

Thèse INPL. Collaboration LSE, CNRSSP & INERIS  
Sandrine Vessigaud  
28 février 2007

**Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques  
polycycliques de terres industrielles de cokerie  
et  
mécanismes impliqués dans le "vieillissement"  
du fluoranthène**

**Encadrants :**

Laurence Belkessam, CNRSSP

Sébastien Denys, INERIS

Corinne Perrin-Ganier, ENSAIA (Co-directrice)

Michel Schiavon, ENSAIA (Directeur)

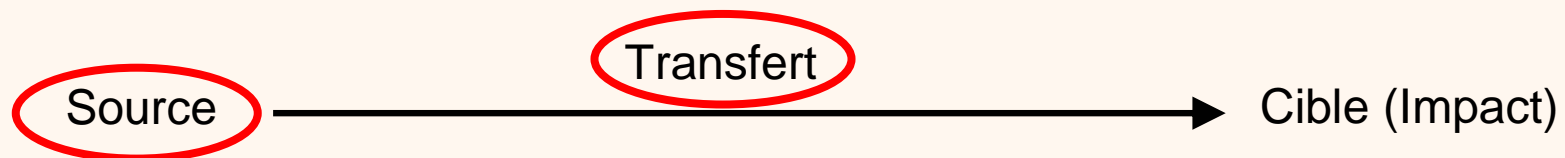


**INERIS**



# Contexte

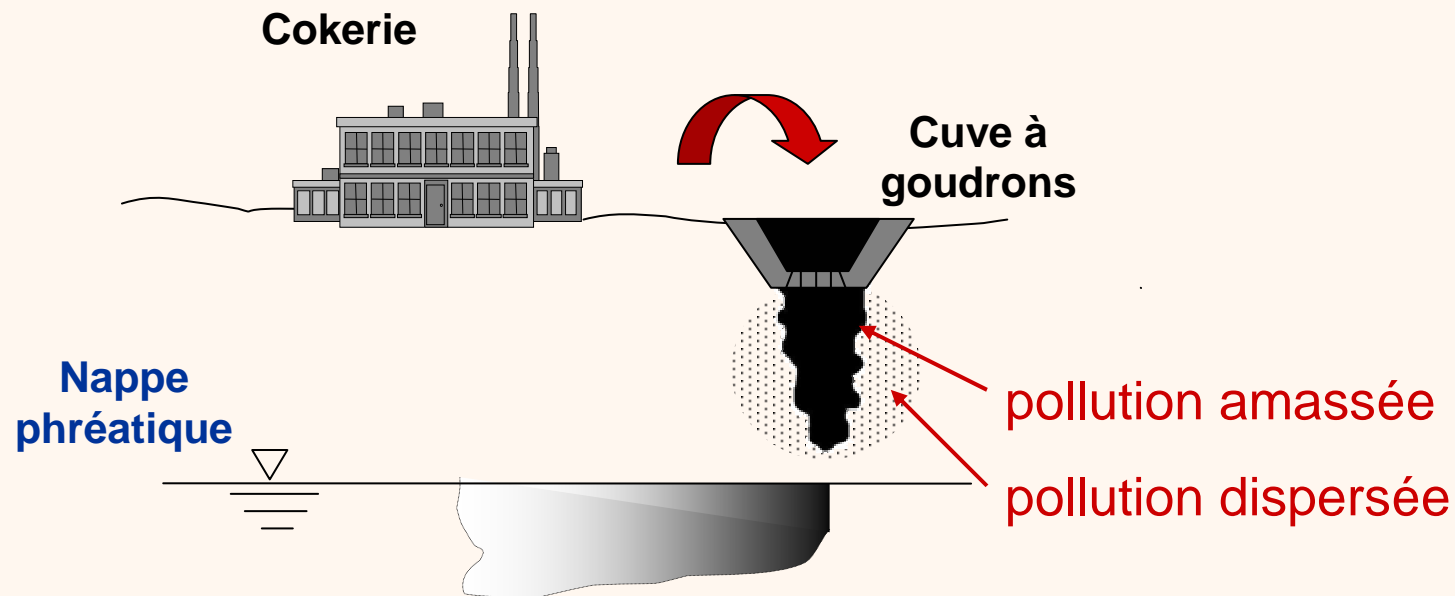
- Activités humaines (industrielles, agricoles, urbaines et militaires) à l'origine de nombreuses pollutions
- Priorité aux pollutions de l'eau, de la chaîne alimentaire et de l'air / sol
- Or **sol** → **fonctions essentielles** : rôle de rétention de la pollution, d'épuration et de filtre naturel → protection de la ressource en eau
- Gestion des sites et sols pollués : évaluation des risques



- Types de pollutions des sols :
  - Diffuses (ex : dépôts atmosphériques) ou localisées (ex : accidents industriels)
  - Inorganiques (ex : métaux) ou organiques (ex : hydrocarbures)



- Usines de pyrolyse du charbon :  
10% des pollutions recensées en France (recensements de 1994 et 1996 du ministère de l'environnement, Colin, 2000 )
- Sous-produits de la cokéfaction : goudrons



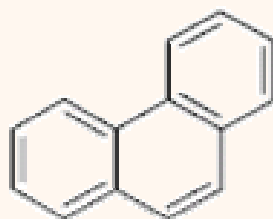
# Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Contexte

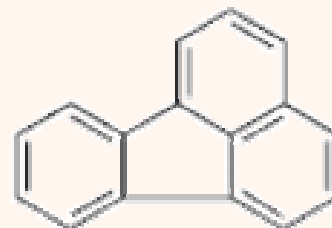
- HAP : composés majoritaires du goudron
- 17% des sites pollués recensés en France (Basol, 2007)
- Issus d'une combustion incomplète (transformation du charbon, trafic routier, tabagisme, incendies de forêts...)
- Propriétés :
  - Structure : cycles carbonés accolés



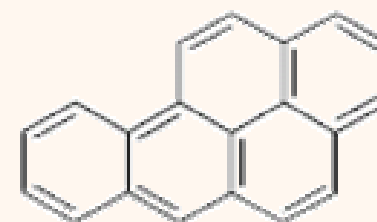
Naphtalène



Phénanthrène



Fluoranthène



Benzo(a)pyrène

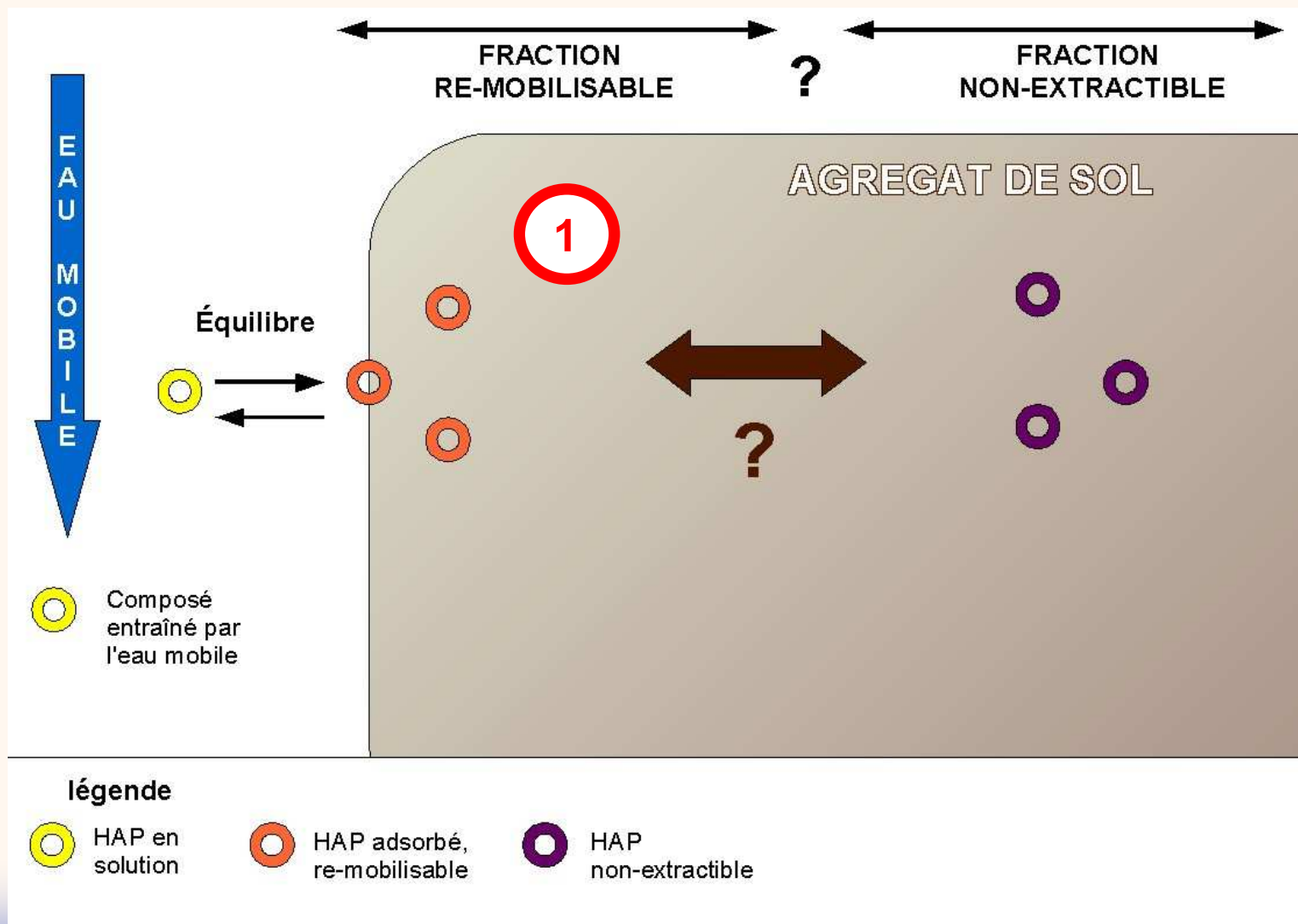
- Toxiques et cancérigènes pour certains
- Peu hydrosolubles et très hydrophobes, peu réactifs chimiquement

- Sujet d'étude depuis de nombreuses années mais question d'actualité
- Etudes **majoritairement** sur terres avec **HAP ajoutés en laboratoire** : pollution contrôlée
- Peu d'études sur comparaison comportement HAP ajoutés / HAP dans sol en place ("natifs")
- Or **effet du temps de contact ("vieillissement")**, principalement diminution de l'extractibilité (Hatzinger et Alexander, 1995), HAP séquestrés : problème pour la gestion des sites pollués
- **Mécanismes de séquestration** encore mal compris, en particulier rôle de la microflore (Macleod et Semple, 2003)
- **Fluoranthène** peu étudié et parmi les HAP majoritaires retrouvés dans les sols (Wilcke, 2000)

# Questions et Objectifs

# Questions scientifiques et objectifs

1



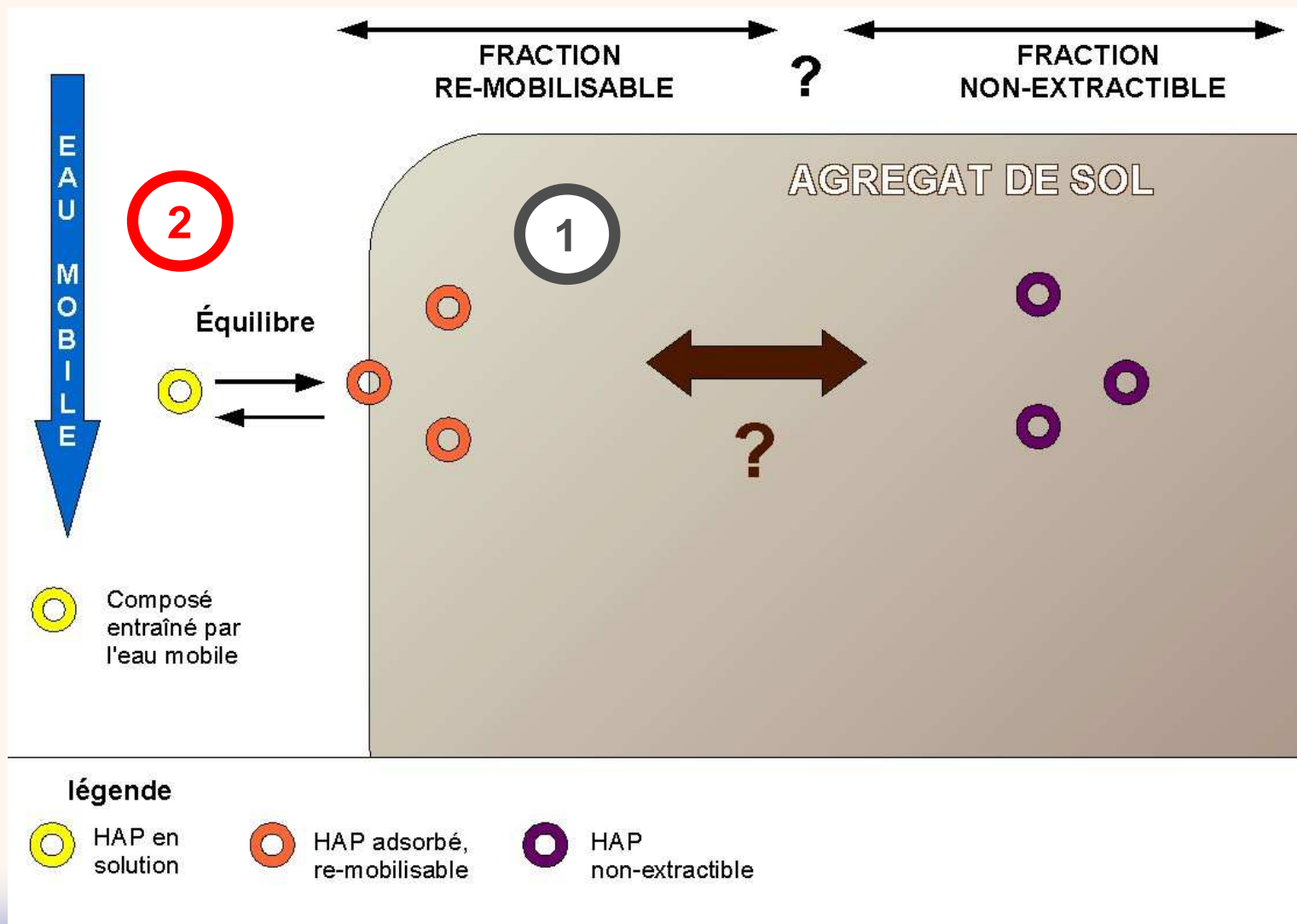


## **Fonction source** de terres industrielles polluées

- Comment évolue la désorption des HAP au cours du temps ?
- Quelle proportion de HAP peut passer en solution : **potentiel de re-mobilisation** ?

# Questions scientifiques et objectifs

2

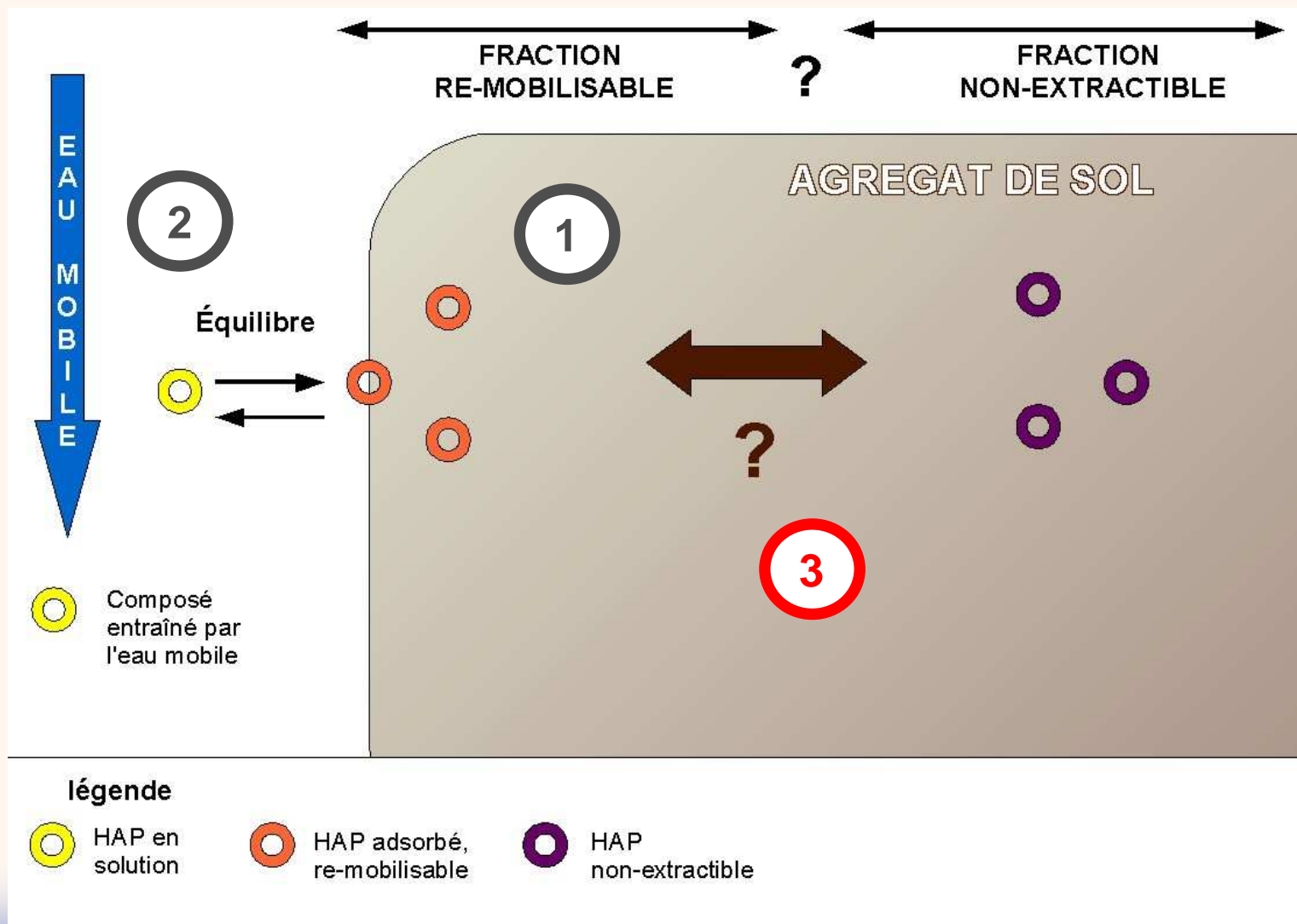


## Interactions physico-chimiques entre des HAP et des matrices polluées

- Quels sont les processus physico-chimiques qui contrôlent l'équilibre d'adsorption/désorption des HAP à court terme ?
- Quelles différences existent entre la désorption des HAP récemment ajoutés et celle des HAP "natifs" ?

# Questions scientifiques et objectifs

3



## Devenir à "long terme" des HAP adsorbés sur une terre polluée

- Quelle est l'évolution de l'extractibilité des HAP avec le temps ?
- Quels sont les **mécanismes** qui contrôlent l'évolution dans le temps entre la **fraction re-mobilisable** et la **fraction non-extractible** ?



# Présentation du matériel d'étude

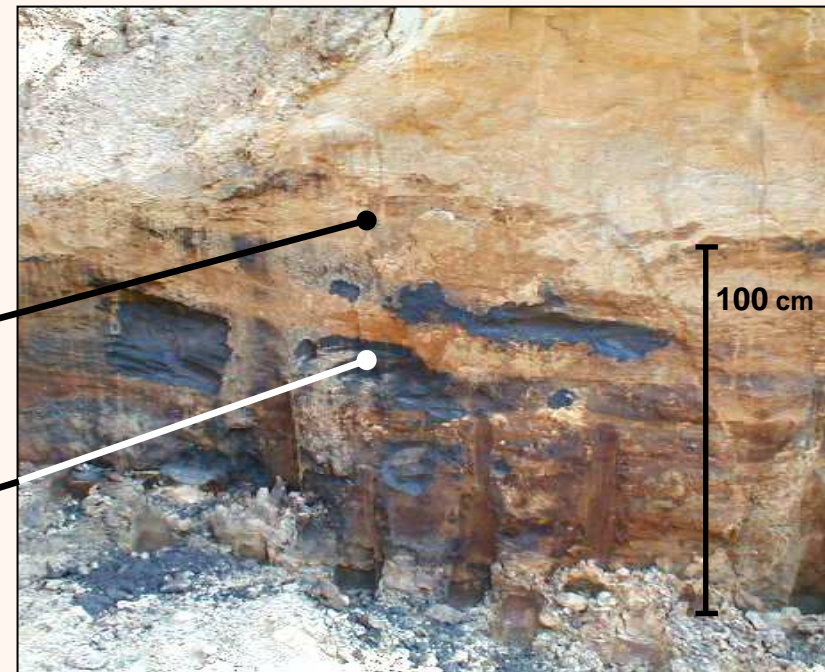


- Terres polluées prélevées sur un ancien site de cokerie, limons calcaires : A et B
- Un goudron de cokerie : G
- Une terre agricole, limono-argileuse : T

Profil pollué d'un site d'ancienne cokerie

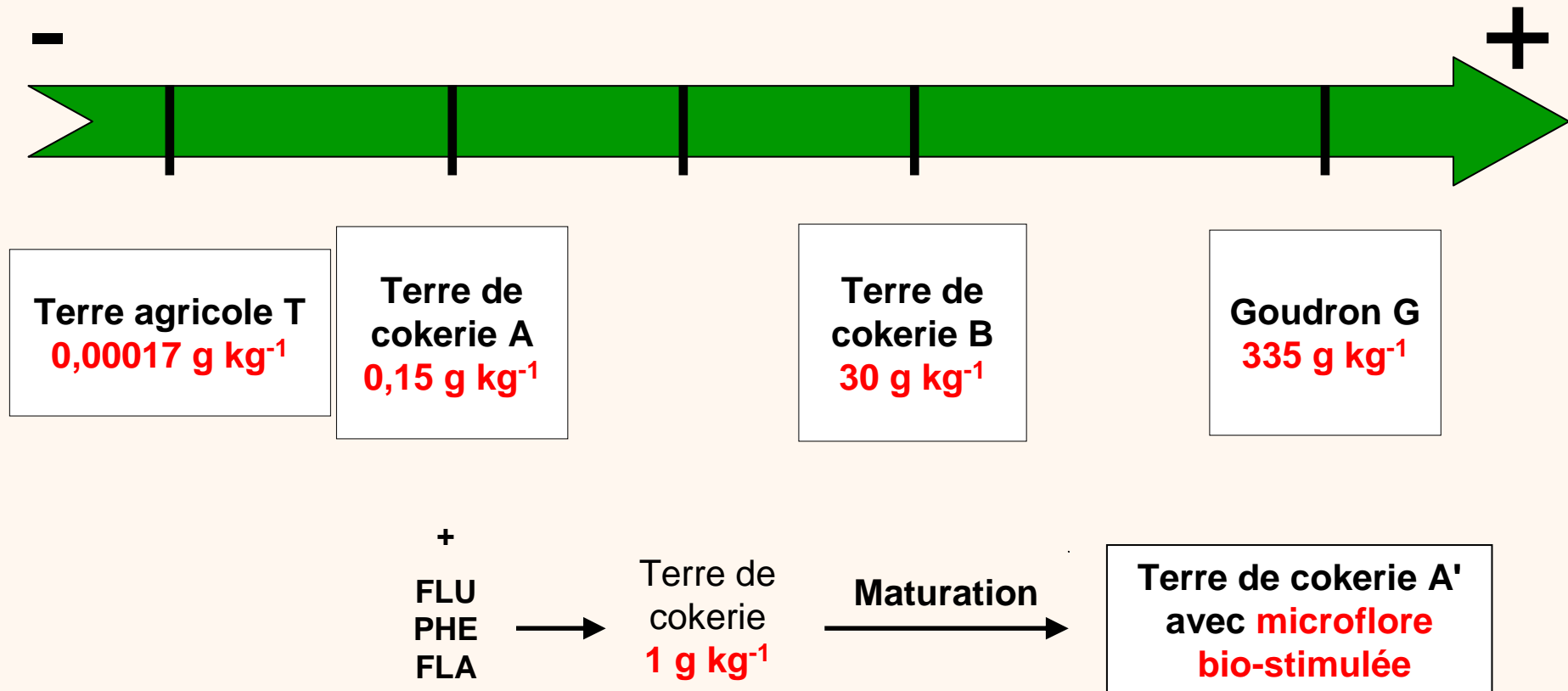
Terre de cokerie A

Terre de cokerie B



# Teneurs en HAP

Matériel



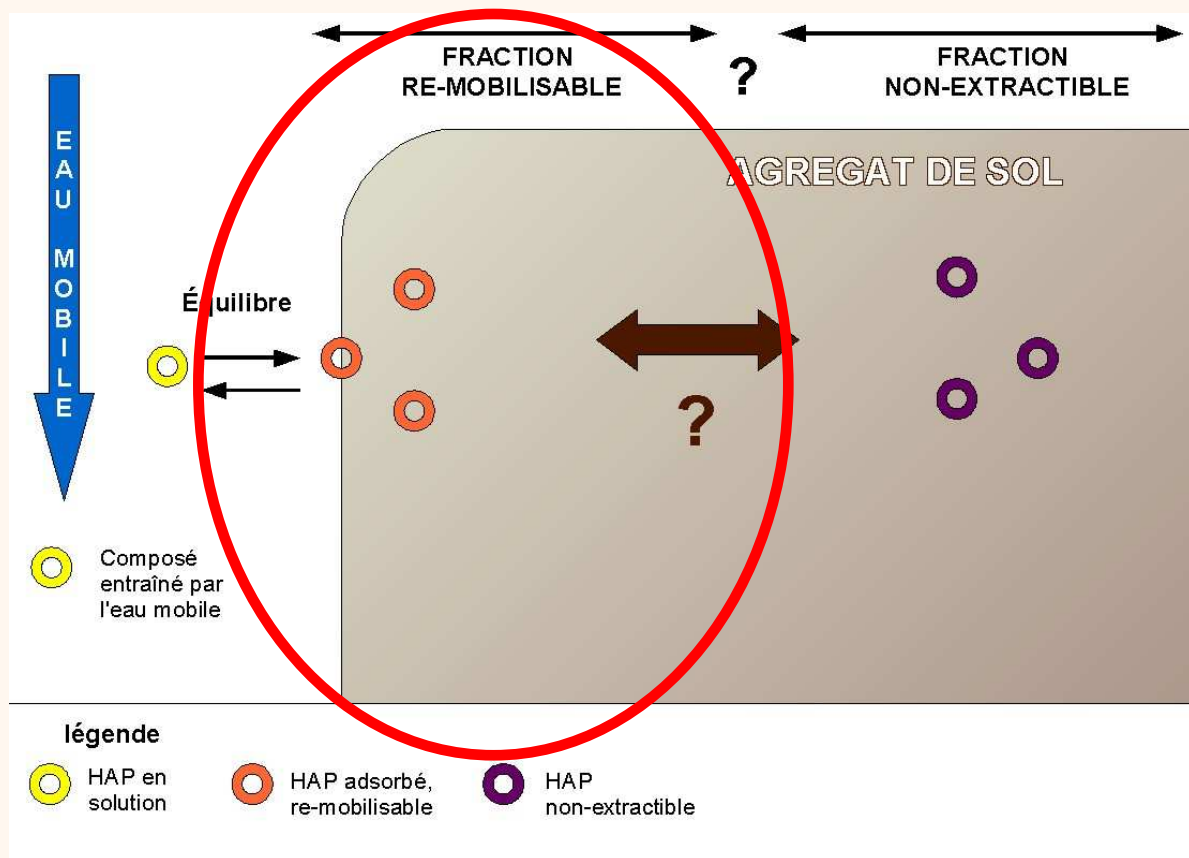
Teneurs en  $\Sigma 16$  HAP  
extractibles au solvant

Fonction source :

1

re-mobilisation de HAP  
à partir de matrices  
industrielles polluées  
issues du terrain

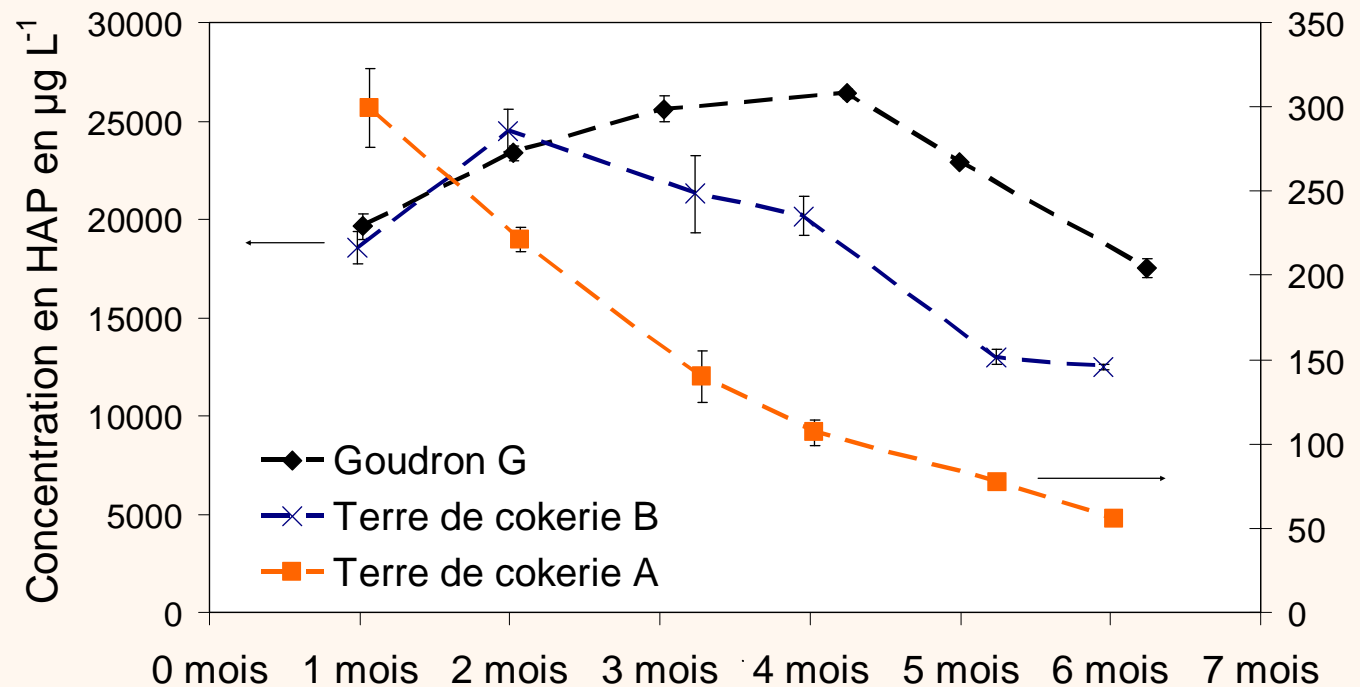
- Echelle macroscopique
- Processus physico-chimiques
- Réacteurs fermés avec renouvellement mensuel de la solution sur 6 mois



# Evolution des concentrations en solution sur 6 mois

1

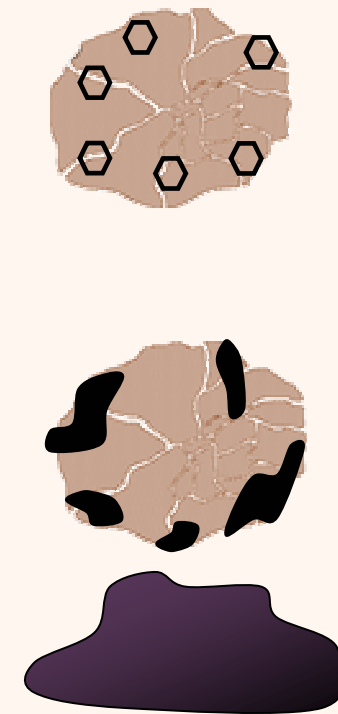
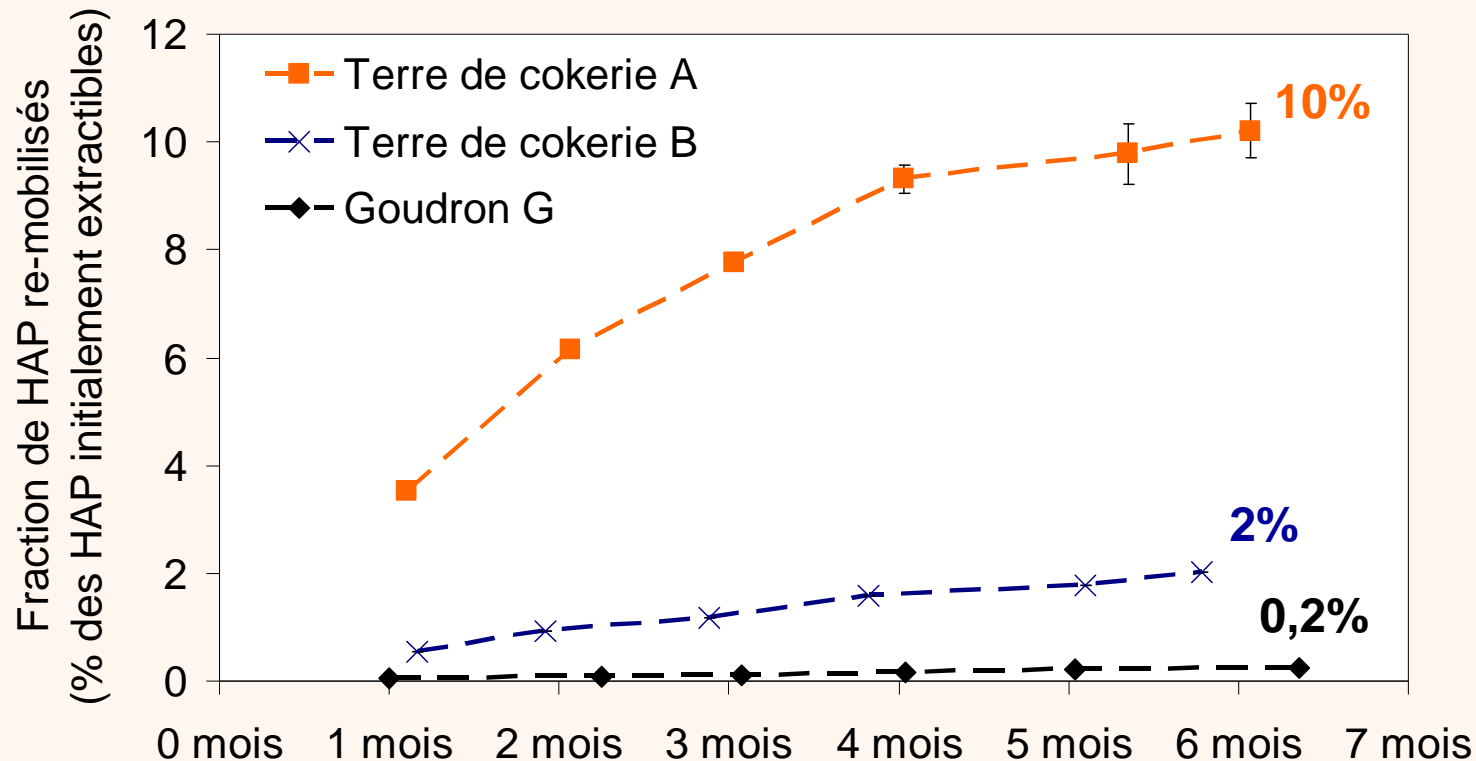
- Différence d'ordre de grandeur entre les matrices B et G et la matrice A
  - Saturation de la solution pour les matrices B et G



- Diminution de la concentration en solution
  - Diminution du "stock" HAP re-mobilisables à l'eau
  - Conséquence de la lixiviation et/ou du temps de contact ?
- Question de la représentativité

# Potentiel de re-mobilisation sur 6 mois

1



- En proportion de la teneur initiale en HAP, la matrice la moins polluée relargue plus de HAP
- Effet de l'état de la pollution ?



- Saturation : solution immobile sur le terrain ?
  - Re-mobilisation des HAP contrôlée par les échanges eau mobile / eau immobile
- Importance de l'état de la pollution, **amassée ou dispersée**, sur la re-mobilisation des HAP
  - Proportion de HAP rapidement re-mobilisables à l'eau plus faible dans les matrices à pollution amassée

# Interactions

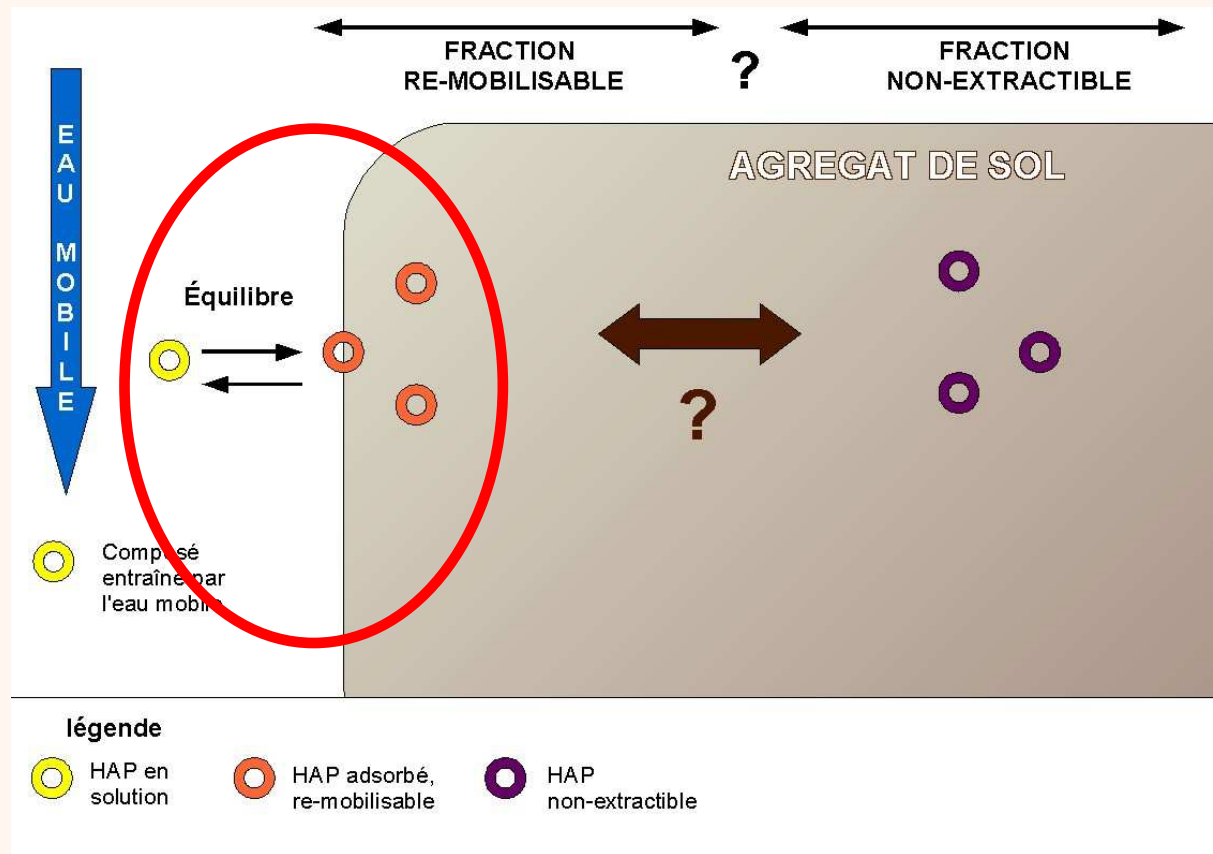
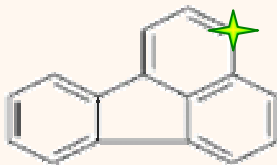
- ② physico-chimiques entre des HAP et des matrices polluées : adsorption / désorption

# Choix expérimentaux

2

- Processus biologiques non pris en compte
- Réalisation **d'isothermes d'adsorption/désorption** avec du  $^{14}\text{C}$ -fluoranthène

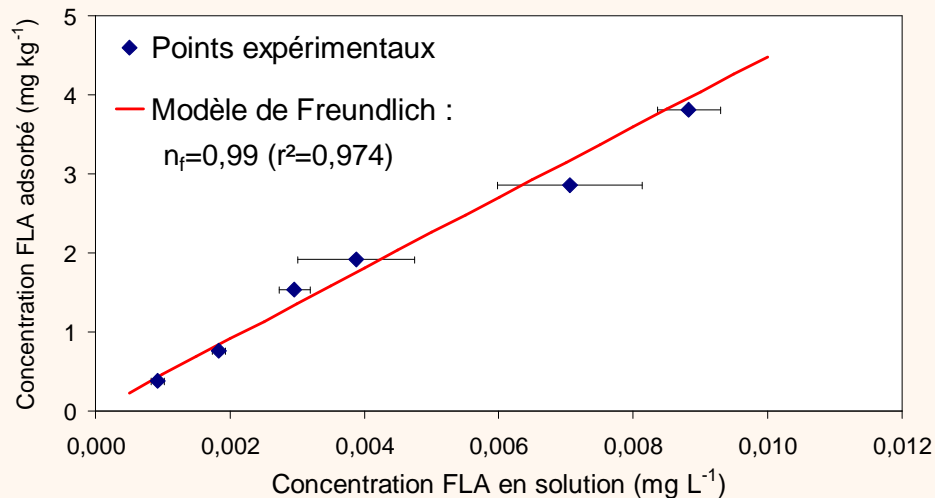
**Fluoranthène (FLA) :**



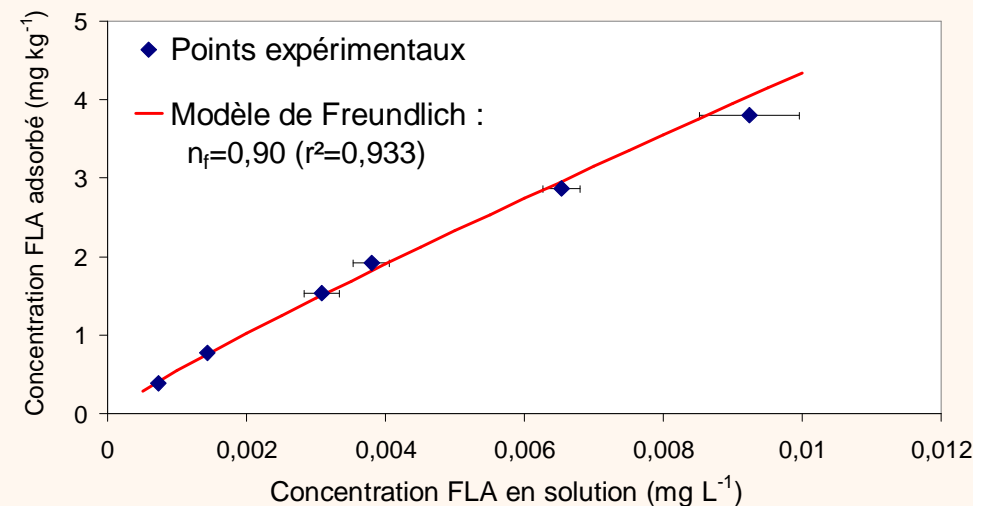
# Isothermes d'adsorption

2

## Terre de cokerie A



## Terre agricole T



- Isothermes d'adsorption similaires
  - Même mécanisme d'adsorption hydrophobe ?
- "Intensité" de l'adsorption du même ordre de grandeur  
 $K_d$  entre 400 et 500 L kg<sup>-1</sup>

# Adsorption du fluoranthène sur les matrices "très polluées"

2

- Goudron et terre de cokerie B :  
Matrices extrêmement hydrophobes
- Adsorption du fluoranthène est totale (plus de 99%)
- Intensité très supérieure aux matrices à pollution dispersée :  
 $K_d$  entre 50000 et 280000 L kg<sup>-1</sup>
  - Adsorption en multi-couches du FLA ?

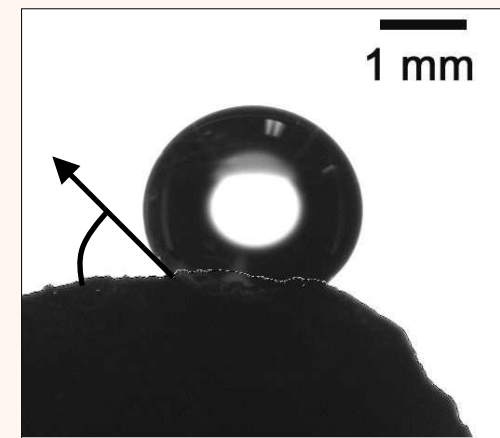
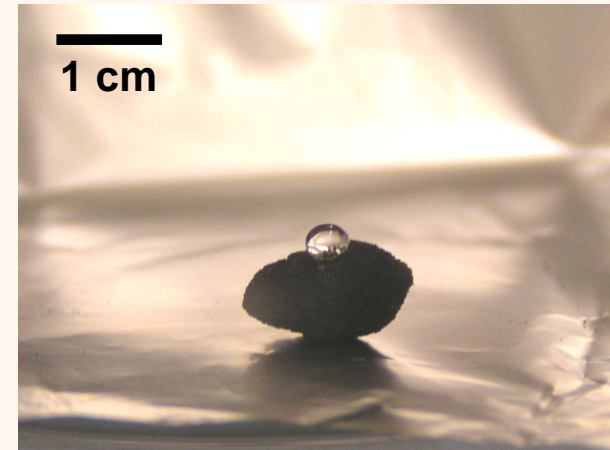
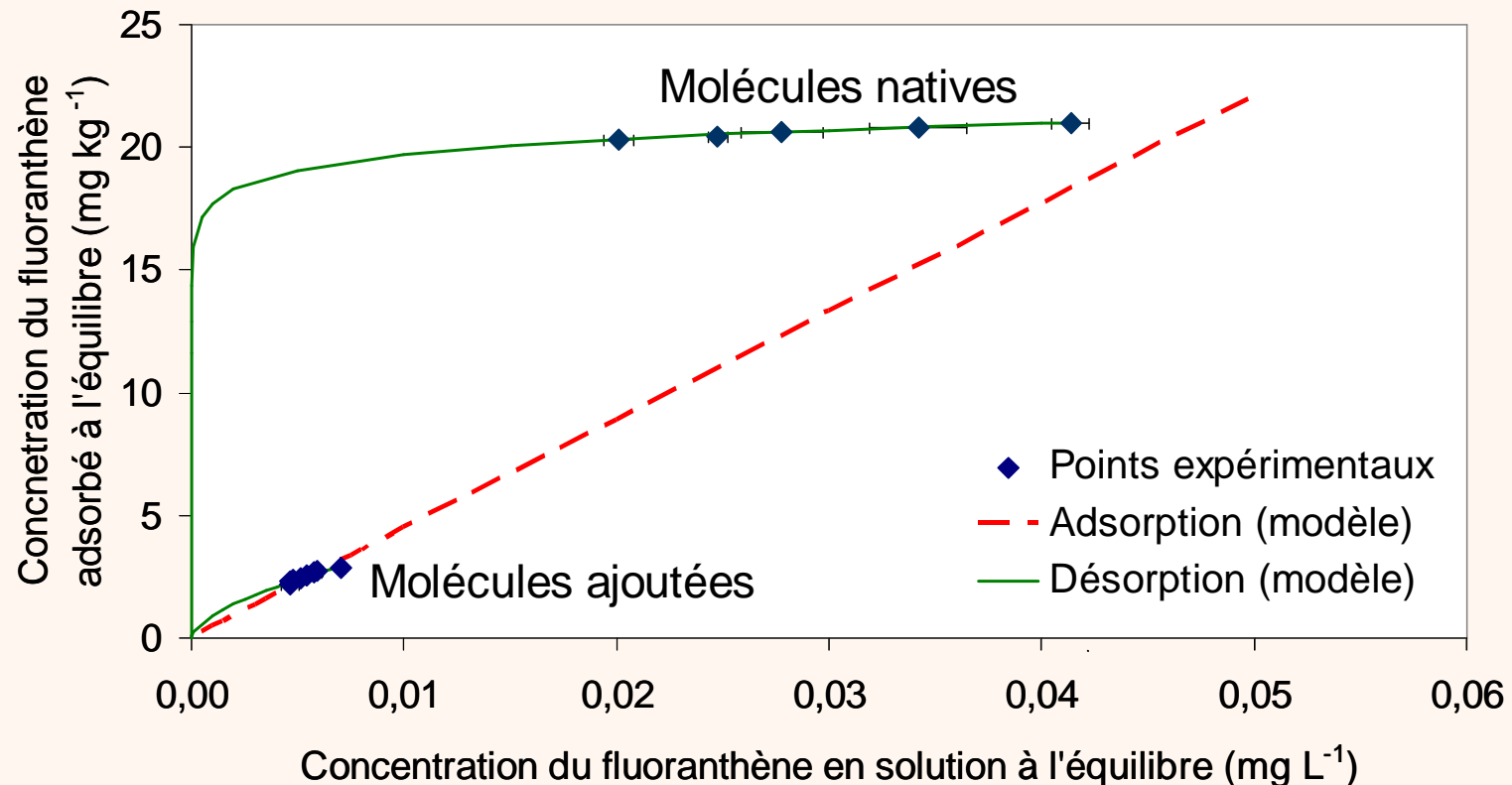


Image réalisée par JC Baret (Philips, NL)

# Comparaison désorption HAP "natifs" et HAP "ajoutés"

2



- Désorption plus lente ou plus "difficile" pour les molécules de FLA "natives" : cohérent avec hypothèse de **"vieillissement"**



- **Adsorption forte** du fluoranthène par **interaction hydrophobe**, particulièrement pour les matrices présentant une **pollution amassée**
- Désorption plus lente ou plus difficile pour les molécules "natives" que pour les molécules "ajoutées":
  - Isothermes avec composés radiomarqués rendent compte des phénomènes physico-chimiques "rapides", pas représentatif des molécules "natives"
  - **Conséquence d'un effet du temps de contact : "vieillessement"**

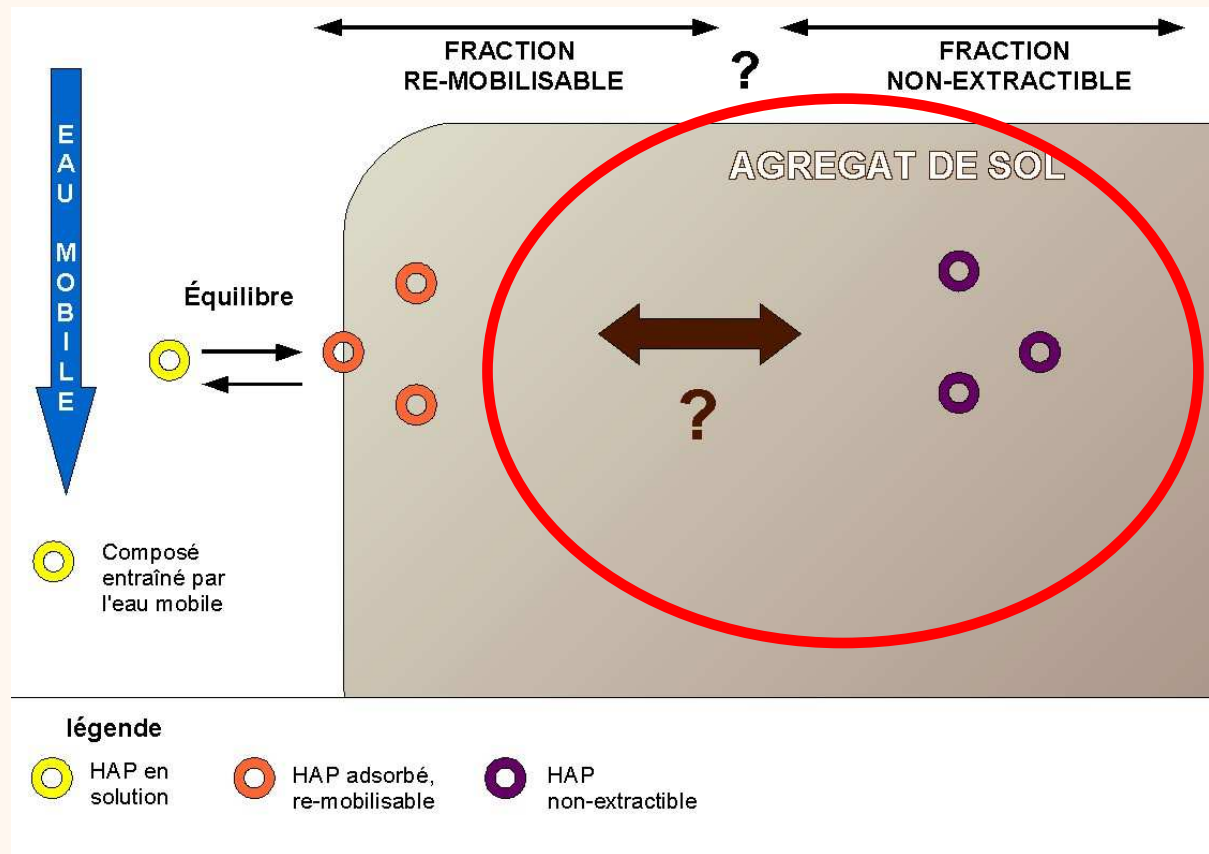
3

Devenir à "long terme"  
d'un HAP adsorbé sur  
une terre polluée :  
"vieillissement" du  
fluoranthène

- Processus biologiques  
Nécessité de considérer aussi les **produits de dégradation** :

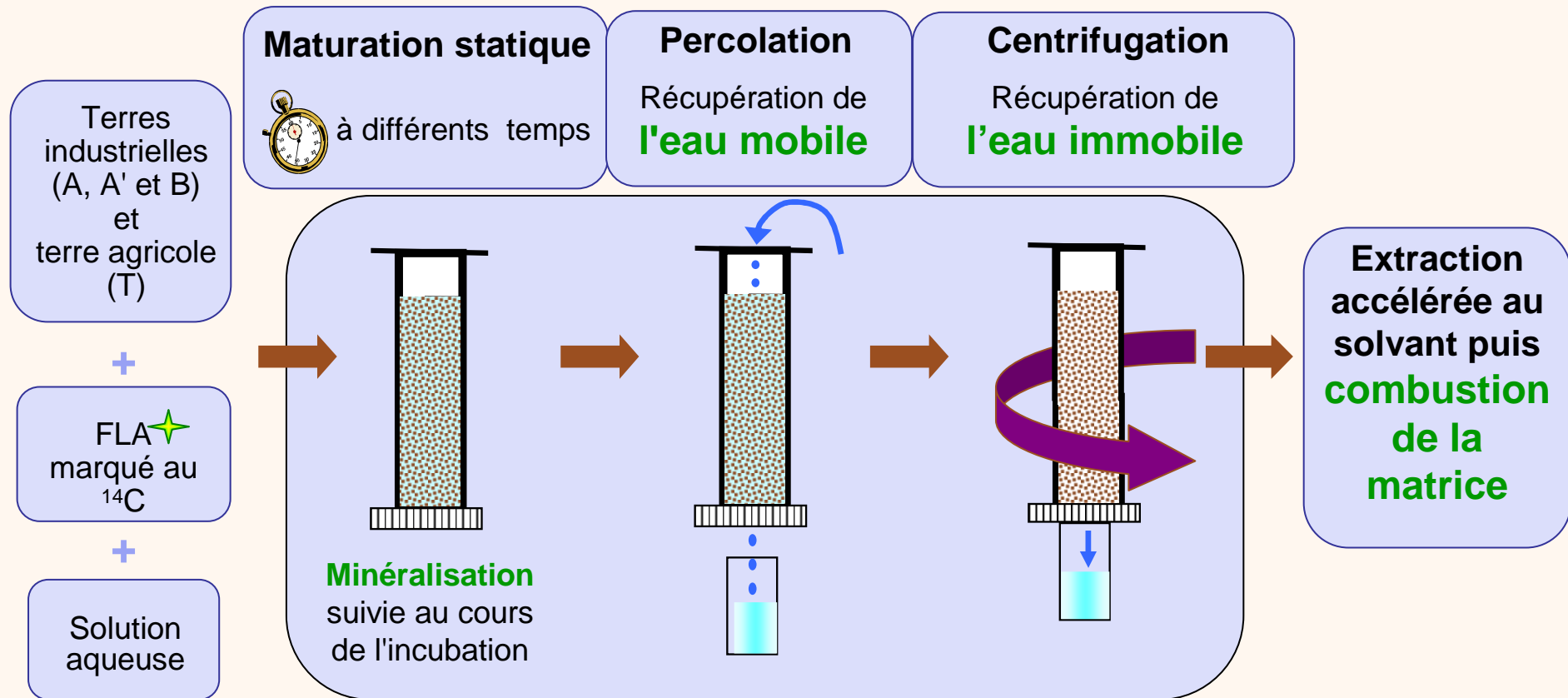
$$\text{Résidus} = \text{FLA} + \text{Produits de dégradation}$$

- Expérience d'**incubation** sur 6 mois avec du  $^{14}\text{C}$ -fluoranthène ajouté à des **micro-colonnes** de sol



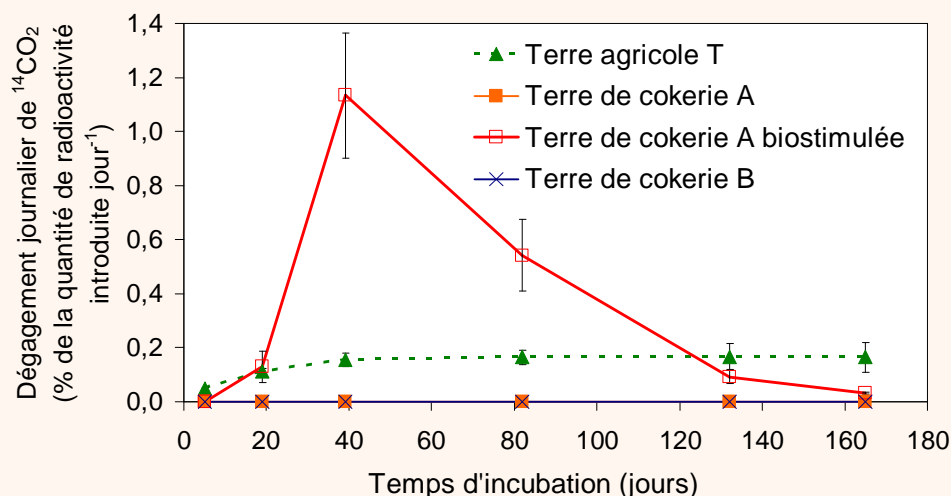
# Incubation et récupération des résidus

3

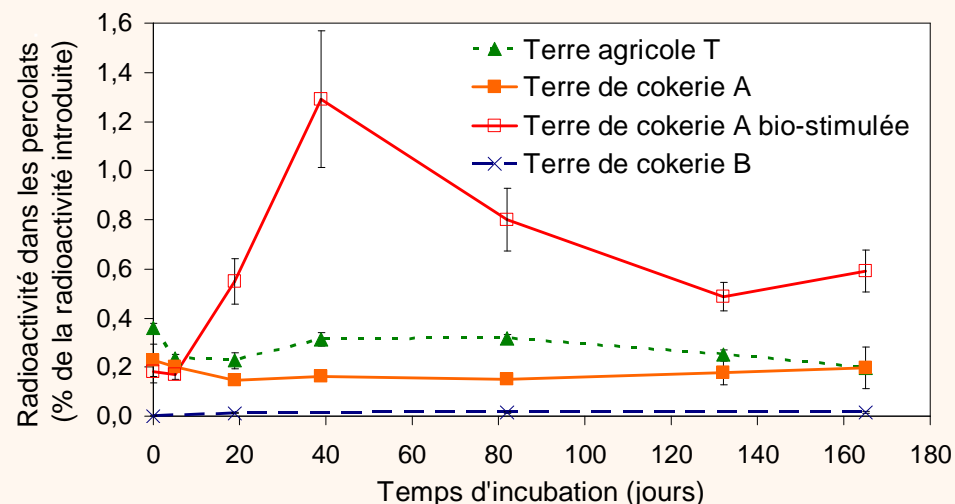


Les solutions aqueuses subissent une extraction liquide/liquide → **fraction polaire**

## Minéralisation du $^{14}\text{C}$ -fluoranthène

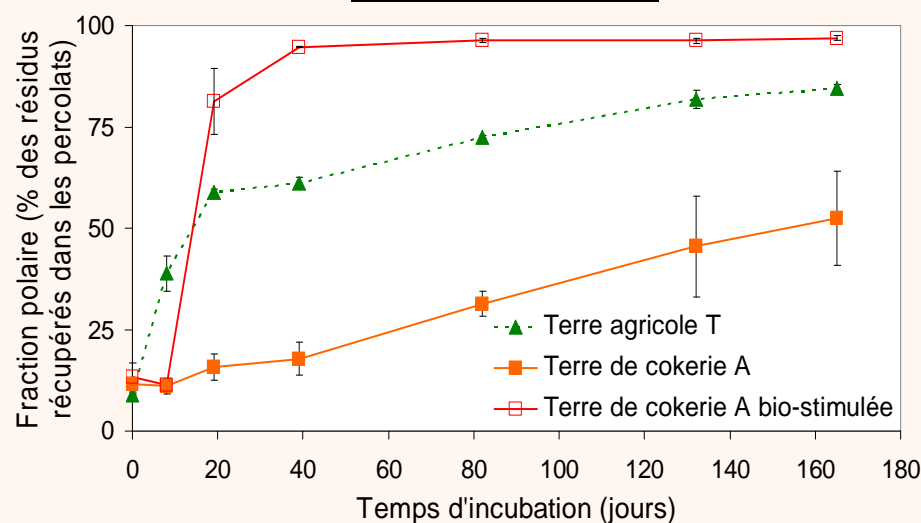


## Résidus dans l'eau mobile

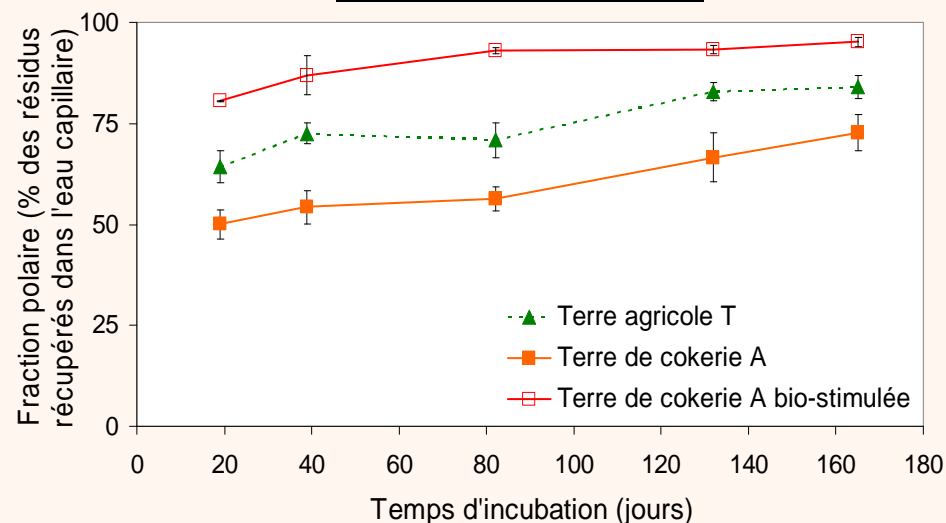


- Proportion très faible de résidus en solution, eau mobile et immobile
- Relation quantitative et temporelle entre minéralisation et résidus en solution
  - Minéralisation : biodégradation préalable = formation de produits solubles
  - **Hypothèse : résidus en solution = majoritairement produits de dégradation polaires**

## Pourcentage de composés polaires retrouvés dans : l'eau mobile



## l'eau immobile

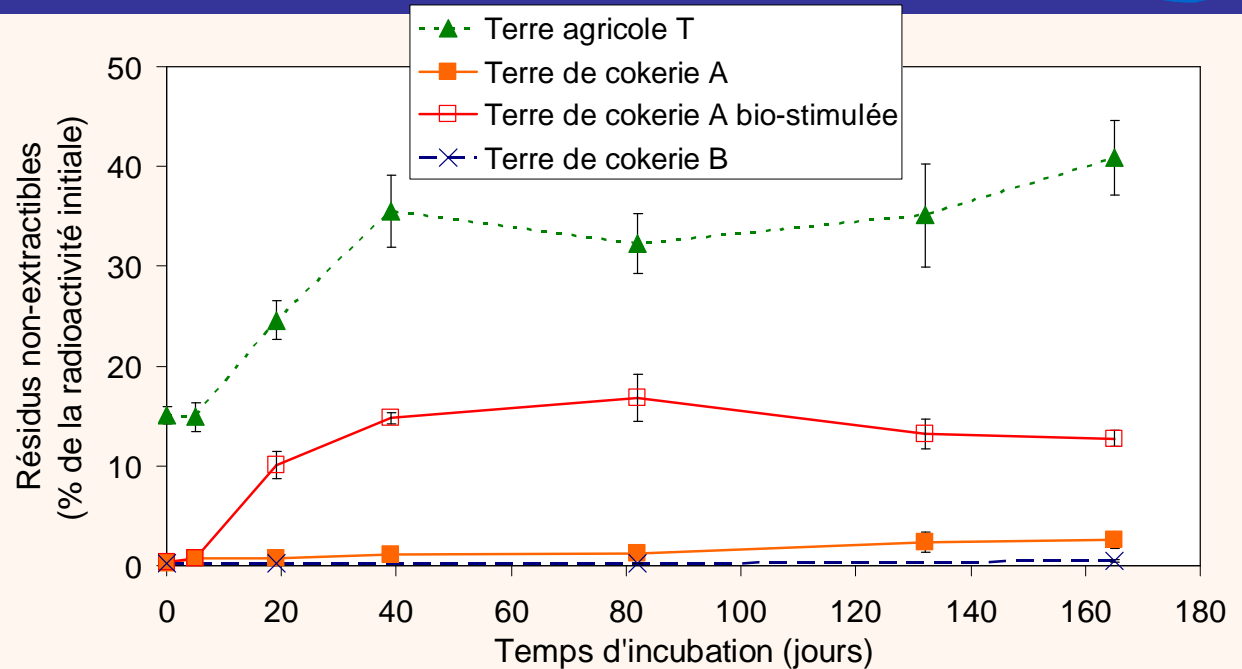


- Majorité de résidus polaires en solution
- Fraction polaire en surface des agrégats  
≥ Fraction polaire dans la porosité fine
- Diffusion des produits de dégradation vers l'intérieur des agrégats

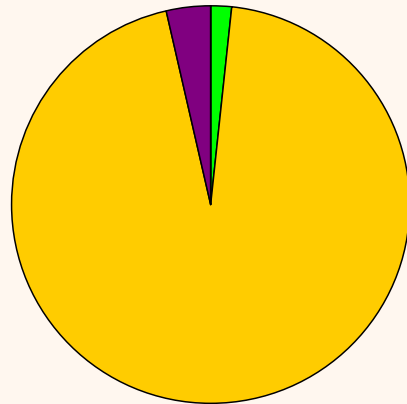
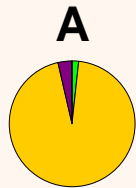
# Séquestration des résidus de fluoranthène

3

- Augmentation des résidus non-extractibles au cours du temps
- Séquestration plus importante dans les matrices présentant une  $^{14}\text{C}$ -minéralisation et donc biodégradation

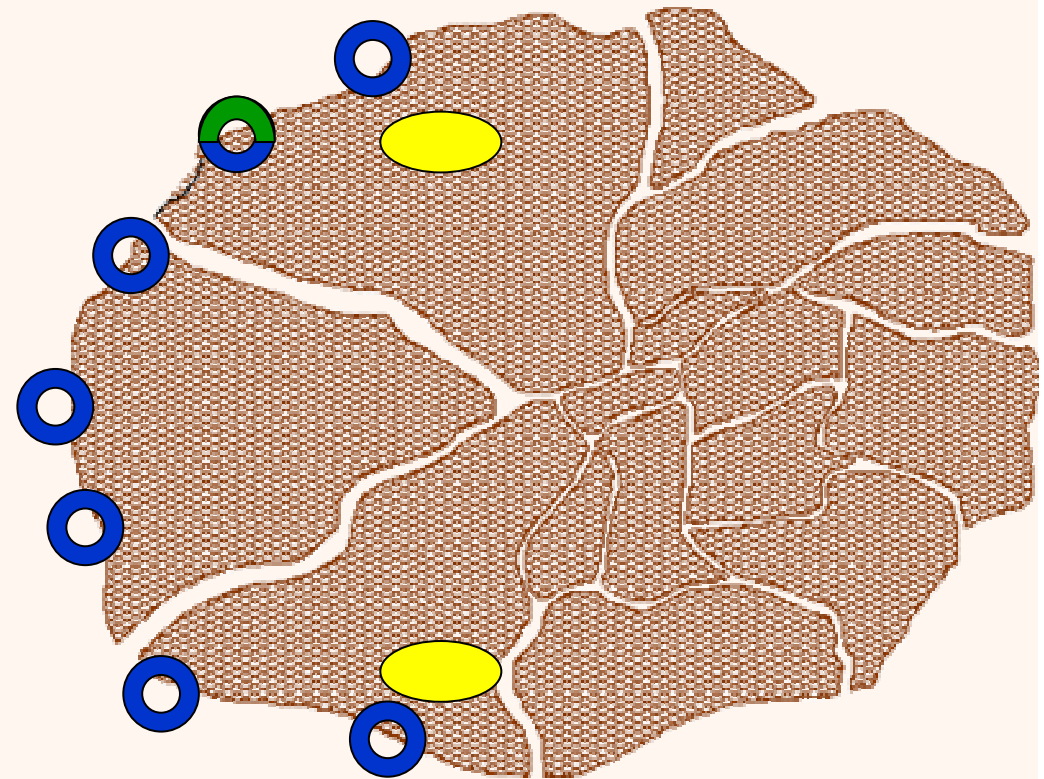


- A relier à l'hypothèse de diffusion des produits de dégradation dans la porosité fine
- Hypothèses de séquestration :
  - piégeage dans la porosité fine ou formation de liaisons covalentes
- **Majorité des résidus séquestrés = produits de dégradation**



Terre de cokerie peu polluée : A

- Re-mobilisable à l'eau
- Sorbé sur/dans la matrice
- Séquestré
- Minéralisé

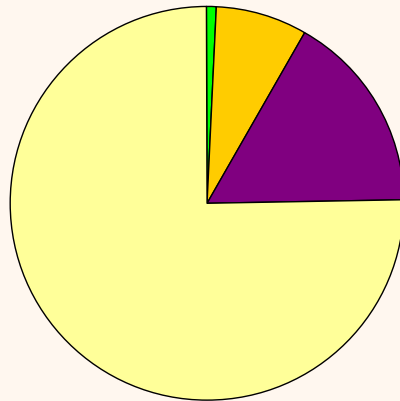
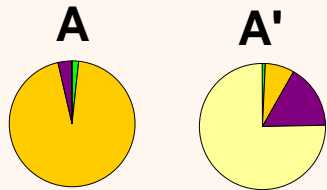


- Fluoranthène
- Bactérie
- ◌ Produit de dégradation



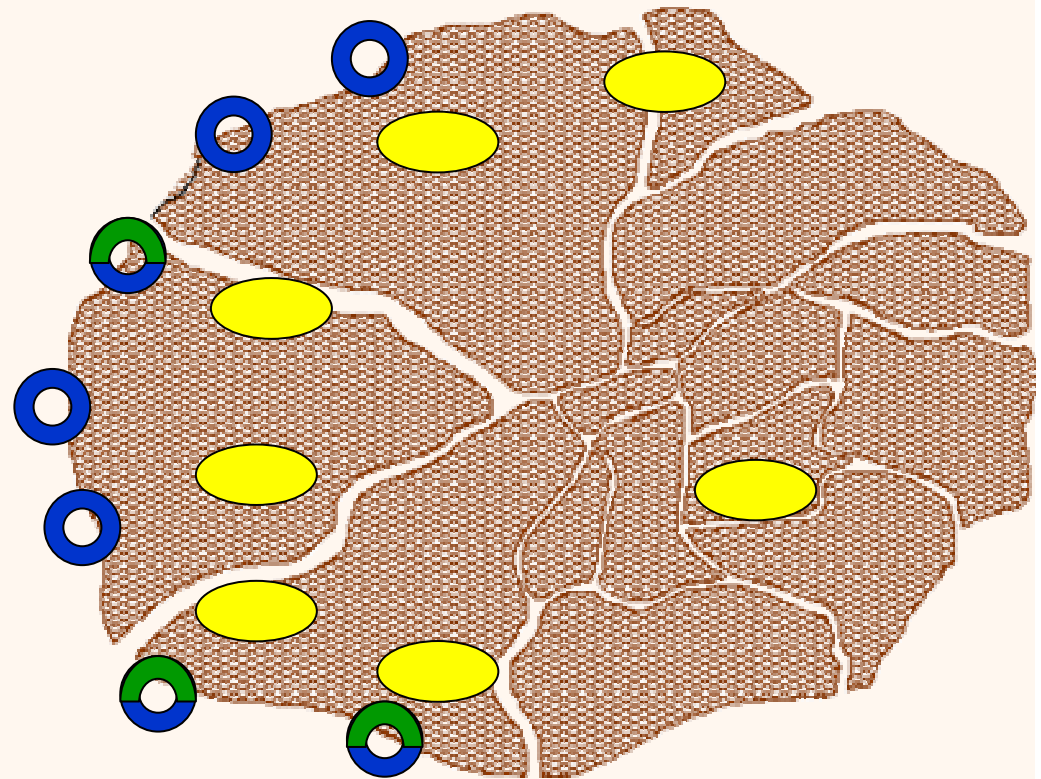
# Bilans et conclusions

3



**Terre de cokerie peu polluée  
bio-stimulée : A'**

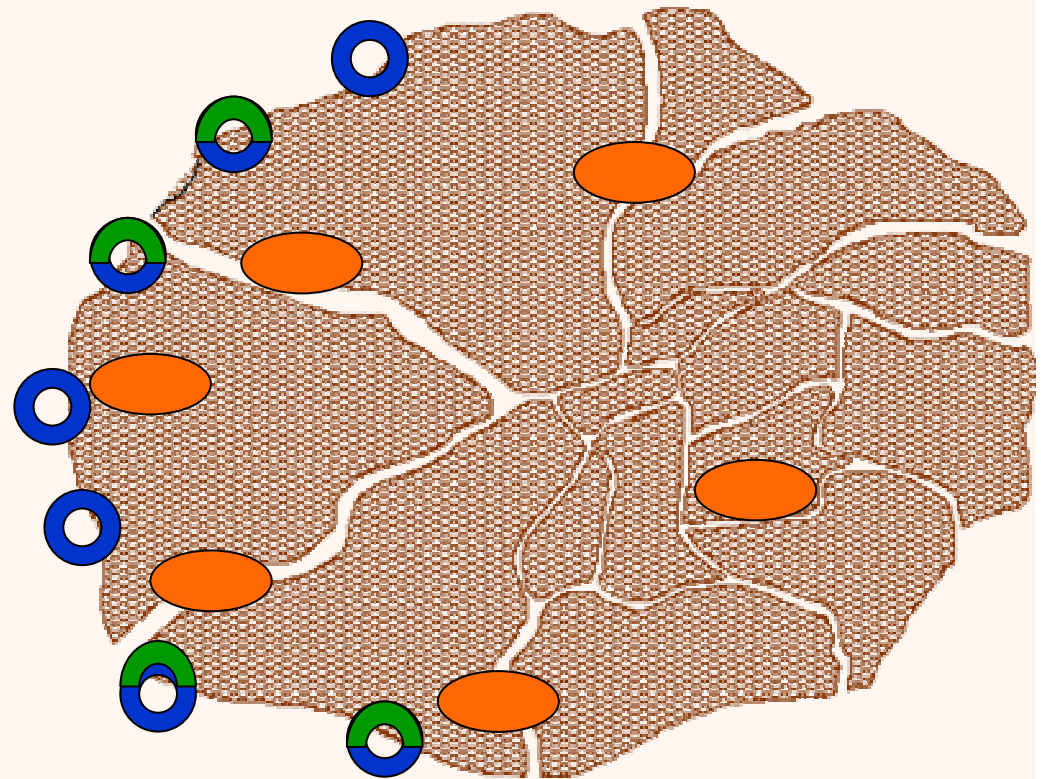
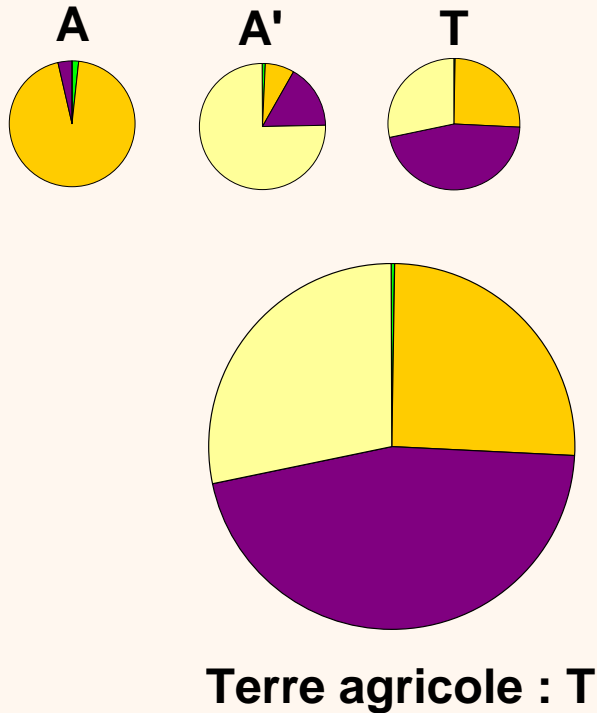
- Re-mobilisable à l'eau
- Sorbé sur/dans la matrice
- Séquestré
- Minéralisé



- Fluoranthène
- Bactérie
- Produit de dégradation

# Bilans et conclusions

3

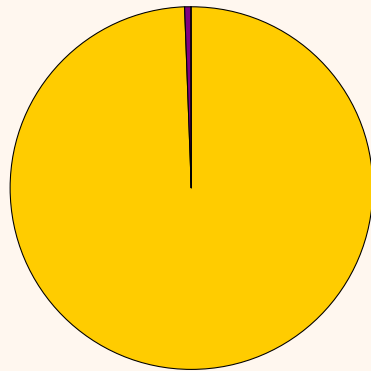
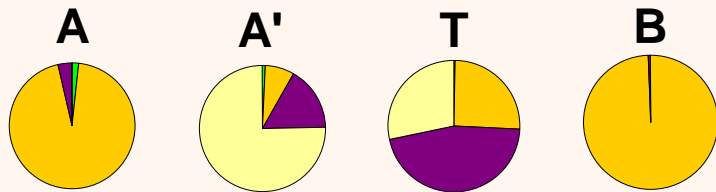


- Re-mobilisable à l'eau
- Sorbé sur/dans la matrice
- Séquestré
- Minéralisé

- Fluoranthène
- Produit de dégradation
- Bactérie non adaptée

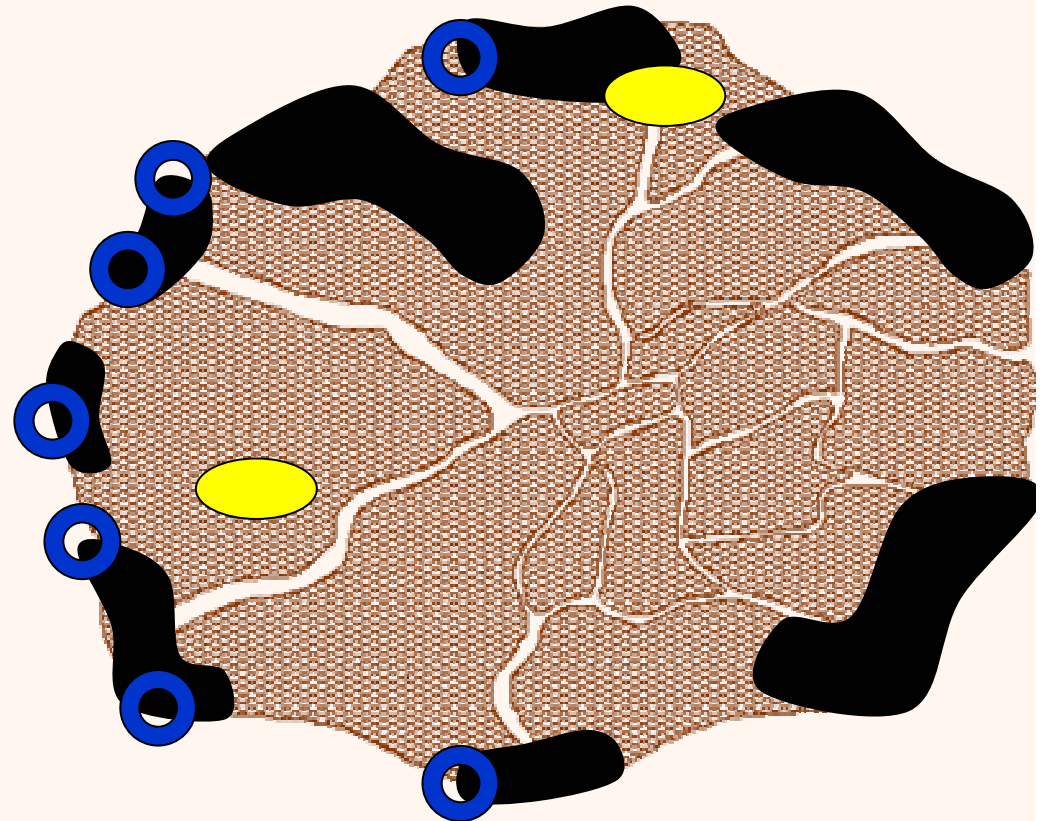
# Bilans et conclusions

3



Terre de cokerie plus polluée : B

- Re-mobilisable à l'eau
- Sorbé sur/dans la matrice
- Séquestré
- Minéralisé



- Fluoranthène
- Bactérie
- ⤿ Produit de dégradation
- ⤿ Phase goudronneuse

- **Mobilité limitée du fluoranthène**, adsorbé sur la matrice
- Résidus en solution : majoritairement produits de dégradation
- **Migration des produits de biodégradation** vers le cœur des agrégats et **séquestration**
- Influence primordiale de **l'activité de la microflore sur la séquestration**

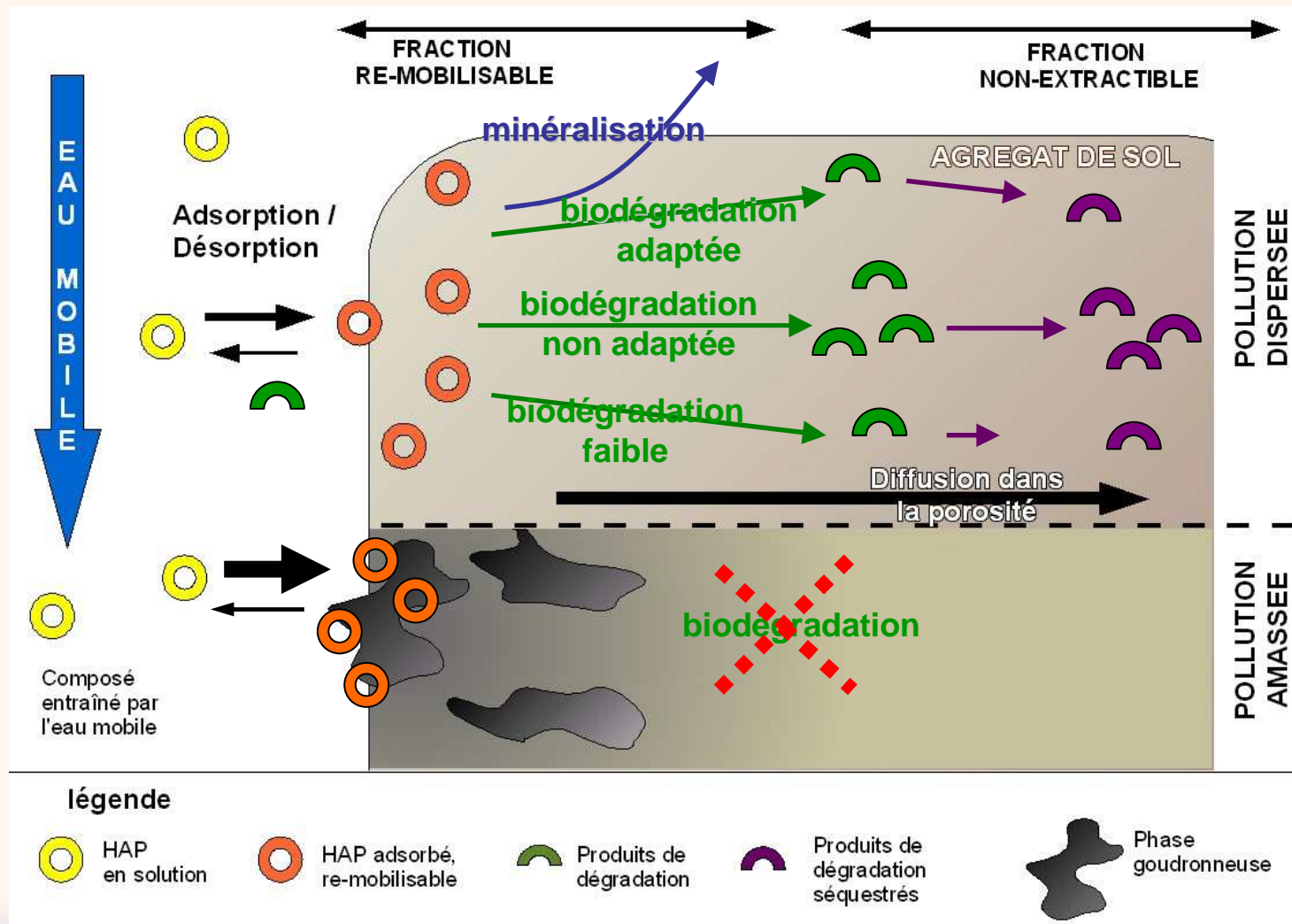


# Conclusion générale et Perspectives

# Conclusion générale

- La re-mobilisation à l'eau de HAP à partir d'une matrice polluée dépend de **l'état de la pollution**, amassée ou dispersée
- Mécanisme d'adsorption principal du fluoranthène :  
**interaction hydrophobe**
- Fluoranthène, HAP hydrophobe, **fortement adsorbé** (en particulier sur matrices hydrophobes), **peu mobile**
- Influence de **l'activité de la microflore** et de son **adaptation** à la dégradation des HAP sur le "vieillissement" d'un HAP hydrophobe

# Conclusion générale



# Applications

Dans le cadre de la gestion des sites pollués

- Diagnostic pour risques de dispersion des polluants :
  - **Etat de la pollution**, amassée / dispersée
- Gestion du site, stratégies de réhabilitation :
  - Pollution dispersée
    - ◆ Microflore active : surveillance de la ressource en eau
    - ◆ Microflore peu active : **bio-stimulation de la microflore**
  - Pollution amassée
    - ◆ Eviter le remaniement, d'exposer les surfaces polluées
    - ◆ Confinement



# Perspectives

- Difficulté du **changement d'échelle** :
  - Choix des conditions expérimentales
  - Lysimètres (Circulation de l'eau)
  - Transfert particulaire ?
- Adsorption multi-couches ?
  - Expérience contrôlée d'adsorption du FLA sur une surface avec une structure bien définie
- Bio-stimulation de la microflore
  - **Ajout de HAP sur une portion de terre qui serait ré-incorporée ?**
  - Validation et **optimisation** (rapport efficacité / quantité HAP )

Merci à tout ceux  
qui m'ont aidé à réaliser ce travail :

- Mes encadrants
- L'INERIS
- Les équipes du CNRSSP et du LSE

**Merci de votre attention !**