

# Meilleures techniques disponibles de lavage de sols contaminés par les HAP : Etude d'un procédé basé sur les cyclodextrines

C. Viglianti, Christine De Brauer, Valérie Laforest, Jacques Bourgois

## ► To cite this version:

C. Viglianti, Christine De Brauer, Valérie Laforest, Jacques Bourgois. Meilleures techniques disponibles de lavage de sols contaminés par les HAP : Etude d'un procédé basé sur les cyclodextrines. Congrès International Gestion Déchets Solides et Développement Durable (GDS/DD), Mar 2008, Hammamet, Tunisie. 6p, 2008. <emse-00358224>

**HAL Id: emse-00358224**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00358224>**

Submitted on 3 Feb 2009

**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.



## Meilleures techniques disponibles de lavage de sols contaminés par les HAP : Etude d'un procédé basé sur les cyclodextrines

Viglianti C.<sup>1,2</sup>, de Brauer C.<sup>2</sup>, Laforest V.<sup>1</sup>, Bourgois J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre Sciences, Information et Technologies pour l'Environnement – Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 Cours Fauriel – 42023 Saint-Étienne Cedex 2

<sup>2</sup> Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale, Site Carnot, 9, rue de la Physique, Villeurbanne, INSA-Lyon, LGCIE, F-69621

La pollution des sols par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) a été reconnue comme un problème majeur depuis de nombreuses années. L'impact environnemental de ces molécules hydrophobes, persistantes, aux effets toxiques (mutagènes et cancérigènes) rend nécessaire la décontamination des sites concernés.

L'efficacité des techniques de bioremédiation ou d'extraction à l'eau pure est limitée par la faible solubilité aqueuse et donc la faible biodisponibilité des HAP. Les méthodes actuelles de lavage de sols augmentent cette solubilité par l'emploi de surfactants ou de solvants organiques, mais ont pour la plupart un impact écologique et/ou humain non négligeable.

Afin de remplacer ces produits, une méthode de lavage alternative, mettant en œuvre des molécules cages d'origine naturelle, les  $\beta$ -cyclodextrines a été testée. Ces cyclodextrines permettent d'accroître la solubilité aqueuse de nombreuses molécules organiques hydrophobes par formation de complexes d'inclusion. De plus elles sont non-toxiques, biodégradables, ne forment pas d'émulsions, n'ont pas de seuil de concentration minimale d'activité et ont un coût de plus en plus faible.

La présente étude montre la faisabilité de l'extraction des HAP présents dans un panel de sols d'origine industrielle par une solution aqueuse de cyclodextrine. Les performances atteintes sont bonnes, tant pour le taux d'extraction en polluants que pour la faible fixation des cyclodextrines sur le sol, et sont peu sensibles aux variations de température. La relation entre la quantité de cyclodextrine apportée et celle de HAP extraits est quasi-linéaire dans les conditions de l'étude. Toutefois la nature de la pollution ainsi que la composition du sol (teneur en fractions fines et matières organiques notamment) influe sensiblement sur les résultats.

Le traitement des effluents aqueux générés est réalisé de manière innovante par l'emploi de résine hydrophobe qui permet d'extraire les HAP du flux par adsorption préférentielle, et de recycler la solution de cyclodextrine. Il en résulte une diminution très importante des rejets et des coûts en produits. Le procédé global a été testé en fonctionnement continu à l'échelle laboratoire et semi-pilote, validant ainsi les performances tant d'extraction des HAP que d'épuration des effluents avec une perte en cyclodextrine très limitée.

La législation environnementale européenne a évolué vers une meilleure protection de l'environnement afin d'essayer de favoriser le développement durable. Cela passe en autres par l'abaissement continu des limites d'émission dans l'environnement, de la production de déchets, et de l'efficacité énergétique. Pour chaque secteur industriel il existe ainsi des Meilleures Techniques Disponibles auquel doit se comparer favorablement tout procédé, en tenant compte du contexte local.

Afin de réaliser cette comparaison de manière simplifiée pour le lavage de sol, 3 objectifs et 20 critères ont été définis pour noter les 3 méthodes en concurrence : surfactants, solvants et cyclodextrines. Une analyse multicritères qualitative selon 5 scénarii (combinaisons du mode opératoire, de la nature du sol et de la pollution) permet de constater que dans 3 cas sur 5 l'utilisation des cyclodextrines s'avère la meilleure technique disponible.

Ce procédé novateur de traitement de sol permet ainsi un rendement d'extraction de polluant intéressant, couplé à un coût en produits chimiques faible et un rejet d'effluents limité, minimisant de manière drastique les impacts. Cette approche plus éco-compatible correspond ainsi à celle aujourd'hui recherchée de « technologie propre ».

### 1. Introduction

Les  $\beta$ -cyclodextrines (CD) sont une famille d'oligosaccharides cycliques d'origine naturelle, composés de 7 sous-unités glucopyranoses. Elles possèdent une structure en tronc de cône délimitant une cavité en leur centre, qui présente un environnement carboné apolaire et plutôt hydrophobe (squelette carboné et oxygène en liaison éther), capable d'accueillir des molécules peu hydrosolubles, tandis que l'extérieur du tore présente de nombreux groupements hydroxyles, confèrent une bonne solubilité aqueuse (mais fortement variable selon les dérivés) aux cyclodextrines. Celles-ci sont ainsi exploitées dans de nombreux domaines en raison de leur aptitude à accroître la solubilité aqueuse de nombreuses molécules organiques par formation de complexes d'inclusion. Depuis quelques années, cet effet solubilisant a fait l'objet d'études visant à extraire des polluants organiques du sol.

Notre projet vise à mettre au point un processus de lavage utilisant les cyclodextrines comme agents de solubilisation pour traiter un sol pollué industriellement par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Ces molécules sont fortement hydrophobes et présentent une forte toxicité, tant aiguë que chronique (molécules cancérogènes et mutagènes).

Pour l'étude de l'extraction des HAP par les cyclodextrines, deux protocoles ont été retenus pour travailler sur divers sols provenant de sites industriels et présentant des pollutions complexes. Ces expériences ont pour objectifs l'étude de l'évolution du relargage au cours du temps (cinétique) et la détermination de l'influence de paramètres physico-chimiques pertinents (ratio liquide/solide, température, concentration et type de cyclodextrine) sur l'efficacité d'extraction.

La deuxième partie de l'étude est le traitement des effluents obtenus (solution aqueuse contenant des cyclodextrines et des HAP). La solution retenue est la fixation des HAP par une résine hydrophobe, permettant la récupération des cyclodextrines en vue de leur recyclage.

La synthèse de ces résultats permettra d'évaluer les performances et le comportement extractif des solutions de cyclodextrines en fonction des divers paramètres, ainsi que la pertinence et l'efficacité des méthodes de recyclage, pour permettre l'élaboration du processus de traitement complet.

## 2. Extraction des HAP

Deux protocoles, ont été retenus pour l'étude statique de la dépollution des sols par une solution. Il s'agit d'une part de la méthode en milieu dispersé, aussi appelée « en batch » (agitation en flacon fermé d'un mélange de sol et de solution aqueuse de CD) et d'autre part de la méthode du batch percolant (colonne de sol fixe au travers de laquelle percole une solution de CD en boucle fermée).

Outre le protocole d'extraction, les paramètres étudiés sont la concentration en CD, le ratio Liquide/Solide, le type de CD utilisé et la température. Les cyclodextrines utilisées dans cette étude sont la  $\beta$ -cyclodextrine (BCD, naturelle), l'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine (HPCD), la méthyl- $\beta$ -cyclodextrine (MCD) et l'acétyl- $\beta$ -cyclodextrine (ACD). Les HAP ciblés sont représentatifs des HAP « légers » : le naphthalène (NAP), le phénanthrène (PHE), l'anthracène (ANT), le fluoranthène (FLUO) et le pyrène (PYR).

Les expériences de lavage de sol en vue d'en extraire les HAP ont été menées sur un panel de 7 sols provenant de sites industriels, préalablement séchés à l'air libre et tamisés à 2 mm. La pollution de ces échantillons est donc réaliste comparativement aux études menées avec des sols propres, dopés en laboratoire par des composés chimiques. Pour tous ces échantillons, l'origine de la pollution est ancienne (plus de 30 ans) et donc fortement fixée au sol. La répartition granulométrique, le taux de carbone organique et les niveaux de pollution ont été mesurés par un laboratoire indépendant et certifié, et varient fortement d'un sol à l'autre.

La première phase de l'étude a été de déterminer la cinétique d'extraction des HAP. Il s'est avéré que pour tous les sols, la concentration en HAP extraits dans la solution de CD atteignait un état stationnaire très rapidement. Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre est de moins de 10 minutes après le contact liquide-sol, ce qui permet dans la plupart des cas de négliger les problèmes de cinétique.

Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier la concentration en cyclodextrine dans la gamme 15 à 100 g.L<sup>-1</sup> afin d'étudier l'incidence de ce paramètre sur la concentration en HAP extraite. Cette étude exclue la BCD en raison de sa trop faible solubilité aqueuse (18 g.L<sup>-1</sup> à 20°C).

Quel que soit le protocole, et le sol étudié, les résultats montrent que dans ce domaine de concentration, l'efficacité d'extraction de la cyclodextrine croît presque proportionnellement avec sa concentration, le profil de concentration de HAP étant quasiment linéaire avec la concentration en CD.

Les résultats obtenus sont similaires lorsque le ratio liquide-solide est modifié (entre 3 et 12), à concentration de CD constante. A nouveau, l'extraction des HAP croit de manière quasi-linéaire avec le volume de solution de lavage (et donc avec la quantité de CD) quelque soit le protocole et le sol mis en œuvre.

La température est un paramètre de contrôle et d'optimisation très important du point de vue procédé. Généralement, la solubilité des polluants est tributaire des variations de température (avec le plus souvent une augmentation de la solubilité, et donc de l'extraction quand la température augmente).

Dans le cas de l'extraction par les cyclodextrines, on observe que les concentrations extraites sont remarquablement quasi-constantes en fonction de la 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 (enthalpie de complexation négative). La relative insensibilité 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 dont l'efficacité baisse avec la température.

Quelque soit les expériences, la hiérarchie :  $MCD \approx ACD > HPCD >> BCD$  est toujours respectée vis-à-vis de l'efficacité d'extraction (fig. 1a). Pour de faibles quantités (jusqu'à environ  $50 \text{ mmol.kg}^{-1}$  sol), la différence entre HPCD et MCD semble négligeable et leur utilisation conduit à des valeurs d'extractions similaires (fig. 1b). Au-delà la MCD paraît légèrement plus performante (accroissement de 10% de l'extraction vers  $150 \text{ mmol.kg}^{-1}$  sol). La BCD est clairement beaucoup moins efficace (fig. 1a) et son emploi 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).

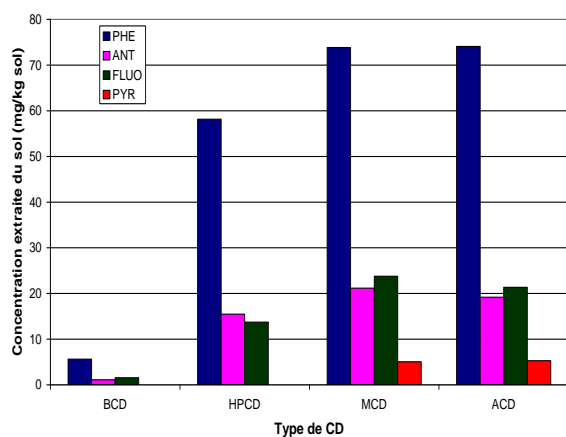


fig. 1a. Comparaison de l'efficacité d'extraction de 3 HAP pour 4 CD (sol 4, batch,  $L/S=3$ ,  $22^\circ\text{C}$ ,  $[CD]=30 \text{ g.L}^{-1}$ , sauf  $[BCD]=15 \text{ g.L}^{-1}$ )

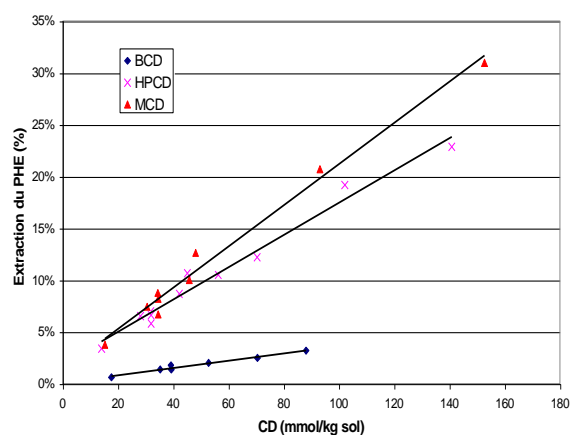


fig 1b. Pourcentage de phénanthrène extrait en fonction de la quantité de cyclodextrine pour 3 CD (sol 1, batch percolant,  $22^\circ\text{C}$ )

Après étude des mêmes paramètres en batchs percolants et batchs, il apparaît que l'on obtient de meilleurs résultats avec le protocole en milieu dispersé (environ +10%), bien que le comportement d'extraction (linéarité et pente des concentrations en HAP extraite en fonction de la quantité de CD apportée) soit le même. La différence d'efficacité est probablement due 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 résultats d'abattelements en HAP pour le panel de 7 sols considérés sont variables : en prenant l'exemple du phénanthrène, dans des conditions identiques (milieu agité, ratio liquide-solide de 3,  $[HPCD]=30 \text{ g.L}^{-1}$ ) l'extraction varie de 13 % de la pollution initiale à moins de 1 %. Cette variabilité peut s'expliquer par les différences de taux de carbone organique ou d'argile dans le sol ou de la nature même de la pollution (présences de nodules de goudron ou pollution plus diffuses). Toutefois aucune corrélation claire basée sur le taux de matière organique, la granulométrie ou le niveau de pollution n'a pu être établie et il semble que la nature même de la pollution (vieillesse, composition...) soit un paramètre important pour l'efficacité de l'extraction des HAP. Néanmoins, au vu de ces expériences il apparaît de manière générale que l'efficacité de l'utilisation de cyclodextrines

pour extraire les HAP chute notablement en présence d'un fort taux d'argile ou de matières organiques. Ces éléments fixent non seulement les polluants mais peuvent adsorber sensiblement les cyclodextrines.

### 3. Traitement des effluents et procédé complet

Le traitement des effluents est une étape indispensable pour obtenir un procédé global de lavage de sol. Du fait du coût non négligeable des cyclodextrines, il est préférable de pouvoir séparer et recycler celles-ci plutôt que de les détruire en même temps que les HAP (incinération, photocatalyse).

La technique d'épuration par résine hydrophobe, ici l'Amberlite XAD-2, a été retenue. Le flux aqueux à traiter passe sur un lit de résine, qui adsorbe préférentiellement les HAP, le flux traité contenant les cyclodextrines étant alors réutilisable pour une nouvelle extraction. Une fois la résine saturée, celle-ci est lavée par un solvant organique (acétone, éthanol, dichlorométhane...), de manière à obtenir une solution organique concentrée en HAP. Les cyclodextrines sont faiblement fixées, mais de manière réversible au cours du traitement.

Cette méthode de traitement des effluents générés par le lavage présente le double avantage de concentrer la pollution extraite dans un faible volume, et de permettre la réutilisation de la solution de cyclodextrines, minimisant ainsi les volumes de liquides nécessaires et la quantité de cyclodextrine mise en oeuvre pour le procédé.

L'étude cinétique a montré que l'épuration d'effluents réels provenant d'un lavage de sol était possible, mais que la cinétique d'adsorption des HAP est beaucoup plus longue que celle d'extraction des HAP du sol par les cyclodextrine. Pour ordre de grandeur, à 21 °C et avec 40 g de résine par litre d'effluent, il faut environ 3 heures pour adsorber plus de 95 % des HAP en solution (concentration initiale de 1,25 mg.L<sup>-1</sup>). La présence dans les effluents de lavage de matière organique non déterminée peu provoquer une baisse des performances d'épuration, par l'adsorption concurrentielle de diverses molécules.

Cette cinétique assez lente implique soit l'utilisation d'une quantité plus importante de résine, soit un temps de contact suffisant. Un autre facteur d'optimisation est la température car, contrairement à l'extraction, peu sensible à la température, l'adsorption des HAP par la résine dépend fortement de la température. Lors de tests en batch il a été relevé que 70 % des HAP étaient adsorbés en 2 h à 35 °C contre une adsorption totale à 60 °C dans le même laps de temps.

Ainsi pour une épuration utilisant des colonnes de résine de quantité fixe, le débit sera la variable d'ajustement. Pour maintenir des temps de contact suffisants celui-ci sera donc plus faible que celui nécessaire à l'opération d'extraction des HAP du sol.

Le procédé de dépollution global, extraction puis épuration, a été testé en fonctionnement continu à l'échelle laboratoire, par lixiviation de colonnes en milieu saturé (50 g de sol), et l'échelle semi-pilote en milieu non saturé (11 kg de sol). Le flux de solution circulait dans les deux cas en boucle fermée, seule la résine étant éventuellement changée en cas de saturation. Des analyses de concentration de HAP en solution sont réalisées sur des prélèvements effectués sur la solution sortant de la colonne.

Ce type de manipulation permet d'observer en continu l'évolution de l'efficacité de la solubilisation des polluants en fonction du volume élué. Les paramètres de contrôle sont ici aussi la concentration et le type de cyclodextrine, mais il faut y ajouter le débit de la solution, déterminant le temps de contact.

La concentration en HAP des effluents aux débuts de ces tests est comparable à celles obtenues lors des essais en percolation de colonnes, mais elle chute rapidement (fig. 2). Cela montre que l'opération de solubilisation est sujette à des contraintes diffusionnelles, certainement au passage de l'interface goudron-eau. Un arrêt du flux de solution pendant quelques heures permet de retourner à l'équilibre chimique, provoquant un pic de concentration lors de la reprise du test, proche des valeurs en HAP obtenues à l'équilibre (fig. 2, partie 0-2500 mL élués). L'emploi d'un débit plus faible minimise les effets d'un redémarrage du flux de solution après une pause de plusieurs heures (fig. 2, partie >2500 mL élués). Toutefois les performances en fonction du volume élué sont globalement peu impactée par la présence ou non de variation de concentrations.



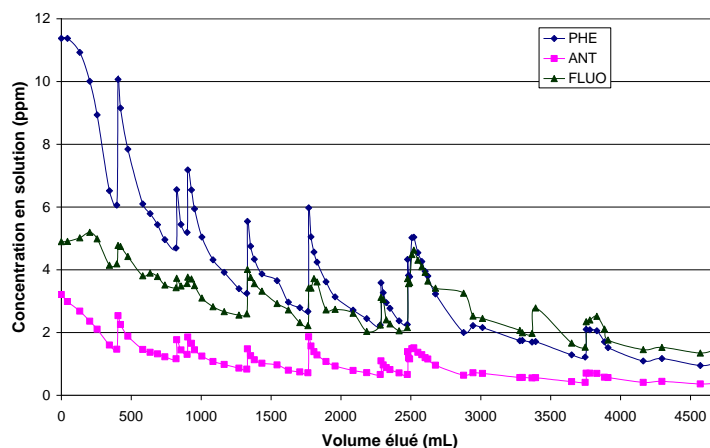


fig. 2. 50g de sol 4, élution de HPCD à 20 g.L<sup>-1</sup>, débit variable (0-2500 mL: 0.9 mL.min<sup>-1</sup>, >2500 mL: 0.28 mL.min<sup>-1</sup>)

A l'échelle laboratoire les performances obtenues sont bonnes mais varient selon les sols : pour le sol 1, environ 90 % d'abattement sur le total des 16 HAP de l'USEPA, avec un apport cumulé de 8 kg de HPCD par kg de sol. Pour d'autres sols, les abattement sont plus faibles (53 % avec 9,7 kg de HPCD / kg de sol, 70 % avec 18,6) mais les pollutions initiales sont bien plus élevées. Il faut noter que l'apport en cyclodextrines peut être fourni par une forte concentration en HPCD ou un grand volume moins concentré sans impact sur les performances.

A l'échelle semi pilote, le débit de travail semble être optimal en dessous de 1 volume de pores élué par jour. Les abattements constatés sont alors excellents, compris entre 80 et 50 % selon les échantillons prélevés, pour seulement 103 L de HPCD à 30 g.L<sup>-1</sup> élués, soit un ratio liquide-solide inférieur à 10. Les différences de rendement sont dues à l'écoulement spécifique, non saturé, imposé par la colonne de test.

#### 4. Approche de Meilleure Technique Disponible

La législation environnementale européenne 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 d'énergie, etc. La législation actuelle 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. Afin de réaliser cette comparaison de manière simplifiée pour le lavage de sol, 3 objectifs (impacts humains et environnementaux, faisabilité industrielle et faisabilité économique), détaillés en 20 critères pertinents, ont été définis pour noter les 3 méthodes en concurrence : surfactants, solvants et cyclodextrines. Une analyse multicritères qualitative selon 5 scénarii (combinaisons du mode opératoire, de la nature du sol et de la pollution) permet de constater que dans 3 cas sur 5 l'utilisation des cyclodextrines constitue la meilleure technique disponible :

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.

Cette étude a ainsi permis de proposer une approche novatrice de la dépollution de sols contaminés par les HAP qui permet, avec de bonnes performances techniques et économiques, de les traiter de manière plus éco-compatible.