter influence fortement le volume qui respecte les critères arbitraires décidés. Si l'on décide que le flux traité doit avoir une concentration totale en HAP inférieure à 2 mg.L⁻¹, la colonne sera à changer après 16 L traités à 1 mL.min⁻¹ si la concentration totale entrante est de 30 mg.L⁻¹ et seulement 9 L pour une concentration entrante de 50 mg.L⁻¹. Il est logique qu'avec une concentration plus élevée en entrée le flux en sortie respecte moins longtemps ce critère, car les masses de HAP totales adsorbées à ces volumes sont presque égales pour les deux colonnes. Cette conclusion est valable aussi pour les autres débits de travail.

En conséquence, même si l'efficacité globale ne varie pas selon la concentration du flux à épurer, celle-ci influera naturellement sur la fréquence de régénération nécessaire des colonnes de résine.

3.4. Régénération des colonnes de résine

La régénération des colonnes de résine s'effectue à l'aide de solvants organiques afin de désorber les HAP de la résine. En effet, les HAP ont une bonne solubilité dans la plupart des solvants apolaires et leur affinité pour la résine deviendra alors inférieure à celle pour le solvant, ce qui permettra de les désorber. Les colonnes de résine sont rincées par du méthanol, de l'éthanol, de l'acétone et du dichlorométhane, à différents débits. Les courbes de concentrations en HAP dans le flux de solvant sortant des colonnes sont similaires pour les diverses conditions (débit, solvant et masse initiale de HAP sur la résine). Ces courbes présentent toutes une forte concentration initiale suivie d'une décroissance quasi-exponentielle.

Le tableau 37 permet de récapituler les volumes nécessaires pour régénérer une colonne de résine ainsi qu'un indice d'efficacité (ratio masse totale de polluants désorbés / volume de lavage, en mg.mL^{-1}) en précisant les conditions opératoires (débit, solvant employé et pollution de la colonne) :

Tableau 37 : Récapitulatif des volumes de solvants nécessaires aux lavages de colonnes de résine en fonction du débit, et indice d'efficacité (ratio masse de polluants désorbés / volume de lavage, mg.mL^{-1}) avec rappel des quantités de HAP adsorbées (mg).

Débit (mL.min^{-1})	Solvant	Volume de lavage (mL)	Total HAP	Indice d'efficacité	PHE	ANT	FLUO	PYR
1	Acétone	680	761	1,12	303	84	258	117
	Acétone	730	925	1,27	348	106	344	126
3	Méthanol	750	533	0,71	216	56	181	80
	Dichlorométhane	600	745	1,24	262	70	294	118
5	Ethanol	800	383	0,48	145	34	140	64
	Ethanol	900	471	0,52	174	47	175	74

Il est assez difficile de comparer entre eux ces différents résultats puisque les conditions varient entre chaque expérience. Le dichlorométhane est le solvant le plus efficace puisqu'il obtient un indice d'efficacité comparable à l'acétone avec un débit d'élution supérieur. Ce dernier solvant est très efficace également, bien qu'il n'ait pas été testé à haut débit. Le méthanol et l'éthanol semblent bien moins efficaces, bien que l'éthanol notamment n'ait pas été testé à bas débit. Il conviendra tout de même de nuancer ces résultats par la prise en compte de la toxicité et des impacts environnementaux des différents solvants, le dichlorométhane étant à éviter (solvant halogéné). Le choix du solvant dépendra donc du compromis entre le coût total (prix du solvant et de son traitement ultérieur), l'efficacité, la toxicité et les impacts environnementaux.

Concernant le ratio volume d'effluent traité / volume de solvant organique nécessaire pour la régénération pour une colonne de résine on peut prendre l'exemple d'une colonne de résine qui traite

un flux d'effluent de lavage (artificiel) à $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ contenant un total de $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de HAP : une même colonne épure 16 L de solution (condition de qualité en sortie : concentration totale en HAP $< 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), en fixant environ 480 mg de HAP et nécessiterait environ 900 mL d'éthanol (à $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) et probablement moins de 500 mL d'acétone (à $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) pour la régénération.

Dans ces conditions, et en négligeant l'éventuel effet des matières organiques du sol solubilisées, le procédé de traitement par les cyclodextrines générera, pour extraire 480 mg de HAP du sol, 500 mL d'acétone ou 900 mL d'éthanol comme déchet.

3.5. Sorption des cyclodextrines sur la résine

Le principe de l'épuration étant de fixer sélectivement les HAP sur la résine, à l'exclusion des cyclodextrines qui doivent être recyclées, une mesure de l'adsorption de ces dernières sur la colonne de résine a été réalisée. La figure 115 montre la concentration en HPCD du flux sortant des colonnes de résine en fonction du volume élué :

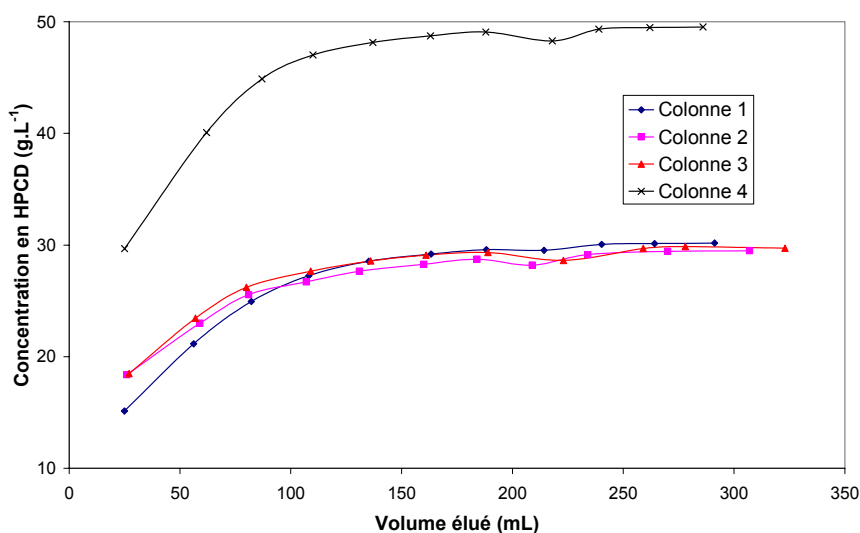


Figure 115 : Concentration en HPCD en sortie des colonnes de résine (concentration du flux entrant : colonnes 1 à 3 : $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, colonne 4 : $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

La figure 115 permet de constater que la résine adsorbe les cyclodextrines, car la concentration en sortie de colonne est très inférieure à celle d'entrée au début de l'élution. Toutefois après 200 mL, la résine est saturée en cyclodextrine et la concentration de sortie est égale à celle d'entrée. Ainsi des colonnes contenant 15,6 g de résine fixent entre 0,67 et 0,80 g de HPCD quand le flux entrant est à $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et 1,00 g quand il est à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Cela n'empêchant pas la fixation des HAP, plusieurs hypothèses peuvent être avancées : soit les cyclodextrines restent adsorbées sur la résine et complexent les HAP en solution ce qui les retient donc sur la résine, soit la différence d'affinité pour la résine est suffisante pour que la compétition d'équilibres d'adsorption provoque la désorption des cyclodextrines au profit de l'adsorption des HAP. Cette dernière hypothèse sera privilégiée compte tenu de

l'hydrophobicité des HAP et de l'hydrophilie des cyclodextrines, bien que la quantification des cyclodextrines adsorbées sur la résine après saturation en HAP n'ait pas été effectuée. L'adsorption des cyclodextrines serait dans cette hypothèse facilement réversible.

Le phénomène de sorption des cyclodextrines sur la résine, bien qu'existant, n'apparaît donc pas comme une gêne majeure pour le traitement des effluents de lavage de sols, puisqu'elle ne semble pas empêcher la fixation des HAP et qu'elle ne peut engendrer qu'une baisse très limitée de la concentration en cyclodextrine du flux épuré au vu des volumes de travail.

4. Conclusion

L'étude de l'extraction des HAP des sols par lixiviation de colonne conduit à des résultats sensiblement différents de ceux obtenus à l'équilibre. La différence de comportement entre les différents sols se retrouve exacerbée. Ainsi le sol SITA donne des résultats satisfaisants et un taux d'abattement d'environ 80 % à la fin de l'expérience (3,7 L de HPCD à 20 g.L⁻¹), tandis que les autres sols donnent des résultats médiocres, le sol CNRSSP2 présentant tout de même un abattement absolu assez intéressant (environ 1700 mg.kg⁻¹ de HAP en moins, après élution de 4,7 L de HPCD à 30 g.L⁻¹). Le dispositif expérimental, malgré ses défauts d'écoulement, ne peut expliquer qu'une partie des faibles performances obtenues sur certains sols.

La comparaison entre les différents échantillons permet de montrer l'importance de la nature du sol et de la pollution, cause de la différence des résultats entre les divers essais. Ainsi avec une pollution similaire, l'écart d'extraction entre deux sols peut être très important (l'écart d'extraction entre le sol SITA pour le phénanthrène et l'anthracène est supérieur d'au moins 5 fois celle du sol CNRSSP4), montrant l'influence probable des taux de carbone organique et du taux d'argile. De plus l'efficacité d'extraction varie, pour chaque HAP, en fonction de leurs affinités pour la cyclodextrine et de leurs concentrations initiales comme prévu par le modèle théorique de Brusseau et al (eq. 4). Cependant, il semble que sur certains sols des contraintes diffusionnelles apparaissent au sein de la NAPL, conduisant à des valeurs plus faibles que lors des essais à l'équilibre.

Le débit utilisé lors du traitement a une influence nette sur les concentrations en HAP lors de l'extraction. Néanmoins, passée la phase de début de l'extraction où les concentrations de sortie en HAP sont très dépendantes du débit, elles descendent ensuite à des valeurs similaires pour tous les débits pour la suite du traitement. Cela est particulièrement visible sur le sol SITA où les contraintes diffusionnelles et cinétiques semblent faibles. Cependant, la pratique de coupures de débit sur les autres sols permet aux concentrations en solution de remonter, et d'optimiser ainsi l'efficacité de la solution de lavage. Sur les sols CNRSSP, l'utilisation d'un débit « élevé » avec des coupures fréquentes semble aussi efficace qu'un débit faible et continu.

L'évaluation des performances de colonnes de résines XAD-2 pour épurer les effluents produits par les lavages de sols a donné de bons résultats. Dans le cas étudié le plus favorable (concentration totale en HAP de 30 mg.L^{-1} et débit de 1 mL.min^{-1}), une colonne de 15,6 g de résine peut épurer 16 L d'effluent (critère : concentration totale de HAP en sortie $< 2 \text{ mg.L}^{-1}$).

Le débit de traitement a une influence très importante sur les performances de traitement et il faut privilégier un débit le plus faible possible afin d'utiliser la colonne de résine au maximum de ses capacités.

La concentration de l'effluent n'influe pas sur la quantité de HAP adsorbée par la résine jusqu'à un critère de concentration en sortie donné, mais entraîne logiquement une hausse de la fréquence de régénération nécessaire des colonnes de résine.

Les conclusions sont limitées au protocole d'essai qui définissait la géométrie de la colonne sans chercher une optimisation de celle-ci. Ils ne seront par conséquent pas automatiquement reproductibles sur une colonne de géométrie différente.

Une des difficultés majeure pour ce type de procédé de traitement sera la présence d'une pollution multicomposés, car les performances varient d'un composé à l'autre et l'efficacité est limitée par le plus concentré a priori, en considérant que l'affinité pour la résine est sensiblement comparable pour tous.

Chapitre IV

Etude du procédé complet : de l'extraction à la régénération

1.	<i>Introduction</i>	201
2.	<i>Etude à l'échelle laboratoire</i>	201
2.1.	Protocole	201
2.2.	Sol SITA	204
2.3.	Sol CNRSSP2	208
2.4.	Synthèse des résultats	211
3.	<i>Etude à l'échelle semi pilote</i>	213
3.1.	Protocole	213
3.2.	Premier essai	217
3.2.1.	Evolution des concentrations en HAP dans le lixiviat	217
3.2.2.	Evolution de la concentration en HPCD dans le lixiviat	218
3.2.3.	Performances d'extraction des HAP	220
3.2.4.	Traitement des effluents par colonne de résine	222
3.3.	Deuxième essai	223
3.3.1.	Evolution des concentrations en HAP dans le lixiviat	223
3.3.2.	Evolution de la concentration en HPCD dans le lixiviat	224
3.3.3.	Performances d'extraction des HAP	225
3.3.4.	Traitement des effluents par colonne de résine	227
4.	<i>Conclusion</i>	227

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la faisabilité d'un procédé global rassemblant l'« extraction de HAP à l'aide de cyclodextrines » et l'« épuration des HAP des effluents générés et recyclage des cyclodextrines » en un seul protocole utilisé en continu. L'emploi d'un protocole en milieu dispersé de manière continue nécessitant un appareillage non disponible au laboratoire (filtres, hydrocyclones, décanteurs...), le choix du protocole d'extraction par lixiviation en colonne a été retenu. Deux échelles ont été étudiées, la première, dite « laboratoire » avec les colonnes déjà employées dans les chapitres précédents, et la seconde dite « semi-pilote » avec des colonnes plus grandes et un régime de fonctionnement différent.

L'étude à l'échelle laboratoire consiste à réaliser une lixiviation de sol en colonne, en milieu saturé, et de traiter les effluents sortant de cette colonne par une colonne de résine hydrophobe XAD-2. Les résultats obtenus à l'échelle laboratoire doivent permettre de valider la méthode de traitement en continu, notamment l'efficacité de la résine pour épurer totalement les effluents produits. Au contraire des expériences précédentes, ceux-ci contiennent en effet des matières organiques extraites du sol ainsi que de nombreux HAP.

L'étude à l'échelle semi-pilote emploie une colonne de sol contenant 11 kg de sol, avec un écoulement différent dû à une lixiviation en milieu non saturé, par arrosage de la face supérieure de la colonne. Deux essais à l'échelle semi-pilote seront menés sur le sol SITA, afin d'observer les éventuels changements de performances induites par le changement d'échelle. Ce protocole permettra de tester la méthode dans un milieu non saturé, et tester les colonnes de résine jusqu'à leur saturation.

2. Etude à l'échelle laboratoire

2.1. Protocole

Objectif

Cet essai a pour objectif de valider la faisabilité d'un traitement de sol à l'aide de cyclodextrines en continu et en circuit fermé. Les essais précédents de lixiviation de colonnes ont montré la faisabilité de chaque partie du procédé (extraction et épuration) indépendamment. Cet essai doit permettre de valider le procédé global qui permettra d'extraire les HAP du sol avec de relativement faibles quantités de cyclodextrines. L'ajout en circuit fermé d'une colonne de résine doit permettre le recyclage de la solution de lavage malgré la présence de nombreux composés inconnus extraits du sol. Afin de pouvoir envisager la transposition à l'échelle pilote, l'épuration par colonne de résine doit prouver son efficacité en fonctionnement continu avec des effluents de lavages « réels ».

Les résultats des essais sont exprimés en concentration de polluants en solution en sortie de colonne ou bien en pourcentage d'extraction de la concentration initiale en polluants sur le sol.

Principe

Le principe de l'essai consiste à placer un échantillon de sol dans une colonne disposée verticalement et soumise à la circulation ascendante continue d'une solution lixivante, de manière à saturer le sol en liquide et à minimiser les chemins préférentiels. Comme pour le batch percolant, la solution en sortie de colonne est mise en recirculation. La particularité du montage employé ici est de placer en sortie de la colonne de sol une colonne de résine destinée à épurer l'effluent avant sa recirculation (circulation ascendante aussi). La quantité de résine par rapport à la masse de sol, le débit d'alimentation en solution lixivante et la durée de l'essai sont définies de manière à pouvoir suivre le relargage des polluants jusqu'à épuisement si possible.

Protocole

Le dispositif expérimental est identique à celui du batch percolant (colonnes Amersham Biosciences de 26 mm de diamètre interne) à l'exception de la présence d'une colonne supplémentaire, remplie de résine XAD-2 et placée entre la colonne de sol et le flacon tampon. La solution de lavage tourne donc en circuit fermé. La colonne de sol en contient 50 g, la quantité de résine a été fixée à 25 g. Cette quantité a été jugée suffisante pour épurer les effluents de lixiviation d'après les tests de lixiviation avec des effluents artificiels assortis d'une marge de sécurité.

Des prélèvements pour les analyses de HAP en solution (par HPLC) se feront à la sortie de la colonne de sol pour mesurer l'extraction des HAP du sol, et en sortie de colonne de résine pour vérifier que le procédé d'épuration est efficace. Le réservoir tampon qui contient la solution de lavage est initialement rempli avec 300 mL de solution de HPCD. La figure 116 montre le schéma équivalent au montage proposé et une photographie d'un montage double (2 essais non connectés entre eux, mais utilisant la même pompe) :

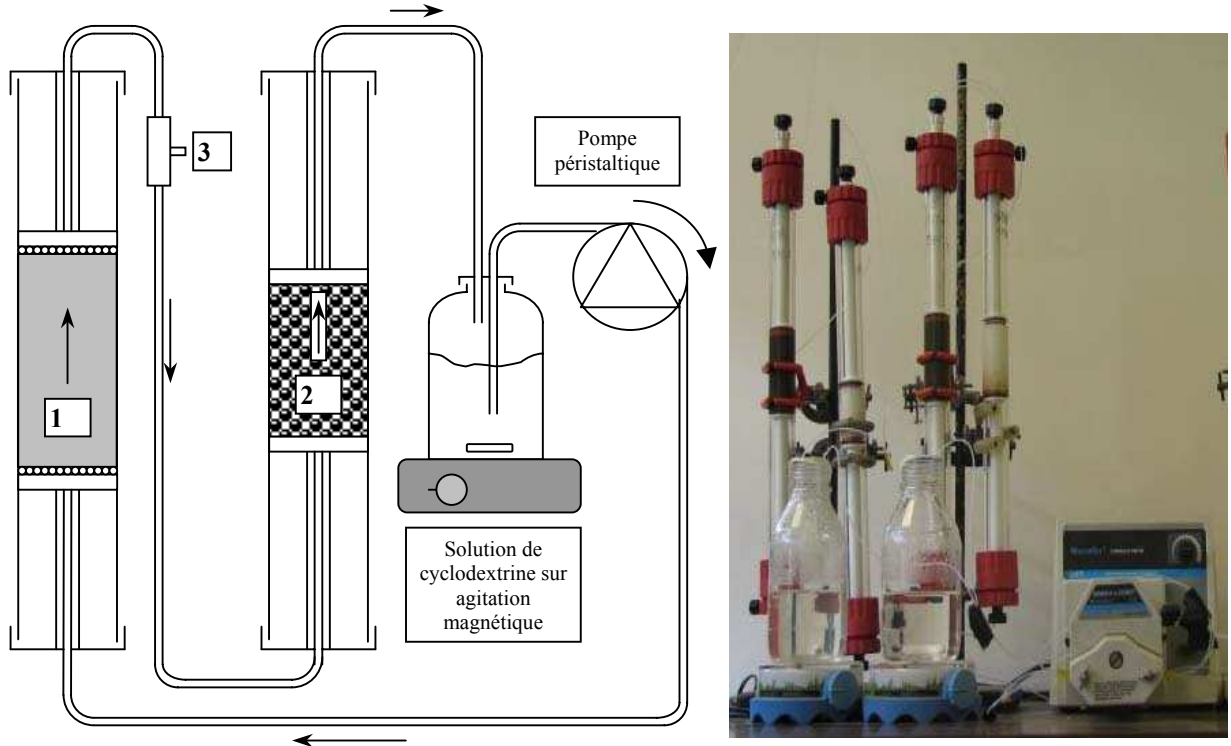


Figure 116 : A gauche, schéma équivalent au montage de colonne de lixiviation avec épuration des effluents (1 : colonne de sol, 2 : colonne de résine, 3 : dispositif de prélèvement), à droite photographie d'un montage avec 2 colonnes de sol et 2 colonnes de résine (2 essais).

Le débit de percolation, fourni par une pompe péristaltique MasterFlex, est fixé en fonction des résultats des expériences de lixiviation du chapitre précédent. Il sera donc assez faible et pourra légèrement fluctuer durant l'expérience. Des tests d'élution à l'aide d'un traceur conservatif ont été réalisés sur les colonnes de résine afin d'obtenir les profils d'écoulement de la solution. Un exemple de profil est représenté dans la figure 117:

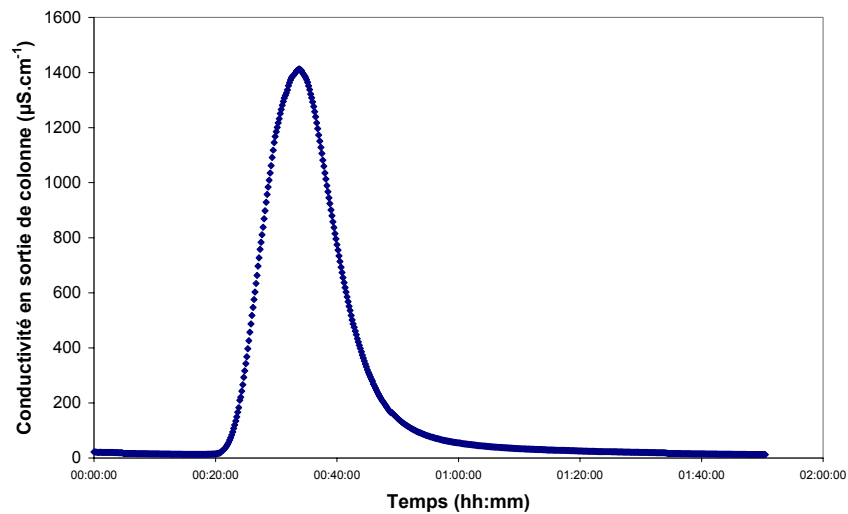


Figure 117 : Elution d'un traceur (injection de 0,25 mL de KBr à 50g.L⁻¹) dans une colonne de 25 g de résine, à un débit de 0,55 mL.min⁻¹

La hauteur de résine dans la colonne est de 63 mm ce qui correspond à un volume de 33,5 mL. Cela correspond, à un débit de $0,65 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, à un temps de passage τ de 51' 40'', soit un temps 1,5 fois plus long que le pic du signal, situé à 34'00''. Toutefois le temps moyen de séjour est de 34'20'', quasiment égal au pic du signal, ce qui suggère que l'écoulement est presque parfaitement piston. La différence avec le temps de passage s'explique par la présence de bulles d'air dans le lit de résine qui diminue la porosité effectivement accessible au liquide et raccourci donc le temps de passage. Ces bulles ont été introduites lors de purge de la colonne après l'essai de lixiviation de sol et par la suite le lit de résine a été mal saturé en eau avant le test de traceur. La colonne de résine était correctement saturée pendant les tests de lixiviations.

2.2. Sol SITA

Les premiers essais ont porté sur le sol SITA. Basé sur les expériences de lixiviation de colonne du chapitre précédent, le débit pouvait être fixé à une valeur relativement élevée si un volume suffisant de liquide était élué. Toutefois pour des raisons pratiques (les colonnes de sol CNRSP2 fonctionnant en parallèle avec la même pompe), le débit a été fixé assez bas. Le but de ces essais étant la validation du procédé « extraction des HAP par les cyclodextrines et traitement des effluents par résine », l'évolution des concentrations en HAP en sortie de la colonne de sol a été suivie de manière moins précise qu'au chapitre précédent (moins d'analyses en solution). Cela est particulièrement sensible au début du traitement où les fortes concentrations en HAP dans les essais précédents ne sont pas visibles ici.

Trois essais ont été réalisés, deux expériences similaires avec de la HPCD à $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et une avec de la HPCD à $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Aucun HAP n'est détectable dans le flux sortant des colonnes de résine pour toute la durée des essais. Les figures représentant l'évolution des concentrations pour 4 HAP sortant de chaque colonne sont visibles en Annexe II. Les figures 118 et 119 comparent l'évolution des concentrations en phénanthrène et anthracène des trois essais réalisés et un essai de lixiviation de colonne avec de la HPCD à $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ vu au chapitre précédent. Seule l'élution jusqu'à 2 litres est montrée pour des raisons de lisibilité, le premier essai ayant été traité par une circulation de 5,4 L avec $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de HPCD, le second par 15 L et enfin le troisième par 4,0 L de HPCD à $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

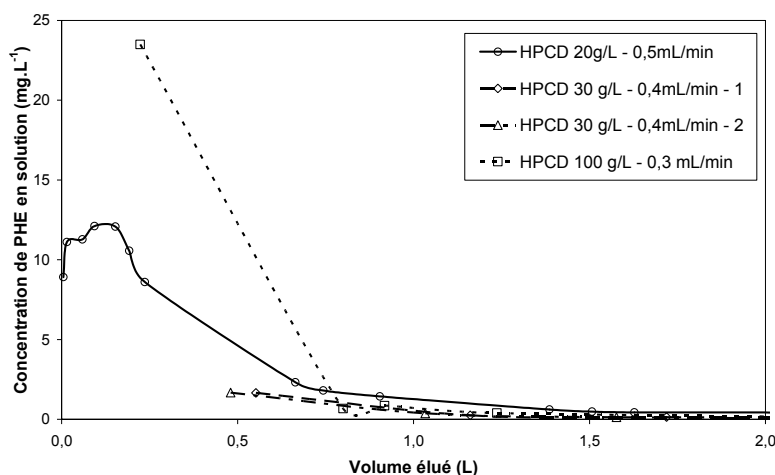


Figure 118 : Détail des concentrations en phénanthrène en sortie de la colonne de sol SITA entre 0 et 2 L élués, pour différentes concentrations en HPCD et débits (valeurs en légende)

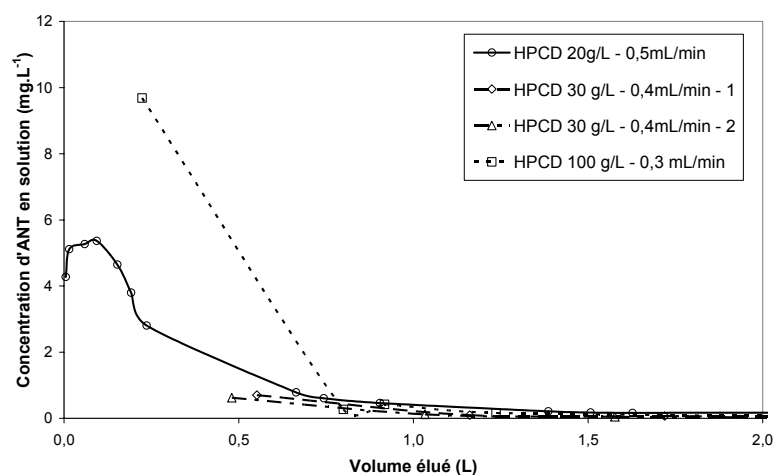


Figure 119 : Détail des concentrations en anthracène en sortie de la colonne de sol SITA entre 0 et 2 L élués, pour différentes concentrations en HPCD et débits (valeurs en légende)

L'évolution des concentrations est comparable à celle observée au chapitre précédent mais les données concernant les nouvelles expériences manquent de détails au début de l'élution. Les concentrations, tant pour le phénanthrène que pour l'anthracène, deviennent presque identiques après 1,5 L élués pour tous les essais. La majorité de l'extraction semble être alors réalisée pour ces composés. Des données en début d'élution auraient permis de mesurer avec fiabilité les concentrations maximales d'élution, mais il est visible que la concentration élevée en HPCD permet d'extraire plus rapidement les HAP. Lors du second essai à 30 g.L⁻¹, bien qu'après 3,44 L aucun HAP ne soit détectable dans l'effluent de la colonne de sol, l'élution s'est poursuivie jusqu'à 15 L afin de déterminer la quantité totale de HAP extractible dans ces conditions.

La présence d'une colonne de résine ne semble pas modifier l'extraction des HAP, le comportement étant semblable à la lixiviation de sol sans retraitement des effluents. L'estimation de l'extraction basée sur l'intégration des données en solution, conduit à des résultats peu fiables en

raison du faible nombre d'analyses réalisées lors de l'élution, particulièrement au début, lorsque les plus fortes quantités sont extraites. Les figures donnant ces estimations sont néanmoins reproduites dans l'Annexe II. Le tableau 38 donne les taux d'abattement calculés à partir des analyses de sols pour les trois essais réalisés.

Tableau 38 : Résultat du traitement du sol SITA par élution de différents volumes de HPCD à diverses concentrations, abattements (%) par rapport à l'état initial calculé à partir des analyses de sol, effectuées par le laboratoire LISEC.

Nom HAP	Essai 1 : 30 g.L ⁻¹ , 5,4 L élués	Essai 2 : 30 g.L ⁻¹ , 15 L élués	Essai 3 : 100 g.L ⁻¹ , 4,0 L élués
Naphtalène	69	58	66
Acénaphthylène	73	74	80
Acénaphthène	98	96	96
Fluorène	99	98	98
Phénanthrène	93	94	93
Anthracène	95	94	95
Fluoranthène	81	88	88
Pyrène	69	85	85
Benzo(a)anthracène	78	89	88
Chrysène	78	88	86
Benzo(b)fluoranthène	28	/	46
Benzo(k)fluoranthène	44	68	68
Benzo(a)pyrène	51	59	61
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	27	28	32
Dibenzo(a,h)anthracène	59	66	67
Benzo(g,h,i)pérylène	26	21	29
Somme des 16 HAP	84	89*	88

* : abattement global calculé sur 15 HAP, la valeur du benzo(b)fluoranthène étant aberrante

Ce tableau donne d'excellents taux globaux d'abattement, le total des 16 HAP est extrait à plus de 80 % (calcul sur 15 HAP pour le deuxième essai à 30 g.L⁻¹ de HPCD en raison d'une valeur aberrante). Les trois sols contiennent après traitement 100 mg.kg⁻¹ (essai 1) de HAP ou moins : 67 mg.kg⁻¹ pour 15 HAP (essai 2) et 73 mg.kg⁻¹ pour l'essai 3. Les résultats de ce tableau sont rassemblés dans la figure 120 pour une meilleure lisibilité.

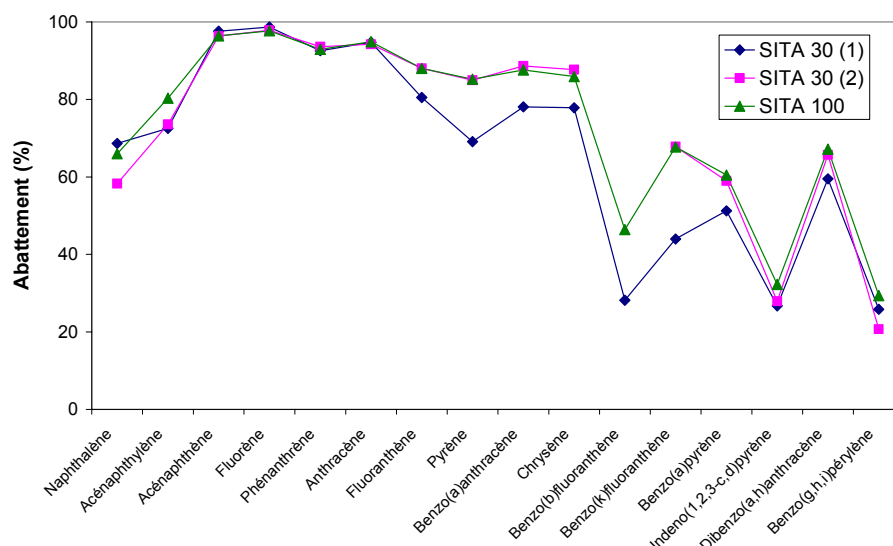


Figure 120 : Représentation de l'abattement des 16 HAP sur le sol SITA pour les 3 essais de lixiviation (concentration de HPCD indiquée en légende)

La figure 120 montre que les profils d'extraction sont similaires pour les trois essais réalisés, le deuxième essai à 30 g.L⁻¹ de HPCD (volume élué de 15 L) et l'essai à 100 g.L⁻¹ coïncident presque parfaitement, le premier essai à 30 g.L⁻¹ étant légèrement moins performant.

Il semblerait que l'extraction des HAP atteigne un maximum avec les résultats des essais 2 et 3 car les colonnes ont été lixiviées avec de volumes très supérieurs à ceux où les HAP deviennent indétectables en solution, au contraire de l'essai 1. Ce dernier a été arrêté après 5,4 L élués bien qu'une faible concentration de HAP reste détectable, mais pour l'essai 2, ceux-ci sont indétectables après 3,44 L élués, et le traitement s'est tout de même poursuivi jusqu'à 15 L élués. Cela constitue un volume 4 fois plus élevé que ce que les concentrations en solution conduiraient à estimer nécessaire à l'extraction totale des 4 HAP cibles. De même pour l'essai 3 utilisant une solution à 100 g.L⁻¹ de HPCD, les 4 HAP cibles ont des concentrations inférieures à 0,05 mg.L⁻¹ après 2,5 L élués, et le traitement est poursuivi jusqu'à 4 L élués.

Ces conditions de traitement semblent suffisantes pour traiter les 4 HAP cibles de manière quasi exhaustive, mais les HAP lourds semblent nécessiter un traitement long. L'essai 1 montre en effet que, si jusqu'à l'anthracène les HAP sont extraits avec les mêmes performances que les deux autres essais, pour les HAP plus lourds les taux d'abattements sont plus réduits.

La présence d'une colonne de résine au sein de la circulation permet donc de recycler efficacement la cyclodextrine, tout en épurant totalement la solution des HAP solubilisés. Ainsi la quantité de résine choisie (25 g) est suffisante pour traiter les effluents générés par le traitement de 50 g de sol. Ce montage permet donc de traiter correctement le sol SITA avec seulement 300 mL de solution de HPCD, volume choisi pour permettre des prélèvements pour analyses sans perturber l'extraction, mais qui pourrait être minimisé. Les résultats des essais ne montrent pas de différence

significative avec les expériences de lixiviation utilisant une solution « propre » de cyclodextrines comme au chapitre précédent.

2.3. Sol CNRSSP2

Le sol CNRSSP2 a aussi été étudié en détail. Deux essais ont été réalisés en même temps, avec une solution de HPCD à 30 g.L^{-1} à des débits légèrement différents, $0,40 \text{ mL.min}^{-1}$ en moyenne pour le premier essai et $0,50 \text{ mL.min}^{-1}$ pour le second. Ces débits sont légèrement plus élevés que dans le chapitre précédent et ont été coupés après 3,4 L ; 6 L et 9,4 L. L'extraction s'est poursuivie pendant l'élution de 16,2 L pour le premier essai et 31,0 L pour le second. Pour toute la durée des essais, les HAP ne sont pas détectables dans les flux sortant des colonnes de résine. Les figures représentant l'évolution des concentrations pour 4 HAP sortant de chaque colonne sont visibles en Annexe II. Les figures 121 à 123 représentent le début de ces essais (0-5 L) avec, pour comparaison, la courbe d'évolution des concentrations en solution obtenue au chapitre précédent pour la même concentration en HPCD.

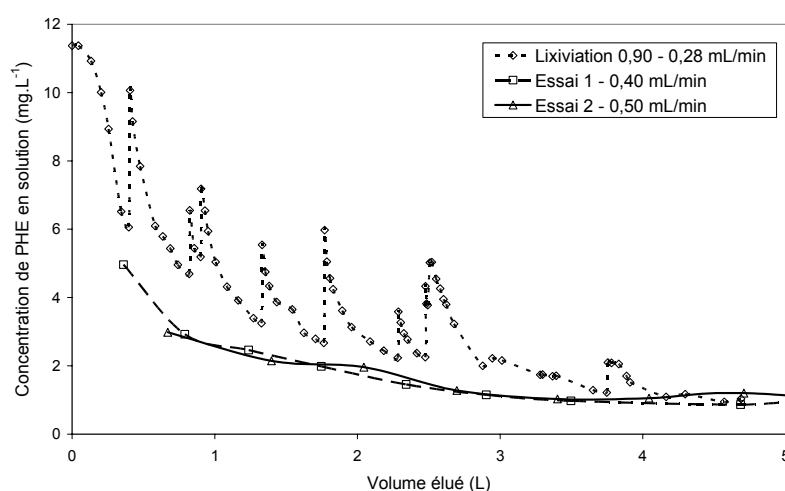


Figure 121 : *Détail des concentrations en phénanthrène en sortie de la colonne de sol CNRSSP2 entre 0 et 5 L élués, pour différents débits (débits en légende, $[HPCD]=30\text{g.L}^{-1}$)*

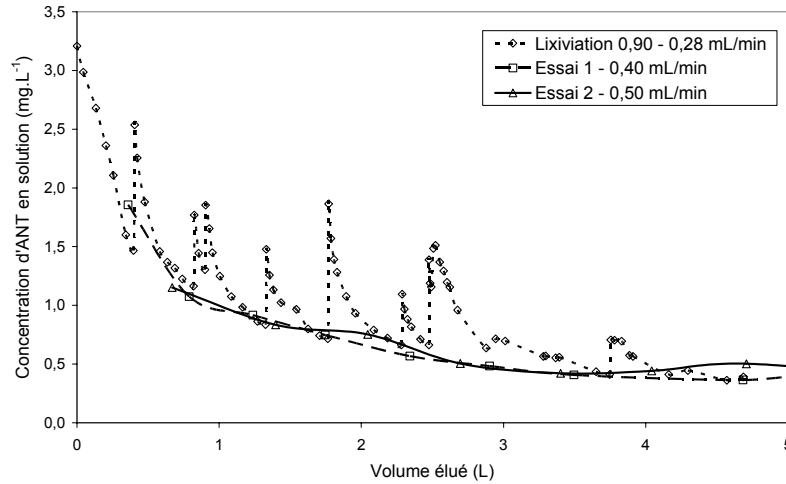


Figure 122 : Détail des concentrations en anthracène en sortie de la colonne de sol CNRSSP2 entre 0 et 5 L élués, pour différents débits (débits en légende, $[HPCD]=30g.L^{-1}$)

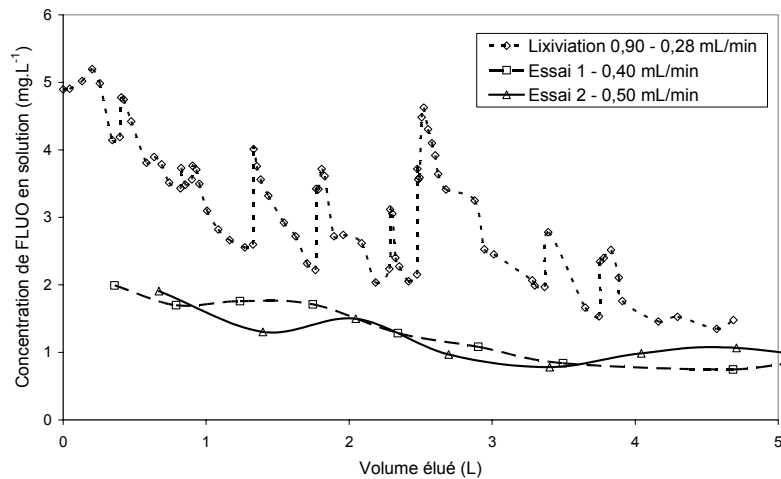


Figure 123 : Détail des concentrations en fluoranthène en sortie de la colonne de sol CNRSSP2 entre 0 et 5 L élués, pour différents débits (débits en légende, $[HPCD]=30g.L^{-1}$)

A l'inverse de l'expérience du chapitre précédent où les coupures de débits, nombreuses, donnèrent une évolution des concentrations hachée, avec des pics correspondants au redémarrage du traitement, les deux essais réalisés ici ont une évolution plus régulière. Les débits employés pour ces essais sont plus élevés et ce sol étant très sensible aux débits de traitement, les concentrations en solutions sont inférieures, mis à part pour l'anthracène pour lequel l'effet est moins marqué.

La présence d'une colonne de résine pour adsorber les HAP contenus dans l'effluent de lavage ne semble donc pas perturber la dépollution du sol. Les concentrations se maintiennent environ aux valeurs mesurées pour 5 L élués jusqu'à la fin du traitement, soit 16,2 L et 31 L élués respectivement pour les deux essais. Les estimations des taux d'extraction par intégration des valeurs de concentration en solution sont, comme pour le sol SITA, peu précises et fiables, les figures correspondantes ne seront

donc pas présentées ici (cf. Annexe II). Le tableau 39 donne les taux d'abattement obtenus par analyse de la pollution résiduelle sur le sol.

Tableau 39 : Résultat du traitement du sol CNRSSP2 par élution de différents volumes de HPCD à 30 g.L⁻¹, abattements (%) par rapport à l'état initial calculé à partir des analyses de sol, effectuées par le laboratoire LISEC.

Nom HAP	Expérience 1, 16,2 L élués	Expérience 2, 31,0 L élués
Naphtalène	77	86
Acénaphthylène	29	49
Acénaphène	87	93
Fluorène	86	94
Phénanthrène	76	89
Anthracène	63	80
Fluoranthène	43	65
Pyrène	39	53
Benzo(a)anthracène	35	59
Chrysène	42	63
Benzo(b)fluoranthène	34	48
Benzo(k)fluoranthène	24	40
Benzo(a)pyrène	32	35
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	/	/
Dibenzo(a,h)anthracène	80	83
Benzo(g,h,i)pérylène	46	59
Somme de 15 HAP*	53	69

* : abattement global calculé sur 15 HAP, la valeur de l'indeno(1,2,3-c,d)pyrène étant aberrante

Les taux d'abattement à la fin des traitements sont bons, puisque plus de la moitié de la pollution totale est extraite. Cette pollution étant très forte (7171 mg.kg⁻¹ pour le total des 16 HAP), il s'agit de résultats remarquables, mais il faut souligner les ratios liquide/solide finaux de 325 et 620 respectivement pour les deux essais, valeurs très élevées. Les taux d'extraction sont logiquement plus élevés que celui du chapitre précédent (24 % pour 16 HAP pour 4,7 L élués) en raison de ces volumes de traitement plus importants. Les analyses des sols montrent, une fois de plus, une incohérence dans les résultats, limitée cette fois (visiblement) à l'indénopyrène. La figure 124 représente les profils de l'extraction par HAP pour les deux essais réalisés, ainsi que pour l'expérience réalisée au chapitre précédent :

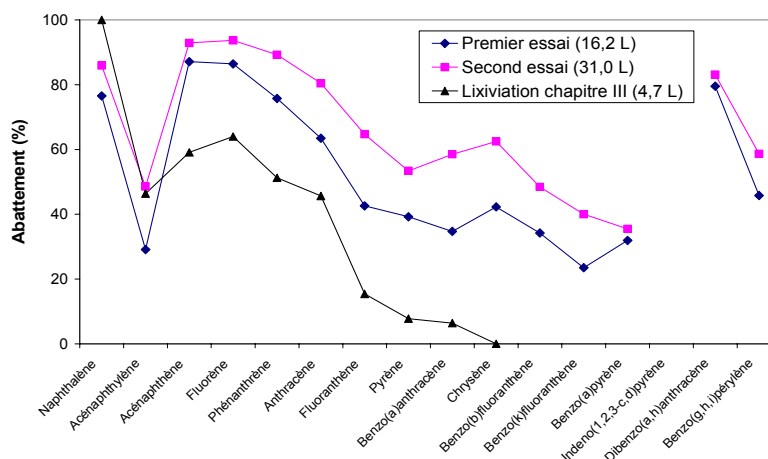


Figure 124 : Représentation de l'abattement des 16 HAP sur le sol CNRSSP2 pour les deux essais de lixiviation et rappel des résultats de l'expérience du chapitre III ([HPCD] = 30 g.L⁻¹, volume élué en légende)

Les profils de pollution sont similaires pour les deux essais, et logiquement, puisque lors des arrêts des essais les concentrations en solution sont non nulles, le second essai ayant élué 31 L de solution obtient de meilleurs résultats. A l'exception de l'acénaphthylène (erreur due à sa volatilité), les HAP légers et intermédiaires sont extraits à des taux intéressants (de 60 à plus de 80 %), mais les HAP lourds, malgré leurs plus faibles concentrations initiales (néanmoins de l'ordre de plusieurs dizaines de mg.kg⁻¹), sont moins bien extraits. Toutefois le profil de la lixiviation réalisé dans le chapitre précédent, suggère que 4,7 litres de solution ne semblent pas extraire ces HAP. Cela semble indiquer que l'extraction des HAP commence préférentiellement par les HAP légers et intermédiaires.

La différence entre les taux d'extraction observés pour ces HAP ne semble pas proportionnelle aux différents volumes de solution de lavage utilisés. Par exemple 51 % du phénanthrène sont extraits par l'élué de 4,7 L de HPCD à 30 g.L⁻¹, contre 76 % pour 16,2 L et 89 % pour 31 L. Plus l'extraction du composé est élevée, plus celle-ci est difficile, ce qui semble permettre toutefois l'extraction des composés plus lourds.

Pour ce sol, l'ajout de la colonne de résine pour épurer les effluents ne semble pas affecter les performances d'extraction des HAP, tout en les adsorbant totalement pendant la durée des essais. Ce procédé est donc efficace puisque 300 mL de solution de HPCD recyclée de cette façon permettent la percolation d'un volume pouvant atteindre 31 L, et un abattement global de près de 70 % des HAP du sol.

2.4. Synthèse des résultats

Les résultats des essais précédents, ainsi que ceux obtenus selon le même protocole pour les sols POLDEN et CNRSSP4, sont rassemblés dans le tableau 40.

Tableau 40 : Récapitulatif des taux d'abattement totaux et pour 4 HAP cibles basés sur l'analyse des sols par le laboratoire LISEC, et des quantités de HPCD apportée par masse de sol.

Sol	SITA		POLDEN	CNRSSP2		CNRSSP4
[HPCD] (g.L ⁻¹)	30	100	100	30	30	100
Volume élué (L)	15	4	7,2	16,2	31	4,6
Quantité de HPCD (kg.kg ⁻¹)	9,0	8,0	14,3	9,7	18,6	9,3
Phénanthrène (%)	94	93	59	76	89	42
Anthracène (%)	94	95	12	63	80	12
Fluoranthène (%)	88	88	/	43	65	31
Pyrène (%)	85	85	10	39	53	31
Total HAP (%, (n)*)	89 (15)	88 (16)	11 (11)	53 (15)	69 (15)	32 (14)

* : nombre de HAP sur lesquels sont calculés les abattements totaux en HAP

Ce tableau montre des performances qui sont en accord avec celles du chapitre précédent (tableau 33), en tenant compte des quantités de HPCD utilisées pour traiter un échantillon de sol. Celles-ci, du fait de la lixiviation en circuit fermée sont très importantes.

L'extraction des HAP du sol SITA semble avoir atteint son maximum pratique avec des taux d'abattement de près de 95 % pour le phénanthrène et l'anthracène, puis 88 et 85 % respectivement pour le fluoranthène et le pyrène. L'extraction de la pollution totale est d'environ 88 % pour les deux essais, bien que la masse de cyclodextrine par masse de sol varie (8 ou 9 kg/kg⁻¹) ou quelle soit apportée par un grand volume faiblement concentré (15 L à 30 g.L⁻¹) ou un faible volume très concentré (4 L à 100 g.L⁻¹). Par ailleurs ces volumes sont certainement trop élevés pour l'extraction des 4 HAP cibles, qui semble finie après l'élution d'environ 4 L à 30 g.L⁻¹ ou 2,5 L à 100 g.L⁻¹ (soit 2,4 kg de HPCD par kg de sol ou 5 kg/kg respectivement), mais paraît profiter à l'extraction des HAP plus lourds. Il faut noter qu'il semble plus efficace sur ce sol d'employer des concentrations de HPCD faibles, quitte à augmenter un peu le volume de traitement.

L'essai de lixiviation du sol POLDEN avec 7,2 L de HPCD à 100 g.L⁻¹ (soit 14,3 kg de HPCD par kg de sol) conduit à des performances d'extraction très médiocres au vu des analyses réalisées sur le sol. Ces analyses conduisent pour de nombreux HAP à des valeurs aberrantes. Les estimations basées sur l'intégration des concentrations de HAP en solution (cf. Annexe II) conduisent à des résultats un peu plus élevés, 5 % seulement pour le phénanthrène et entre 18 et 31% pour les trois autres HAP cibles. Sur la base de ces données fragmentaires, il apparaît toutefois que les taux d'extraction augmentent peu par rapport à l'expérience du chapitre précédent, malgré des quantités bien plus élevées de HPCD (14,3 kg/kg contre 1,5 kg/kg). La présence d'un taux d'argile assez élevé, qui semble de plus être de l'argile minéralogique (alumino-silicates en feuillets), ainsi qu'un transfert très limité de HAP à l'interface goudron-eau, sont certainement responsables des faibles performances de l'extraction des HAP par la HPCD sur ce sol.

Les deux essais réalisés avec le sol CNRSSP2 utilisent la même concentration de HPCD (30 g.L⁻¹), mais des volumes de traitement différents : 16,2 L, soit un apport de 9,7 kg de HPCD par kg de sol,

et 31 L, soit 18,6 kg/kg. Bien que les quantités de HPCD utilisées pour l'extraction soient presque doublées, les taux d'extraction évoluent dans des proportions moindres. En effet ils sont déjà élevés pour la plus faible quantité de HPCD, 59 % d'extraction pour le total de 15 HAP, mais augmentent tout de même jusqu'à 69 % (15 HAP), ce qui constitue un très bon résultat car la pollution est très forte sur ce sol. Ce sont respectivement près de 3800 mg.kg⁻¹ et 4900 mg.kg⁻¹ de 15 HAP qui ont été extraits du sol. L'abattement global est donc plus efficace sur ce sol que pour le sol SITA où 9,0 kg de HPCD par kg de sol extraient environ 550 mg.kg⁻¹ de HAP contre 9,7 kg/kg de HPCD pour 3800 mg.kg⁻¹ extraits.

Le sol CNRSSP4, comme le sol POLDEN, donne des résultats cohérents avec ceux obtenus au chapitre précédent, mais assez faibles. L'utilisation de 4,6 L de HPCD à 100 g.L⁻¹, soit un apport de 9,3 kg de HPCD mis en contact par kg de sol, conduit à l'abattement de 32 % de 14 HAP. L'expérience réalisée au chapitre précédent donnait des résultats proportionnellement un peu plus élevés : 11 % d'abattement pour 2,4 kg/kg de HPCD. Néanmoins, pour des concentrations dans le sol comparables, le phénanthrène et l'anthracène sont bien moins extraits que pour le sol SITA (42 % contre 94 %, et 12 % contre 94 % respectivement).

La loi de Raoult (eq. 5 : $C_i^{aq} = X_i \cdot \gamma_i \cdot S_i$), basée sur la concentration du polluant dans la NAPL pourrait fournir une explication : le phénanthrène par exemple représente 27 % des 16 HAP dans le sol SITA contre 7 % dans le sol CNRSSP4, soit un rapport de 3,7 environ entre les deux valeurs, tandis que le ratio des taux d'abattement est de 2,2 (94% / 42%), ce qui peut sembler cohérent. Mais le fluoranthène (et le pyrène) donne des résultats opposés : 16 % de la pollution dans le sol SITA, 26 % dans le sol CNRSSP4 soit un ratio de 0,6, mais un ratio d'abattement de 2,8. La différence de fraction massique au sein de la pollution ne donne donc pas l'explication de la différence de performance avec le sol SITA, qui est plus probablement liée au taux de carbone organique total élevé ainsi qu'à un transfert des HAP très limité à l'interface goudron-eau.

3. Etude à l'échelle semi pilote

3.1. Protocole

Objectif

Les essais de lixiviation dans des colonnes ont pour objectif de caractériser le comportement d'un sol pollué en scénario percolant et de caractériser en particulier l'extraction des HAP en fonction de la quantité de solution de lavage élue. À l'échelle semi pilote les essais se feront dans des conditions non saturées, proches d'un scénario type solubilisation par aspersion de solution et pompage de la pollution. Les essais de lixiviation en colonne permettent de vérifier le comportement

dynamique de l'extraction des polluants par une solution de lavage en donnant l'évolution des concentrations des polluants dans le lixiviat. Ces essais permettent aussi de vérifier la faisabilité de l'épuration des effluents, en vue de séparer les HAP et de recycler les cyclodextrines, à l'aide colonne contenant de la résine XAD-2.

Les résultats des essais sont exprimés en terme de masse de HAP extraite par masse de sol, en concentration de polluants en solution ou bien encore en pourcentage d'extraction de la concentration initiale en polluants sur le sol.

Principe

Le principe des essais consiste à placer un échantillon de sol dans une colonne disposée verticalement et soumise à l'aspersion continue d'une solution lixiviante, de manière à observer l'extraction dans des conditions non idéales. L'effluent en sortie de colonne est ensuite épuré des HAP à l'aide de deux colonnes de résine en série : colonne de traitement en premier puis une colonne de garde afin d'assurer l'épuration en cas de saturation de la première colonne. Le débit d'alimentation en solution lixiviante est défini de manière à ne pas saturer la colonne de sol en solution. La durée des essais est définie de manière à pouvoir suivre le relargage des polluants jusqu'à épuisement ainsi que d'observer la saturation des colonnes de résine en opération.

Protocole

Le dispositif expérimental se base sur des colonnes différentes des essais précédents. La colonne de sol est un fut en acier inoxydable de 200 mm de diamètre interne et 400 mm de hauteur, les colonnes de résine sont en verre, ont un diamètre interne de 20 mm pour une hauteur de 350 mm environ. La géométrie de ces dernières est ainsi plus optimale pour le traitement des effluents (cf chapitre précédent). Le débit de percolation est fourni par une pompe péristaltique MasterFlex.

L'arrosage du sol est réalisé par le haut de la colonne, par 6 tubes capillaires disposés en cercle, centré sur la colonne, et d'un diamètre environ égal aux deux tiers de celle-ci. La colonne de sol présente une évacuation basse centrale, protégée du colmatage par une couche 15 mm de sable de Fontainebleau comprise entre 2 épaisseurs de géotextile. La colonne est ensuite remplie en 5 fois de 11 kg de sol SITA, entrecoupé de tassages manuels (force appliquée d'environ 15 kg) par un objet circulaire de diamètre légèrement inférieur à la colonne. La hauteur de la couche de sol est de 275 mm. Sur le sol, une couche de 25 mm de sable de Fontainebleau comprise entre 2 épaisseurs de géotextile est disposée de manière à homogénéiser l'arrosage de la colonne avant la traversée du sol. Les prélèvements de lixiviat sont réalisés à la sortie, en bas de la colonne. L'effluent est déversé dans un flacon tampon, où il est ensuite pompé vers les colonnes de résine. Ce flacon permet de réguler les différences de débit lors de la mise en route de l'expérience.

Les colonnes de résine contiennent une hauteur de 300 mm de résine immobilisée entre deux morceaux de géotextile soit un rapport hauteur/diamètre du lit de 15. Elles sont alimentées par un flux

ascendant d'effluent, et un dispositif de prélèvement est placé en sortie (haute). Les prélèvements sont réalisés à l'aide d'une seringue en verre équipée d'une aiguille en acier au travers d'un septum. Lorsque les concentrations en sortie de la première colonne de traitement deviennent relativement élevées (environ la moitié des concentrations en sortie de la colonne de sol), l'élution est arrêtée et la résine de cette colonne est changée. Au cours des 2 essais la seconde colonne (de garde) n'a pas eu à être changée, les concentrations en sortie étant nulle ou très faibles. Le schéma et une photographie du montage sont donnés dans la figure 125.

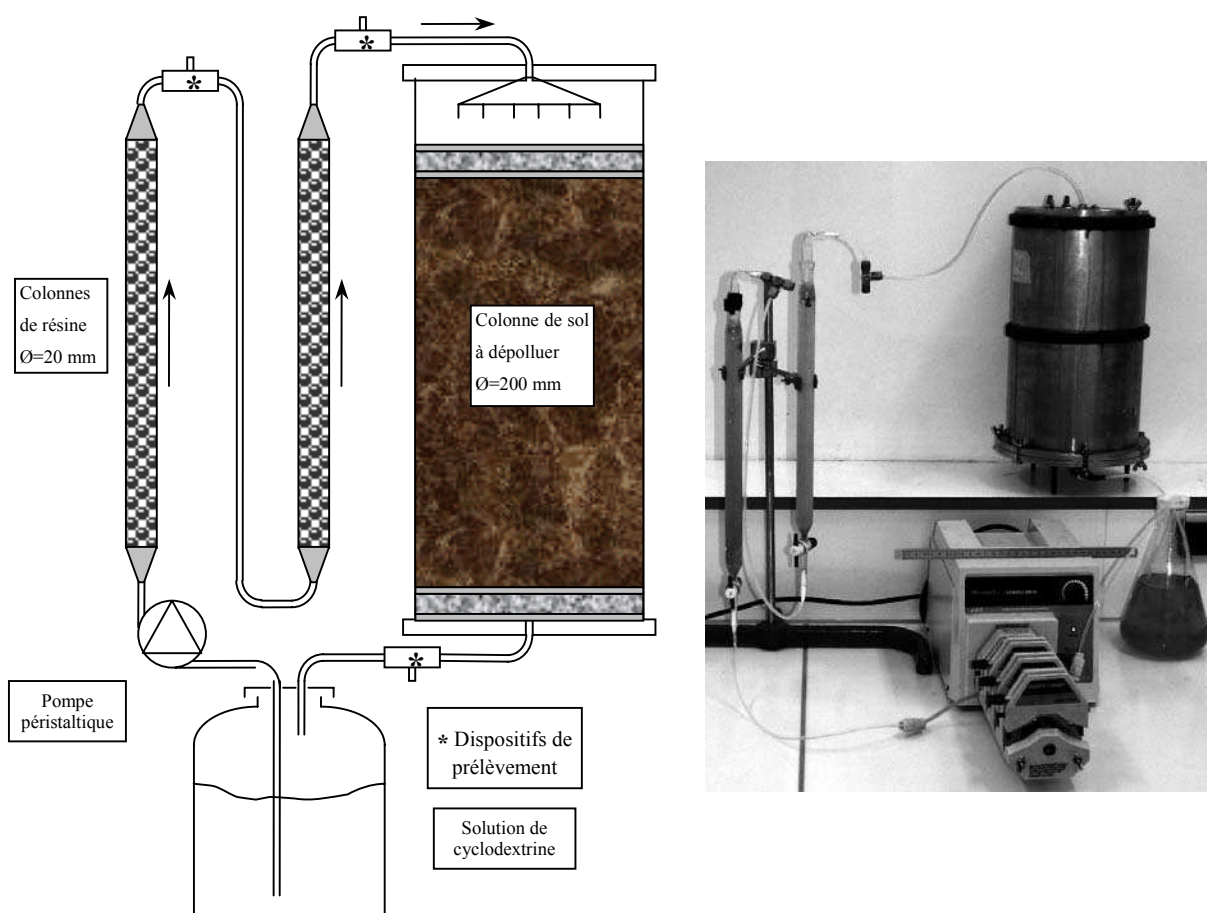


Figure 125 : *A gauche, schéma équivalent au montage de colonne de lixiviation avec épuration des effluents, à droite, photographie du montage.*

Deux essais à l'échelle semi-pilote ont été réalisés. D'après les résultats de la partie précédente, la concentration de HPCD a été choisie plus élevée que pour les expériences précédentes, soit 50 g.L⁻¹. Il s'agit d'un compromis entre la durée de l'expérience, qui sera minimisée par l'emploi de solutions plus concentrées, et le coût de la HPCD. Pour comparaison, les expériences réalisées sur le terrain par l'équipe de Brusseau (cf bibliographie) utilisaient des concentrations en HPCD de l'ordre de 100 à 150 g.L⁻¹.

La solution de lavage est constituée pour le premier essai d'une solution de HPCD dans de l'eau permutée, additionnée de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de CaCl_2 afin de fixer la force ionique, et de 400 mg.L^{-1} de HgCl_2 afin de prévenir la prolifération bactérienne. La solution du second essai était composée de 50 g.L^{-1} de HPCD dans de l'eau de ville, sans additifs.

Des tests d'élution à l'aide d'un traceur conservatif (solution de KBr saturée) ont été réalisés sur les montages des deux essais semi-pilote afin d'obtenir les profils d'écoulement de la solution. Les profils des deux colonnes de sol pour les deux essais et celui d'une colonne de résine sont représentés dans les figures 126 à 128 :

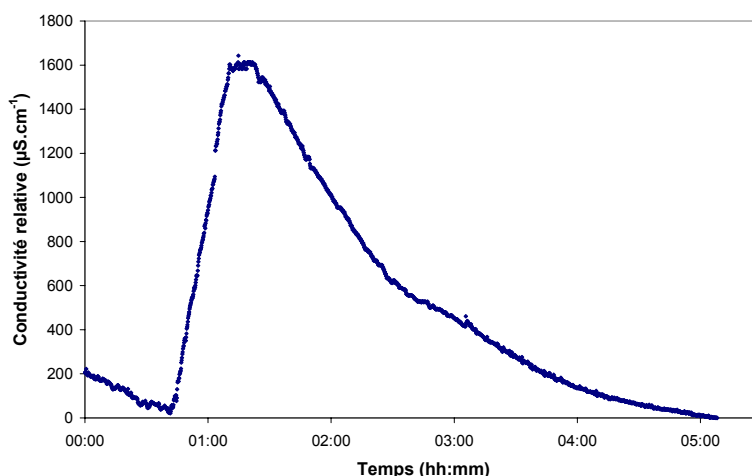


Figure 126 : *Elution d'un traceur (injection de 5,0 mL de KBr saturé) dans la colonne de terre du pilote n°1, à un débit de $7,49 \text{ mL.min}^{-1}$*

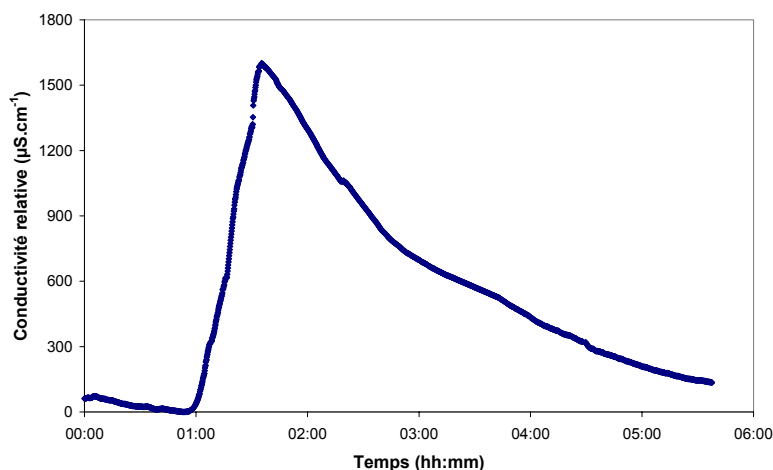


Figure 127 : *Elution d'un traceur (injection de 6,0 mL de KBr saturé) dans la colonne de terre du pilote n°2, à un débit de $7,86 \text{ mL.min}^{-1}$*

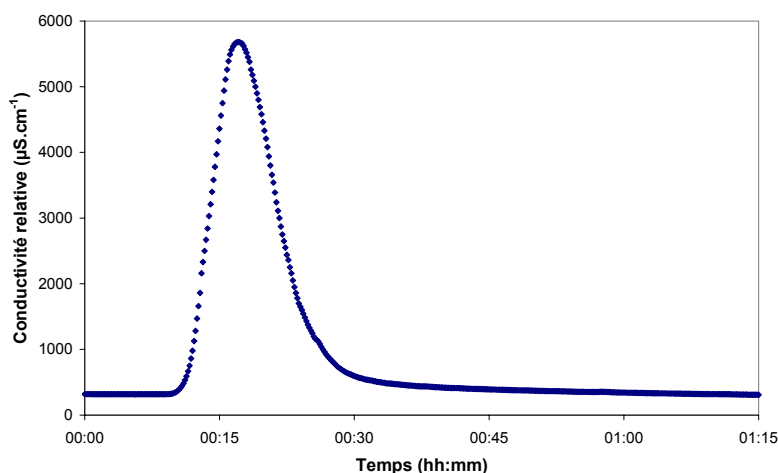


Figure 128 : *Elution d'un traceur (injection de 0,50 mL de KBr saturé) dans une colonne contenant 95 mL de résine, à un débit de 3,72 mL.min⁻¹*

Seul l'écoulement dans les colonnes de résine s'effectue en milieu saturé. Comme au chapitre précédent l'écoulement au travers du lit de résine présente un profil de réacteur piston (figure 128) avec assez peu de diffusion, la montée et la descente du signal sont presque symétriques. De plus le pic du signal est situé à 17'10'', et le temps moyen de séjour $\langle t \rangle$ est de 18'20'', ce qui est relativement proche.

L'écoulement au sein des colonnes de sol s'effectue de manière non saturée, et le calcul du temps de passage est alors impossible puisque le volume de pore occupé par le liquide est inconnu. Les pics de signal des figures 126 et 127 correspondraient à un volume de pore occupé par le liquide de respectivement 1,0 L et 1,2 L. Les profils d'écoulement montrent une asymétrie forte provoquée par la diffusion au sein de la colonne, qui est due à l'écoulement gravitaire ainsi qu'à la géométrie de la colonne (rapport hauteur de sol / diamètre de moins de 1,4). Pour la colonne du premier essai, le temps moyen de séjour est de 1h 47', alors que le pic du signal est situé à 1h 17', pour la colonne du second essai, le temps moyen de séjour est de 2h 22' alors que le pic se situe à 1h 35', montrant la diffusion au sein de la zone non saturée.

3.2. Premier essai

3.2.1. Evolution des concentrations en HAP dans le lixiviat

Le premier essai à l'échelle semi-pilote s'est déroulé pendant approximativement 580 heures (environ 24 jours). Environ 102 L de solution de HPCD à 50 g.L⁻¹ ont percolé au travers 11 kg de sol SITA. Le ratio final liquide/solide pour le traitement est donc inférieur à 10. L'évolution des

concentrations de 4 HAP cibles dans la solution sortant de la colonne de sol est montrée dans la figure 129 :

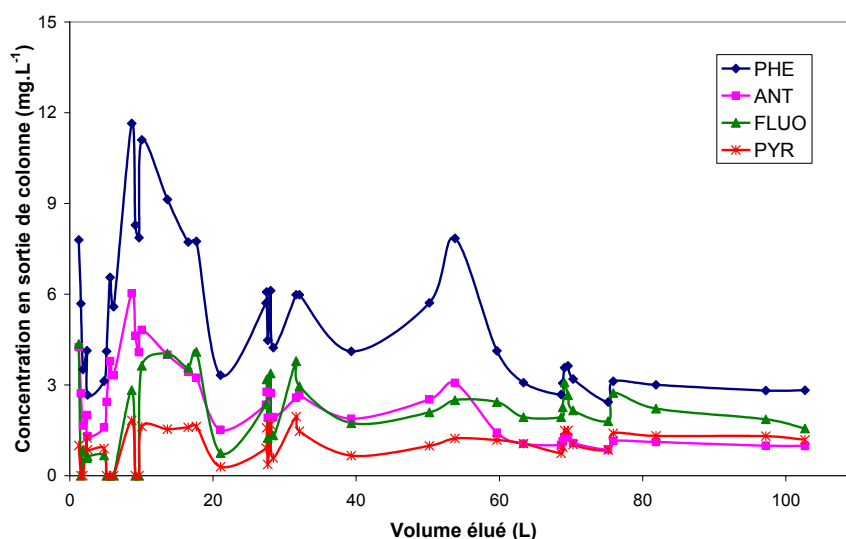


Figure 129 : Concentrations de 4 HAP en sortie de la colonne de sol ($[HPCD] = 50 \text{ g.L}^{-1}$, débit 0-2,4L : $4,7 \text{ mL.min}^{-1}$; 2,4-68,8L : $2,7 \text{ mL.min}^{-1}$; 68,8-102,7L : $3,9 \text{ mL.min}^{-1}$)

Le débit a été modifié pendant cet essai et 4 arrêts ont été effectués. La mise en route de l'expérience a été marquée par un débordement du pilote qui a entraîné un arrêt d'environ 30 minutes après 2,3 L élués, après lequel le débit a été baissé de $4,7 \text{ mL.min}^{-1}$ à $2,7 \text{ mL.min}^{-1}$. Une fuite a provoqué un nouvel arrêt de 45 minutes après 4,8 L élués et un apport de solution « propre » de HPCD pour compenser la perte de liquide (environ 500 mL). Une nouvelle fuite est survenue après 27,4 L élués, l'arrêt a duré 35 h, et la colonne de résine a été changée. Enfin après 68,6 L élués, le système est apparu contaminé par des microorganismes, ce qui a entraîné un arrêt de 12 h et le changement de la solution de cyclodextrines (1 L), et le débit a été augmenté à $3,9 \text{ mL.min}^{-1}$. Un arrêt de 2h a été effectué à 75,2 L élués. Le chlorure mercurique, ajouté à la solution pour inhiber la croissance bactérienne, a probablement été réduit au contact des parois métalliques, ce qui lui a fait perdre son efficacité antibactérienne. Cette contamination est devenue visible, colorant la solution en noir.

L'évolution des concentrations est assez irrégulière en raison des arrêts et changements de débits, mais les valeurs relevées se maintiennent à des moyennes de 6 mg.L^{-1} pour le phénanthrène, 3 mg.L^{-1} pour l'anthracène et le fluoranthène et $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le pyrène dans la première partie du traitement. Les concentrations du phénanthrène et de l'anthracène diminuant de moitié environ après 68,6 L élués à cause du changement de débit.

3.2.2. Evolution de la concentration en HPCD dans le lixiviat

L'évolution de la concentration en HPCD, mesurée en sortie de la colonne de sol, est elle aussi assez variable. Elle est représentée dans la figure 130.

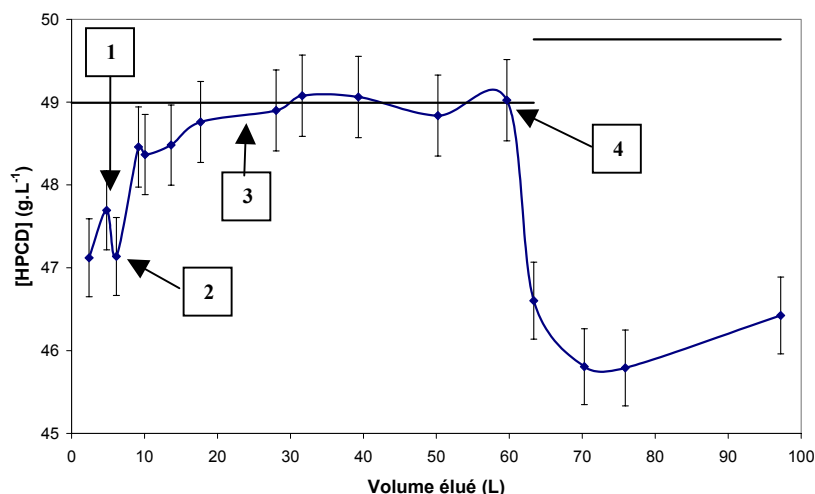


Figure 130 : Evolution de la concentration en HPCD à la sortie de la colonne de sol, lignes horizontales correspondant à la concentration de la solution de HPCD « propre », barres d'erreurs à $\pm 1\%$

L'évolution de la concentration de solution de cyclodextrine reflète les variations des conditions de fonctionnement. Au début de l'élution la HPCD est adsorbée par la résine et par le sol, et la concentration augmente progressivement jusqu'au point 1 puisque l'alimentation du système se fait par de la solution « propre ». À ce point l'élution a été stoppée, et l'alimentation a en solution a été bouclée, en utilisant le lixiviat de la colonne de sol, de concentration plus faible que la solution « propre », ce qui a entraîné au point 2 une diminution de la concentration. Ensuite la concentration a progressivement augmenté, à cause de la désorption de la HPCD de la résine, remplacée par les matières organiques en solution et les HAP. L'adsorption de la HPCD est donc facilement réversible. Le changement d'une colonne de résine et l'ajout de solution « propre » après une fuite au point 3 n'a apparemment que peu d'impact sur la concentration en HPCD, en partie parce que le prélèvement a été réalisé plusieurs heures après ces faits. A partir du point 4, une contamination bactérienne assez importante est survenue, visible par la coloration noirâtre de la solution, favorisée par la température durant l'essai (25-27 °C), ce qui a conduit à l'arrêt du système et au changement de la solution de HPCD par une solution propre légèrement plus concentrée. Le HPCD semble avoir été en partie dégradée par les bactéries, et l'ajout de solution « propre » ne permet pas, à la fin de l'essai, de retrouver les concentrations initiales.

Cette baisse de concentration, n'induit pas de baisse des concentrations de HAP en solution, ce qui est bien visible pour le fluoranthène et le pyrène. La baisse des concentrations en solution du phénanthrène et de l'anthracène est due à l'augmentation du débit, ce qui sera montré par l'étude du second essai.

3.2.3. Performances d'extraction des HAP

Le calcul de l'extraction des HAP par l'intégration des concentrations en solution conduit à des résultats très éloignés des taux donnés par les analyses sur le sol (figure visible en Annexe II). Ces analyses ont été réalisées sur trois prélèvements de sol, pris à différentes hauteurs dans la colonne de sol afin d'observer les éventuelles différences entre diverses parties du sol. La partie basse notamment se trouve saturée en liquide pendant le traitement, jusqu'à une hauteur qui peut être estimée.

En effet, les 11,0 kg de sol sec occupent dans la colonne un volume de 8,67 L soit une masse volumique apparente d'environ $0,79 \text{ kg.L}^{-1}$. Ce sol a une masse volumique intrinsèque (sans volume de pore rempli d'air), calculé par déplacement d'un volume d'eau, de $2,31 \text{ kg.L}^{-1}$, soit un volume de sol s'il ne possédait pas de pore de 4,76 L pour 11 kg. Le volume de pore des 11kg de sol dans cette colonne est donc de 3,91 L ($8,67-4,76$). Le volume de liquide retenu dans la colonne pendant l'expérience est d'environ 1,5 L, ce qui correspond au volume de pore d'une couche de 10,1 cm d'épaisseur. Si l'on considère que 0,5 L est plus ou moins lié au sol pour l'hydratation du sol, le 1 L de solution libre correspond alors à une couche de 7,1 cm de sol (cela correspond par ailleurs à la valeur donnée par le test de traceur). Si l'épaisseur de la couche de sable (dont les propriétés sont approximées à celles du sol SITA, sableux) est déduite, la limite de la zone saturée se situe donc à une épaisseur de sol de 5 à 8 cm.

Les trois prélèvements de sol pour analyses ont ainsi été réalisés aux hauteurs dans la colonne de sol suivantes : un échantillon « haut » à environ 2 cm sous la couche de sable supérieure, un « milieu » comme son nom l'indique à mi-hauteur, et un « bas » dans la zone saturée à environ 2 cm au-dessus de la couche de sable inférieure. Les valeurs d'extraction pour ces échantillons sont reportées dans le tableau 41 :

Tableau 41 : Résultat du traitement du sol SITA après élution de 102,7 L de HPCD à 50 g.L⁻¹, pour 3 hauteurs de prélèvement abattements (%) par rapport à l'état initial calculé à partir des analyses de sol, effectuées par le laboratoire LISEC.

Nom HAP	Haut	Milieu	Bas
Naphtalène	56	15	50
Acénaphthylène	72	72	74
Acénaphène	95	77	89
Fluorène	97	84	95
Phénanthrène	90	48	83
Anthracène	93	68	89
Fluoranthène	79	35	58
Pyrène	74	26	34
Benzo(a)anthracène	67	47	55
Chrysène	70	36	44
Benzo(b)fluoranthène	37	13	11
Benzo(k)fluoranthène	42	20	15
Benzo(a)pyrène	50	38	38
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	23	22	16
Dibenzo(a,h)anthracène	61	51	50
Benzo(g,h,i)pérylène	16	16	16
Somme des 16 HAP	82	49	69

Selon la hauteur de prélèvement les abattements totaux des 16 HAP varient considérablement. L'échantillon prélevé en haut de la colonne présente un excellent abattement, celui situé en zone saturée (bas) est aussi correctement traité, mais l'échantillon du milieu de colonne ne l'est qu'à 50 % environ. Le haut de la colonne est le mieux traité car la solution qui l'irrigue ne contient pas ou très peu de HAP tandis que vers le milieu de la colonne la solution est déjà chargée en HAP. Le bas de la colonne, en zone saturée, dispose d'un temps de contact plus important ce qui peut expliquer ses meilleurs résultats. De plus, il se pourrait que l'écoulement gravitaire ne soit pas parfaitement homogène, et qu'un effet de bord apparaisse, qui se traduit par un écoulement préférentiel le long des parois de la colonne. Cet échantillon ayant été prélevé au centre de la colonne, il est possible le volume l'ayant traversé soit plus faible, ce qui affaiblirait les performances d'extraction.

Le volume total élué durant les 24 jours de l'expérience représente environ 26,3 volumes de pores (VP) soit un débit moyen de 1,1 VP par jour. Cette valeur est assez proche de celle applicable sur le terrain dans le cadre d'une remédiation in situ par injection et pompage de solution. Une expérience similaire, à l'échelle terrain, menée par McCray et Brusseau (1998, cf bibliographie), portant sur l'extraction d'une NAPL, contenant des hydrocarbures et des solvants chlorés, par la HPCD à 10 %, utilisait un débit de 0,8 VP par jour. Pour une comparaison qualitative, ils obtiennent l'abattement de 41 % de la pollution totale par l'élution de 8 VP, ce qui semble cohérent avec nos résultats (80 % d'abattement pour 26 VP à 5 % de HPCD) pour un cas pourtant très différent. D'autres expériences sur le terrain employant la HPCD utilisaient toutefois des débits plus faibles, 0,13 VP par jour (Tick et al, 2003) ou 0,24 VP par jour (Boving et al, 2003).

Les performances d'extraction pour les 3 échantillons sont représentées pour chaque HAP dans la figure 131 :

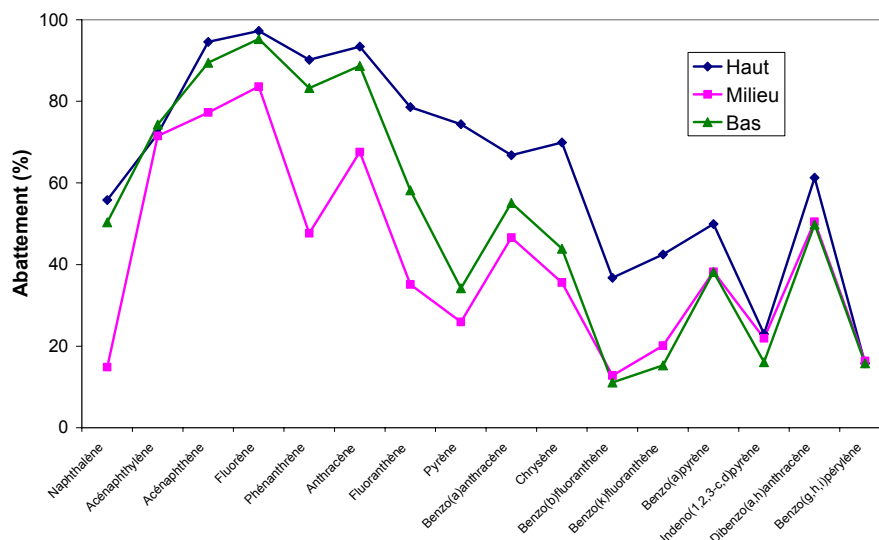


Figure 131 : Représentation de l'abattement des 16 HAP sur le sol SITA à 3 hauteurs de colonne différentes

Les profils d'extraction de cette figure sont très proches de ceux obtenus au début de ce chapitre à l'échelle laboratoire. A l'exception du naphthalène (erreur de mesure due au séchage des échantillons), les HAP sont d'autant plus extraits qu'ils sont légers. L'écart entre les prélèvements devient très important à partir du fluoranthène, montrant que les HAP prioritairement extraits sont les HAP légers. Le prélèvement du bas montre que la contamination bactérienne n'a pas affecté le traitement du sol puisque celle-ci se concentrait dans la zone saturée.

Les quantités de HPCD utilisées pour traiter ce sol sont relativement faibles : environ 460 g par kg de sol. Ainsi les performances d'extraction du tableau sont excellentes, même pour l'échantillon du milieu, si l'on se réfère aux estimations réalisées dans les expériences à l'équilibre, où les quantités nécessaires pour extraire 80 % des HAP étaient de 530, 790 et 1020 g.kg⁻¹ pour le phénanthrène, l'anthracène et le fluoranthène respectivement. Or cet essai dépasse ces estimations puisque le phénanthrène et l'anthracène sont extraits à des taux excellents (85-90 % environ) dans les prélèvements haut et bas, le prélèvement du milieu étant moins bien traité. Le fluoranthène est extrait à environ 80 % dans le prélèvement du haut avec plus de deux fois moins de HPCD que prévu, le résultat pour le milieu recoupe probablement l'estimation (58 % extraits), le prélèvement du milieu étant certainement moins performant, avec seulement 35 % pour 460 g de HPCD par kg de sol.

3.2.4. Traitement des effluents par colonne de résine

La résine dans la colonne de traitement a été changée deux fois au cours du traitement, la colonne de garde est restée en place sans remplacement. La concentration en sortie de la colonne de

garde est toujours restée nulle ou inférieure à $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de HAP. La figure 132 montre l'évolution des concentrations en HAP à la sortie de la colonne de traitement, les changements de résine à 27,4 et 68,6 L élués :

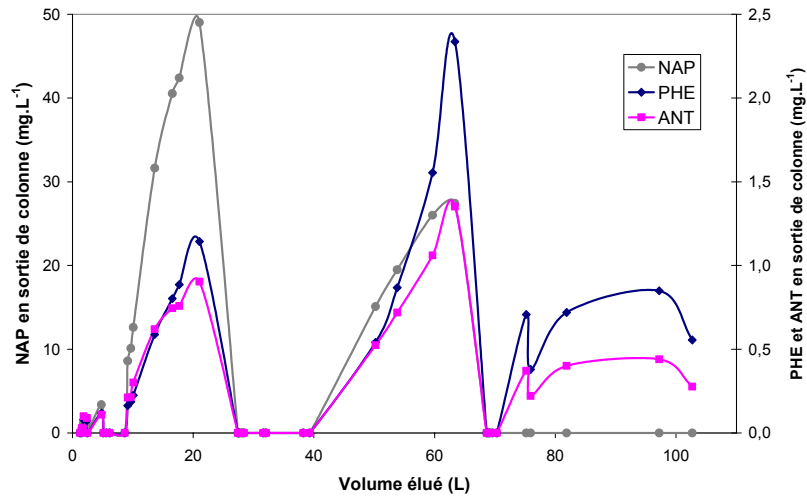


Figure 132 : Concentrations en HAP en sortie de la colonne de résine de traitement (échelles différentes pour le NAP et les PHE/ANT)

Le traitement des 102 L d'effluents a été assuré par 285 mL de résine, complété par 95 mL dans la colonne de garde. En effet le débit de traitement est relativement élevé et le temps moyen de contact dans une colonne est d'environ 18 minutes, ce qui conduit probablement à une saturation apparente plus faible que pour un temps de contact plus élevé.

3.3. Deuxième essai

3.3.1. Evolution des concentrations en HAP dans le lixiviat

En raison des nombreux aléas survenus lors du premier essai, qui ont conduit à de fortes variations des concentrations de HAP en solution, mais à de bons résultats, un second essai a été mené, sur une durée de 21 jours. Devant l'inefficacité du chlorure mercurique à contrer le développement microbien, et par souci à la fois de simplification et de réalisme, la solution de HPCD à 50 g.L^{-1} a été préparée avec de l'eau de ville, sans additifs. Le volume de solution utilisée, environ 3 L (dont 1 L dans le flacon tampon) est inférieur au volume de pores de la colonne de sol (3,90 L pour le sol). Le débit a été fixé à une valeur un peu plus élevée que pour le premier essai augmentant progressivement au cours de l'élution de 3,4 à $4,6 \text{ mL.min}^{-1}$. L'évolution des concentrations en HAP dans le lixiviat de la colonne de sol est montrée dans la figure 133 :

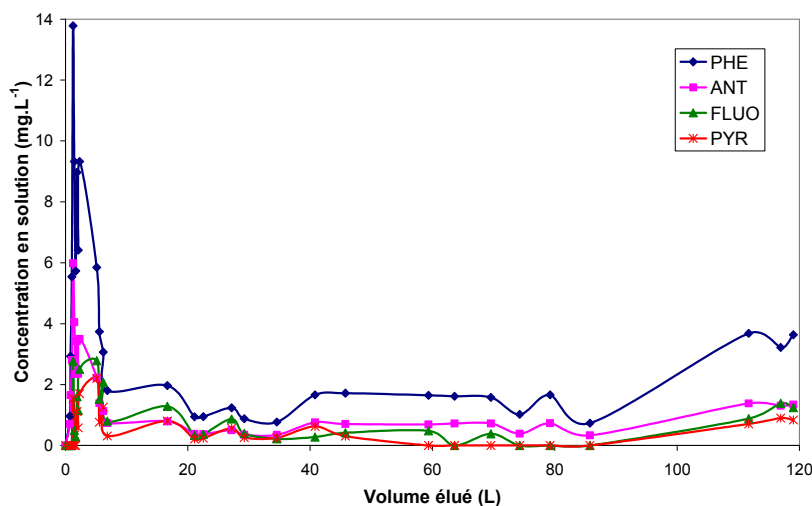


Figure 133 : Concentrations de 4 HAP en sortie de la colonne de sol ($[HPCD] = 50 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $3,4 - 4,6 \text{ mL.min}^{-1}$)

Contrairement au premier essai l'évolution des concentrations de HAP est assez régulière, hormis les variations du début certainement dues à la stabilisation de l'écoulement dans la colonne. Comme pour les expériences à l'échelle laboratoire le début de l'élution est marqué par des concentrations élevées qui correspondent à l'extraction de la fraction facilement désorbable de la pollution. Globalement les concentrations sont plus faibles, ce qui peut être attribué au débit plus élevé par comparaison avec le premier essai. Vers 100 L élués les signes d'une contamination bactérienne commencent à être visibles. En effet aucun agent antibactérien n'a été ajouté, mais en utilisation industrielle il conviendrait certainement d'en ajouter en faible dose dans le réservoir de solution (de l'azide de sodium par exemple). Il faut noter que la température de cet essai était d'environ 25°C , ce qui est très propice à la croissance bactérienne, la température dans les sols (terrain) étant en général inférieure à 15°C .

Les valeurs moyennes relevées pour les concentrations en HAP sont de l'ordre de $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le phénanthrène, $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ pour l'anthracène, et $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le fluoranthène et le pyrène dans la première partie du traitement. La fin du traitement est marquée par une hausse de ces valeurs. Les variations de température étant faibles, l'élévation finale des concentrations en HAP ne semble pouvoir être expliquée que par un ajout de solution de HPCD propre.

3.3.2. Evolution de la concentration en HPCD dans le lixiviat

La figure 134 montre que cela n'a pas fait varier la concentration en HPCD mais cela a peut-être contribué à diluer les matières organiques en solution, qui pouvaient entraîner une compétition d'équilibre de complexation avec les HAP.

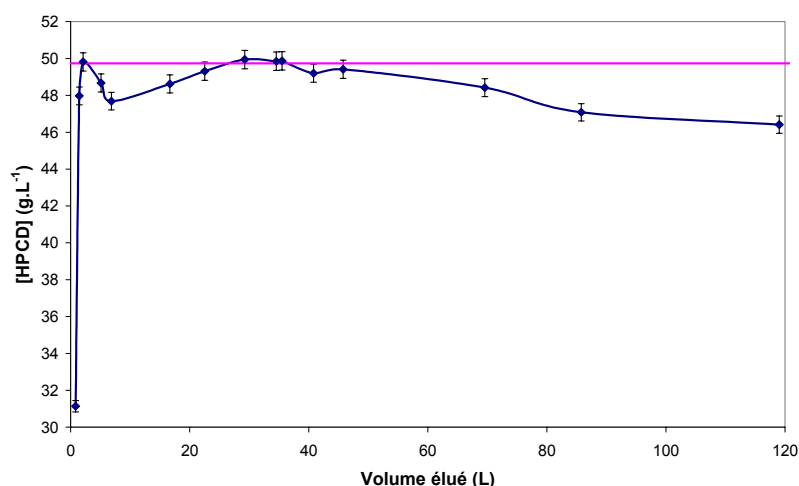


Figure 134 : Evolution de la concentration en HPCD à la sortie de la colonne de sol, ligne horizontale correspondant à la concentration de la solution de HPCD « propre », barres d'erreurs à $\pm 1\%$

Ce profil de concentration en HPCD à la sortie de la colonne de sol est comme pour les concentrations de HAP, plus régulier que le premier essai. L'effet de l'adsorption initiale de la cyclodextrine sur la résine et le sol est cette fois bien visible, avec au début du traitement des valeurs très basses, autour de 30 g.L^{-1} pour la première mesure. Elles augmentent ensuite très rapidement, montrant la saturation des sites d'adsorption. La légère baisse consécutive est due au passage de l'alimentation par une solution « propre » à la mise en circuit fermée, et donc une alimentation par une solution de concentration un peu inférieure. La concentration remonte alors progressivement en raison de la désorption de la HPCD remplacée sur la résine par les HAP et la matière organique en solution, jusqu'à se stabiliser à la valeur de la solution « propre ». On constate encore la bonne réversibilité de l'adsorption de la HPCD sur la résine. La colonne de traitement est remplacée vers 60 L élués, ce qui induit une légère baisse de concentration, suivit par l'apparition de la contamination bactérienne entraînant aussi une baisse, puisque la concentration ne remonte pas ensuite.

3.3.3. Performances d'extraction des HAP

Après l'élué de 119,0 L de solution de cyclodextrine à un débit assez élevé, compris entre 3,4 et $4,6 \text{ mL.min}^{-1}$, trois prélèvements de sol ont été réalisés aux mêmes hauteurs que le premier essai. Les résultats des analyses de sol sont présentés sous forme de taux d'abattement dans le tableau 42 :

Tableau 42 : Résultat du traitement du sol SITA après élution de 119,0 L de HPCD à 50 g.L⁻¹, abattements (%) par rapport à l'état initial calculé à partir des analyses de sol, effectuées par le laboratoire LISEC.

Nom HAP	Haut	Milieu	Bas
Naphtalène	40	36	45
Acénaphthylène	60	66	66
Acénaphthène	81	54	71
Fluorène	90	70	84
Phénanthrène	63	19	38
Anthracène	75	70	75
Fluoranthène	37	17	26
Pyrène	20	7	15
Benzo(a)anthracène	22	21	28
Chrysène	0	0	12
Benzo(b)fluoranthène	0	5	22
Benzo(k)fluoranthène	24	18	29
Benzo(a)pyrène	24	48	33
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	29	40	44
Dibenzo(a,h)anthracène	54	57	59
Benzo(g,h,i)pérylène	0	14	20
Somme des 16 HAP	52	32	44

Les résultats de cet essai sont plus faibles que pour le premier, avec l'extraction d'environ la moitié de la quantité totale en HAP pour les échantillons haut et bas, et environ un tiers au milieu. Si ces résultats sont inférieurs avec un volume élué supérieur (correspondant à 30 volumes de pores environ), la différence provient du débit utilisé, plus élevé : environ 4 mL.min⁻¹ contre 2,7 mL.min⁻¹ pour la majeure partie du volume élué lors du premier essai. L'élution est ainsi réalisée à un débit moyen de 1,4 volumes de pores par jour.

Les profils d'extraction détaillés pour les 16 HAP à partir du tableau 42 sont donnés pour les trois prélèvements dans la figure 135.

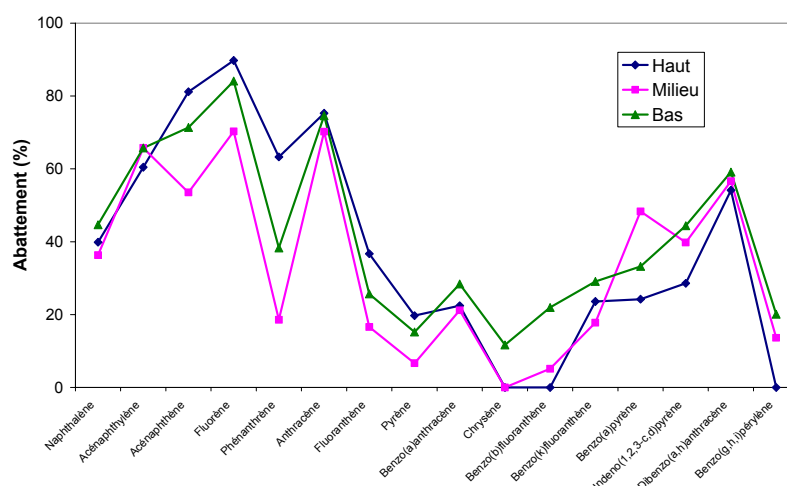


Figure 135 : Représentation de l'abattement des 16 HAP sur le sol SITA à 3 hauteurs différentes

Les profils d'extraction sont légèrement différents de ceux obtenus précédemment avec un déficit d'extraction notable pour le phénanthrène, composé le plus concentré dans le sol. Il semble être un bon indicateur pour estimer l'avancement global de la dépollution sur ce sol : son taux d'abattement est du même ordre de grandeur que le taux global pour les 16 HAP. La quantité totale de HPCD mise en contact avec le sol pendant l'élution de 119 L est d'environ 540 g par kg de sol, soit environ 80 g.kg⁻¹ de plus que l'essai précédent, avec des résultats inférieurs.

Contrairement aux conclusions avancées lors des lixiviations en milieu saturé à l'échelle laboratoire du chapitre précédent, à l'échelle semi-pilote et avec un écoulement en milieu non saturé, le débit est un paramètre important. Son influence est considérable puisque le passage d'un débit d'environ 4,25 L/jour à 5,7 L/jour en moyenne (soit +25 %) entre les deux essais diminue d'environ 36% le taux d'abattement global. Pour des applications avec des conditions similaires à celles employées par ce protocole, il faudra donc employer un débit relativement faible, certainement inférieur à 1 volume de pore élué par jour.

3.3.4. Traitement des effluents par colonne de résine

Cet essai n'a consommé que la valeur de deux colonnes de traitement (190 mL de résine) et une colonne de garde (95 mL), bien que cette fois la concentration en sortie de colonne de garde ait été mesurée jusqu'à 0,1 mg.L⁻¹ de HAP. L'évolution de la concentration en phénanthrène et anthracène à la sortie de la colonne de traitement est donnée en Annexe II.

Le fait de fixer un critère de qualité plus faible pour l'effluent sortant de la colonne de garde a permis d'éviter un changement de colonne sur la durée de l'expérience, réduisant globalement la consommation en résine. Toutefois comme il s'agit d'un procédé semi-continu, cette économie n'est visible qu'à petite échelle, un essai de longue durée n'aurait été que faiblement impacté par ce changement de critère de qualité.

4. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en application les résultats obtenus lors de l'étude séparée de l'extraction et du traitement des effluents en continu, effectués au chapitre précédent. Des essais menés à deux échelles différentes ont conduit à de bons résultats, particulièrement avec le sol SITA.

L'étude à l'échelle laboratoire a conduit à la validation du procédé de traitement de sol par lixiviation en milieu saturé, et souligné ses limitations. Le sol POLDEN a confirmé sa difficulté de traitement en raison probablement d'un taux d'argile minéralogique important et un transfert de HAP entre le goudron et l'eau limitée par la formation d'un film entourant la pollution. De grandes quantités

de HPCD (14,3 kg par kg de sol) ne conduisent ainsi qu'à de faibles taux d'extraction mesurés, environ 11% au total. Le sol CNRSSP4 a aussi montré les limites de l'emploi des cyclodextrines en cas de présence d'un fort taux de carbone organique dans le sol, qui lie certainement fortement la pollution au sol. Le taux d'extraction global, 32 % de la pollution pour 9,3 kg de HPCD par kg de sol est non négligeable mais assez faible.

Au contraire le sol CNRSSP2 a été correctement traité avec une extraction globale pouvant être assez forte (environ 60 %) mais, en raison de la forte concentration de la pollution (plus de 7000 mg.L⁻¹), la quantité de HPCD nécessaire est assez importante (9,3 kg par kg de sol). Le traitement par les cyclodextrines du sol SITA semble avoir atteint une limite avec une extraction de près de 90 % de la pollution, ce qui est excellent, pour des quantités de HPCD similaires à celles du sol CNRSSP2.

L'emploi de résine pour épurer les effluents en continu pendant le traitement a donné des résultats excellents, puisqu'elle n'a pas gêné l'extraction, et totalement adsorbé les HAP. Ce procédé permet donc de minimiser la quantité de cyclodextrine utilisée pour traiter un sol, qui peut avec un changement d'échelle devenir très faible. Le volume minimal de solution devant être légèrement supérieur au volume de pores du sol à traiter, si l'on travaille en milieu saturé.

L'étude à l'échelle semi-pilote a été réalisée en milieu non saturé, ce qui a permis d'employer un volume de solution inférieur au volume de pores. Les résultats obtenus lors de l'emploi de ce protocole sont bons (jusqu'à 80 % d'abattement), avec des volumes de traitements faibles (un volume de solution élué d'environ 10 fois la masse de sol). Le traitement en milieu non saturé présente toutefois une contrainte supplémentaire par rapport au milieu saturé puisque le débit devient un paramètre important. Il semblerait qu'à cette échelle, et pour ce sol, l'efficacité du traitement diminue fortement lorsque les débits deviennent significativement supérieurs à 1 volume de pore élués par jour.

De plus la prolifération bactérienne peut devenir importante lorsque les conditions sont défavorables (température « élevée »), et il conviendra de traiter la solution contenue dans le réservoir tampon par un antibactérien.

Ainsi le traitement de pollution de sol par les cyclodextrines associé au traitement des effluents produit par de la résine hydrophobe s'est avéré efficace et efficient dans notre étude, lorsque le sol et la pollution s'y prêtaient. La principale limitation de cette méthode est en effet la présence d'argile ou d'une pollution vieille et difficilement solubilisable. Les conditions de traitement (débit, concentration) seront à optimiser pour chaque sol.

Chapitre V

Validation du lavage de sols par les cyclodextrines comme Meilleure Technique Disponible

1.	<i>Introduction</i>	<i>231</i>
2.	<i>Présentation et application de la législation environnementale</i>	<i>231</i>
2.1.	Historique législatif.....	232
2.2.	Définition des MTD	233
2.3.	Utilisation des BREFs et évaluation environnementale	234
2.4.	Méthodologie d'évaluation des performances des procédés de lavages des sols et MTD 235	
3.	<i>Comparaison des méthodes de lavages de sols.....</i>	<i>237</i>
3.1.	Présentation des techniques de « lavage de sols ».....	237
3.1.1.	Traitement par solvant.....	238
3.1.2.	Traitement par surfactant.....	239
3.1.3.	Analyse de la partie lavage des sols du BREF WT	241
3.2.	Comparaison des rendements d'extraction.....	241
3.2.1.	Extraction par solvant.....	241
3.2.2.	Extraction par surfactants	242
3.2.3.	Comparatifs surfactants ou solvants avec les cyclodextrines	242
3.2.4.	Résultats expérimentaux et comparatif de rendements.....	243
3.3.	Etude et comparaison des critères.....	247
3.3.1.	Impacts humains et environnementaux - risques.....	247
3.3.2.	Applicabilité industrielle	250
3.3.3.	Faisabilité économique.....	258
3.3.4.	Synthèse du comparatif	260
3.4.	Choix de la meilleure technique disponible par scénario.....	261
3.4.1.	Traitements in situ	261
3.4.2.	Traitements sur / hors site.....	262
3.4.3.	Synthèse des scenarii	264
4.	<i>Conclusion</i>	<i>264</i>

1. Introduction

L'ensemble des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse montre que l'utilisation des cyclodextrines pour extraire du sol une pollution par HAP est efficace. De plus un procédé simple permet de traiter les effluents produits et de recycler les cyclodextrines avec un bon rendement. Cette méthode comporte toutefois des limites comme une certaine sélectivité vis-à-vis des polluants ou encore des performances dépendant à la fois de la nature de la pollution et son interaction avec le sol.

Afin de déterminer si cette méthode est industriellement intéressante, il est alors important de comparer les résultats obtenus avec ce procédé à ceux donnés par les méthodes existantes comme par exemple le lavage avec des solvants ou des surfactants. Or la réglementation environnementale évolue et impose des contraintes pour l'adoption de nouveaux procédés. Un rappel de l'évolution réglementaire sera donc proposé afin d'éclairer les conditions de transposition industrielle du procédé proposé.

La directive européenne IPPC aborde les performances environnementales d'une technique sur la base de comparaison avec des Meilleures Techniques Disponibles (MTD). Le document de référence présentant les techniques pour le lavage de sol sera donc exposé.

Enfin une comparaison sera proposée avec les méthodes de références, le lavage de sol avec des surfactants et l'extraction de pollution par des solvants. Pour cela, des critères de comparaison seront définis et argumentés. En toute rigueur, la comparaison nécessiterait une analyse multicritères, mais en l'absence de données quantitatives ou quantifiables, celle proposée sera basée sur l'analyse de divers scénarii.

2. Présentation et application de la législation environnementale

Né à la fin du XXe siècle, le concept de développement durable connaît depuis un véritable essor. Le développement durable est défini comme « un développement qui répond aux besoins présents sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs » (Brundtland, 1987). Il repose sur trois piliers : le développement économique, les aspirations sociales et l'environnement. Ces trois dimensions sont indissociables. Pour être durable, tout développement doit concilier la triple performance économique, écologique et sociale. L'évolution de la législation environnementale a été progressivement guidée par ce concept.

2.1. Historique législatif

La législation française sur l'environnement commence à émerger dans les années 1960 (loi n° 61-842 du 2/08/61 relative à la lutte contre les pollutions atmosphériques et les odeurs), et fixe des seuils de rejets. Il s'agissait alors d'une stratégie réactive : l'adoption de mesures en bout de process permettant de diminuer les rejets. Une approche différente, dite « intégrée » apparaît avec la loi du 19 juillet 1976. « Intégrée » signifie la prise en compte de la totalité de la performance environnementale de l'usine, c'est-à-dire les émissions dans l'air, l'eau et le sol, la production de déchets, l'utilisation de matières premières, l'efficacité en matière d'énergie, le bruit, la prévention d'accidents, la gestion des risques, etc. Le régime des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) est issu de cette loi (aujourd'hui codifiée aux articles L 511-1 et suivants du Code de l'Environnement) et de son décret d'application du 21 septembre 1977.

En 1996, l'Union européenne a uniformisé les politiques environnementales des pays européens avec l'adoption d'une série de règles communes sur l'octroi d'autorisations aux installations industrielles. Ces règles sont exposées dans la directive appelée "Directive IPPC" (Directive 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996, JOCE n° L257 du 10 octobre 1996). IPPC signifie Integrated Pollution Prevention and Control, soit « Prévention et Réduction Intégrées de la Pollution ». La directive IPPC a pour objectif de minimiser l'ensemble des effets néfastes de la plupart des activités industrielles au sein de l'Union Européenne. C'est un texte novateur au niveau européen, puisque jusque-là les textes européens s'attachaient séparément aux pollutions ou nuisances : un texte limitait les émissions dans l'air de telle activité, un autre, les rejets dans l'eau de telle autre.

Toutes les activités industrielles de l'Union Européenne énoncées à l'Annexe I de la directive IPPC doivent obtenir un permis d'exploiter des autorités compétentes. Sans cette autorisation, elles ne sont pas admises à fonctionner. La Directive IPPC est applicable depuis le 30 octobre 1999 à toutes les installations nouvelles et aux existantes qui effectuent des modifications pouvant avoir des effets néfastes sur l'environnement ou la santé. Elle s'imposera à toutes les installations existantes en octobre 2007. L'article 13 de la directive IPPC prévoit le réexamen périodique de l'autorisation. Cette périodicité est définie pour chaque pays de l'Union, et elle est de 10 ans en France.

Les dossiers d'autorisations doivent se baser sur le concept des Meilleures Techniques Disponibles (MTD ou BAT, Best Available Techniques), qui est défini dans l'article 2 de la directive. Ce concept est décrit dans le paragraphe suivant.

2.2. Définition des MTD

L'article 2-11 de la Directive IPPC, donne les définitions suivantes pour les MTD (ou BAT) :

« "Meilleures techniques disponibles" : le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe, la base des valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble.

Par :

- "techniques", on entend aussi bien les techniques employées que la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt,

- "disponibles", on entend les techniques mises au point sur une échelle permettant de les appliquer dans le contexte du secteur industriel concerné, dans des conditions économiquement et techniquement viables, en prenant en considération les coûts et les avantages, que ces techniques soient utilisées ou produites ou non sur le territoire de l'Etat membre intéressé, pour autant que l'exploitant concerné puisse y avoir accès dans des conditions raisonnables,

- "meilleures", on entend les techniques les plus efficaces pour atteindre un niveau général élevé de protection de l'environnement dans son ensemble. »

Dans la détermination des meilleures techniques disponibles, il convient de prendre particulièrement en considération les éléments énumérés à l'annexe IV :

« ANNEXE IV : Considérations à prendre en compte en général ou dans un cas particulier lors de la détermination des meilleures techniques disponibles, définies à l'article 2 point 11, compte tenu des coûts et des avantages pouvant résulter d'une action et des principes de précaution et de prévention

1. Utilisation de techniques produisant peu de déchets
2. Utilisation de substances moins dangereuses
3. Développement des techniques de récupération et de recyclage des substances émises et utilisées dans le procédé et des déchets, le cas échéant
4. Procédés, équipements ou modes d'exploitation comparables qui ont été expérimentés avec succès à une échelle industrielle
5. Progrès techniques et évolution des connaissances scientifiques
6. Nature, effets et volume des émissions concernées
7. Dates de mise en service des installations nouvelles ou existantes
8. Durée nécessaire à la mise en place d'une meilleure technique disponible
9. Consommation et nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et l'efficacité énergétique

10. Nécessité de prévenir ou de réduire à un minimum l'impact global des émissions et des risques sur l'environnement

11. Nécessité de prévenir les accidents et d'en réduire les conséquences sur l'environnement

12. Informations publiées par la Commission en vertu de l'article 16 paragraphe 2 ou par des organisations internationales. »

L'Annexe IV de la directive propose donc les critères à prendre en compte pour déterminer les MTD. Pour définir les MTD, la Commission Européenne organise un échange d'information entre experts des Etats membres de l'Union, l'industrie et les organisations environnementales. Le travail est coordonné par le Bureau européen IPPC et a été divisé en une trentaine de secteurs selon les lignes de l'Annexe I de la directive. Les documents élaborés pour chaque activité sont nommés BREF (pour BAT REFerences document). Ces documents décrivent donc certaines des techniques recensées pour un secteur donné et définissent des MTD, basés sur un compromis entre les performances, les impacts environnementaux, les risques et les coûts associés. Ces documents fournissent par ailleurs souvent des niveaux d'émissions de polluants, et des niveaux de consommation d'énergie et de matières premières.

Il existe 33 BREF, dont 29 ont été adoptés formellement par la Commission, 3 sont au stade de projet final, et 1 au stade de 1^{er} projet. Toutefois ces documents sont tous en anglais et seuls 5 ont été traduits à ce jour. Ces documents n'ont pas de valeur contraignante mais constituent des références qu'il faudra essayer de suivre en tenant compte des spécificités locales. Ils sont structurés en trois grandes parties techniques principales : la description des techniques existantes de manière quasi exhaustive ; les meilleures techniques disponibles ; les techniques émergentes candidates aux meilleures techniques disponibles mais n'ayant pas fait leur preuve de façon suffisante sur des applications industrielles.

2.3. Utilisation des BREF et évaluation environnementale

L'industriel doit se comparer aux MTD pour être en conformité réglementaire, mais le problème majeur est d'établir les bases de cette comparaison. Les BREF contiennent des niveaux d'émission, qui sont une notion importante pour la détermination des MTD, mais ce critère n'est pas suffisant. En effet, les conditions locales et économiques doivent être prises en compte.

La transcription en droit français de l'IPPC a conduit notamment à la circulaire du 6 décembre 2004 relative au bilan de fonctionnement des installations classées (Application de l'arrêté du 29 juin 2004). Ce texte demande « d'évaluer l'écart, au regard de la protection de l'environnement, entre les techniques mises en œuvres par l'installation et les MTD ». L'industriel devra donc comparer les performances de fonctionnement de son procédé aux performances des meilleures techniques disponibles données par le BREF correspondant. L'étude des BREF montre cependant la difficulté de

cette comparaison : comme dans une ACV (Analyse de Cycle de Vie) ou un écobilan, les multiples paramètres ne seront pas nécessairement comparables entre eux. Il peut être en effet difficile d'opposer une technique produisant peu de déchets à une autre dont l'atout principal est de consommer peu de matières premières par exemple. De même, au sein de chaque critère se pose par exemple la question de la hiérarchie à attribuer aux polluants, surtout si réduire l'un en augmente un autre.

La mise en œuvre de la comparaison aux MTD est complexe, tant par les problèmes évoqués ci-dessus, que par le contexte local ou par la législation. Toutefois Cikankowitz et al (2007) exposent une méthode pour systématiser cette étape : la L-BAT pour Local-BAT. Cette méthode propose, après avoir identifié les objectifs réglementaires, de définir des critères les définissant, qu'ils soient environnementaux (seuils de rejets réglementaires, prévention de la pollution, gestion des émissions, niveau de risque, etc.) ou spécifiques (le contexte local, le fonctionnement des procédés et leurs limites d'utilisation, les stratégies industrielles et les aspects économiques). Ces critères peuvent être quantitatifs ou qualitatifs. L'élaboration de la méthodologie implique tous les acteurs, industriels, expert, autorités. Le traitement des critères en vue de la comparaison aux performances des meilleures techniques disponibles peut être réalisé par une analyse multicritère qui est basée sur les indicateurs quantifiant ces critères.

L'approche méthodologique développée dans la thèse d'Anne Cikankowitz est, d'une part, appliquée au secteur du traitement de surface et, d'autre part, centralisée sur un état des lieux. L'objectif de mon travail de thèse est d'évaluer les performances du procédé de lavage des sols par les cyclodextrines aux autres techniques de lavage existantes (solvants ou surfactant). L'approche de A. Cikankowitz a permis d'élaborer une démarche comparative en identifiant les objectifs auxquels la meilleure technique disponible doit répondre.

2.4. Méthodologie d'évaluation des performances des procédés de lavages des sols et MTD

La méthodologie comparative d'évaluation des performances se base sur les principes de l'analyse multicritère. L'organisation de l'information nécessaire à cette analyse doit se faire en constituant des catégories et en les associant de manière hiérarchique. Les catégories peuvent être constituées d'objets, de phénomènes, de caractéristiques, d'actions, etc. Chaque élément d'un système peut être à son tour considéré comme un système dont les éléments sont à leur tour des systèmes et ainsi de suite.

L'analyse comparative se fera suivant une structure arborescente (figure 136) permettant d'évaluer des indicateurs. Cette structure se base sur la trilogie « critère-indicateur-paramètre » pour répondre à un objectif. Maystre (1999) a défini l'ensemble des entités de cette trilogie :

- Critère : sujet par rapport auquel l'évaluation pour atteindre les objectifs sera effectuée
- Indicateur : Paramètre ou valeur calculée à partir de paramètres donnant des indications sur ou décrivant un phénomène de l'environnement ou d'une zone géographique d'une portée supérieure aux informations directement liées à la valeur d'un paramètre.
- Paramètre : propriété mesurée ou observée

Le remplissage des différents niveaux se fait de façon coulissante et par emboîtements successifs.

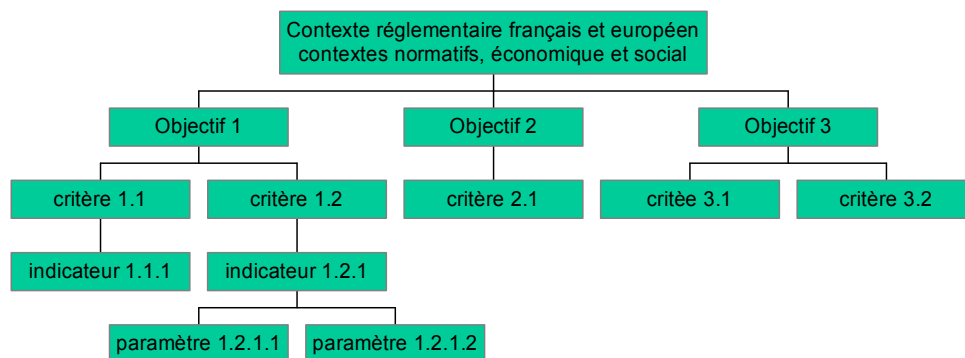


Figure 136 : Structure arborescente d'organisation de l'information

D'après Cikankowitz et al (2007), les objectifs auxquels il faut se conformer pour être en accord avec le concept des meilleures techniques disponibles sont au nombre de 4 :

- Objectif 1 : la limitation des impacts environnementaux et la prévention des risques des procédés,
- Objectif 2 : la prévention des risques,
- Objectif 3 : la prise en compte de l'applicabilité industrielle et,
- Objectif 4 : la vérification de la viabilité économique.

Du fait des différents critères identifiés dans le cas de notre étude, nous avons regroupé les deux premiers objectifs. Ainsi la meilleure technique disponible doit répondre à trois objectifs:

- Objectif 1 : la limitation des impacts environnementaux et la prévention des risques des procédés,
- Objectif 2 : la prise en compte de l'applicabilité industrielle et,
- Objectif 3 : la vérification de la viabilité économique.

Afin de simplifier l'évaluation et du fait de l'évaluation exclusivement qualitative des critères, la structure de notre arborescence a été simplifiée à deux niveaux : les objectifs et les critères présentés dans le tableau 43 :

Tableau 43 : Objectifs et critères retenus pour la comparaison des techniques de lavage de sols

Objectifs	Critères
Objectif 1 : Impacts humains et environnementaux	Toxicité humaine
	Toxicité environnementale
	Biodégradabilité
	Risques pour les opérateurs
Objectif 2 : Faisabilité industrielle	Adsorption sur le sol
	Concentration minimale d'activité
	Sensibilité aux conditions chimiques
	Sensibilité à la température
	Propriétés de la solution
	Adaptabilité à la nature du sol
	Adaptabilité à la nature pollution
	Mode de mise en œuvre
	in situ
	sur/hors site
	Rendement d'extraction
	Amélioration de la biodégradation
Objectif 3 : Faisabilité économique	Recyclabilité (faisabilité)
	Maintenance technique / formation
	Recyclabilité (économique)
	Coûts produits
	Coûts d'exploitation

L'évaluation qualitative des différents procédés étudiés suivant les critères et les objectifs précédents est suivie du traitement des données en vue de l'évaluation des performances et de la validation comme meilleure technique disponible. Cette étape se fera sur la base de scénarii prenant en considération les conditions locales d'utilisation des procédés de lavage à comparer.

Concernant cette étude, la méthode de lavage de sol à l'aide de cyclodextrines devra être comparée aux techniques « lavages de sol » qui sont définies dans le BREF « Waste Treatments Industries » (Traitement des déchets, code WT), qui a été adopté en août 2006. Les deux méthodes concurrentes sont : le lavage aux solvants et le lavage à l'aide de surfactants. Ces techniques sont décrites dans les paragraphes suivants.

3. Comparaison des méthodes de lavages de sols

3.1. Présentation des techniques de « lavage de sols »

Deux techniques de « lavage de sols » sont décrites dans le BREF WT. Il s'agit de « l'extraction par solvant » et du « lavage de sol ». Ce dernier peut être réalisé uniquement avec de l'eau, ou avec une solution aqueuse « qui pourra contenir des additifs comme des surfactants ». Pour l'extraction des

composés hydrophobes (HAP) qui sont notre cible, seul le procédé employant des surfactant sera retenu. Pour distinguer par la suite les procédés (extraction et lavage), les termes « traitement par solvant » et « traitement par surfactants » seront adoptés. Le BREF étant uniquement disponible en anglais, les paragraphes suivants sont une traduction libre et un résumé des passages clés, non commentés. Les numéros de paragraphes indiqués correspondent à ceux du BREF.

3.1.1. Traitement par solvant

Description (§ 2.3.3.11)

Ce procédé utilise des solvants organiques (propane, butane, CO₂, amines aliphatiques) pour extraire après excavation du sol les polluants (ex : composés organiques volatils, hydrocarbures, PCB, solvants halogénés). C'est un procédé séparatif, qui ne détruit pas les polluants, basé sur la meilleure solubilité dans le solvant que dans le sol. Ce procédé est peu efficace pour l'extraction des composés inorganiques. Toutefois il est généralement employé pour traiter des sols contenant des métaux ou des composés organiques lourds. Les polluants ainsi concentrés devront subir un traitement ultérieur (recyclage ou réutilisation avant évacuation), ainsi que le sol (traitement des composés résiduels, séparation additionnelle, stabilisation...).

Le procédé demande l'excavation du sol, puis la séparation des fractions grossières par tamisage avant mélange du solvant avec le sol. Le solvant a généralement une température d'ébullition inférieure aux polluants et pourra ainsi en être séparé par un changement de pression ou de température adéquat, et recyclé dans l'extracteur.

Emissions (§ 3.3.3.2 et 4.3.2.14)

Les émissions liées à l'excavation ont été mesurées à 7,76 g.s⁻¹ pour les hydrocarbures (C₈ et plus) avec un flux estimé entre 0,03 et 0,06 g.m⁻².s⁻¹ pour un volume de boue compris entre 26 et 48 m³ correspondant à une surface exposée de 125 à 261 m² selon Eklund et al (1997).

L'excavation réduit l'humidité du sol et sa densité. Les données montrent une teneur en eau abaissée de 35 à 56 % et une densité réduite de 13 %.

Des données de performance pour ce procédé sont présentées dans le tableau 44 :

Tableau 44 : Résultats de remédiation du séparateur de boues par extraction au solvant de l'American Petroleum Institute (Eklund et al, 1997)

Composé	Concentration initiale (mg.kg ⁻¹)	Concentration résiduelle (mg.kg ⁻¹)	Abattement (%)
Anthracène	28,3	0,12	99
Benzène	30,2	0,18	99
Benzo(a)pyrène	1,9	0,33	83
Bis-(2-éthylhexyl)phtalate	4,1	1,04	75
Chrysène	6,3	0,69	89
Ethylbenzène	30,4	0,23	99
Naphtalène	42,2	0,66	98
Phénanthrène	28,6	1,01	96
Pyrène	7,7	1,08	86
Toluène	16,6	0,18	99
Xylènes totaux	13,2	0,98	93

3.1.2. Traitement par surfactant

Description (§ 2.3.3.13)

Ce procédé ex situ consiste en l'excavation du sol puis son traitement par un procédé à base aqueuse. Deux approches sont possibles :

- dissoudre ou mettre en suspension les polluants dans la solution de lavage (traitée ensuite par une méthode conventionnelle de traitement des eaux usées)
- réduire le volume de sol contaminé par tri granulométrique, séparation gravitaire ou attrition.

Ce dernier point est basé sur le fait que les polluants ont tendance à se lier aux argiles, limons et particules organiques du sol, ainsi la pollution est souvent concentrée dans les fractions fines du sol, qu'il est possible de séparer pour réduire efficacement le volume de sol à traiter.

Cette technique vise les polluants organiques et inorganiques, les composés à faible solubilité aqueuse pouvant demander l'ajout d'agents chélatants ou acides. Son efficacité peut être limitée par un fort taux d'argiles et de limons.

Le procédé consiste à désagréger le sol par un passage dans un trommel et une aspersion de solution aqueuse, suivi d'une séparation granulométrique. Les parties décontaminées peuvent être retournées sur site, les particules en suspension sont récupérées à l'aide d'hydrocyclones ou par floculation. La boue résultante est plus concentrée en polluant, et devra encore être traitée, la solution est traitée puis recyclée. Généralement ce procédé sépare du sol un faible volume d'argiles et de limons concentrant la pollution.

Cette technique est bien implantée aux Pays-Bas (8 usines en 2003), en Allemagne (6) et en Belgique (6). La plupart des usines ont une capacité de traitement de 30 à 60 tonnes par heure. De plus, de nombreux projets sur site ont été réalisés avec des unités mobiles pouvant traiter de 10 à 30 tonnes par heure.

Emissions (§ 3.3.3.2 et 4.3.2.13)

Généralement, le lavage de sol à l'eau produit des matériaux recyclables dans l'industrie de la construction. Le bilan matière pour le sol est le suivant : pour le sol entrant : 68000 t/an ; pour les fractions sortantes : sables (60 µm – 2 mm), 36000 t/an ; graviers (>2 mm), 13000 t/an ; fines (<2 mm), 1500 t/an.

De manière générale, il faut recycler au maximum l'eau de traitement, utiliser des filtres à charbon actif pour le traitement des émissions gazeuses du site contaminé ou de l'unité de lavage, et s'assurer que les boues de traitement sont correctement traitées.

Les données d'abattement pour le lavage de sol à l'aide de surfactants sont données dans le tableau 45 :

Tableau 45 : Résumé des données de performances pour le lavage de sol (Eklund et al, 1997)

Installation	Polluants	Concentration dans le sol non traité (mg.kg ⁻¹)	Efficacité d'abattement (%)	Concentrations résiduelles (mg.kg ⁻¹)
1	Huile et graisses		50-83	250-600
2	PCP		90-95	<115
	Autres organiques		85-95	<1
3	Huile et graisses		90-99	<5-2400
4	Organiques volatils		98- >99	<50
	Organiques semi-volatils		98- >99	<250
	Produits pétroliers		98- >99	<2200
5	Aromatiques		>81	>45
	Pétrole brut		97	2300
6	Total des organiques		96	159-201
	HAP		86-90	91,4-97,5
7	Pétrole		>99	20
8	Hydrocarbures		96,3	82,05
	Hydrocarbures chlorés		>75	<0,01
	Aromatiques		99,8	<0,02
	HAP		95,4	15,48
9	Essence	7666	65	2650
10	Essence	7567	73	2033
11	Essence	9933	72	2833

Le tableau 46 donne des performances générales par polluants :

Tableau 46 : Extrait des taux d'abattement généraux indicatifs (Perseo, 2003)

Polluants	Efficacité générale*
Hydrocarbures totaux	90-98
HAP	90-97
BTEX	90-97
PCB	90-97

* : efficacité générale = (1- concentration dans le sable décontaminé / concentration dans le sol pollué) x 100

3.1.3. Analyse de la partie lavage des sols du BREF WT

Le BREF sur le traitement des déchets est assez elliptique sur les procédés de traitement de sols pollués, et particulièrement pour le lavage. Les techniques sont présentées mais sans détails sur les technologies employées. Les émissions présentent quelques exemples provenant d'études de cas issues pour la plupart d'un rapport de l'USEPA. Les données fournies sont difficilement applicables au vu du manque de précision sur le contexte, sur la nature du sol et de la pollution notamment, et, mis à part le traitement par solvant, du taux initial de pollution.

Les techniques à considérer comme des MTD ne concernent que l'excavation du sol. Il est à noter que les techniques émergentes proposées dans le chapitre 6 du BREF sont basées sur l'extraction par solvant (CO₂ supercritique notamment).

Au regard du point 4 de l'annexe IV, le procédé de lavage de sol à l'aide de cyclodextrines ne peut constituer une MTD, puisqu'il n'a pas fait ses preuves à l'échelle industrielle.

Il s'agira donc de comparer les performances de ce procédé à celles des techniques proposées dans le BREF correspondant, (cf. paragraphe suivant) pour en déduire s'il peut être considéré comme technologie émergente candidate aux BREF.

L'objectif est donc de comparer, sur la base des objectifs qualifiant une meilleure technique disponible, les deux autres techniques de lavage présentées dans le BREF WT à notre procédé, et définir si la méthode utilisant les cyclodextrines est meilleure.

3.2. Comparaison des rendements d'extraction

Les rendements d'extraction des polluants du sol sont un critère déterminant pour comparer les différentes méthodes de lavage. Il est difficile de réaliser cette comparaison sur les données de la littérature puisque les traitements de sol sont souvent dépendants de la nature du sol et de la pollution. De plus, les conditions opératoires sont souvent spécifiques à chaque expérience. Toutefois les principaux résultats peuvent être cités quant à l'extraction de polluants organiques et si possible des HAP.

3.2.1. Extraction par solvant

L'extraction par un solvant organique est la plus répandue des méthodes pour doser les HAP contenus dans le sol. L'extraction par Soxlet avec le dichlorométhane ou encore l'ASE (Accelerated Solvent Extraction) avec de l'acétone sont notamment utilisées. Ces deux solvants sont donc reconnus pour réaliser une extraction quasi totale des HAP du sol dans ces conditions (Graham et al, 2006). Leur efficacité dans des conditions comparables à notre étude (batch à température ambiante, ratio L/S de 3)

est donc très grande. La comparaison sera donc plutôt réalisée avec des mélanges eau/solvant (par exemple éthanol ou méthanol), utilisés dans la littérature pour leur compromis extraction/toxicité (Jafvert, 1996, Boving et Brusseau, 2000, Jouanin, 2004).

3.2.2. Extraction par surfactants

Les surfactants améliorent notablement la solubilité aqueuse des HAP : Chun et al (2002) notent une amélioration de la solubilité du phénanthrène d'un facteur d'environ 50 pour le SDBS (DodécylBenzèneSulfonate de Sodium) à 8 g.L⁻¹ et de plus de 300 pour le DADS-C12 (Didodécyl-diphényl-éther disulfonate) à 11,2 g.L⁻¹. Li et Chen (2002) donnent les solubilités aqueuses à 22 °C du phénanthrène de 17 à 35 mg.L⁻¹ avec des surfactants non ioniques et anioniques à 1 g.L⁻¹. Le Tergisol 15-S-7 (anionique) à 1 g.L⁻¹ solubilise environ 87 mg.L⁻¹ de naphthalène, 45 mg.L⁻¹ de fluorène, 27 mg.L⁻¹ de phénanthrène, et 12 mg.L⁻¹ de pyrène à 22 °C.

Paterson et al (1999) notent que la cinétique de solubilisation du phénanthrène et de l'anthracène polluant un sol par 5 surfactants anioniques est lente, environ 50 heures. Les expériences ont été menées en batch avec un sol contaminé par une pollution âgée de goudron avec un ratio L/S de 7,5. Les taux d'abattement sont d'environ 42% pour le PHE et 50 % pour l'ANT avec le Triton X-100 à 3 %. La pollution initiale étant de 415 et 365 mg.kg⁻¹ respectivement. Yeom (1996) confirme la lenteur de solubilisation des HAP d'une pollution âgée par un surfactant non ionique.

Yeom et al (1995) ont travaillé avec un sol provenant d'une usine à gaz dans une expérience en batch agité. 25 % des HAP totaux ont été extraits avec 300 g de surfactant non ionique par kg de sol pour un ratio L/S de 10, en 16 jours.

Zhou et Zhu (2007) annoncent l'extraction de 75 % des 108 mg.kg⁻¹ de phénanthrène de la colonne de sol après la lixiviation par 46 volumes de pore d'une solution de Triton X-100 à 1,25 g.L⁻¹ et 95 % après l'élution de 31 volumes de pore d'une solution à 3,75 g.L⁻¹. Ils notent que le démarrage de l'extraction n'intervient qu'après un certain volume élué correspondant à la sorption du surfactant sur le sol qui contient 26,6 % d'argile et 1,54 % de COT.

3.2.3. Comparatifs surfactants ou solvants avec les cyclodextrines

Des comparaisons entre les surfactants et les cyclodextrines dans des conditions identiques ont déjà été réalisées mais pas pour les HAP. Zeng et al (2006) ont étudié la désorption d'un insecticide, le méthyl parathion, par deux surfactants anioniques (Brij 35 et Tween 80) et par la HPCD. Lors de lixiviation de colonnes à faibles concentrations (inférieures à 1 g.L⁻¹), la HPCD extrait bien le polluant tandis que les surfactants, qui sont adsorbés sur le sol lors de l'élution, ont des performances inférieures à l'eau pure.

Boving et Brusseau (2000) ont comparé l'extraction du trichloréthylène (TCE) dans des colonnes de sol (pollution artificielle) entre l'éthanol (50% dans l'eau), le SDS (Dodécyl Sulfate de

Sodium), le DOWFAX 8390 (anionique), la HPCD et la MCD utilisées à 5 %. Environ 95 % du TCE ont été extraits pour tous les produits, après élution de : 254 volumes de pore d'eau pure, ou 60 pour le SDS, 83 pour le DOWFAX, 40 pour l'éthanol, 144 pour la HPCD et 77 pour la MCD. Ce taux de 95 % correspond à la masse solubilisée et la masse mobilisée, qui est assez importante pour les surfactants et qui explique la différence HPCD/MCD (mobilisation non négligeable pour la MCD). L'éthanol et le SDS obtiennent des performances similaires mais les auteurs soulignent que le SDS est utilisé à un dosage 10 fois inférieur. Les cyclodextrines sont défavorisées dans ce test puisque leurs concentrations d'utilisation sont généralement supérieures à celles des surfactants, mais ne démeritent pas pour autant.

3.2.4. Résultats expérimentaux et comparatifs de rendements

Comme il a été dit précédemment, il est difficile de comparer des résultats réalisés dans des conditions et avec des matériaux très différents. C'est pourquoi un comparatif d'extraction des HAP a été réalisé pour 4 sols différents. Les conditions opératoires ont été les mêmes : batch agité pendant 48 h, température ambiante (TA) et ratio L/S de 3. Les figures 137 à 140 donnent les taux d'abattement des HAP pour ces 4 sols :

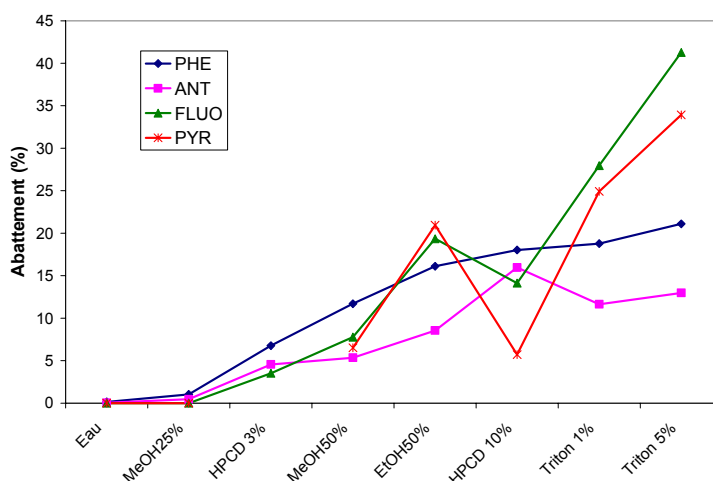


Figure 137 : Abattements de 4 HAP après une expérience en batch avec divers produits sur le sol SITA (ratio L/S=3, TA)

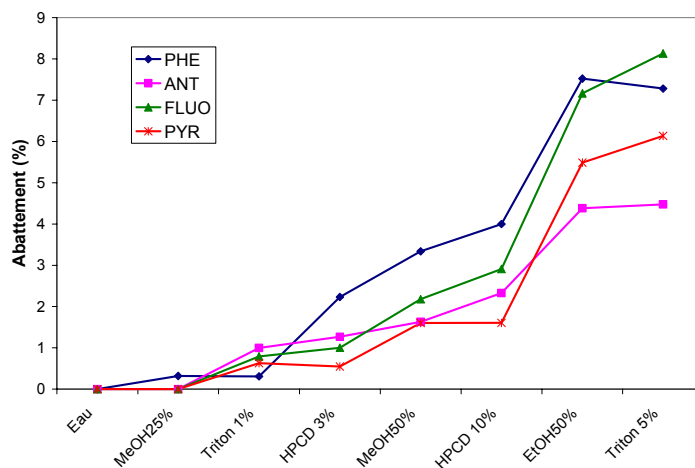


Figure 138 : Abattements de 4 HAP après une expérience en batch avec divers produits sur le sol POLDEN (ratio L/S=3, TA)

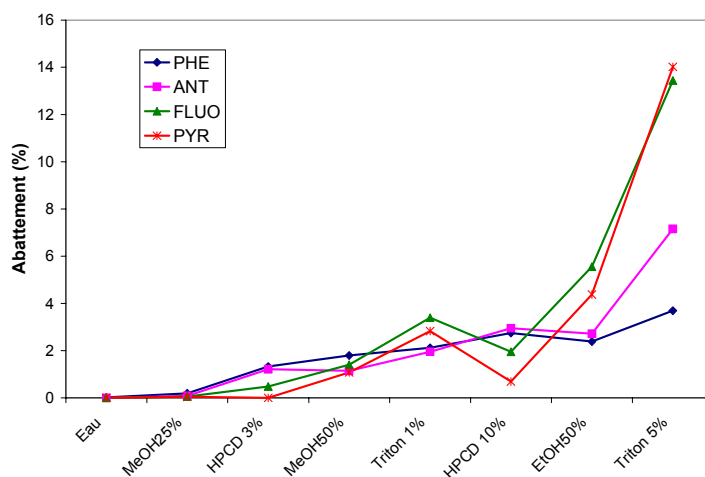


Figure 139 : Abattements de 4 HAP après une expérience en batch avec divers produits sur le sol CNRSP2 (ratio L/S=3, TA)

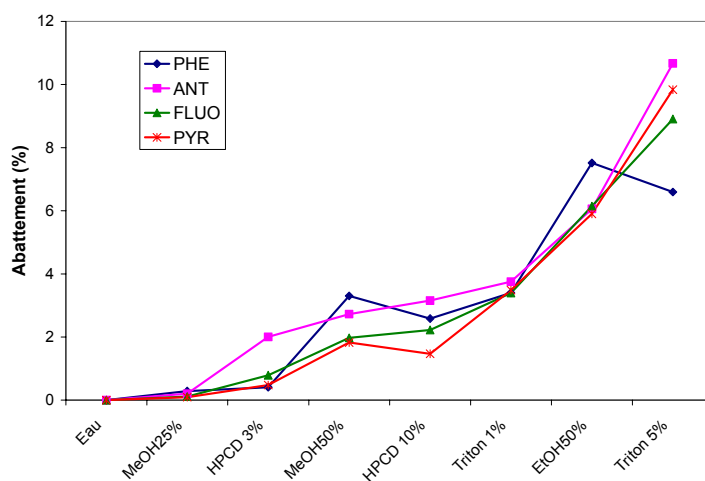


Figure 140 : Abattements de 4 HAP après une expérience en batch avec divers produits sur le sol CNRSP4 (ratio L/S=3, TA)

Les figures 137 à 140 décrivent les abattements pour 4 HAP sur 4 sols différents par l'eau, des mélanges méthanol/eau (25 % et 50 % volume), un mélange éthanol/eau (50 % volume), des solutions de Triton X-100 (éther octylphénolique de polyéthylèneglycol à 1 et 5 % en masse) et des solutions de HPCD (3 et 10 % en masse), soit 8 expériences d'extraction par sol. Les proportions des mélanges eau/alcool correspondent à ce qui peut se retrouver couramment dans la littérature, les concentrations en HPCD correspondent à celle qui a été majoritairement utilisée (3 %) ou la concentration maximale dans cette thèse (10 %). Les deux concentrations pour le Triton correspondent à la moyenne des valeurs basses (1 %) que l'on retrouve assez fréquemment dans la littérature (qui donne en général entre 0,5 et 2 % pour les nombreuses études de cas de Jafvert, 1996) et à une valeur haute d'utilisation, peu employée (5 %) (selon Jafvert, 1996 et Mulligan et al, 2001). Les figures 137 à 140 présentent les résultats selon un classement d'abattement croissant pour le phénanthrène ou l'anthracène, les points étant reliés pour une meilleure lisibilité. L'eau conduit dans tous les cas des concentrations de HAP dans la solution surnageante égale ou très proche de zéro.

Rappelons que le sol SITA est un sol sableux, pauvre en argiles et en matières organiques, contenant une pollution modérée (environ 625 mg.kg⁻¹ pour les 16 HAP). Sur ce sol, qui peut être considéré comme assez simple à traiter, le Triton, à 1 ou 5 %, permet d'obtenir les meilleures performances. En effet la pollution n'est pas fortement adsorbée par un fort taux de matière organique ou d'argile. De plus les phénomènes d'adsorption sur le sol, qui peuvent limiter l'efficacité des surfactants, sont donc faibles ici, ce qui explique leurs très bons résultats, même à faible concentration. La HPCD à 3 % a des performances comprises entre celle du méthanol à 25 et 50 %. Le rendement d'extraction de l'éthanol à 50 % est comparable à celui de la HPCD à 10 %, mais sur ce cas de traitement « simple », la sélectivité de l'extraction par les cyclodextrines est clairement visible : le rapport entre les taux d'extraction du phénanthrène ou de l'anthracène et ceux du fluoranthène ou du pyrène est très différent des autres agents. Les surfactants et les solvants semblent extraire préférentiellement les HAP plus lourds (202 g.mol⁻¹ pour le FLUO et le PYR, 178 pour le PHE et l'ANT) et pour une même masse moléculaire en fonction de leur concentration initiale ([FLUO] = 100 mg.kg⁻¹, [PYR] = 64 mg.kg⁻¹, [PHE] = 167 mg.kg⁻¹, [ANT] = 91 mg.kg⁻¹). Au contraire la HPCD extrait les HAP surtout en fonction de leur affinité à la complexation dans sa cavité. Cette affinité dépend en partie de la taille de la molécule et les molécules plus volumineuses comme le fluoranthène et le pyrène sont moins facilement complexées.

Le sol POLDEN est un sol moyennement pollué (1600 mg.kg⁻¹ au total pour les 16 HAP) mais contenant un taux important d'argiles (17,4 %) et de limons (37,4 %) et moyen en matière organique (COT de 6,88 %). Cela influe fortement sur l'extraction de cette pollution qui semble fortement liée au sol. Même si le Triton à 5 % reste le produit le plus performant, on peut penser vu le faible rendement du Triton à 1 % que l'adsorption de ce surfactant sur le sol est importante. Ainsi, pour un sol « simple » comme le sol SITA, le Triton à 5 % est nettement plus performant que l'éthanol à 50 %, alors que pour le sol POLDEN, il fait jeu égal. Un autre facteur pourrait être pris en compte, celui de la

forte liaison de la pollution au sol, qui expliquerait la bonne performance du méthanol et de l'éthanol à 50 % comparé à la HPCD. Le mode d'action par complexation nécessite en effet le passage dans la phase liquide des HAP quand le solvant organique permet de dissoudre une phase organique presque solide (présence de nodules visibles à l'œil nu).

Le sol CNRSSP2 est presque uniquement constitué de craie avec un fort taux de fines granulométriques (et non d'argile minéralogique, silicates en feuillets), un taux de carbone organique moyen et une pollution forte (7200 mg.kg⁻¹). Sur ce type de sol présentant une forte pollution sans présence d'argile minéralogique, les surfactants sont nettement plus performants. Le Triton ne semble pas subir de problème important de sorption sur le sol (pas d'argile minéralogique) et devance, à une concentration de 5 %, largement les autres agents proposés. Les solvants réalisent des rendements moyens, comparables pour l'éthanol à 50 % à la HPCD à 10 % et pour le méthanol à 50 % légèrement supérieurs à la HPCD à 3 %. Comme pour le sol SITA, la différence de sélectivité entre les divers composés est nettement visible.

Enfin le sol CNRSSP4 présente une pollution moyenne (2200 mg.kg⁻¹), un taux d'argile modéré (15 %) mais un taux de matières organiques assez élevé (COT de 12,7 %). Les bonnes performances des surfactants comparativement aux autres produits montrent que les surfactants semblent subir de peu d'adsorption sur le sol, indiquant que celle-ci est certainement plus provoquée par la présence d'argiles minéralogiques que par la matière organique. La présence de nodules permet à nouveau aux solvants (méthanol et éthanol à 50 %) d'être plus performants que la HPCD (à 3 et 10 % respectivement). Toutefois, il faut noter que les performances d'extraction du phénanthrène et de l'anthracène sont bien plus faibles que sur le sol SITA, alors que leurs concentrations initiales sont quasiment égales. Cela montre nettement la variabilité des performances entre différents sols et pollutions selon la nature de ceux-ci.

L'ensemble de ces résultats permet de tirer quelques conclusions :

- L'eau est inefficace pour traiter un sol pollué par des HAP,
- Le Triton X-100 utilisé à 5 % est l'agent extractant obtenant les meilleurs taux d'abattement parmi les produits évalués ici. Il s'agit toutefois d'une concentration assez élevée pour ce produit,
- Les mélanges eau/solvant à 50 % obtiennent des performances comparables à la HPCD à 3 % pour le méthanol, à la HPCD à 10 % pour l'éthanol,
- Le surfactant présente de faibles performances quand il est utilisé à 1 % sur des sols contenant un taux significatif d'argiles minéralogiques, très certainement à cause de son adsorption sur ces dernières,
- La sélectivité d'extraction entre les différents HAP est différente entre les cyclodextrines et les surfactants ou solvants. Les HAP plus lourds semblent plus difficiles à traiter par la HPCD,
- L'efficacité de l'extraction des HAP, pour tous les agents présentés ici, dépend, à taux de pollution égal, fortement de la nature du sol et de la pollution,

- Entre la HPCD et le Triton X-100 utilisé à des concentrations habituelles, c'est-à-dire 10 % pour la cyclodextrine et environ 1 % pour le surfactant, la HPCD obtient de meilleures valeurs d'abattement des HAP.

3.3. Etude et comparaison des critères

Afin d'évaluer chaque critère défini au paragraphe 2.4, il est important de les décrire. Etant donné que certains ne sont pas quantifiables, nous comparerons les trois extractants entre eux pour chaque critère. La conclusion se basera sur une évaluation comparative qualitative par scénarii.

De plus, le BREF Waste treatment auquel nous nous référons donne très peu d'informations de performance des procédés. Ainsi, l'étude comparative s'est faite sur la base d'une recherche bibliographique importante afin de ne pas se contenter de résultats isolés.

3.3.1. Impacts humains et environnementaux - risques

Toxicité humaine

L'innocuité des β -cyclodextrines a été montrée dans la partie bibliographie de cette thèse, les cas de la BCD et de la HPCD étant particulièrement documentés. A contrario, tous les solvants organiques usuels sont toxiques par ingestion (à l'exception discutable de l'éthanol), la plupart sont irritants ou toxiques par contact avec la peau ou par inhalation.

La toxicologie des surfactants dépend de la catégorie considérée. La cytotoxicité (essai sur des cellules épithéliales de la cornée de lapin) des surfactants a été classée de la manière suivante : cationiques > anioniques = amphotères > non ioniques, à l'exception du Triton X-100, un surfactant non ionique, irritant sévère, qui est comparables aux anioniques (Grant et al, 1992). Une étude similaire (Sivak et al, 1994) donne le classement suivant sur la sévérité des irritations oculaires : Triton X-100 > SDS > Tween 20. Les surfactants sont ainsi connus pour être généralement des irritants des yeux et muqueuses, avec une intensité variable, et le plus souvent les surfactants anioniques sont plus irritants que les non ioniques. Les détergents peuvent aussi être toxiques par ingestion, surtout les anioniques, assez faiblement toutefois, tandis que les non ioniques sont généralement considérés comme non toxiques le Triton X-100 ayant une dose létale orale supérieure à 15 g.kg⁻¹ (Franzetti et al, 2006).

Les β -cyclodextrines sont donc clairement le meilleur choix quant à la toxicité envers l'homme, mais les surfactants, surtout non ioniques sont aussi des produits peu dangereux pour l'homme. Les solvants organiques par contre sont souvent toxiques voire très toxiques.

Toxicité environnementale

Les β -cyclodextrines ont montré qu'elles n'avaient pas d'impact sur les micro-organismes du sol (Fava et al, 1998 ; Reid et al, 2000, Alter et al, 2003). A contrario les solvants organiques sont très toxiques envers la population bactérienne du sol (destruction des membranes cellulaires). A la suite d'un traitement par un solvant organique, il convient de ré-ensemencer le sol en cas de retour sur le site d'origine.

La toxicité des surfactants sur les bactéries provient de deux effets : la dislocation de la membrane cellulaire par interaction avec les composés lipidiques et les réactions avec les protéines essentielles au fonctionnement de la cellule (Volkerling et al, 1998). Les détergents cationiques sont les plus toxiques (surtout à pH élevé), les anioniques étant relativement toxiques à pH faibles, les non ioniques étant les plus inoffensifs.

Le Tween 80 n'est apparemment pas toxique pour les microorganismes et se biodégrade bien, tandis que le Triton X-100 est légèrement toxique et se biodégrade plus difficilement (Kim et al, 2001). La Concentration Inhibitrice 50 sur les bactéries est de 5000 mg.L⁻¹ pour le Triton X-100 (Dow, 2006, fiche MSDS du Triton X-100) et de 1000 mg.L⁻¹ pour le Nonylphénol polyéthylène glycol éther (Dow, 2006, fiche MSDS du Tergitol NP-10). Les détergents sont toxiques pour les milieux aquatiques, avec pour la plupart des détergents une CL50 comprise entre 1 et 10 mg.L⁻¹ selon les espèces, et classés comme tels par la Commission Européenne.

La Commission Européenne envisage (2000) de limiter à 50 mg/kg de sol le taux de nonylphénols (qui proviennent des surfactants nonylphénols polyéthers, type DOWFAX) dans les boues d'épandage provenant des stations d'épuration. En effet ces composés sont des molécules pouvant induire des effets semblables aux œstrogènes, perturbant le système endocrinien des animaux et des hommes (Nimrod et Benson, 1996)

A nouveau, pour le critère de la toxicité environnementale, les β -cyclodextrines n'ont pas montré d'impact environnemental significatif, au contraire des solvants organiques, qui sont à éviter et qui constituent en eux-mêmes une pollution. L'impact environnemental des surfactants est variable selon les produits, mais ils ont tous un impact important sur le milieu aquatique, la toxicité sur les micro-organismes du sol étant très variable. Les surfactants ne sont donc pas, sauf exceptions, le choix minimisant l'impact environnemental.

Biodégradabilité

Les β -cyclodextrines sont biodégradables mais la vitesse de minéralisation dépend fortement de la substitution (cf. étude bibliographique). Ainsi, si la forme native, non substituée, est biodégradée rapidement, les formes dérivées peuvent être plus résistantes avec un impact fort du degré de substitution : plus il est élevé plus la biodégradation est lente. Cela peut être un avantage dans le cas de la bioremédiation qui demande des produits capables d'augmenter la biodisponibilité pendant le temps suffisant à la métabolisation des polluants organiques.

Les solvants organiques sont généralement faiblement biodégradables, et souvent seulement si leur concentration dans le sol est faible. Cela a été montré pour l'acétone (Staples, 2000) ou le dichlorométhane (DeWeerd et al, 1998). Toutefois l'emploi de solvant pour le lavage de sol détruit souvent la microfaune, ce qui limite encore plus la biodégradabilité de ces produits, qui reste donc un problème.

La biodégradation des surfactants dépend beaucoup de leur catégorie, et de leur concentration : elle est plus facile sous la forme monomérique (concentration sous la Concentration Micellaire Critique, CMC) que sous forme micellaire (Zhang et al, 1999). Les surfactants anioniques se biodégradent assez difficilement : 8 % du dihexyl-sulfosuccinate de sodium sont dégradés en 30 jours dans le sol avec des conditions favorables (Franzetti et al, 2006). Les alkylbenzènesulfonates linéaires ont une période de demi-vie d'environ une quinzaine de jours dans les boues de stations d'épuration (Scott et Jones, 2000), mais le SDBS (dodécylbenzènesulfonate de sodium) ne se biodégrade presque pas dans le sol (Zhang et al, 1999). Toutefois les alkylsulfates comme le SDS (dodécylsulfate de sodium) se dégradent assez bien quand ils ne sont pas sous forme micellaire, mais leur minéralisation est assez lente (Zhang et al, 1999). De plus ils conduisent souvent à des métabolites qui acidifient le milieu.

Les surfactants non ioniques se dégradent généralement mieux, et certains se biodégradent même assez rapidement. Le Tween 80 est, selon Franzetti et al (2006), facilement minéralisé, ils estiment (avec des réserves sur les procédures analytiques) à 35 jours la période de demi-vie dans le sol. Les alcools éthoxylates se biodégradent assez facilement à faibles concentrations (Ang et Abdul, 1992). Toutefois les alkylphénoléthoxylates subissent une première biodégradation aérobie qui donne des métabolites, les nonylphénols, qui sont persistants en conditions anaérobies (Scott et Jones, 2000, INERIS, 2005).

Ainsi, la biodégradation des surfactants est problématique, elle dépend de la structure de la molécule et peut conduire à des métabolites dangereux. Il peut s'agir d'une limitation forte à l'emploi de ces molécules pour traiter un sol, surtout en considérant l'adsorption élevée de ces produits sur le sol.

Risques pour les opérateurs

La manipulation de solvants organiques, très inflammables et généralement explosifs, requiert des mesures de sécurité strictes pour les personnes travaillant sur le site. Les principaux dangers sont l'incendie, l'explosion, les brûlures (présence d'un distillateur pour le recyclage du solvant), les intoxications (émanations),...

L'utilisation de surfactants présente beaucoup moins de dangers, les principaux étant les irritations en cas de contact avec la peau ou les yeux. Des protections légères (vêtements et lunettes de sécurité) sont suffisantes.

L'emploi de la HPCD ne présente pas de dangers, mis à part un contact oculaire avec des solutions concentrées.

3.3.2. Applicabilité industrielle

Adsorption sur le sol

Zeng et al (2006) ont réalisé une étude comparative sur l'extraction d'un polluant organique par la HPCD et deux surfactants non ioniques. Ils ont noté une adsorption sur le sol significative pour le Brij 35 (5,1 g.kg⁻¹) et pour le Tween 80 (14,2 g.kg⁻¹) et négligeable pour la HPCD (0,021 g.kg⁻¹, soit moins de 1 % de la quantité mise en contact), ce qui confirme les études décrites dans la partie bibliographique, et les expériences réalisées dans ce travail de thèse.

Les surfactants présentent une grande affinité pour les sols, conduisant à une sorption quasi totale sur ceux-ci sous leur CMC, sous forme monomérique. A la différence de la HPCD qui présente une isotherme d'adsorption linéaire faiblement croissante avec la quantité apportée, les surfactants sont totalement adsorbés jusqu'à une certaine concentration, et à partir de la formation de micelles (CMC apparente) ils ne s'adsorbent plus. Ainsi, Yang et al (2006) notent une adsorption totale du surfactant lors de tests en batches avec un ratio L/S de 10 et une solution de Triton X-100 à 7 g.L⁻¹ ou une solution de SDBS à 6 g.L⁻¹. Pour des concentrations plus élevées l'adsorption n'augmente plus (saturation de la surface du sol). Zhou et Zhu (2005) donnent des résultats similaires pour le Triton X-100 (8,9 g/kg de sol en de batch avec un ratio L/S de 10) et Zheng et Obbard (2002) trouvent des résultats inférieurs (3,1 g/kg) pour le Triton X-100.

Cette sorption conduit souvent à une fixation accrue des polluants organiques sur le sol. Si la concentration du surfactant est sous une valeur critique (CMC apparente), les molécules de surfactants s'adsorbent fortement sur le sol, et retiennent alors les HAP. Cette concentration est supérieure ou proche de CMC pour le SDS, le Tween 80 (Ko et al, 1998) et le Triton X-100 (Zhou et Zhu, 2005). En dessous de celle-ci la constante de partition sol/eau K_d peut être quasiment doublée sous l'effet de l'adsorption des monomères de surfactants fixés sur le sol (Zhou et Zhu, 2005). Ainsi Ko et al (1998) concluent que la concentration de surfactant à employer variera selon l'objectif : faible si les HAP doivent être immobilisés, et élevé dans un objectif d'extraction.

Les surfactants anioniques sont quant à eux souvent moins adsorbés sur le sol (Deshpande et al, 1999) tandis que les cationiques sont fortement adsorbés.

Plusieurs études ont montré la sorption de solvants organiques sur l'argile : Jurkiewicz et al (1995) pour l'acétone, Pirès et al (2004) pour l'éthanol et la méthyléthyl cétone et Döring et al (1993) pour les alcools (méthanol, éthanol, propanol, butanol, n-octanol). D'après ces derniers auteurs, les alkylalcools sont adsorbés dans les espaces interfeuillets des argiles, sans préciser les proportions ni si cette adsorption est facilement réversible.

Globalement les surfactants sont désavantagés du fait de leur adsorption forte sur les sols, au contraire de la HPCD. Des informations manquent pour conclure quant aux conséquences de l'adsorption des solvants organiques sur le sol, toutefois ils sont utilisés à des concentrations suffisamment élevées pour que l'effet sur les performances soit faible.

Concentration minimale d'activité

Les β -cyclodextrines, par leur mode d'action, sont actives à toutes concentrations, tout comme les solvants organiques. Ils sont aussi peu touchés par l'adsorption, et donc ce phénomène n'impose pas non plus une concentration d'utilisation minimale, surtout que les concentrations « utiles » sont assez élevées (1-10 % pour les cyclodextrines, souvent bien plus pour les solvants). Leur efficacité est par contre fonction de leur concentration.

Les surfactants non ioniques ont pour la plupart des CMC très inférieures à celle des détergents anioniques. (Zhou et Zhu, 2005) : le Triton X-100 doit être employé à une concentration suffisante pour avoir des effets bénéfiques (extraction des HAP du sol). En effet, d'une part les surfactants nécessitent une Concentration Micellaire Critique pour être actifs, c'est-à-dire pour pouvoir former des micelles permettant d'incorporer les composés hydrophobes en milieu aqueux. Or, à cause des phénomènes de sorption la CMC apparente est souvent plus élevée que celle déterminée dans l'eau pure. Zhou et Zhu (2007) indique que la CMC apparente, c'est-à-dire la concentration minimale « d'activité » des surfactants est de l'ordre de 3 à 10 fois supérieure à la CMC (soit entre 0,5 et 5 g.L⁻¹) pour les HAP légers. Zheng et Obbard (2002) obtiennent des résultats similaires avec d'autres surfactants non ioniques : la CMC apparente du Tween 80 est 5 fois supérieure à la CMC dans l'eau pure, et elle est 4 fois supérieure pour le Brij 35 et le Triton X-100 (batches avec un ratio L/S de 10).

Sensibilité aux conditions chimiques

Les β -cyclodextrines sont très peu sensibles aux conditions chimiques dans les solutions aqueuses, tant qu'elles ne sont pas extrêmes. Les travaux réalisés sur des extractions de polluants dans le sol n'ont jamais montré de précipitation ou de dégradation chimique de la HPCD (Boving et al, 1998, 2003). La dilution des solvants organiques par l'eau du sol peut éventuellement conduire à la précipitation des polluants organiques hydrophobes.

A contrario, Mulligan et al (2001) soulignent que la dureté de l'eau peut être un facteur de baisse de performances lors de l'emploi de surfactants. Les détergents anioniques peuvent précipiter, par exemple le SDS, en présence d'ions divalents comme Ca²⁺ ou Mg²⁺ a tendance à précipiter au-delà de sa CMC (Jafvert et Heath, 1991) mais les précipités peuvent être redissous au-delà de 1,5 CMC (Yang et al, 2005). L'addition de surfactants non ioniques permet d'abaisser la CMC globale du mélange et de redissoudre les précipités (Stellner et Scamehorn, 1989).

Les précipités formés, en plus de diminuer notablement l'efficacité du lavage, peuvent aussi boucher les pores du sol, et modifier ainsi ses propriétés (Roy et al, 1995, Martel et al, 1998). Cela peut aussi bloquer l'accès aux polluants contenus dans ces pores. Gabr et al (1998) notent que cela conduit aussi à une baisse de la conductivité hydraulique (2 ordres de grandeurs), qui peut être restaurée après rinçage, et cela conduit aussi à empêcher la mise en solution du polluant. Abu-Zreig et al (2003) confirment ce phénomène en notant qu'il n'affecte pas les surfactant non ioniques.

Sensibilité à la température

La variation de température est connue pour influencer fortement la solubilité. Ainsi, Enel et al (2005) montrent qu'en passant de 23 °C à 7 °C l'extraction à l'eau des HAP légers et intermédiaires est diminuée d'un facteur 10 environ. De même, les solvants organiques voient leurs performances décroître avec la baisse de la température. Cette baisse dépendra des composés considérés.

Concernant l'extraction par les surfactants Urum et al (2004) ont noté le doublement des concentrations extraites d'une pollution âgée de pétrole brut entre 20 et 50 °C. De même l'extraction du phénanthrène est plus que doublée entre 15 et 30 °C en utilisant le Tergitol 15-S-7 (Li et Chen, 2002).

De plus la viscosité des solutions de surfactants augmente notablement lorsque la température baisse : ainsi pour une concentration de 4 % de surfactants non ioniques la viscosité augmente en moyenne de 25 % lorsque la température passe de 25 à 17 °C (Jain et Demond, 1999). Cela présente un évident problème pour l'écoulement et le pompage de la solution.

Enfin, les surfactants peuvent aussi précipiter à faible température (la température des aquifères est souvent inférieure à 10 °C), mais cela peut être corrigé par l'ajout d'alcool (Harwell et al, 1999). Shiau et al (2000) notent la baisse de concentration de la solution de AOT (bis-2-diéthylhexyl sulfosuccinate de sodium) attribuée à la précipitation lors de la lixiviation de colonne de sol à 15 °C. La concentration de surfactant dans l'effluent baisse jusqu'à 30 % de la concentration initiale après 4,5 volumes de pores élués, celle-ci remontant par la suite à 70 % de la concentration initiale. Cela entraîne aussi une baisse de la perméabilité de la colonne.

Au contraire, la température n'influence que peu l'extraction des HAP par les β -cyclodextrines. D'après les résultats des chapitres précédents, l'efficacité est presque stable entre 5 et 35 °C, ce qui constitue un avantage certain.

Propriétés de la solution

Les surfactants sont efficaces pour augmenter la solubilité des polluants organiques et permettent de les extraire avec un rendement satisfaisant dans la majorité des cas. Toutefois, des effets indésirables liés aux propriétés de la solution employée peuvent apparaître. Ainsi le lavage de sol à l'aide de surfactant peut conduire à la mobilisation de la NAPL sous forme de gouttelettes ce qui est préjudiciable et peut entraîner la dispersion de la NAPL dans le sol (Oostrom et al, 1999).

Selon Deshpande et al (1999), les surfactants anioniques ont une grande propension à mousser, tandis que les non ioniques moussent plus faiblement. Cela peut rendre les lavages de sols problématiques, tant pour la conduite des opérations, que pour le traitement des effluents. De plus, les surfactants non ioniques produisent en général des effluents moins turbides que les anioniques.

La viscosité des solutions de surfactant augmente rapidement avec leur concentration : une solution de 0,5 % de Witconol 2722 (polyoxyéthylène sorbitan Monooléate) est 10 % plus visqueuse que l'eau, à 4 % elle est 29 % plus visqueuse. Pour le Witconol SN 120 (dodécyl alcool

polyéthoxylaté) on passe de 30 % plus visqueux à 60 % plus visqueux que l'eau pour les mêmes concentrations (Jain et Demond, 1999). Couramment de l'alcool (n-butanol, n-propanol, isopropanol, ...) est ajouté afin d'abaisser cette viscosité (Martel et al, 1998).

L'emploi de solvants organiques présente moins d'effets indésirables, mais il peut apparaître des effets de mobilisation de la pollution. Les β -cyclodextrines ne présentent aucun de ces effets indésirables (Boving et al, 2003), sauf pour la MCD qui peut mobiliser une NAPL de TCE (Boving et al, 1999).

Adaptabilité à la nature du sol

Une limitation importante de l'applicabilité de la méthode d'extraction des polluants organiques par les β -cyclodextrines apparues lors des expériences de ce travail de thèse est la différence de comportement en fonction de la nature du sol. L'influence de la nature du sol (taux d'argile et de COT) est difficilement quantifiable et séparable de l'influence de la nature de la pollution, mais elle semble importante. Le traitement par les β -cyclodextrines semble être moins performant si le taux d'argile et/ou de COT est élevé. Cela ne provient pas de l'adsorption des cyclodextrines (pour la HPCD) mais de la difficulté à désorber les polluants fortement liés au sol (ou de leur réadsorption après complexation).

Les surfactants sont également sensibles à la nature du sol. Zhou et Zhu (2007) ont testé l'adsorption du Triton X-100 sur 3 sols différents (taux de COT de 0,54 à 1,93 % et taux d'argile de 8 à 37 %). Ils ont obtenu des valeurs de Triton adsorbé sur le sol comprises entre 3,5 et 8,9 g/kg de sol, ce qui affecte les performances globales du procédé. Si le taux de COT ne semble pas influencer notablement la sorption (il est faible dans cette étude), la variation est clairement attribuée au taux d'argile. Ko et al (1998) observent aussi une sorption prononcée sur la kaolinite avec le Tween 80 et le SDS. Lee et al (2002) confirment aussi la sorption du diphényloxydisulfonate de sodium (DOSL) et du SDS sur l'argile (kaolinite et smectite). Concernant le Tween 80, la constante d'adsorption sur le carbone organique K_{OC} est de $3,2 \cdot 10^4$, valeur élevée montrant sa forte affinité pour les sols à forte teneur en COT (Franzetti et al, 2006).

Deshpande et al (1999) ont constaté que l'efficacité d'un panel de détergents dépendait fortement de la nature du sol pour l'extraction des HAP. Lee et al (2000) montrent que l'adsorption du Triton X-100 est fortement influencée à la fois par la présence d'argile et par la matière organique du sol, mais n'est pas proportionnelle à leurs quantités. La bentonite adsorbe environ $11,5 \text{ g.kg}^{-1}$ de Triton X-100 tandis que des sols contenant 14,8 et 2,4 % de COT adsorbent les mêmes quantités (environ $6,5 \text{ g.kg}^{-1}$).

Les traitements utilisant des surfactants seront donc peu compatibles avec des sols contenant de fortes proportions d'argile et/ou de matières organiques. Les performances seraient alors fortement réduites par l'adsorption ou l'interaction avec ces composants du sol.

Il existe peu d'études concernant ce sujet pour les solvants organiques, mais il paraît raisonnable de penser qu'ils sont peu affectés par le taux d'argiles et/ou de COT en regard de la concentration d'utilisation, à l'exception des solvants aromatiques. Par contre ils seront eux aussi limités par la force de l'adsorption des polluants au sol.

Adaptabilité à la nature de la pollution

La deuxième principale limitation du traitement par les cyclodextrines qui a été mise en valeur lors de cette thèse est le problème de la nature de la pollution. Plus celle-ci est âgée, plus elle est liée au sol, visqueuse (voire en général solide), et donc difficile à extraire. Son mode d'action suppose que les polluants sont d'abord solubilisés dans le milieu aqueux (dans l'eau des pores ou le film d'eau entourant la NAPL) pour pouvoir la complexer. Un autre problème lié à son mode d'action se pose en cas de pollution multicomposés : la constante de complexation étant propre à chaque composé, l'efficacité variera selon les produits. Au final le rendement de dépollution sera limité par le composé le plus difficile à extraire.

Les surfactants sont aussi très sensibles à la nature de la pollution. Zhou et Zhu (2007) notent que la concentration minimale « d'activité » pour un surfactant (Triton) dépend du HAP considéré : elle varie du simple au triple entre le naphthalène et le phénanthrène. Bernardez et Ghoshal (2004) ont observé une compétition de solubilisation au sein des micelles entre les deux HAP étudiés (naphthalène et phénanthrène) conduisant à une solubilisation moindre de l'un des composés selon le surfactant non ionique utilisé (parmi 5). Prak et Pritchard (2002) observent aussi avec 3 HAP que la solubilité d'un HAP faiblit (comparativement à un cas mono composé) lorsque d'autres HAP sont présents au sein des micelles (5 surfactants non ioniques testés). Ces résultats sont confirmés par Chun et al (2002).

Deshpande et al (1999) ont aussi constaté que l'efficacité d'un panel de détergents dépendait de la nature de la pollution, selon qu'elle soit artificielle ou âgée et souligne l'importance de tester divers surfactant à l'échelle laboratoire.

De plus le traitement de pollution à hautes viscosités pourra aussi être problématique et entraîner des émulsions fortement visqueuses, dont l'extraction sera difficile (IRTC, 1997).

Encore une fois peu de documentation liée à l'usage de solvant dans ces cas est disponible, mais il est raisonnable de penser que si le choix du solvant est approprié, les limitations à la nature de la pollution seront faibles.

Mode de mise en œuvre

La HPCD a fait l'objet d'expériences pilotes à l'échelle terrain pour l'extraction de solvants chlorés ou de pollutions mixte par l'équipe de Brusseau (cf. étude bibliographique). Ces expériences d'injection/extraction à l'aide de forages se sont avérées concluantes. La non toxicité, l'impact environnemental quasi nul et l'absence de problèmes liés aux propriétés des solutions de HPCD

(viscosité, moussage, mobilisation ou précipitation) permettent d'envisager l'emploi de la HPCD dans tous les types de traitement (in situ et ex situ).

Au contraire, Franzetti et al (2006) déconseillent l'utilisation du surfactant Tween 80 pour un traitement in situ à cause de sa forte adsorption sur le sol, tout en envisageant une bioremédiation ex situ. Une expérience pilote d'extraction du TCE in situ a été refusée car malgré son innocuité pour l'homme, il pouvait affecter le milieu aquatique (Fountain et al, 1996). Toutefois un certain nombre d'expériences de lavage de sol in situ a été réalisé dans le cadre du programme Superfund de l'USEPA. Ces tests pilotes ont été menés à l'échelle terrain sur des parcelles étanches. Les surfactants semblent pour l'instant et pour des raisons à la fois techniques et réglementaires (devenir dans le sol) devoir être utilisés dans des traitements sur site ou hors site.

L'injection directe de solvants dans le sol (technique in situ par pompage) ne peut être réalisée en raison de la toxicité et de l'impact environnemental de ceux-ci. En raison de l'équipement nécessaire et de sa dangerosité, sa mise en œuvre semble limitée aux traitements ex situ.

Rendement d'extraction

Les expériences menées dans cette thèse pour comparer des mélanges eau/solvant organique, des solutions de surfactants et des solutions de HPCD, détaillées au paragraphe 3.2.4 ont conduit aux conclusions suivantes :

Les performances d'extraction, quelque soit l'agent de lavage considéré, varient fortement entre les différents sols même pour une pollution initiale comparable. Le Triton X-100 utilisé à 5 % obtient les meilleurs résultats d'abattement mais il s'agit d'une concentration assez élevée pour ce produit. Les mélanges eau/solvant à 50 % obtiennent des performances comparables à la HPCD à 3 % pour le méthanol, à la HPCD à 10 % pour l'éthanol. En se basant sur l'utilisation de l'acétone et du dichlorométhane pour l'extraction totale des HAP d'un sol en vue de leur dosage, les solvants organiques apolaires purs devraient toutefois obtenir des performances d'extraction excellentes.

Le Triton présente de faibles performances quand il est utilisé à 1 % sur des sols contenant un taux significatif en argiles minéralogiques, très certainement à cause de l'adsorption sur ces dernières. La sélectivité d'extraction entre les différents HAP est différente entre les cyclodextrines et les surfactants ou solvants. Les HAP plus lourds semblent plus difficiles à traiter pour la HPCD,

Enfin il faut noter qu'entre la HPCD et le Triton X-100 utilisé à des concentrations habituelles de 10 % pour la cyclodextrine et environ 1 % pour le surfactant, la HPCD obtient de meilleures valeurs d'abattement des HAP.

Amélioration de la biodégradation

Il s'agit pour ce critère non pas d'examiner les performances des produits dans le but de procéder à une bioremédiation, mais de savoir si après le lavage les polluants résiduels peuvent bénéficier d'une atténuation naturelle améliorée par ces produits.

D'après les résultats donnés dans la partie bibliographique de ce travail de thèse, l'emploi des cyclodextrines pour améliorer la biodégradation des polluants organiques hydrophobes s'est montré concluant. Associées à la non toxicité de ces produits envers les micro-organismes du sol, ces propriétés permettent d'envisager leurs concentrations éventuellement résiduelles dans le sol après lavage comme une aide efficace à la biodégradation des polluants subsistants.

Les expériences utilisant les surfactants pour améliorer la biodégradation des polluants organiques hydrophobes sont nombreuses. Néanmoins leurs résultats sont très contrastés, allant de l'effet bénéfique à l'inhibition.

Un ajout en faible concentration de surfactant (T10 et T15 à une concentration de 0,1 à 1%) sur des sols contenant des HAP faiblement biodisponibles permettrait d'en améliorer leur biodégradation (Sobisch et al, 2000). Des concentrations faibles comme celles utilisées, ne favorisent pas ou peu la solubilisation des HAP (Zhou et Zhu, 2005), mais en améliorent la biodisponibilité. Des concentrations plus fortes en surfactants conduisent au contraire à une biodégradation plus faible, les auteurs attribuant cet effet à une concentration de HAP en solution toxique pour les microorganismes (Sobisch et al, 2000).

Doong et Lei (2003) montrent aussi que les surfactants ont des effets variables sur la biodégradation des HAP. Le Brij 35 et le Tween 80 au-delà de leur CMC inhibent la croissance des souches bactériennes et l'addition de surfactants (Triton X-100, SDS) diminue la vitesse de minéralisation du pyrène mais le Brij 30 améliorerait sa biodégradation dans le sol, étant lui-même facilement biodégradable. Franzetti et al (2006) note que le Tween 80 (non ionique) peut aider la biodégradation, et Kim et al (2001) indique que le Brij 30 en présence de souches bactériennes appropriées permet d'augmenter la biodégradation des HAP légers (Brij 30 à 1 g.L⁻¹, sur un sol fraîchement pollué au phénanthrène). Boonchan et al (1998) ont pour leur part étudié un panel assez large de surfactants sur la biodégradation des HAP. Les détergents cationiques et anioniques se sont avérés toxiques sur la souche bactérienne utilisée, et seuls les Brij 35 et Tergitol NP-10 (non ioniques) ont eu un effet bénéfique sur la dégradation du pyrène. A contrario, Laha et Luthy (1991) affirment que des surfactants non ioniques (alkyléthoxylate et alkylphenoéthoxylate), à une concentration supérieure à la CMC, inhibent la biodégradation du phénanthrène. Volkerling et al (1998) citent de nombreuses sources allant dans ce sens, argumentant que paradoxalement la solubilisation sous forme de micelles soustrait les polluants organiques aux micro-organismes se nourrissant de molécules hydrophobes. De plus la mobilisation de polluants sous forme de micelles les éloigne de l'habitat des microorganismes. De manière générale dans la revue de Volkerling et al (1998), si les surfactants améliorent fréquemment la biodégradation de polluants hydrophobes lorsque le sol a été fraîchement contaminé, la conclusion est inverse lorsque les sols considérés proviennent de sites pollués anciens. La bioremédiation est alors faiblement efficace, voire inefficace, mais ne semble pas causer d'inhibition prononcée de la biodégradation.

Les solvants organiques ne sont pas, quant à eux, adaptés à un traitement de bioremédiation à cause de leur toxicité envers les microorganismes. Radtke et al, (2002) se sont néanmoins servis d'acétone en prétraitement du sol pour améliorer la biodégradation du TNT, réensemencant ensuite le sol avec des souches bactériennes appropriées. L'acétone servait de d'agent solubilisant afin de répartir la pollution organique, dans le cadre d'une expérience de laboratoire.

Recyclabilité (faisabilité)

Les expériences menées dans ce travail ont montré que le recyclage des β -cyclodextrines est réalisable de manière efficace dans des conditions réelles d'utilisation. L'unique limitation, outre le bon dimensionnement du matériel afin d'assurer un temps de contact suffisant, est l'efficacité dépendante du composé ciblé. En cas de pollution multi composés, le composant présentant le moins d'affinité pour la résine limitera le rendement. Cela n'a toutefois pas été gênant dans le cadre des expériences menées lors de cette thèse. D'autres moyens de recyclages sont possibles comme l'air stripping pour les polluants organiques ou par pervaporation (cf. bibliographie), qui ont obtenu de très bons résultats opérationnels à l'échelle terrain (Boving et al, 2003).

Le recyclage des solvants après utilisation se fait en général par distillation, technique très efficace, mais très consommatrice d'énergie. Elle permet de réutiliser le solvant après lavage qui entraîne un volume de déchets final très limité.

Le recyclage des effluents produits lors de lavage de sols à l'aide de surfactants est possible. Les techniques envisageables pourraient être l'air stripping ou l'extraction sous vide pour des polluants volatils, ou encore l'extraction par un solvant, mais la production de mousse rend inapplicable ces méthodes (Kim et al, 2007). La pervaporation est une autre technique séparative, basée sur une membrane non poreuse, et une évaporation sélective au travers celle-ci, contrôlée par la polarité des composés et non par leur volatilité. La technique de pervaporation a été appliquée avec succès à une solution contenant du TCE et du PCE émulsionnés par du Tween 80. Les auteurs (Kim et al, 2007) soulignent toutefois l'existence d'une compétition entre les deux produits ; le mélange étant moins épuré que les composés seuls. Abou-Nemeh et al (1999) notent que plus le surfactant est concentré plus le rendement d'épuration baisse : la séparation du TCE passe de 89 % pour 0,3% de SDS (CMC de 0,24%) à 67 % puis 37 % pour des concentrations de SDS de 1 et 3 % respectivement. Hitchens et al (2001) ont aussi obtenu de bons résultats à l'échelle pilote sur des solutions de DOWFAX 8390 (anionique) contenant du trichloréthylène et du toluène. Ils notent aussi la baisse d'efficacité lorsque la concentration de surfactant est augmentée, et des performances différentes pour les deux polluants étudiés, l'augmentation de température ou du vide améliorant le procédé.

Une expérience pilote sur le terrain a été réalisée (Vane et al, 2001) pour l'extraction in situ du PCE à l'aide de l'Alfoterra 145 et d'isopropanol (pour réduire la viscosité de la solution), qui était recyclé par séparation de l'effluent à l'aide de la pervaporation. L'expérience s'est avérée concluante,

le rendement de séparation étant de 93 à 99,9 % de PCE retiré (selon la concentration d'entrée, de 35 à 890 mg.L⁻¹).

Maintenance technique / formation

L'utilisation de surfactants demande un équipement simple et commun (pompes, filtres, réservoirs,...) qui diffère peu de celui employé lors d'un traitement à l'eau, sauf dans la partie traitement des effluents. Les opérations ne nécessiteront pas une formation spécifique du personnel, et la maintenance sera assez limitée. Toutefois, une attention particulière devra être portée aux propriétés des solutions employées, qui peuvent poser problème (viscosité, moussage...). L'emploi éventuel d'un dispositif de recyclage par pervaporation nécessitera toutefois un personnel qualifié pour cet équipement d'une technologie plus avancée, et qui peut demander une maintenance plus poussée.

L'emploi de cyclodextrines requiert encore moins de matériel et de formation. En effet, sur la partie « extraction de polluants », qui utilise le même équipement, le suivi des opérations sera a priori plus simple, puisque les inconvénients de viscosité, mobilisation ou moussages semblent exclus. Quant à la partie recyclage, l'utilisation de colonne de résines ne présente pas de difficultés opérationnelles, l'équipement similaire, les colonnes de résines échangeuses d'ions, étant très répandus.

L'utilisation de solvants organiques et du matériel requis demande un personnel bien formé aux opérations et aux dangers afférents. La manipulation de solvants organiques, très inflammables et explosifs, demande des mesures de sécurité strictes pour les personnes travaillant sur le site. De plus le recyclage par distillation nécessite un suivi précis.

3.3.3. Faisabilité économique

Recyclabilité (économique)

Le recyclage des effluents contenant des cyclodextrines par des colonnes de résine a un coût presque nul en énergie, puisque seule la légère perte de charge induite devra être compensée. Le coût des solvants organiques pour la régénération des colonnes sera comptabilisé en tant que coût produit.

La séparation des polluants volatils de la solution de cyclodextrine par air stripping sera, elle, plus consommatrice d'énergie. Boving et al (2003) n'ont pas détaillé dans leur rapport le coût de ce poste spécifique.

La pervaporation d'un effluent contenant des surfactant a été estimée selon Vane et al (2001) à 20 \$ pour 1000 gal (3,79 m³) pour une installation traitant 10 gallons par minute (~38L.min⁻¹) avec une efficacité d'épuration de 99 %. La pervaporation nécessite un apport d'énergie pour la création du vide, mais aussi pour le préchauffage du flux à traiter (40 °C dans l'expérience, visant particulièrement le PCE), mesuré à 13 kW dans les conditions de l'expérience (1 gpm traité, efficacité 95 %, coûtant

275 \$ par 1000 gallons). La consommation énergétique de la pervaporation est estimée par l'ADEME entre 10 et 150 kWh.m⁻³, la distillation entre 100 et 900 kWh.m⁻³.

La distillation d'un solvant souillé nécessite un apport conséquent d'énergie, mais dont les chiffres à l'échelle industrielle n'ont pas été trouvés.

Globalement le coût d'un procédé de recyclage des produits actifs semble donc être minimal dans le cas des cyclodextrines traitées par colonnes de résine, suivi probablement par l'air stripping, la pervaporation et enfin la distillation des solvants.

Coûts en produits

Les β -cyclodextrines coûtent entre 4 et 20 k€/t, la HPCD coûtant environ 12 k€/tonne (chiffres communiquées par un grand fabricant). Boving et al (2003) avancent, pour leur part, un prix très bas de 3,5 \$/kg. Dans tous les cas, le prix des cyclodextrines est à la baisse du fait de l'utilisation croissante de ces produits.

Les surfactants non ioniques ont pour la plupart des CMC très inférieures à celle des détergents anioniques rendant leur utilisation souvent moins onéreuse (Deshpande et al, 1999), toutefois ils sont plus adsorbés sur le sol, et peuvent donc être moins efficaces. Les prix de gros semblent être compris entre 1 et 4 k€/t, soit du même ordre de grandeur des prix « bas » que les β -cyclodextrines. Néanmoins la masse de surfactants consommée est plus faible à performances d'extraction égales (concentration plus faible).

Les prix des solvants sont très variables et dépendent du produit choisi. L'acétone est peu onéreuse (environ 850€/tonne en 2007 selon ICIS pricing) ainsi que l'éthanol (650€/tonne) et le méthanol (environ 400 €/t). Le dichlorométhane coûte au détail environ 100€ les 25 L. Ces coûts seront à prendre en compte en cas de régénération de la résine.

Les coûts en produits seront donc minimaux pour l'utilisation de solvants organiques (sauf éventuellement dans le cas du dichlorométhane), plus élevés pour les surfactants, les cyclodextrines étant probablement les plus chères. Cela rend le recyclage des cyclodextrines indispensable, ce qui semble possible pour un faible coût. Le poste « produits » serait alors peu important dans le budget global.

Coûts d'exploitation

Les coûts d'opérations devraient être comparables entre les surfactants et les cyclodextrines. Les surfactants ont généralement un rendement d'extraction plus élevé, mais cet avantage pourrait être largement compensé par les pertes de produits (et d'efficacité) par adsorption, et un procédé de recyclage beaucoup plus coûteux (les colonnes de résine ne demandant quasiment pas d'énergie).

Boving et al (2003) ont réalisé une comparaison de coûts dans des conditions similaires pour l'extraction du TCE in situ avec soit de la HPCD, soit des surfactants. Ce rapport donne des estimations de coûts, basées sur des expériences pilote à l'échelle terrain, très proches.

L'extraction par solvant, qui nécessite des procédés plus complexes (étanchéité, nécessité de désorber les solvants, recyclage coûteux en énergie) et plus consommateurs d'énergie, doit avoir des coûts d'exploitations assez élevés. Cela doit être en partie compensé par les excellentes performances de ce process, mais les prix avancés par SITA Remédiation montrent que le traitement par solvant est au final certainement plus cher que les autres techniques considérées : entre 90 et 275 € par tonne traitée contre 20 à 90 € pour un lavage à l'eau (séparation granulométrique), auquel il faut rajouter le coût en surfactants ou cyclodextrines.

3.3.4. Synthèse du comparatif

Afin de faciliter l'analyse des performances globales entre les diverses techniques et à partir de l'argumentation sur les critères développée dans les paragraphes précédents, un tableau récapitulatif a été construit (tableau 47). La notation est qualitative, une note positive (++) indiquant une bonne performance (par exemple pour la toxicité, ++ indique que le produit ne présente pas ou peu de risque), une note négative (--) indiquant une mauvaise performance.

Tableau 47 : Récapitulatif des performances qualitatives par critères pour 3 catégories de produits utilisés en lavages de sol (notation : ++/+ critère favorable au produit, --/- critère défavorable au produit)

Objectifs	Critère		Notation		
			Cyclodextrines	Surfactants	Solvants
Objectif 1 : Impacts humains et environnementaux	Toxicité humaine		++	+	--
	Toxicité environnementale		++	-	--
	Biodégradabilité		++	+	--
	Risques pour les opérateurs		++	++	--
Objectif 2 : Faisabilité industrielle	Adsorption sur le sol		+	--	++
	Concentration minimale d'activité		++	--	++
	Sensibilité aux conditions chimiques		++	-	++
	Sensibilité à la température		++	--	-
	Propriétés de la solution		++	--	-
	Adaptabilité à la nature du sol		+	-	++
	Adaptabilité à la nature pollution		-	+	++
	Mode de mise en œuvre	in situ	++	-	--
		sur/hors site	++	++	++
	Rendement d'extraction		-	+	++
	Amélioration de la biodégradation		++	+	--
	Recyclabilité (faisabilité)		++	-	++
	Maintenance technique / formation		++	++	--
Objectif 3 : Faisabilité économique	Recyclabilité (économique)		++	-	+
	Coûts produits		--/++*	--/+*	++
	Coûts d'exploitation		++	+	--

*: sans recyclage/ avec recyclage. Les solvants étant toujours recyclés.

Les résultats affichés dans ce tableau vont être discutés dans le paragraphe suivant sous la forme d'une analyse par scénarii, une analyse multi critères stricte étant trop complexe à mener et sortant du cadre de cette thèse. Néanmoins, sans hiérarchisation et pondération des critères, il semble **que le lavage avec les cyclodextrines soit une meilleure technique disponible** que les deux autres procédés de lavage avec solvants ou surfactants. En effet, le tableau 5 montre de meilleures performances qualitatives pour le lavage avec les cyclodextrines.

3.4. Choix de la meilleure technique disponible par scénario

Les cas qui vont être discutés ici se limitent à l'utilisation de la technique de lavage de sol, dans le cas d'une pollution organique sans prendre en compte une éventuelle co-pollution par des métaux. En effet l'extraction de ceux-ci n'a pas été abordée dans le cas des cyclodextrines. Les argumentaires développés dans cette partie sont avant tout qualitatifs, et le choix d'une technique nécessite impérativement une phase de tests à l'échelle laboratoire les résultats sont très variable d'un site à l'autre.

Cinq scénarii appartenant à deux classes de traitement vont être étudiés :

Classe 1 : Traitement in situ

Scénario 1 : traitement in situ

Classe 2 : Traitements sur/hors site

Scénario 2 : Traitement de pollution modérée et sol majoritairement sableux

Scénario 3 : Traitement de pollution modérée et sol argileux et/ou avec un taux de COT élevé

Scénario 4 : Traitement de pollution sévère et sol majoritairement sableux

Scénario 5 : Traitement de pollution sévère et sol argileux et/ou avec un taux de COT élevé

3.4.1. Traitements in situ

Concernant le traitement in situ (Scénario 1), le choix des scénarii possibles est relativement réduit, puisque d'une part les solvants ne peuvent être employés en raison de leur toxicité, et que les surfactants, même s'ils ont fait l'objet de tests pilotes sur le terrain satisfaisants, sont pénalisés par leur adsorption sur le sol. En effet à cause de la toxicité non négligeable de ces produits, cela pose un problème réglementaire (surpollution du site ou au moins pollution par un autre composé). De plus, les surfactants peuvent modifier les propriétés du sol (bouchage des pores et modification de la perméabilité), et peuvent mobiliser des NAPL (dissémination de la pollution).

Les cyclodextrines, en particulier la HPCD, ne présentent aucun de ces inconvénients et feront donc **un candidat de choix pour ce mode mise en œuvre**, actuellement réalisé pour les composés

organiques uniquement avec de l'eau et donc avec de très faibles rendements. La HPCD permettrait une amélioration importante de ces procédés, avec un impact environnemental minimal et des surcoûts limités.

Dans le cas où le sol contiendrait un fort taux d'argiles ou de COT, ou encore une pollution multi composés âgée, l'emploi des cyclodextrines serait probablement limité en termes de performances d'extraction. Toutefois dans ce cas, le mode même de mise en œuvre ne serait pas approprié et il conviendrait d'excaver le sol.

3.4.2. Traitements sur / hors site

Scénario 2 : Traitement de pollution modérée et sol majoritairement sableux

Dans le cas d'une pollution modérée et d'un sol pauvre en argile et en matières organiques dont l'exemple peut être le sol SITA, le traitement par solvant organique ne s'avère pas rentable du point de vue économique. Mais les surfactants permettront généralement de bonnes performances d'extraction, associée à une sorption sur le sol limitée. Ils sont à l'heure actuelle un choix de référence.

Les cyclodextrines pourraient aisément contester cette préférence puisque les performances d'extraction seraient assez comparables, et l'impact environnemental sur le sol traité serait réduit. De plus elles présenteraient l'avantage d'améliorer la biodégradation de la pollution résiduelle, ce qui pourrait conduire au final à de meilleures performances. Le coût de traitement pourrait même être plus avantageux si le recyclage des surfactants n'est pas envisagé (cas courant), tandis que l'investissement pour le recyclage des cyclodextrines est faible. Il présente par contre le désavantage de produire un déchet final solubilisé dans un solvant organique. Cet inconvénient sera négligeable dans le cas de pollution très peu biodégradable, puisque les effluents de surfactant sont envoyés dans des stations de traitement des eaux, souvent traités par voie biologique.

La meilleure technique disponible pour ce scénario est le lavage des sols pollués par les cyclodextrines

Scénario 3 : Traitement de pollution modérée et sol argileux et/ou avec un taux de COT élevé

Dans le cas d'une pollution modérée mais en présence d'un sol « difficile » (argileux et/ou riche en matières organiques) comme le sol POLDEN, les surfactants verraient leur intérêt réduit. En effet ils souffrent souvent d'une forte adsorption sur les sols, réduisant fortement leurs performances et ayant un impact important sur le sol (modification de ses propriétés), ainsi que sur les micro-organismes.

Les cyclodextrines ne souffriraient probablement pas (ou très peu) de perte par sorption sur les sols (particulièrement pour la HPCD), mais les performances dépendraient fortement de l'interaction entre la pollution et le sol. Si la pollution est avant traitement fortement liée aux argiles et/ou matière organique, ce qui est fréquemment le cas pour une pollution âgée, l'extraction de celle-ci serait

certainement difficile. En effet le mode d'action par complexation nécessite une diffusion minimum de la pollution vers la phase aqueuse. Si au contraire la pollution est relativement jeune et initialement peu associée au sol, les taux d'extraction devraient être satisfaisants.

L'utilisation de solvants dans ce scénario pourrait être justifiée dans le cas défavorable aux cyclodextrines. Ils obtiendraient sans doute de meilleurs résultats pour traiter le sol dans son ensemble. Mais pour des raisons économiques, l'objectif du traitement sera souvent de dépolluer la fraction grossière (majoritaire) et de stocker ou détruire ultérieurement les fractions fines concentrant la pollution. L'emploi de cyclodextrines permettra alors de réduire le volume de sol contaminé après un tri granulométrique (abaissement de la fraction de coupure entre fines et sol propre). Les surfactants seraient peu utiles pour cela puisque retenus dans la fraction fine.

La meilleure technique disponible pour le scénario 3 est l'utilisation de cyclodextrines en cas de pollution jeune, de solvant en cas de pollution âgée.

Scénario 4 : Traitement de pollution sévère et sol majoritairement sableux

Le cas d'une pollution forte/complexée/âgée et d'un sol « facile à traiter » (surtout composé de sable et peu de matières organiques) comme le sol CNRSSP2 conduira souvent à de bonnes performances des surfactants, peu retenus sur le sol, et des solvants. Pour des raisons économiques le procédé à base de surfactants sera retenu.

Les cyclodextrines auront certainement de bonnes performances ici aussi mais la comparaison avec les surfactants leur sera défavorable. En effet dans le cas notamment d'une pollution multi composés, les cyclodextrines verront leurs performances limitées par le composé ayant le moins d'affinité à la complexation, ou par un composé beaucoup plus concentré que les autres. Les surfactants et les solvants sont beaucoup moins sélectifs dans le cas de multiples composés.

L'aspect économique pourrait être en faveur des cyclodextrines dans le cas où les surfactants ne seraient pas recyclés, grâce à la réduction des coûts en produits, si toutefois l'écart de performances n'est pas trop grand.

La meilleure technique disponible pour le scénario 4 est le lavage des sols pollués par les surfactants.

Scénario 5 : Traitement de pollution sévère et sol argileux et/ou avec un taux de COT élevé

Dans le scénario le plus difficile, à savoir une forte pollution ou complexe et/ou âgée, sur un sol argileux et/ou riche en matières organiques, les performances des surfactants et des cyclodextrines seraient sans doute faibles. Les solvants seraient certainement bien plus efficaces.

La meilleure technique disponible pour le scénario 5 est le lavage des sols pollués par les solvants. Néanmoins, le choix du lavage de sol dans ce cas très défavorable devra être soigneusement justifié. Economiquement il est probable que les traitements thermiques soient plus appropriés.

3.4.3. Synthèse des scénarii

L'étude des critères pris indépendamment de scénarii d'application et donc sans prise en considération de poids liés essentiellement aux conditions du milieu étudié montrait que la meilleure technique disponible pour le lavage des sols pollués par les HAP était celle utilisant les cyclodextrines.

La prise en compte des scénarii montre que les cyclodextrines ne sont pas dans tous les cas la meilleure technique disponible. Le tableau 48 synthétise les résultats.

Tableau 48 : Meilleure technique disponible en fonction des scénarii étudiés

Scénario	Description	Meilleure technique disponible
1	Traitement in situ	Lavage des sols pollués par les cyclodextrines
2	Pollution modérée et sol majoritairement sableux	Lavage des sols pollués par les cyclodextrines
3	Pollution modérée et sol argileux et/ou avec un taux de COT élevé	Lavage par cyclodextrines si pollution jeune, par les solvants si pollution âgée
4	Pollution sévère et sol majoritairement sableux	Lavage des sols pollués par les surfactants
5	Pollution sévère et sol argileux et/ou avec un taux de COT élevé	Lavage des sols pollués par les solvants

4. Conclusion

La législation environnementale a évolué vers une meilleure protection de l'environnement afin d'essayer de favoriser le développement durable. Cela passe par l'abaissement continu des limites d'émission dans l'environnement, mais aussi de la production de déchets, de l'utilisation de matières premières, de l'efficacité en matière et d'énergie, etc. La législation actuelle (application au plus tard en octobre 2007) issue de la directive dite « IPPC » prend aussi en considération les coûts pour l'établissement de méthodes de référence, regroupées dans des documents techniques (BREF) sous le nom de Meilleures Techniques Disponibles (MTD). Tout procédé, pour être autorisé à fonctionner doit avoir des performances comparables à celles d'une MTD en prenant en compte le contexte local.

Ainsi le procédé de lavage de sol avec l'aide de cyclodextrines, comprenant une méthode de recyclage de celles-ci, doit être comparé au traitement par lavage avec des surfactants ou des solvants. Une analyse des critères pertinents, exploitée suivants plusieurs scénarii a été réalisée. Les conclusions générales sont les suivantes :

Pour tous les cas envisagés les impacts environnementaux et humains seront minimaux en employant les cyclodextrines. Les performances du traitement par les cyclodextrines peuvent en faire le meilleur choix environnemental et économique dans le cas de traitements in situ, ou de traitement ex

situ sur des sols sableux et pauvres en matières organiques modérée. Cette méthode pourrait être plus intéressante que l'emploi de surfactants pour une pollution complexe et un sol sableux, grâce à un recyclage aisé et peu coûteux des cyclodextrines. Elle pourra aussi être envisagée face aux solvants dans le cas d'une pollution modérée sur un sol riche en argiles et/ou matières organiques, bien que les objectifs de traitement ne soient pas identiques (extraction totale des polluants pour les solvants et réduction des volumes de terre polluée à détruire ou stocker pour les cyclodextrines).

Enfin il faut souligner que le lavage par cyclodextrines ne pourra être qualifié de MTD puisque cette méthode n'a pas fait ses preuves à l'échelle industrielle mais en revanche elle pourrait être qualifiée de technique émergente candidate aux meilleures techniques disponibles des BREF.

Conclusion générale

Cette étude a montré la faisabilité d'une méthode alternative de lavage de sols pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques utilisant les β -cyclodextrines comme agent solubilisant. Les méthodes actuelles de traitement sont basées sur l'emploi de surfactants ou de solvants organiques, qui permettent le plus souvent de bonnes performances mais ont également un impact environnemental non négligeable. Le procédé de dépollution présenté dans ce travail de thèse permet de remplacer ces produits pour solubiliser les HAP à l'aide de β -cyclodextrines, qui pourront être recyclées après épuration des effluents de lavage par adsorption des HAP sur une résine hydrophobe.

Ce travail a utilisé, contrairement à beaucoup d'études dans la littérature, des sols provenant d'anciens sites industriels, dont la pollution par du goudron est ancienne et donc considérablement plus liée au sol qu'une contamination artificielle réalisée au laboratoire. Une pollution âgée est toujours plus difficilement extractible qu'une pollution récente. Le panel de sols utilisé lors de cette étude, présente des caractéristiques géologiques variées, ce qui a permis d'observer les performances de la méthode proposée pour un éventail assez large de cas pratiques. Deux types d'expérimentations ont été menés, les unes en milieu agité, qui se rapprochent du procédé industriel ex situ, (ou on-site) et les autres en lixiviation en colonne, pour représenter une approche de traitement in situ par injection et pompage d'une solution de lavage dans le sol. Nous avons ainsi essayé de nous placer dans des conditions les plus réalistes possibles, bien qu'à une échelle d'étude réduite (laboratoire et semi-pilote).

La cinétique de l'extraction des HAP a montré que l'état d'équilibre physico-chimique était atteint rapidement c'est à dire en une dizaine de minutes, tant en milieu agité qu'en batch percolant. Les concentrations apparentes en solution des molécules complexées sont décrites dans la littérature, notamment par l'équipe de Brusseau, par une relation les liant de manière linéaire avec la quantité de cyclodextrine employée. Cette relation s'est vérifiée expérimentalement dans le domaine étudié, entre 10 et 100 g.L⁻¹ de cyclodextrine, soit jusqu'à 300 g par kg de sol, ce qui permettra une exploitation simple du procédé.

Cette étude a aussi permis de montrer que l'extraction des HAP par les cyclodextrines est peu sensible aux variations de température entre 5 et 35 °C. Cela constitue un avantage non négligeable par rapport aux surfactants et aux solvants organiques dont l'efficacité est fortement affectée par une baisse de température. Ainsi les performances du procédé ne subiront pratiquement pas de variations saisonnières et les rendements d'extraction in situ, habituellement limités par une température du sol relativement faible, seront satisfaisants.

A l'équilibre, les différences d'extraction entre le protocole en milieu agité et celui en batch percolant sont assez faibles (environ 10 %) et semblent devenir nulles au-delà d'un apport en cyclodextrines supérieur à 250 g par kg de sol. La différence de performances est certainement due à l'augmentation de la surface de contact entre le sol et la solution en milieu dispersé.

Une des principales limitations du lavage de sol par les cyclodextrines qui est apparue lors de ce travail, est l'impact important de la nature du sol et de la pollution sur les performances d'extraction. En effet, les agents extractants peuvent être significativement adsorbés sur les sols, réduisant la quantité réellement active pour la solubilisation. Les cyclodextrines sont ainsi adsorbées sur le sol, avec des proportions variables selon les dérivés étudiés. Si la MCD et l'ACD sont adsorbées dans des proportions non négligeables (3,5 à 5,5 % pour la MCD en milieu agité avec un ratio L/S de 3, et jusqu'à 10 % pour l'ACD), la HPCD semble moins sujette à ce phénomène avec moins de 2 % de pertes dans des conditions similaires et pour tous les sols considérés.

De plus, la forme sous laquelle se présente la pollution, fines particules, enrobage de grains de sol ou présence de nodules de goudrons, influe directement sur les performances. Ajouté au phénomène de vieillissement, des problèmes de transferts de masse peuvent apparaître, soit au sein de la pollution (appauvrissement en un composé), soit à l'interface goudron-eau (solubilisation limitée malgré une pollution importante).

Ces conclusions sont par ailleurs valables pour les autres méthodes de lavage, particulièrement pour les surfactants, qui sont, d'après la littérature, plus affectés que les cyclodextrines par la teneur en argile du sol.

Ainsi pour des mêmes conditions d'étude, les concentrations de HAP présents dans les solutions de lavage varient amplement, mais il semble difficile de les estimer a priori à partir des caractéristiques données par les analyses de sol (COT ou taux de fines). Un HAP avec une fraction massique élevée parmi les 16 dosés dans la pollution du sol ou une forte concentration initiale, aura tendance à avoir une concentration en solution plus élevée, mais la corrélation est faible. Cela montre la nécessité de l'étude laboratoire préalable au traitement du sol à une échelle supérieure.

Les cyclodextrines utilisées ne sont pas d'efficacité équivalente : la BCD, la forme naturelle et la moins onéreuse, est nettement moins active que la HPCD, elle-même légèrement moins efficace que la MCD. De plus l'utilisation de la BCD est limitée par sa faible solubilité aqueuse. La sorption de la HPCD sur le sol est la plus faible, et elle ne semble pas dépendre de la nature du sol, ce qui en fait la β -cyclodextrine qui semble offrir le meilleur compromis efficacité/coût/sorption sur le sol.

Le traitement des effluents générés lors du lavage de sol est assuré par une résine qui permet de fixer préférentiellement les HAP, donnant une solution de cyclodextrine qui peut être réutilisée pour un nouveau lavage. La résine employée dans ce travail est l'Amberlite XAD-2, produit éprouvé et au coût

modéré. Les expériences en milieu agité ont montré que le temps d'établissement de l'équilibre d'adsorption/désorption des HAP sur la résine était bien plus long, de 2 à 3 heures, que celui nécessaire à l'extraction des HAP du sol par la cyclodextrine.

Cette cinétique est fortement influencée par les variations de température, l'augmentation de celle-ci permettant de meilleures performances. Les isothermes d'adsorption sont correctement décrits par la loi empirique de Freundlich, avec des relations non linéaires, les concentrations en HAP adsorbés évoluant comme la puissance 1/3 des concentrations en solutions. Les cyclodextrines se trouvent assez fortement adsorbées sur la résine pour une utilisation en milieu dispersé avec un faible ratio liquide/résine (elle peut atteindre 30 % de cyclodextrine fixée pour 120 g.L⁻¹ de résine). Toutefois les résultats obtenus lors des tests de lixiviation montrent que cette fixation indésirable semble réversible et de faible énergie.

Les essais de lixiviation menés ont exacerbé les différences de résultats entre les différents sols. Ainsi le sol sablonneux SITA est correctement traité, avec un abattement total de 80 % des 16 HAP avec toutefois un apport global de 1500 g de HPCD par kg de sol. Pour le sol crayeux CNRSSP2, le taux d'abattement est plus faible (environ 25 % pour 2800 g/kg de HPCD) mais cela représente environ 1700 mg.kg⁻¹ de HAP extraits. L'extraction des sols CNRSSP4, au fort taux de carbone organique, et POLDEN, argileux, est faible, limitée par des problèmes de diffusion au sein de la pollution et à l'interface goudron-eau.

Le débit a une influence directe sur les concentrations en HAP dans les lixiviats, et l'augmentation de leurs concentrations après les coupures de débits montre que le système n'est pas à l'équilibre pour des débits élevés. Cela explique que les rendements d'extraction par rapport aux quantités de cyclodextrine utilisées soient tous inférieurs à ceux estimés lors de l'étude à l'équilibre, bien que pour le sol SITA ils n'en soient pas si éloignés. Il convient toutefois de noter que les performances d'extraction semblent équivalentes pour un débit d'élution élevé mais coupé fréquemment, ou un débit continu plus lent.

Le traitement d'effluents artificiels (ne contenant qu'un total de 30 mg.L⁻¹ pour 4 HAP complexés par la HPCD) par les colonnes de résines XAD-2 a donné de bons résultats, épurant environ 16 L avec 15,6 g de résine à un débit de 1 mL.min⁻¹. Le débit de traitement a une influence très importante sur les performances de traitement et il faut privilégier un débit le plus faible possible afin d'utiliser la colonne de résine au maximum de ses capacités.

La concentration de l'effluent n'influe pas sur la quantité de HAP adsorbée par la résine jusqu'à un critère de concentration en sortie donné, mais entraîne logiquement une hausse de la fréquence de régénération nécessaire des colonnes de résine.

Une des limitations principales de cette méthode de traitement des effluents sera la présence d'une pollution multicomposés, car les performances varient d'un composé à l'autre et l'efficacité est

limitée par le composé le plus concentré, en considérant que l'affinité pour la résine est sensiblement comparable pour tous.

Dans une dernière partie expérimentale, le procédé a été testé en fonctionnement continu, les effluents de lavage produits par la lixiviation d'une colonne de sol étant directement traité par une colonne de résine et réinjecté dans la colonne de sol (circulation en boucle). Cette méthode, reproduisant un traitement in situ a été appliquée avec succès au sol SITA et CNRSSP2, les sols POLDEN et CNRSSP4 étant, à l'instar des expériences précédentes, difficiles à traiter. La résine XAD-2 permet de traiter efficacement les effluents, même chargés de matières organiques provenant du sol.

A l'échelle laboratoire, la pollution du sol SITA est extraite à environ 90 %, la pollution résiduelle pouvant être abaissée jusqu'à environ 70 mg.kg⁻¹ de HAP résiduels. Les expériences à l'échelle semi-pilote viennent confirmer ces résultats, avec un abattement d'environ 80 % pour un volume lixivié d'environ 10 fois la masse du sol. Mais, grâce au recyclage des effluents, le volume réellement nécessaire n'est que légèrement supérieur au volume de pore du sol, limitant très fortement la quantité, et donc le coût, de cyclodextrine nécessaire au traitement d'une masse de sol. De plus, l'effet de la sorption de la HPCD sur la résine et le sol est faible avec ce type de protocole. Le débit de traitement à cette échelle semble devoir être maintenu sous la valeur d'un volume de pore pompé par jour afin d'optimiser l'extraction.

Ces expériences ont montré la faisabilité du traitement de la pollution par HAP à l'aide de cyclodextrines, avec une production de rejets et des coûts en produits très limités. Les limitations de son application sont liées à la grande diversité des sites pollués, tant par la nature géologique du sol que par celle de la pollution. Une étude préliminaire au laboratoire est donc impérative pour décider de l'opportunité d'utiliser cette méthode.

Selon les cas rencontrés, la méthode utilisant les cyclodextrines semble même être meilleure que les techniques actuelles à base de surfactants ou de solvants organiques, et devrait donc pouvoir être privilégié au regard de la réglementation actuelle (Directive européenne IPPC de 1996). D'après l'étude comparative menée dans le dernier chapitre, cela est le cas dans les scénarii où le traitement in situ est envisagé, ou pour un traitement ex situ avec un sol majoritairement sableux et une pollution modérée. Pour le traitement ex situ d'un sol argileux ou contenant un fort taux de carbone organique l'utilisation de cyclodextrine est indiquée si la pollution est modérée et assez jeune, les surfactants étant plus performants dans un cas de pollution difficile. Les solvants ne sont recommandés que si le sol est argileux ou riche en matières organiques avec une pollution sévère et ancienne, bien que dans ce cas le lavage de sol ne soit peut-être pas la méthode de traitement la plus recommandée.

Ainsi cette méthode, aux impacts environnementaux très limités, constitue une voie prometteuse de traitement de la pollution des sols par les HAP, soit pour la globalité d'un sol dans les cas faciles, soit pour réduire le volume de fines intraitables, en abaissant le seuil de coupure lors du tri granulométrique. Un travail de recherche au niveau des interactions entre les goudrons et les cyclodextrines semblent par ailleurs nécessaire à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'extraction des HAP. De plus le développement du procédé nécessitera des essais à une échelle plus importante, même si elle semble aisée à incorporer au sein d'un traitement industriel car elle s'appuie sur des procédés connus et éprouvés.

Références Bibliographiques

- Abou-Nemeh I., Das A., Saraf A., Sirkar K.K., 1999. A composite hollow fiber membrane-based pervaporation process for separation of VOCs from aqueous surfactant solutions. *J. Membr. Sci.*, 158, 187–209
- Abu-Zreig M., Rudra R. P., Dickinson W. T., 2003. Effect of application of surfactants on hydraulic properties of soils. *Biosystems Engineering*, 84, 363-372
- Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., McCarty P., 1985. Humic substances in soil, sediment & water : Geochemistry, Isolation & Characterization. Wiley-Interscience Publication ISBN : 0-471-88274-7, 682 p.
- Alter S.R., Brusseau M.L., Piatt J.J., Ray-Maitra A., Wang J.-M., Cain R.B., 2003. Use of tracer tests to evaluate the impact of enhanced-solubilization flushing on in-situ biodegradation. *J. Contam. Hydrol.*, 63, 191-202
- Alvarez-Parrilla E., Al-Soufi W., Ramos Cabrer P., Novo M., Vázquez Tato J., 2001. resolution of the association equilibria of 2-(p-toluidinyl)-naphthalene-6-sulfonate (TNS) with β -cyclodextrin and a charged derivative. *J. Phys. Chem.*, 105, 5994-6003
- Ang C.C., Abdul A.S., 1992. A laboratory study of the biodegradation of an alcohol ethoxylate surfactant by native soil microbes. *Journal of Hydrology*, 138, 191-209
- Aubert G., Boulaïne J., 1972. La pédologie. Presses Universitaires de France, Collection Que sais-je ?
- Aziz C., Melcer H., 1991. Bioremediation of Soils Contaminated with Manufactured Gas Plant Residues - a literature review. Burlington (Canada), Wastewater Technology Center, 60p.
- Badr T., Hanna K., de Brauer C., 2004. Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils. *J. Haz. Mat.*, 112, 215–223
- Bai G., Brusseau M. L., Miller R. M., 1997. Biosurfactant-enhanced removal of residual hydrocarbon from soil. *J. Contaminant Hydrol.*, 25, 157-170.
- Bardi L., Mattei A., Steffan S., Marzona M., 2000. Hydrocarbon degradation by a soil microbial population with beta-cyclodextrin as surfactant to enhance bioavailability. *Enzyme Microb. Technol.*, 27, 709-713.
- Barrer R. M., Millington A. D., 1967. Sorption and intracrystalline porosity in organo-clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 25, 359-372
- Bayard R., 1997. Thèse de doctorat : Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophenol et aux HAP, LAEPSI, INSA de Lyon.
- Bayard R., Barna L., Majhoub B., Gourdon R., 1998. Investigation of naphthalene sorption in soils and soil fractions using batch and column assays. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 2383-2390
- Bayard R., Barna L., Majhoub B., Gourdon R., 2000. Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. *J. Contam. Hydrol.*, 46, 61-80.
- Belkessam L., Lecomte P., Milon V., 1998. Comparaison interlaboratoire de résultats d'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans un sol. *Déchets Sciences et Techniques*, 12, 41-47
- Belkessam L., Lecomte P., Milon V., Laboudigue A., 2005. Influence of pre-treatment step on PAHs analyses in contaminated soils. *Chemosphere*, 58, 321-328
- Bergeron R.J., Channing M.A., Gibeily G.J., Pillor D.M., 1977. Disposition requirements for binding in aqueous solution of polar substrates in the cyclohexaamylose cavity. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5146-5151.
- Bernardez L. A., Ghoshal S., 2004. Selective solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from multicomponent nonaqueous-phase liquids into nonionic surfactant micelles. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5878-5887
- Blyshak L. A., Warner I.H., 1990. Evidence for non-inclusional association between cyclodextrin and polynuclear aromatic hydrocarbons. *Anal. Chim. Acta*, 232, 239-243.

- Bollag J. M., Myers C. J., Minard. R. D., 1992. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *Sci. Total Environ.*, 123, 205-217.
- Boonchan S., Britz M.L., Stanley G.A., 1998. Surfactant-enhanced biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by *Stenotrophomonas maltophilia*. *Biotechnol. Bioeng.* 59, 482-494.
- Bouchez M., Blanchet D., Vandecasteele J.-P., 1995. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by pure strains and by defined strain associations: inhibition phenomena and cometabolism. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 154-156.
- Boving T.B., Wang X., Brusseau M.L., 1999. Cyclodextrin-enhanced solubilization and removal of residual-phase chlorinated solvents from porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 764-770
- Boving T.B., Brusseau M.L., 2000. Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: comparison of several solubilization agents. *J. Contam. Hydrol.*, 42, 51-67
- Boving T.B., McCray J.E., Blanford W.J., Brusseau M.L., 2003. Cyclodextrin-enhanced in situ removal of organic contaminants from groundwater at department of defense sites. ESTCP (Environmental Security Technology Certification Program), project 200 113.
- Breslow R., Chang B., 1992. Very fast hydrolysis by a cyclodextrin dimer with a catalytic linking group. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5882-5883.
- Breslow R., Dong S. D., 1998. Biomimetic reactions catalysed by cyclodextrins and their derivatives. *Chem. Rev.*, 98, 1997-2012.
- Brisaert M., Plaizier-Vercammen J., 2000. Investigation on the photostability of a tretinoin lotion and stabilization with additives. *Int. J. Pharm.*, 199, 49-57
- Brundtland H., 1987. Notre avenir à tous. Rapport de la Commission mondiale sur l'environnement et le développement de l'ONU.
- Brusseau M.L., Wang X., Hu Q., 1994. Enhanced Transport of Low-Polarity Organic Compounds through Soil by Cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 952-956.
- Brusseau M. L., Wang X., Wang W-Z., 1997. Simultaneous elution of heavy metals and organic compounds from soil by cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1087-1092.
- Calvet R., 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 83, 145-177.
- Chan W.H., Tsao S.C., 2003. Fabrication of nanofiltration membranes with tunable separation characteristics using methods of uniform design and regression analysis. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 65, 241- 256
- Chatain V., Hanna K., de Brauer C., Bayard R., Germain P., 2004. Enhanced solubilization of arsenic and 2,3,4,6 tetrachlorophenol from soils by a cyclodextrin derivative. *Chemosphere*, 57, 197-206
- Chatjigakis A.K., Donzé C., Coleman W. 1992. Solubility behavior of β -cyclodextrin in water / cosolvent mixtures. *Anal Chem.*, 64, 1632-1634
- Chiou C.T., Shoup T.D., Porter P.E., 1985. Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of nonionic organic compounds from aqueous and organic solutions. *Organic Geochemistry*, 8, 9-14
- Christy C., Vermant S., 2002. The state-of-the-art of filtration in recovery processes for biopharmaceutical production. *Desalination*, 147, 1-4
- Chu W., Kwan C. Y., 2003. Remediation of contaminated soil by a solvent/surfactant system *Chemosphere*, 53, 9-15.
- Chun C.L., Lee J.J., Park J.W., 2002. Solubilization of PAH mixtures by three different anionic surfactants.

Environmental Pollution, 118, 307-313

Chung N., Alexander M., 2002. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere*, 48, 109-115

Cikankowitz A., Picherit M.L., Laforest V., 2007.

CITEPA (Centre Technique Interprofessionnel de la Pollution Atmosphérique), 2006. Emission dans l'air en France : Polluants Organiques Persistants. 19 avril 2006.

Coleman A.W., Nicolis I., Keller N., Dalbiez J.P., 1992. Aggregation of cyclodextrins: An explanation of the abnormal solubility of β -cyclodextrin. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, 13, 139.

Commission Européenne, 2000. EC Working Document on Sludge, 3rd Draft (27 April 2000)

Connors K.A., 1996. Prediction of binding constants of α -cyclodextrin complexes. *J. Pharm. Sci.* 85, 796-802

Connors K.A., 1997. The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution. *Chem. Rev.*, 97, 1325-1357

Cornelissen, G., van Noort P.C.M., Parsons J.R., Govers H.A.J., 1997. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 454-460

Corvascea M., Zsolnay A., D'Orazio V., Lopez R., Miano T.M., 2006. Characterization of water extractable organic matter in a deep soil profile. *Chemosphere*, 62, 1583-1590

Costes J.-M., Druelle V., 1997. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : la réhabilitation des anciens sites industriels. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 52, 4, juillet-août

Cserhádi T., Forgács E., Oros G., 2002. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environment International*, 28, 337– 348

Dachs J., Bayona J.M., 1997. Large volume preconcentration of dissolved hydrocarbons and polychlorinated biphenyls from seawater. Intercomparison between Cl8 disks and XAD-2 column. *Chemosphere*, 35, 1669-1679,

Del Valle, E.M.M., 2004. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 39, 1033–1046

Deshpande S., Shiao B.J., Wade D., Sabatini D.A., Harwell J.H., 1999. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Wat. Res.*, 33, 351-360

DeWeerd K.A., Flanagan W.P., Brennan M.J., Principe J.M., Spivack J.L., 1998. Biodegradation of Trichloroethylene and Dichloromethane in Contaminated Soil next term and Groundwater. *Bioremediation Journal*, 2, 29-42

Doick K.J., Klingelmann E., Burauel P., Jones K.C., Semple K.T., 2005. Long-term fate of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an agricultural soil. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3663-3670

Doong R.-A., Lei W.-G, 2003. Solubilization and mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas putida* in the presence of surfactant. *J. Hazad. Mater.*, 96, 15-27

Döring J., Lagaly G., Beneke K., Dékány I., 1993. Interlamellar adsorption of alcohols 4. Adsorption properties of crystalline silicas. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 71, 219-231

Dotsikas Y., Kontopanou E., Allagiannis C., Loukas Y.L., 2000. Interaction of 6-p-toluidinylnaphthalene-2-sulphonate with β -cyclodextrin. *J. Pharm. Biomed Anal.*, 23, 997–1003

Dotsikas Y., Loukas Y.L., 2002. Inclusional complex study between 6-p-toluidinylnaphthalene-2-sulfonate and 2-hydroxypropyl-beta-cyclodextrin. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 52, 121–134

Dutta, M., 2004. Enhanced flushing with cyclodextrin for the remediation of creosote contaminated soil. Master of Science thesis, graduate faculty of the Louisiana state university and agricultural and mechanical college,

department of geology and geophysics.

EEA, 2002. Technical report No 81: Assessment of data needs and data availability for the development of indicators on soil contamination

EEA, 2005. The European environment - State and outlook 2005

Eklund B., Thompson P., Inglis A., Wheelless W., 1997. Air emission from the treatment of soils contaminated with petroleum fuels and other substances. USEPA, EPA-600/R-97-116

Enell A, Reichenberg F, Ewald G, Warfvinge P., 2005. Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere*, 61, 1529–1538

Farrel J., Reinhard M., 1994. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments and soils under unsaturated conditions : 2. Kinetics. *Environ Sci. Technol.*, 28, 63-72.

Fava F., Di Gioia D., Marchetti L., 1998. Cyclodextrin effects on the ex-situ bioremediation of a chronically polychlorobiphenyl-contaminated soil. *Biotechnology and Bioengineering*, 58, 345-355

Fava F., Bertin L., Fedi S., Zannoni D., 2003. Methyl- β -cyclodextrin-enhanced solubilization and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in two aged-contaminated soils. *Biotechnology and Bioengineering*, 81, 381 - 390

Fenyvesi E., Csabai K., Molnár M., Gruiz K., Murányi A., Szejtli J., 2002. Quantitative and qualitative analysis of RAMEB in soil. *J. Incl. Phenom.*, 44, 413-416

Fenyvesi E., Gruiz K., Verstichel S., De Wilde B., Leitgib L., Csabai K., Szaniszlo N., 2005. Biodegradation of cyclodextrins in soil. *Chemosphere*, 60, 1001–1008

Fetter C.W., 1993. Contaminant hydrogeology – second edition, Prentice Hall

Fountain J.C., Starr R.C., Middleton T., Beilkirch M., Taylor C., Hodge D., 1996. A controlled field test of surfactant-enhanced aquifer remediation. *J. Ground Water*, 34, 910-916

Franzetti A., Di Gennaro P., Bevilacqua A., Papacchini M., Bestetti G., 2006. Environmental features of two commercial surfactants widely used in soil remediation. *Chemosphere*, 62, 1474-1480

French D., 1957. The Schardinger dextrans. *Adv. Carbohydr. Chem.*, 12, 189.

Freudenberg K.; Cramer F., Plieninger H., 1953. Ger. Patent 895,-769

Frömming KH, Szejtli J., 1994. Cyclodextrins in pharmacy. Topics in inclusion science. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers

Gabr M.A., Chen J., Thomas R., 1998. Soil clogging during surfactant-enhanced flushing of naphthalene-contaminated sand-kaolinite. *Can. Geotech. J.*, 35, 976-985

Gould S., Scott R.C., 2005. 2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD): A toxicology review. *Food and Chemical Toxicology*, 43, 1451–1459

Graham M.C., Allan R., Fallick A.E., Farmer J.G., 2006. Investigation of extraction and clean-up procedures used in the quantification and stable isotopic characterisation of PAHs in contaminated urban soils. *Science of The Total Environment*, 360, 81-89

Grant R.L., Yao C., Gabaldon D., Acosta D., 1992. Evaluation of surfactant cytotoxicity potential by primary cultures of ocular tissues: I. Characterization of rabbit corneal epithelial cells and initial injury and delayed toxicity studies. *Toxicology*, 76, 153-176.

Grasso D., Subramaniam K., Pignatello J.J., Yang Y., Ratté D., 2001. Micellar desorption of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated soil. *Colloids and Surfaces A*, 194, 65–74

- Gruiz K., Fenyvesi E., Kriston E., Molnar M., Horvath B., 1996. Potential use of cyclodextrins in soil bioremediation, *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.*, 25, 233–236
- Gustafson R.L., Albright R.L., Heisler J., Lirio J.A., Reid O.T., 1968. Adsorption of organic species by high surface area styrene-divinylbenzene copolymers. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 7, 107-113
- Hamai S., Satoh N., 1997. Inclusion effects of cyclomaltohexa- and heptaose (α - and β -cyclodextrins) on the acidities of several phenol derivatives. *Carbohydr. Res.* 304, 229-237
- Hanna K., de Brauer C., Germain P., Chovelon J.M., Ferronato C., 2004. Degradation of pentachlorophenol in cyclodextrin extraction effluent using a photocatalytic process. *Sci. Total Environ.*, 332, 51–60.
- Harata K., Uedaira H., Tanaka J., 1978. The Structure of the Cyclodextrin Complex. VI. The Crystal Structure of α -Cyclodextrin-m-Nitrophenol (1 : 2) Complex. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 1627-1634
- Harwell J.H., Sabatini D.A., Knox R.C., 1999. Surfactants for ground water remediation. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 151, 255-268
- Hasset J.J., Means J.C., Banwart W.L., Wood S.G., 1980. Sorption properties of sediments and energy-related pollutants. USEPA, EPA/600/3-80/041
- Hawari J., Paquet L., Zhou E., Halasz A., Zilber B., 1996. Enhanced recovery of the explosive hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) from soil: cyclodextrin versus anionic surfactants. *Chemosphere*, 32, 1929-1936
- Hedges A.R., 1998. Industrial Applications of Cyclodextrins. *Chem. Rev.*, 98, 2035-2044
- Hermosin M.C., Cornejo J., Perez Rodriguez J. L., 1988. Mineralogy of the Soil Clay Fraction as Affecting Pesticide Adsorption-Soil Properties Relationships. Methodological Aspects of the Study of Pesticide Behaviour in Soil, I.N.R.A.-Versailles, Juin 16-17 1988, p. 21-27.
- Herrmann, J.-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53,115–129
- Hewlett Packard Company, 1991. Waterfast inks via cyclodextrin inclusion complex. Brevet US 5108505
- Hitchens L., Vane L.M., Alvarez F.R., 2001. VOC removal from water and surfactant solutions by pervaporation: a pilot study. *Sep. Purif. Technol.*, 24, 67–84
- IFEN (Institut Français de L'ENvironnement), Les synthèses, Décembre 2006.
- INERIS, 2005. Nonylphenols et ethoxylates. INERIS Données technico-économiques sur les substances chimiques en France
- INERIS, 2005. Rapport d'étude n° 66244-DESP-R01 pour le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Guide Méthodologique
- INERIS, 2003. Rapport d'étude INERIS-DRC-03-47026-ETSC-B Do-N°03DR177.doc – Version 1-3: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes [...] et non cancérogènes [...]
- INERIS, 2001. Caractérisation des déchets - Le goudron dans les déchets du réseau routier – décembre 2001
- Ireland J.C., Dávila B., Moreno H., Fink S.K., Tassos S., 1995. Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide. *Chemosphere*, 30, 965-984.
- Irie T., Uekama K., 1997. Pharmaceutical applications of cyclodextrins. III. Toxicological issues and safety evaluation. *J. Pharm. Sci.* 86, 147-162
- ITRC (Interstate Technology and Regulatory Cooperation), 1997. Technical and regulatory guidelines for soil

washing

Jafvert C.T., Heath J.K., 1991. Sediment- and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecylsulfate). 1. Precipitation and micelle formation. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1031-1038

Jafvert C.T., 1996. Surfactants/Cosolvents. Technology Evaluation Report TE-96-02 for the Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC)

Jain V., Demond A.H., 1999. Impact of surfactants for aquifer remediation on physical properties of the aqueous phase. *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, 25-35

Ji W., Brusseau M.L., 1998. A general mathematical model for chemical-enhanced flushing of soil contaminated by organic compounds. *Water Resour. Res.*, 34, 1635-1648.

Johnsen A.R., Wick L.Y., Harms H., 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133, 71-84

Johnsen A.R., de Liphay J.R., Reichenberg F., Sørensen S.J., Andersen O., Christensen P., Binderup M.-L., Jacobsen C.S., 2006. Biodegradation, Bioaccessibility, and Genotoxicity of Diffuse Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Pollution at a Motorway Site. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3293-3298

Joint FAO/WHO Expert committee on food additives, 41st report, Evaluation of certain food additives and contaminants, WHO Technical report series, Geneva 1993

Joint FAO/WHO Expert committee on food additives, 44th report, Evaluation of certain food additives and contaminants, WHO Technical report series, Geneva 1995

Jouannin, F., 2004. Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans un sol industriel pollué. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, n° d'ordre 2004ISAL0036

Jozefaciuk G., Muranyi A., Fenyvesi E., 2001. Effect of cyclodextrins on surface and pore properties of soil clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4947-4952

Jurkiewicz A., Macie G.E., 1995. Solid-state ¹³C NMR studies of the interaction of acetone, carbon tetrachloride and trichloroethylene with soil components. *Science of the Total Environment*, 164, 195-202

Kalf D.F., Crommentuijn T., van de Plassche E.J., 1997. Environmental Quality Objectives for 10 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Ecotox. Environ. Saf.*, 36, 89-97

Karickhoff S.N., Brown D.S., Scott T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Wat. Res.*, 13, 241-248

Karickhoff S. N., 1981. Semi-empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils. *Chemosphere* 10, 833-846.

Kato T., Horikoshi K., 1984. Colorimetric determination of γ -cyclodextrin. *Anal. Chem.*, 56, 1738-1740

Kim I.S., Park J.S., Kim K.W., 2001. Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry. *Applied Geochemistry*, 16, 1419-1428

Kim K.S., Kwon T.S., Yang J.S., Yang J.W., 2007. Simultaneous removal of chlorinated contaminants by pervaporation for the reuse of a surfactant. *Desalination*, 205, 87-96

Ko S.-O., Schlautman M.A., Carraway E.R., 1998. Partitioning of hydrophobic organic compounds to sorbed surfactants. 1. Experimental studies. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2769 – 2775

Ko S.-O., Schlautman M.A., Carraway E.R., 1999. Partitioning of hydrophobic organic compounds to hydroxypropyl- β -cyclodextrin: Experimental studies and model predictions for surfactant-enhanced remediation applications. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2765-2770.

- Kondo H., Nakatani H., Hiromi K., 1976. Analysis of mixtures of α - and β -cyclodextrins using fluorescent dyes. *Carbohydrate Research*, 52, 1-10
- Krauss M., Wilcke W., 2001. Predicting soil-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls by desorption with methanol-water mixtures at different temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2319-2325.
- Laha, S. Luthy, R.G., 1991. Inhibition of phenanthrene mineralization by nonionic surfactants in soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1920-1930.
- Lane, W.F., Loehr, R.C., 1992. Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 983-990.
- Lane W.F., Loehr R.C., 1995. Predicting aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixture. *Wat. Environ. Res.*, 67, 169-173.
- Lau W., Shah B. M., 1994. U.S. Patent 5,376,709
- Lee L.S., Hagwall M., Delfino J.J., Rao P.S.C., 1992a. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel fuel into water. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2104-2110
- Lee L.S., Suresh P., Rao C., Okuda I., 1992b. Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2110-2115
- Lee J.F., Liao P.M., Kuo C.C., Yang H.T. Chiou C.T., 2000. Influence of a nonionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229, 445-452
- Lee D.H., Cody R.D., Kim D.J., Choi S., 2002. Effect of soil texture on surfactant-based remediation of hydrophobic organic-contaminated soil. *Environment International*, 27, 681-688
- Lehto K.-M., Vuorimaa, E., Lemmetyinen H., 2000. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dilute aqueous solutions detected by fluorescence. *J. Photochem. Photobiol. A*, 136, 53-60
- Li X.-S., Liu L., Mu T.-W, Guo Q.-X., 2000. A Systematic Quantum Chemistry Study on Cyclodextrins. *Monatsh. Chem.* 131, 849-855
- Li J.L., Chen B.H., 2002. Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chemical Engineering Science*, 57, 2825-2835
- Lieto, 1996. Le génie chimique à l'usage des chimistes, Tech & Doc
- Lindner K., Saenger W., 1978. β -Cyclodextrin Dodecahydrate: Crowding of Water Molecules within a Hydrophobic Cavity. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17, 694-695.
- Liu M., Roy D., 1995. Surfactant-induced interactions and hydraulic conductivity changes in soil. *Waste Management*, 15, 463-470
- Liu L., Guo Q.-X., 2002. The Driving Forces in the Inclusion Complexation of Cyclodextrins. *J. Incl. Phenom.*, 42, 1-14.
- Lu P., Wu F., Deng N., 2004. Enhancement of TiO₂ photocatalytic redox ability by β - cyclodextrin in suspended solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 53, 87-93
- Luthy R.G., Ramaswami A., Ghoshal S., Merkel W., 1993. Interfacial films in coal tar nonaqueous-phase liquid-water systems. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 2914-2918
- Luthy, Dzombak, Peters, Roy, Ramaswami, Nakles, Nott, 1994. Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites. *Environ. Sci. Technol A-Pages.*, 28, 266-276

- Lyman W.J., 1982. Adsorption coefficient for soils and sediment. Handbook of chemical property estimation methods, ed. W.J. Lyman et al, McGraw-Hill (New York), 4.1-4-33
- Mackay D., Shiu W.Y., 1977. Aqueous solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, 22, 399-402.
- Mahaffey W.R., Gibson D.T., Cerniglia C.E., 1988. Bacterial oxidation of chemical carcinogens: formation of polycyclic aromatic acids from benz(a)anthracene. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 2415-2423.
- Mahjoub B., Jayr E., Bayard R., Gourdon R., 2000. Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Wat. Res.*, 34, 3551-3560
- Mäkelä M., Korpela T., Laakso S., 1987. Colorimetric determination of β -cyclodextrin: two assay modifications based on molecular complexation of phenolphthalein. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 14, 85-92
- Mangas E., Vaquero M. T., Comellas L., Broto-Puig F., 1998. Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils. *Chemosphere*, 36, 61-72
- Martel R., Gélinas P.J., Desnoyers J.E., 1998. Aquifer washing by micellar solutions: 1 Optimization of alcohol-surfactant-solvent solutions. *J. Contam. Hydrol.*, 29, 319-346
- Martel R., Gélinas P.J., Saumure L., 1998. Aquifer washing by micellar solutions: 3 Field test at the Thouin Sand Pit (L'Assomption, Québec, Canada). *J. Contam. Hydrol.*, 30, 33-48
- Martel R., Hébert A., Lefebvre R., Gélinas P.J., Gabriel U., 2004. Displacement and sweep efficiencies in a DNAPL recovery test using micellar and polymer solutions injected in a five-spot pattern. *J. Contam. Hydrol.*, 75, 1-29
- Matsuura N., Takenaka S., Tokura N., 1977. Formation of inclusion complexes of benzophenone derivatives; β -cyclodextrin studied by induced circular dichroism. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1419
- Maystre, 1999. Aide à la négociation multicritère – Pratiques et conseils, Collection Gérer l'environnement, Presses Polytechniques et universitaires romandes, 192p
- McCarty P.L., Reinhard M., Rittman B.E., 1981. Trace organics in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 40-51
- McCray, J.E., Falta, R.W., 1997. Numerical simulation of air sparging for remediation of NAPL contamination. *Ground Water*, 35, 99-110.
- McCray J.E., Brusseau M.L., 1998. Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic liquid contamination at field scale : mass removal effectiveness. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1285-1293
- McCray, J.E., Brusseau, M.L., 1999. Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic-liquid contamination at the field scale: Analysis of dissolution behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 89-95.
- McCray J.E., 1999. An analysis of hydroxy propyl- β -cyclodextrin. In "In Situ Enhanced Source Removal" EPA/600/C-99/002. USEPA <http://hillaafb.hgl.com/sop/hpcd.htm>
- McCray, J.E., Bai, G., Brusseau, M.L., Miller, R. 2001. Biosurfactant-enhanced solubilization of NAPL mixtures. *J. Contam. Hydrol.*, 48, 45-68.
- McCray, J.E., Dugan, P.J., 2002. Nonideal equilibrium dissolution of trichloroethene from a decane-based NAPL mixture: Experimental and modeling investigation. *Water Resources Research*, 38, 22-29.
- Meta Environmental, 1990. Draft report prepared for electric Power research institute, RP2879-01.
- Morillo E., Pérez-Martínez J.I., Ginés J.M., 2001. Leaching of 2,4-D from a soil in the presence of β -

- cyclodextrin: laboratory columns experiments. *Chemosphere*, 44, 1065-1069
- Nemethy G., Scheraga H. A., 1962. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water. *J. Chem. Phys.* 36, 3382-3400.
- Nimrod A.C., Benson W.H., 1996. Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates. *Crit. Rev. Toxicol.*, 2, 335-364
- Northcott G.L., Jones, K.C, 2001a. Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. compound differences in aging and sequestration. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1103-1110
- Northcott G.L., Jones, K.C, 2001b. Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 2. Effects on compound dissolution behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1111-1117
- Oláh J., Cserháti T., Szejtli J., 1988. β -Cyclodextrin enhanced biological detoxification of industrial wastewaters. *Water Res.*, 22, 1345-1351
- Oostrom M., Hofstee C., Walker R.C., Dane J.H. 1999. Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated, heterogeneous porous medium 2. Pump and treat surfactant flushing. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37, 179-197.
- Paterson I.F., Chowdhry B.Z., Leharne S.A., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbon extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. *Chemosphere*, 38, 3095-3107
- Paris J., Molina-Jouve C., Nuel D., Moulin P., Charbit F., 2004. Enantioenrichment by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 237, 9-14
- Perseo P., 2003. Soil washing. Technology description. FEAD.
- Peters C.A., Luthy R.G., 1993. Coal tar dissolution in water-miscible solvents: experimental evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2831-2843
- Petrack G., Schulz-Bull D.E., Martens V., Scholz K., Duinker J.C., 1996. An in-situ filtration/extraction system for the recovery of trace organics in solution and on particles tested in deep ocean water. *Mar. Chem.*, 54, 97-105
- Piatt J.J., Brusseau M.L., 1998. Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1604-1608
- Pires J., Araújo A.C., Carvalho A.P., Pinto M.L., González-Calbet J.M., Ramírez-Castellanos J., 2004. Porous materials from clays by the gallery template approach: synthesis, characterization and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 175-180
- Powers S. E., Loureiro C. O., Abriola L. M., Weber W. J., Jr., 1991. Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems. *Water Resour. Res.*, 27, 463-477
- Prak D.J.L., Pritchard P.H., 2002. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. *Water Research*, 36, 3463-3472
- Procter & Gamble Company, 1990. Non-destructive carriers for cyclodextrin complexes. Brevet US 5139687
- Procter & Gamble Company, 1993. Articles containing small particle size cyclodextrin for odor control. Brevet US 5429628
- Procter & Gamble Company, 1998. Uncomplexed cyclodextrin compositions for odor and wrinkle control. Brevet US 5968404
- Pumera M., Jelinek I., Jindřich J., 2001. Determination of cyclodextrins and their derivatives by capillary electrophoresis with indirect UV and conductivity detection. *J. Anal. Chem.*, 369, 666-669
- Radtke C.W., Smith D.M., Owen G.S., Roberto F.F., 2002. Field Demonstration of Acetone Pretreatment and

Composting of Particulate-TNT-Contaminated Soil. *Bioremediation Journal*, 6, 191-204

Reid B. J., Stokes J.D., Jones K.C., Semple K.T., 2000. Nonexhaustive Cyclodextrin-Based Extraction Technique for the Evaluation of PAH Bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3174-3179

Rekharsky M.V., Inoue Y., 1998. Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins. *Chem. Rev.*, 98, 1875-1917

Robert M., 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Masson, Collection Sciences de l'environnement.

Rogers R. D., McFarlane J.C., Cross A.J., 1980. Adsorption & Desorption of Benzene in two Soils & Montmorillonite Clay. *Env. Sci. Technol.*, 14, 457-460.

Roquette Frères, 1994. Compositions pour fluides d'usage aqueux et fluides d'usage aqueux a base de corps gras et de cyclodextrine. Brevet « international » WO/1994/001518

Roy D., Kongara S., Valsaraj K.T., 1995. Application of surfactant solution and colloidal gas apron suspensions in flushing naphthalene from a contaminated soil matrix. *J. Hazard. Mater.*, 42, 247-263

Røe Utvik T.I., Durell G.S., Johnsen S., 1999. determining produced water originating polycyclic aromatic hydrocarbons in north sea waters: comparison of sampling techniques. *Mar. Pollut. Bull.*, 38, 977-989,

Sanders L.C., Wise S.A., 1997. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon structure index. *NIST (National Institute of Standards and Technology)*, Special Publication 922

Sanemasa I., Takuma T., Degushi T., 1989. Association of some polynuclear aromatic hydrocarbons with cyclodextrins in aqueous medium. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3098-3102

Scalia S., Villani S., Scatturin A., Vandelli M.A., Forni F., 1998. Complexation of the sunscreen agent, butyl-methoxydibenzoylmethane, with hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Int. J. Pharm.*, 175, 205-213

Schardinger F. Z., 1903. Über thermophile Bakterien aus verschiedenen Speisen und Milch. sowie über einige Umsetzungsprodukte derselben in kohlenhydrathaltigen Nährlösungen, darunter krystallisierte Polysaccharide (Dextrine) aus Stärke. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A.*, 6, 865-880

Sheremata T., Hawari J., 2000. Cyclodextrins for sorption and solubilization of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites from soil. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3462-3468.

Schlenk H., Sand D.M., 1961. The Association of α - and β -Cyclodextrins with Organic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2312-2320

Schwartz A., Bar R., 1995. Cyclodextrin-enhanced degradation of toluene and p-toluic acid by *Pseudomonas putida*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 2727-2731.

Scott M.J., Jones M.N., 2000. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochim. Biophys. Acta-Biomembr.*, 1508, 235-251

Seo, H.S., McCray, J.E., 2002. Interfacial tension of chlorinated-aliphatic DNAPL mixtures as a function of organic-phase composition. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1292-1298.

Shemer H., Linden K.G., 2007. Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene. *Water Res.*, 41, 853-861

Shiau B.J., Sabatini D.A., Harwell J.H., 2000. Chlorinated solvents removal using food grade surfactants: column studies. *J. Environ. Eng.*, 126, 611-621.

Shixiang G., Liansheng W., Qingguo H., Sukui H., 1998. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by β -cyclodextrin and carboxymethyl- β -cyclodextrin. *Chemosphere*, 37, 1299-1305.

Singh M., Sharma R., Banerjee U.C., 2002. Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnol. Adv.*, 20,

341–359.

Sivak J.G., Herbert K.L., Segal L., 1994. Ocular lens organ culture as a measure of ocular irritancy: the effect of surfactants. *Toxicol Methods*, 4, 56-65.

Sobisch T., Heß H., Niebelschütz H., Schmidt U., 2000. Effect of additives on biodegradation of PAH in soils. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 162, 1-14

Song L.-X., Meng Q.-J., You X.-Z., 1995. *Acta Chim. Sin.* 53, 916

Stalcup AM, Gahm KH, Gratz SR, Sutton RM, 1998. Application of classical gel electrophoresis to the chiral separation of milligram quantities of terbutaline. *Anal Chem.*, 70, 144–8.

Staples C.A., 2000. A screening level examination of the potential risks of acetone in aquatic and terrestrial environments using multi-media modelling. *Chemosphere*, 41, 1529-1533

Stegmann R., Brunner G., Calmano W., Matz G., 2001. Treatment of contaminated soil, Fundamentals Analysis Applications. Berlin : Springer-Verlag, 658 p.

Stellner K.L., Scamehorn J.F., 1989. Hardness tolerance of anionic surfactant solutions. 2. Effect of added nonionic surfactant. *Langmuir*; 5, 77 - 84

Stucky G., Alexander M., 1987. Role of Dissolution Rate and solubility in Biodegradation of Aromatic Compounds. *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 292-297.

Suzuki M., Kajtar M., Szejtli J., Vikmon M., Fenyvesi E., 1992. Induced circular-dichroism spectra of complexes of cyclomalto-oligosaccharides and azo dyes containing naphthalene nuclei. *Carbohydr. Res.* 223, 71

Sverdrup L.E., Nielsen T., Krogh P.H., 2002. Soil Ecotoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Relation to Soil Sorption, Lipophilicity, and Water Solubility. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2429-2435

Szejtli J., 1998. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chem. Rev.*, 98, 1743-1753

Szente L., Szejtli J., 1999. Highly soluble cyclodextrin derivatives: chemistry, properties, and trends in development. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 36, 17–28

Takahashi K., 1998. Organic reactions mediated by cyclodextrins. *Chem. Rev.*, 98, 2013-2034.

Ter Laak T.L., Barendregt A., Hermen J.L.M., 2006. Freely dissolved pore water concentrations and sorption coefficients of PAHs in spiked, aged, and field-contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2184-2190

Tick, G. R.; Lourenso, F.; Wood, A. L.; Brusseau, M. L., 2003. Pilot-scale demonstration of cyclodextrin as a solubility-enhancement agent for remediation of a tetrachloroethene-contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5829-5834.

Urum K., Pekdemir T., Çopur M., 2004. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 456-464

US FDA Federal Register, Vol. 67, No. 220 / Thursday, November 14, 2002 / Notices

USEPA, 1986. Method 8310, Polynuclear Aromatic Compounds.

USEPA, 1994. HOC Sampling media preparation and handling; XAD-2 resin and GF/F filters. Standard Operating Procedure MSL-M-090-00

USEPA, 2004. Cleaning Up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends, 2004 edition. EPA 542-R-04-015

Van Etten R.L., Sebastian J.F., Clowes G.A., Bender M.L., 1967. Acceleration of phenyl ester cleavage by cycloamyloses. A model for enzymic specificity. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3242-3253

- Van Rossum P., Webb R.G., 1978. Isolation of organic water pollutants by XAD resins and carbon. *Journal of Chromatography A*, 150, 381-392
- Vane L.M., Hitchens L., Alvarez F.R., Giroux E.L., 2001. Field demonstration of pervaporation for the separation of volatile organic compounds from a surfactant-based soil remediation fluid. *J. Haz. Mat.*, 81, 141–166
- Verschueren, K., 1996. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 3^{ème} édition. Van Nostrand Reinhold, New York : International Thomson Pub. Co., 2064 p.
- Verstichel S., De Wilde B., Fenyvesi E., Szejtli J., 2004. Investigation of the Aerobic Biodegradability of Several Types of Cyclodextrins in a Laboratory-Controlled Composting Test. *Journal of Polymers and the Environment*, 12, 47-55
- Villaverde J., Maqueda C., Morillo E., 2006. Effect of the Simultaneous Addition of β -Cyclodextrin and the Herbicide Norflurazon on Its Adsorption and Movement in Soils. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 4766-4772
- Villiers, A., 1891. Sur la fermentation de la fécule par l'action du ferment butyrique. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 112, 536-538
- Villholth, K., 1999. Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in Denmark. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 691-699
- Volkerling F., Breure A.M., Rulkens W.H., 1998. Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. *Biodegradation*, 8, 401–417
- Wacker Chemie AG: Fiches de données de Sécurité (MSDS) pour les produits : 60011086 (Cavasol® W7, BCD, 21/11/2002), 60007002 (Cavasol® W7 HP, HPCD, 9/03/2007), 60011101 (Cavasol® W7 M, MCD, 19/10/2006), 60009651 (Cavasol® W7 A, ACD, 22/10/2006)
- Wang X., Brusseau M.L., 1993. Solubilization of some low-polarity organic compounds by hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2821-2825.
- Wang X., Brusseau M.L., 1995. Simultaneous complexation of organic compounds and heavy metals by a modified cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2346-2351
- Wang J.M., Marlowe E.M., Miller-Maier R.M., Brusseau M.L., 1998. Cyclodextrin-enhanced biodegradation of phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1907-1912
- Wang J.M., Maier R.M., Brusseau M.L., 2005. Influence of hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) on the bioavailability and biodegradation of pyrene. *Chemosphere*, 60, 725–728
- Wang G.H., Wu F., Zhang X., Luo M.D., Denq N.S., 2006. Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol-F by beta-cyclodextrin in aqueous TiO₂ dispersion. *Fresen. Environ. Bull.*, 15, 61–67.
- Warczok J., Ferrando M., López F., Güell C., 2003. Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures. *Journal of Food Engineering*, 63, 63-70
- Wen-lu S., Qing-guo H., Lian-sheng W., 1999. β -cyclodextrin influence on the biotoxicities of substituted benzene compounds and pesticide intermediates. *Chemosphere*, 38, 693-698
- Wershaw R.L., 1993. Model for Humus. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 814-817.
- Wilcke, W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a review. *Journal of plant nutrition and soil science*, 163, 229-248
- Whitehouse B.G., 1984. The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Marine Chem.*, 14, 319-332.

- Yang K., Zhu L., Zhao B., 2005. Minimizing losses of nonionic and anionic surfactants to a montmorillonite saturated with calcium using their mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 59-66
- Yang K., Zhu L., Xing B., 2006. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4274-4280
- Yeom I.T., Ghosh M. M., Cox C. D., Robinson K. G., 1995. Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbon in coal tar-contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 3015-3021.
- Yeom I.T., 1996. Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar-contaminated soils. *Fuel and Energy Abstracts*, 37, 224
- Yuan C., Jin Z., 2007. Aerobic biodegradability of hydroxypropyl- β -cyclodextrins in soil. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, online 2007
- Yudianto A., Dewi E., Kokugan T., 2000. Separation of isomers by ultrafiltration using modified cyclodextrins. *Separation and Purification Technology*, 19, 103-112
- Zeng Q.R., Tang H.X., Liao B.H., Zhong T., Tang C., 2006. Solubilization and desorption of methyl-parathion from porous media: A comparison of hydroxypropyl- β -cyclodextrin and two nonionic surfactants. *Wat. Res.*, 40, 1351 – 1358
- Zhang C., Valsaraj K.T., Constant W.D., Roy D., 1999. Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub- and supra-critical micelle concentrations (CMCs). *Wat. Res.*, 33, 115-124
- Zheng Z., Obbard J.P., 2002. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system. *Wat. Res.*, 36, 2667-2672
- Zhou W., Zhu L., 2005. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil–water system containing a nonionic surfactant. *Chemosphere*, 60, 1237-1245
- Zhou W., Zhu L., 2007. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. *Environmental Pollution*, 147, 66-73
- Zhou W., Zhu L., 2007. Influence of surfactant sorption on the removal of phenanthrene from contaminated soils. *Environmental Pollution*, in press

Annexe I

Figures relatives au chapitre II *« Etude à l'état d'équilibre »*

2.1.4 Effet de la concentration

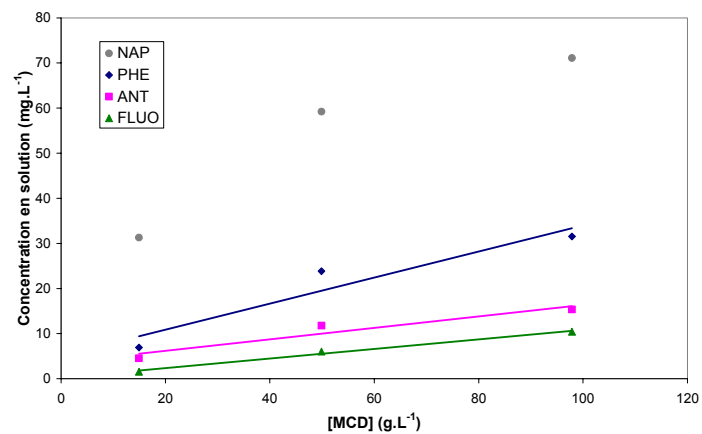


Figure 141 : Influence de la concentration en MCD sur l'extraction des HAP (sol SITA, L/S=3, TA)

2.3.1. Comparaison entre les protocoles opératoires

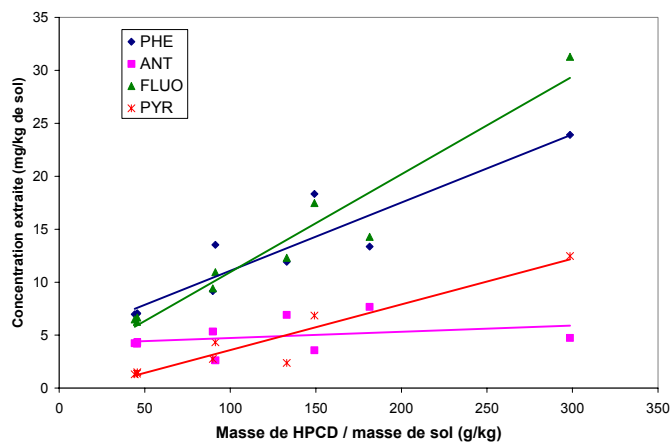


Figure 142 : Concentrations en HAP extraites du sol POLDEN en fonction de la quantité de HPCD apportée par masse de sol (batch agité)

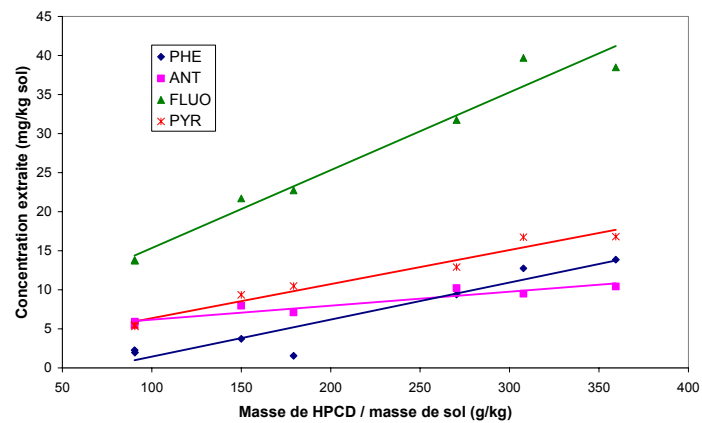


Figure 143 : Concentrations en HAP extraites du sol CNRSSP4 en fonction de la quantité de HPCD apportée par masse de sol (batch agité)

2.3.3. Comparaison entre les différents sols

Tableau 49 : Concentration en solution après extraction des HAP par la HPCD à 30 g.L⁻¹ en milieu agité pendant 48 h avec un ratio L/S de 3

Concentration en solution (mg.L ⁻¹)	SITA	POLDEN	CNRSSP1	CNRSSP2	CNRSSP4	CNRSSP9
Phénanthrène	11,3	4,5	6,3	21,3	0,7	9,5
Anthracène	4,1	0,9	3,5	5,6	2,0	2,4
Fluoranthène	3,5	3,6	10,3	6,2	4,6	6,1
Pyrène	1,2	1,4	4,5	0	1,8	1,7

Annexe II

Figures relatives au chapitre IV
*« Etude du procédé complet : de l'extraction à la
régénération »*

2.2. Sol SITA

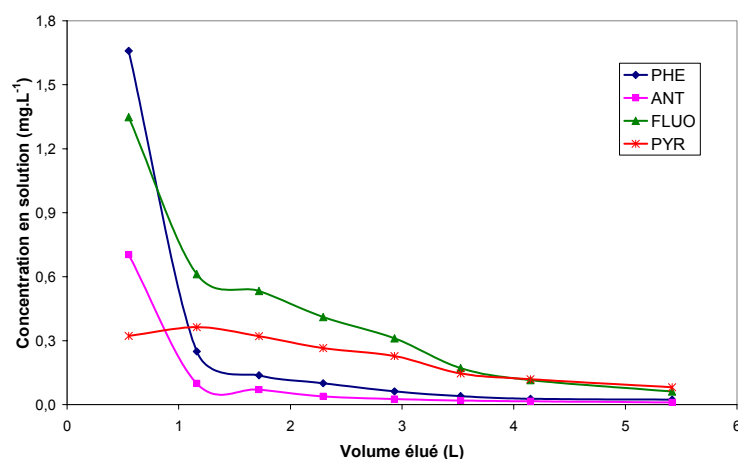


Figure 144 : Concentrations de 4 HAP en sortie de la colonne de sol SITA ($[HPCD] = 30 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,38\text{-}0,45 \text{ mL.min}^{-1}$)

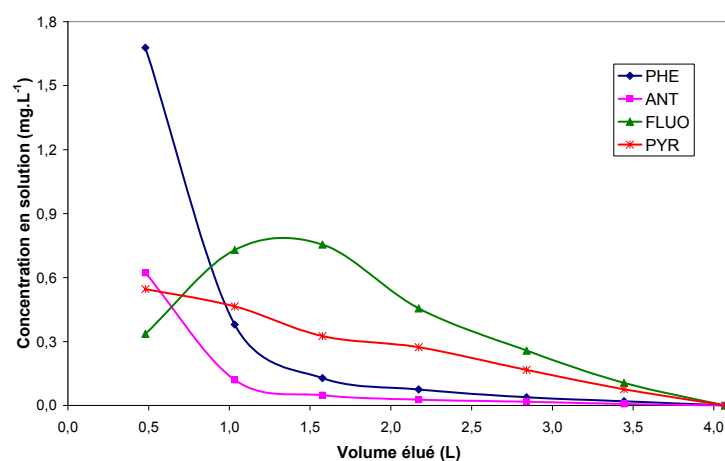


Figure 145 : Concentrations de 4 HAP en sortie de la colonne de sol SITA ($[HPCD] = 30 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,33\text{-}0,45 \text{ mL.min}^{-1}$)

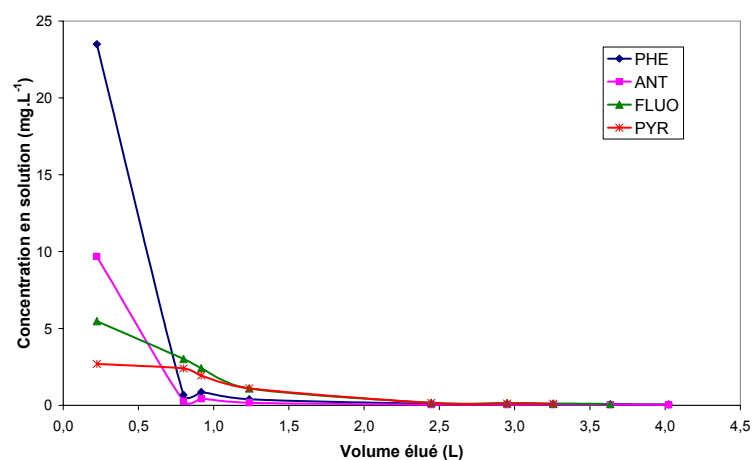


Figure 146 : Concentrations de 4 HAP en sortie de la colonne de sol SITA ($[HPCD] = 100 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,27\text{-}0,62 \text{ mL.min}^{-1}$)

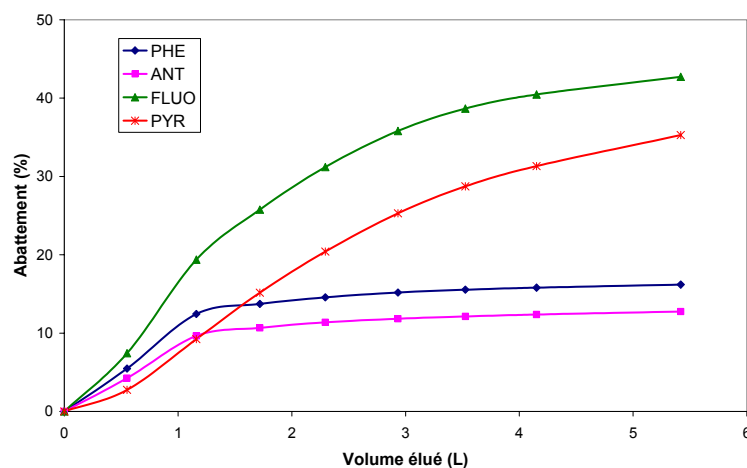


Figure 147 : Abattements de 4 HAP calculés à partir des concentrations en sortie de colonne de sol et de l'état initial du sol (sol SITA, $[HPCD]=30 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,38\text{-}0,45 \text{ mL.min}^{-1}$)

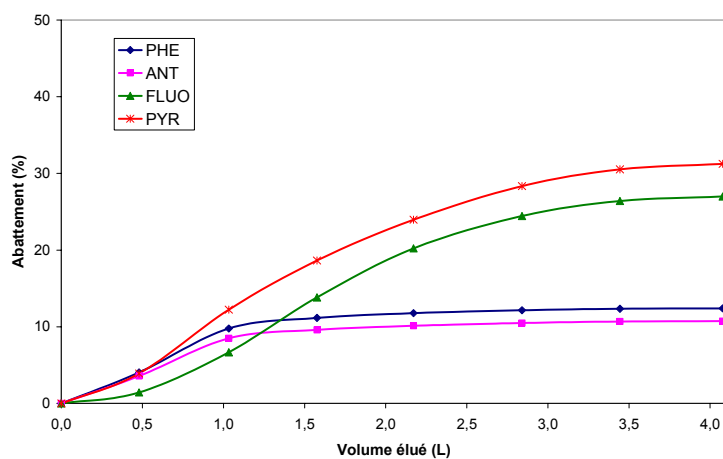


Figure 148 : Abattements de 4 HAP calculés à partir des concentrations en sortie de colonne de sol et de l'état initial du sol (sol SITA, $[HPCD] 30 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,33\text{-}0,45 \text{ mL.min}^{-1}$)

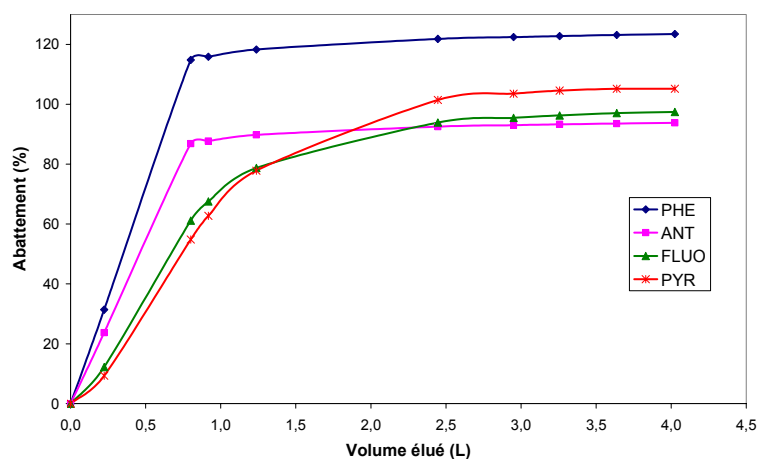


Figure 149 : Abattements de 4 HAP calculés à partir des concentrations en sortie de colonne de sol et de l'état initial du sol (sol SITA, $[HPCD] = 100 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,27\text{-}0,62 \text{ mL.min}^{-1}$)

Sol POLDEN

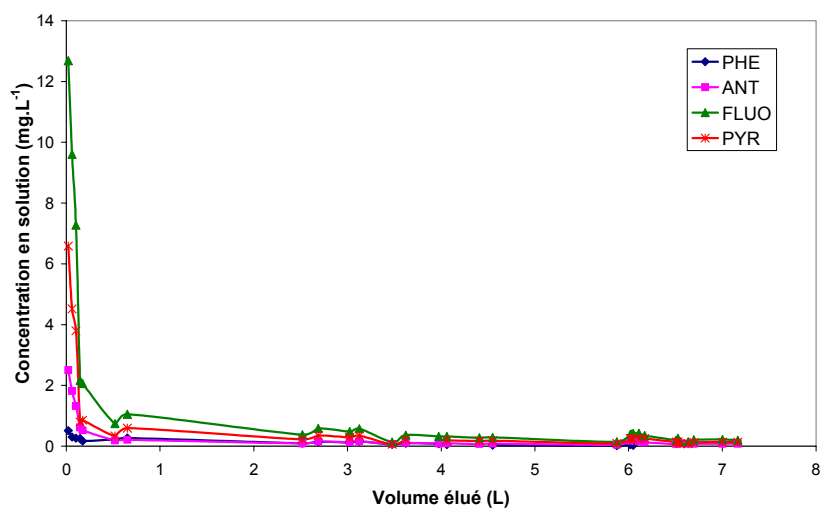


Figure 150 : Concentrations de 4 HAP en sortie de la colonne de sol POLDEN ($[HPCD] = 100 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,34\text{-}0,35 \text{ mL.min}^{-1}$)

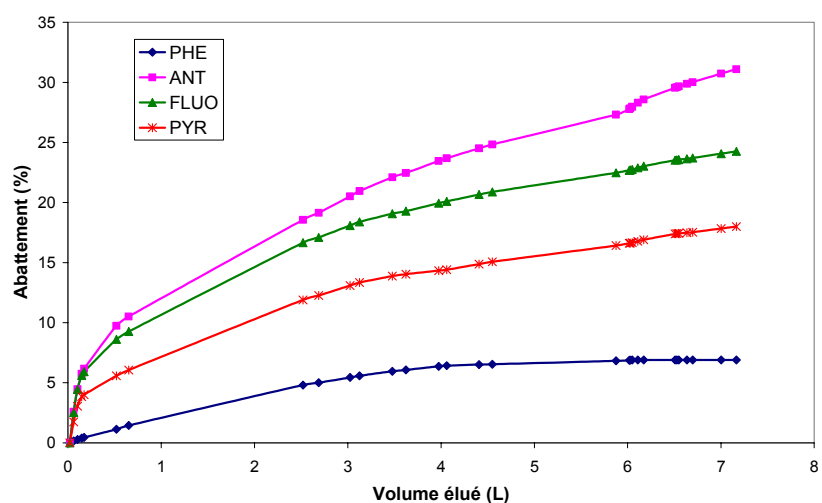


Figure 151 : Abattements de 4 HAP calculés à partir des concentrations en sortie de colonne de sol et de l'état initial du sol (sol POLDEN, $[HPCD] = 100 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,34\text{-}0,35 \text{ mL.min}^{-1}$)

Tableau 50 : Résultat du traitement du sol *POLDEN* par élution de 7,2 L de HPCD à 10%, à 0,34 mL.min⁻¹. Pollution donnée en mg/kg de sol sec par HAP. Analyses effectuées par le laboratoire LISEC.

Nom HAP	Etat initial	Après expérience
Naphtalène	12	20
Acénaphthylène	19	12
Acénaphène	13	24
Fluorène	28	25
Phénanthrène	200	82
Anthracène	68	60
Fluoranthène	360	376
Pyrène	260	234
Benzo(a)anthracène	130	126
Chrysène	120	104
Benzo(b)fluoranthène	130	116
Benzo(k)fluoranthène	57	65
Benzo(a)pyrène	96	93
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	20	76
Dibenzo(a,h)anthracène	58	16
Benzo(g,h,i)pérylène	68	37
Somme des 16 HAP	1639	1466

2.3. Sol CNRSSP2

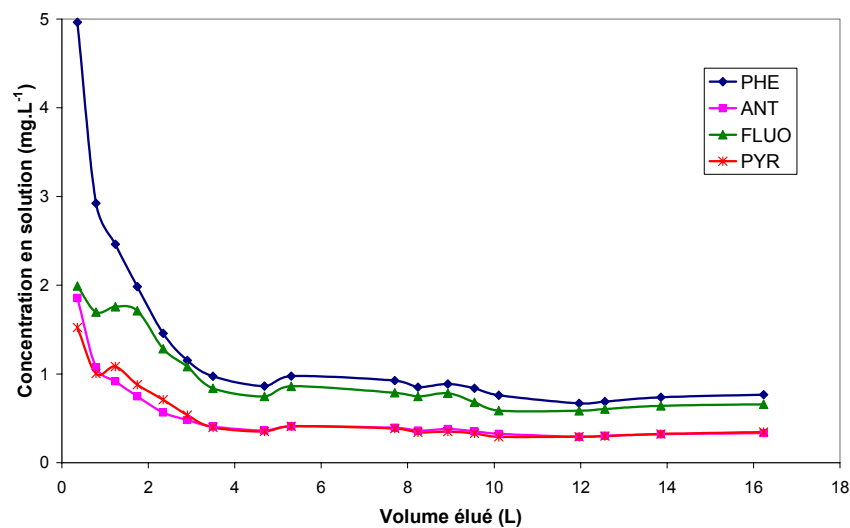


Figure 152 : Concentrations de 4 HAP en sortie de la colonne de sol CNRSSP2 ([HPCD] = 30 g.L⁻¹, débit = 0,25-0,43 mL.min⁻¹)

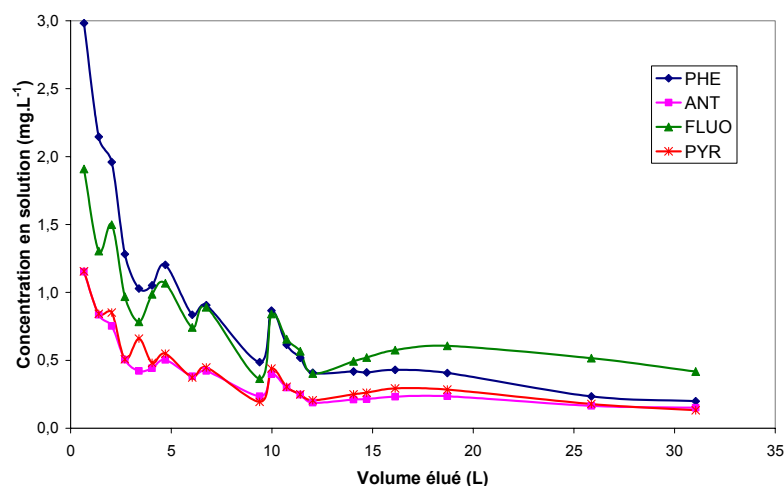


Figure 153 : Concentrations de 4 HAP en sortie de la colonne de sol CNRSSP2 ($[HPCD] = 30 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,47\text{-}0,57 \text{ mL.min}^{-1}$)

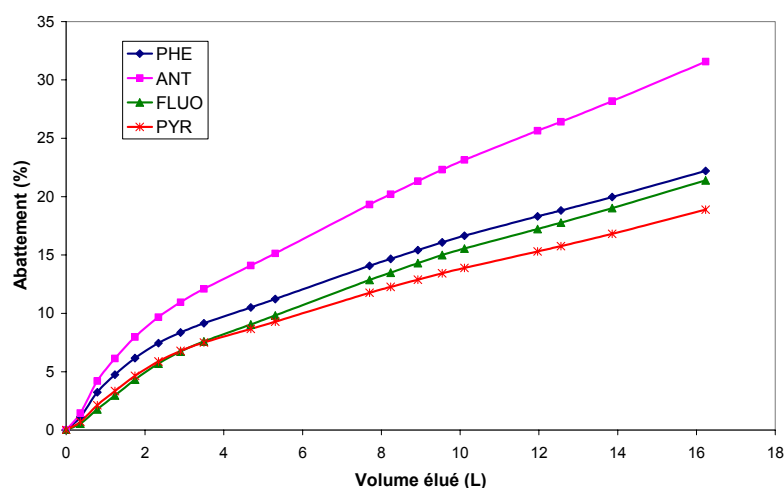


Figure 154 : Abatements de 4 HAP calculés à partir des concentrations en sortie de colonne de sol et de l'état initial du sol (sol CNRSSP2, $[HPCD] = 30 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,25\text{-}0,43 \text{ mL.min}^{-1}$)

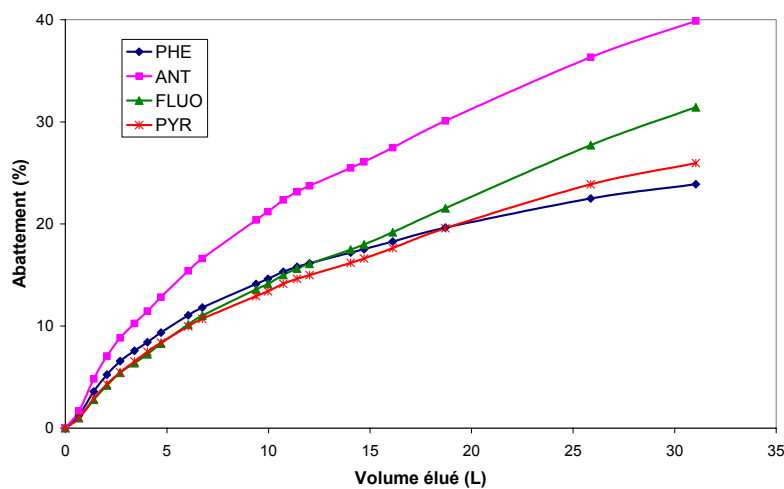


Figure 155 : Abatements de 4 HAP calculés à partir des concentrations en sortie de colonne de sol et de l'état initial du sol (sol CNRSSP2, $[HPCD] = 30 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,47\text{-}0,57 \text{ mL.min}^{-1}$)

Sol CNRSSP4

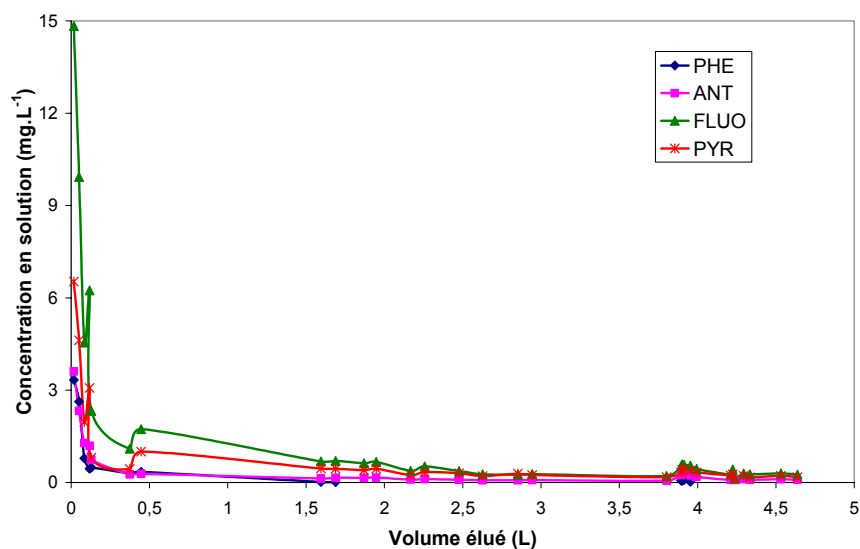


Figure 156 : Concentrations de 4 HAP en sortie de la colonne de sol CNRSSP4 ($[HPCD] = 100 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,22\text{-}0,28 \text{ mL.min}^{-1}$)

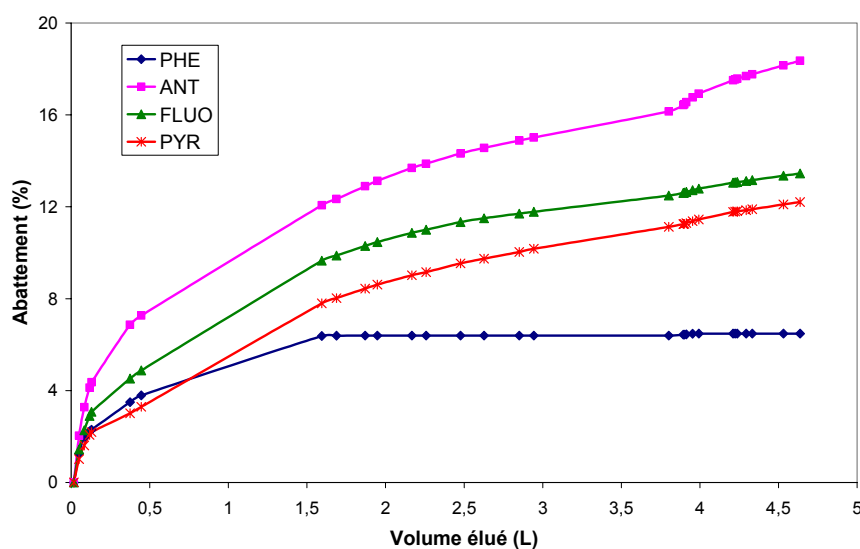


Figure 157 : Abattements de 4 HAP calculés à partir des concentrations en sortie de colonne de sol et de l'état initial du sol (sol CNRSSP4, $[HPCD] = 100 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $0,22\text{-}0,28 \text{ mL.min}^{-1}$)

Tableau 51 : *Résultat du traitement du sol CNRSSP4 par élution de 4,6 L de HPCD à 10%, à 0,22-0,28 mL.min⁻¹. Pollution donnée en mg/kg de sol sec par HAP. Analyses effectuées par le laboratoire LISEC.*

Nom HAP	Etat initial	Après extraction	Taux d'abattement (%)
Naphtalène	24	21	13
Acénaphthylène	9	13	/
Acénaphtène	55	28	50
Fluorène	56	28	50
Phénanthrène	160	92	42
Anthracène	98	86	12
Fluoranthène	580	398	31
Pyrène	370	254	31
Benzo(a)anthracène	170	124	27
Chrysène	200	96	52
Benzo(b)fluoranthène	170	134	21
Benzo(k)fluoranthène	76	76	0
Benzo(a)pyrène	97	96	1
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	28	98	/
Dibenzo(a,h)anthracène	64	20	69
Benzo(g,h,i)pérylène	77	38	50
Somme des 16 HAP	2234	1602	28 (32*)

* : abattement global calculé sur 13 HAP, la valeur de l'acénaphthylène et de l'indeno(1,2,3-c,d)pyrène étant aberrantes

3.2. Essai à l'échelle semi-pilote 1

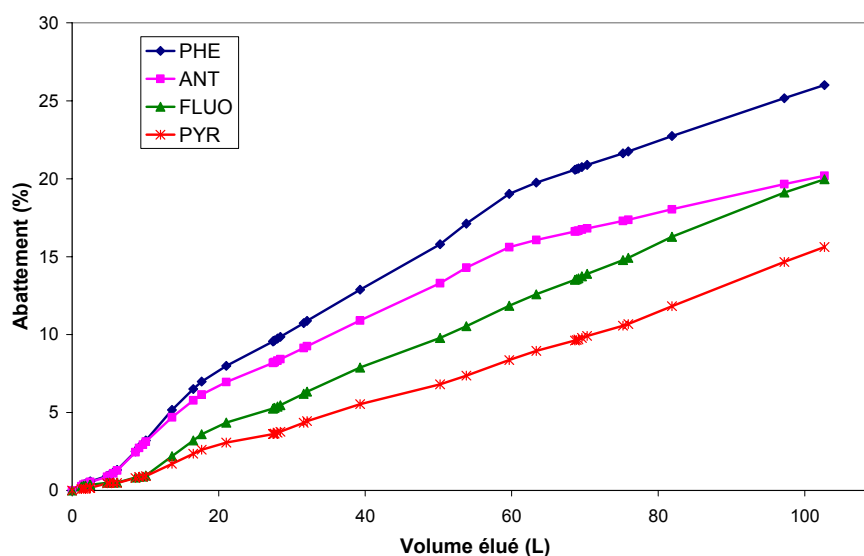


Figure 158 : *Abattements de 4 HAP par la HPCD à 50 g.L⁻¹, calculés à partir des concentrations en sortie de colonne de sol et de l'état initial du sol*

3.3. Essai à l'échelle semi-pilote 2

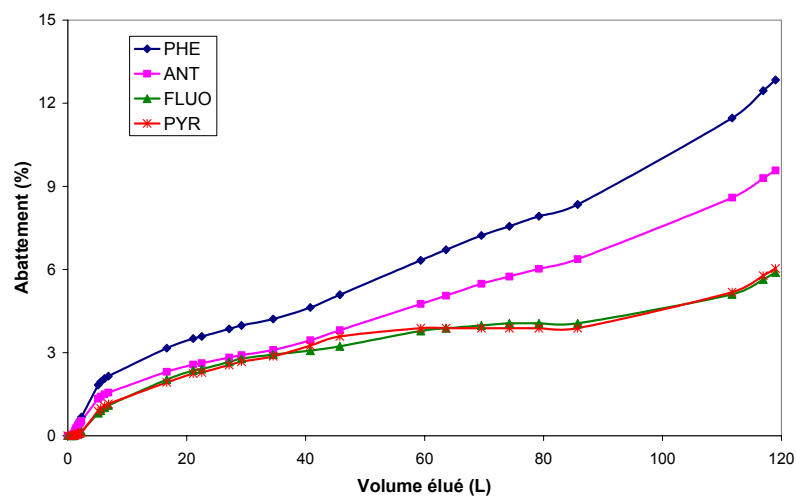


Figure 159 : Abattements de 4 HAP calculés à partir des concentrations en sortie de colonne de sol et de l'état initial du sol ($[HPCD] = 50 \text{ g.L}^{-1}$, débit = $3,4 - 4,6 \text{ mL.min}^{-1}$)

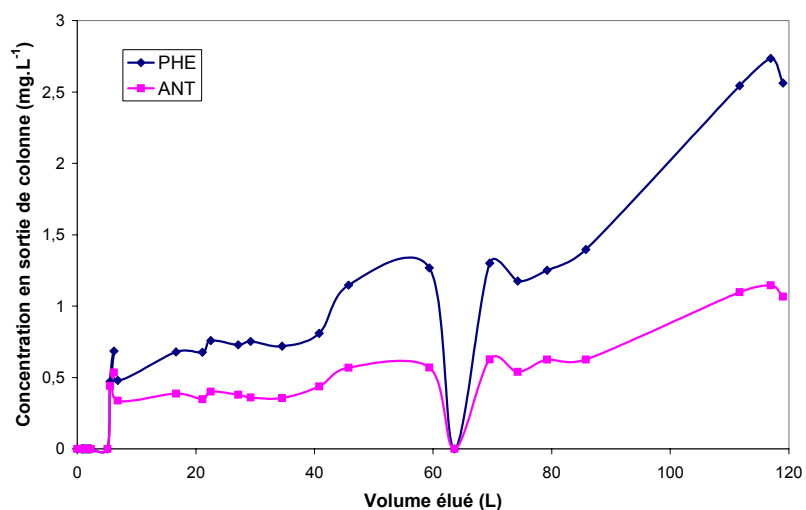


Figure 160 : Concentrations en HAP en sortie de la colonne de résine de traitement

**Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 452 SGE

Christophe Viglianti

**Alternative approach to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons contaminated soils washing:
Cyclodextrin use with recycling process**

Environmental Sciences and Engineering

Keywords

Contaminated sites and soils; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs); Cyclodextrin; Soil washing; Green technology

Summary

Manufactured Gas Plants sites are mostly contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) under the form of coal tar, which are usually treated by one of the cheapest method, soil washing. This washing often uses surfactants or organic solvents, which can extract efficiently hydrophobic pollution, but with a significant environmental impact. This PhD work proposes an alternative way, based on natural and seminatural cage-like molecules, β -cyclodextrins. Those compounds are able to form inclusion complexes with hydrophobic molecules in aqueous phase, thus solubilizing them. Their main advantages are a non-toxicity, an easily biodegradation and a no impact on soil properties. Consequently PAHs can be solubilized and extracted from soil, with, in our study, an almost linear yield versus cyclodextrins quantities, a low sensibility toward temperature variation and a fast kinetic. In order to minimize products costs, a cyclodextrin recycling method, based on PAHs separation from washing effluent by adsorption on a hydrophobic resin, was successfully tested. Several experiments have been done at laboratory scale, on a panel of former industrial sites soils with various characteristics and pollution levels, and at semi-pilot scale, with two conclusive trials of the full extraction process in a continuous mode. Comparison with existing methods indicates that the use of cyclodextrins is in most cases a better method than the ones based on surfactants or organic solvent, according to the current legislation (1996 European Directive IPPC).

**Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 452 SGE

Christophe Viglianti

**Approche alternative du lavage de sols pollués par des Hydrocarbures Aromatiques
Polycycliques : Utilisation des cyclodextrines avec procédé de recyclage**

Sciences et Génie de l'Environnement

Mots clefs

Sites et sols pollués ; Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ; Cyclodextrine ;
Lavage de sols ; Procédé propre

Résumé

La pollution des sols par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sur les anciens sites industriels d'usines à gaz ou de distilleries de goudrons se présente souvent sous forme de goudron et le lavage de sols est une des méthodes de dépollution les moins onéreuses. Ce lavage s'effectue souvent avec l'aide de détergents ou de solvants organiques qui permettent d'extraire efficacement ce type de pollution hydrophobe, mais présente des impacts environnementaux non négligeables. Ce travail propose une méthode alternative basée sur l'emploi de molécules cages d'origine naturelle, les β -cyclodextrines. Ces composés permettent de solubiliser en milieu aqueux des polluants hydrophobes en formant des complexes d'inclusion et ont l'avantage d'être non toxiques, facilement biodégradables, et de ne présenter aucun impact notable sur les propriétés du sol. Ainsi, les HAP peuvent être solubilisés et extraits, avec, dans notre étude, un rendement pratiquement linéaire en fonction des quantités de cyclodextrines utilisées, une faible sensibilité à la température et une cinétique rapide. Afin de maîtriser les coûts en produits, une méthode de recyclage des cyclodextrines a été testée avec succès. Elle permet de séparer les HAP d'un effluent de lavage par fixation sur une résine hydrophobe. De nombreux tests ont été menés à l'échelle laboratoire sur un panel de sols d'anciens sites industriels, aux caractéristiques et niveaux de pollution variés, ainsi qu'à l'échelle semi pilote, avec deux essais concluants du procédé complet d'extraction en fonctionnement continu. La comparaison avec les méthodes existantes montre que l'utilisation des cyclodextrines sera dans la plupart des cas une meilleure méthode que celles employant les surfactants ou les solvants organiques au regard de la législation actuelle (basée sur la Directive européenne IPPC de 1996).