



HAL
open science

Utilisation des cyclodextrines pour la dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Christophe Viglianti, Valérie Laforest, Christine de Brauer, Jacques Bourgois

► **To cite this version:**

Christophe Viglianti, Valérie Laforest, Christine de Brauer, Jacques Bourgois. Utilisation des cyclodextrines pour la dépollution des sols contaminés par les hydrocarbures aromatiques polycycliques. 11e congrès de la Société Française du Génie des Procédés, Oct 2007, Saint Etienne, France. emse-00410465

HAL Id: emse-00410465

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00410465>

Submitted on 26 Nov 2021

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Utilisation des cyclodextrines pour la dépollution des sols contaminés par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

VIGLIANTI Christophe^{a,b,*}, LAFOREST Valérie^a, DE BRAUER Christine^b, BOURGOIS Jacques^a

^a Centre Sciences, Information et Technologies pour l'Environnement – Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 Cours Fauriel – 42023 Saint-Étienne Cedex 2

^b Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale, Site Carnot - INSA de Lyon, 9, rue de la Physique - 69621 Villeurbanne Cedex

Résumé

La pollution des sols par des composés organiques comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) a été reconnue comme un problème majeur depuis de nombreuses années. L'efficacité des techniques actuelles est limitée par la faible solubilité aqueuse et donc la faible biodisponibilité des HAP. Cette solubilité peut être accrue par l'emploi de surfactants, d'agents complexants, voire de solvants organiques mais qui ont pour la plupart un impact écologique non négligeable. Les β -cyclodextrines se présentent comme une alternative intéressante. Ce sont de molécules-cages naturelles permettent d'accroître la solubilité aqueuse de nombreux composés hydrophobes par formation de complexes d'inclusion. Elles sont non-toxiques, biodégradables, ne formant pas d'émulsions et de coût modéré. Cette étude explore une nouvelle possibilité de décontaminer des sols pollués par des HAP en utilisant les cyclodextrines comme agents de solubilisation et une résine lipophile pour traiter les effluents produits.

L'extraction des HAP par des solutions aqueuses de divers types de cyclodextrines (formes naturelle et substituées) a été menée sur un panel de sols provenant d'anciennes usines, qui représente de manière réaliste des problèmes environnementaux concernant les sites contaminés par des HAP. La diversité des caractéristiques chimico-géologiques de ces sols a mis en valeur leurs importances dans les performances d'extraction des cyclodextrines. Divers paramètres ont été testés comme la concentration en cyclodextrine, la température, le ratio liquide/solide, ou protocole d'extraction. Les performances atteintes sont bonnes, avec un taux d'extraction en polluants satisfaisant et linéaire par rapport à la concentration en cyclodextrine utilisée ou encore du ratio liquide/solide employé. De plus la température n'influe que très peu sur les performances.

Le recyclage des effluents obtenus a pour but de concentrer les polluants et de séparer la cyclodextrine des polluants en vue de sa réutilisation. Une résine lipophile permet de fixer préférentiellement les HAP des effluents, et ainsi d'épurer la solution qui peut être réutilisée, minimisant ainsi les coûts en composé actif. La réactivation de la résine se fait par un lavage aux solvants organiques.

Le procédé global a pu être testé, validant ainsi les performances tant d'extraction des HAP que le recyclage des cyclodextrines, avec une perte en produits très limitée. La fraction de cyclodextrine restant dans le sol favorise de plus la biodégradation des polluants restants. Ce process innovant 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, correspondant ainsi à une approche aujourd'hui recherchée de technologie propre.

Mots-clés : Cyclodextrine; Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP); Traitement de sols

1. Introduction

Les β -cyclodextrines (CD) sont une famille d'oligosaccharides cycliques d'origine naturelle, composés de 7 sous-unités glucopyranoses. Ces molécules-cages découvertes en 1891 par Villiers proviennent de la transformation de l'amidon par la bactérie *Bacillus macerans*. Elles possèdent une structure en tronc de

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : viglianti@emse.fr

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, assurant la bonne solubilité (mais fortement variable selon les dérivés) des cyclodextrines en milieu aqueux. De nombreux dérivés ont été synthétisés afin d'en améliorer la solubilité et les propriétés complexantes.

Les cyclodextrines 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 (Del Valle, 2004). Depuis quelques années, cet effet solubilisant a fait l'objet d'études visant à extraire des polluants organiques du sol (Brusseau et al, 1994, Badr et al, 2004, Chatain et al, 2004)

Notre projet vise à mettre au point un process de lavage utilisant les cyclodextrines comme agents de solubilisation pour traiter un sol pollué industriellement par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les HAP sont formés lors de la combustion incomplète ou de la pyrolyse de matières organiques. Ces molécules sont fortement hydrophobes et présentent une forte toxicité, tant aiguë que chronique (molécules cancérogènes et mutagènes). Les activités industrielles associées à la production et à l'utilisation de matériaux contenant des HAP sont la gazéification / liquéfaction de combustibles fossiles, la production et utilisation de goudron de houille et d'asphalte, le raffinage / distillation de pétrole brut et de ses dérivés, etc. Les sites contaminés se situent souvent en zone urbaine ou péri-urbaine du fait de l'expansion géographique des villes depuis l'installation des usines incriminées (cas courant des usines produisant du gaz de ville à partir de la houille dans la première moitié du XX^e siècle), rendant le traitement de ces sols indispensable.

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). Plusieurs approches sont possibles, et celles permettant la récupération des cyclodextrines en vue de leur recyclage seront privilégiées du fait du coût. La solution retenue dans ce travail est la fixation des HAP par des résines polymériques adéquates.

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 process de traitement complet.

2. Extraction des HAP

Deux méthodes, très différentes en termes de génie chimique, ont été utilisées pour l'étude statique de la dépollution des sols par une solution. Il s'agit de la méthode en milieu dispersé, aussi appelé « en batch » (agitation en flacon fermé d'un mélange de sol et de solution aqueuse de CD) et de la méthode du batch percolant (colonne de sol fixe au travers de laquelle percole une solution de CD en boucle fermée). Le batch agité (milieu dispersé) s'apparente à un réacteur parfaitement agité multiphasique (phase liquide aqueuse, phase liquide hydrophobe et phase solide), tandis que le batch percolant correspond à un réacteur multiphasique à lit fixe. Chacune de ces méthodes possède ses avantages et inconvénients :

_ Les batches permettent d'obtenir rapidement les isothermes de partage, mais s'accompagnent d'une déstructuration du sol, produisant ainsi des résultats maximisés (la surface spécifique du sol est fortement augmentée). Ce protocole s'apparente à un lavage de sol en tambour avec solvant.

_ Les batches percolants immobilisent le sol, et reproduisent ainsi des conditions hydrodynamiques proches de celles rencontrées lors d'une dépollution in situ par pompage. En effet les conditions hydrogéologiques représentent assez bien un sol tassé (grâce au conditionnement incrémentiel des colonnes), avec une mobilisation très faible du sol.

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 le β -cyclodextrine (BCD, naturelle), l'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HPCD), la méthyl- β -cyclodextrine (MCD) et l'acétyl- β -cyclodextrine (ACD). Les HAP ciblés sont représentatifs des HAP à 2 et 3 cycles : le

naphtalène (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 diverses usines. 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. Les niveaux de pollution ont été mesurés par un laboratoire indépendant et certifié, et varient fortement d'un sol à l'autre (tab.1). De même, la granulométrie et le taux de carbone organique ont été déterminés afin d'évaluer l'incidence éventuelle de ces paramètres sur les résultats expérimentaux. Les sols bruts ainsi récupérés ont été séchés à l'air libre pendant plusieurs semaines, puis tamisés à 2 mm. L'étude ne concerne que la fraction inférieure à 2 mm.

Tab.1 Récapitulatif des principales caractéristiques des sols étudiés, valeurs exprimées en pourcentage (%) de la masse sèche des échantillons (fractions inférieures à 2 mm des sols industriels). La pollution totale en HAP est la somme des teneurs des 16 HAP de la liste de l'USEPA

Référence sol	COT (%)	Fraction 0-2 μm (%)	Fraction 2-50 μm (%)	Fraction 50-2000 μm (%)	Total HAP mg/kg sol
1	0,77	1,9	3,7	94,4	626
2	7,02	17,4	37,4	45,3	1639
3	9,15	28,8	42,6	28,6	5802
4	5,6	36,9	52,1	11	7171
5	12,7	15,3	30,9	53,8	2234
6	4,76	24,5	48,6	26,9	3977
7	13,9	7,9	18,2	73,9	1706

Pour tous les sols étudiés, la première phase de l'étude a été de déterminer la cinétique d'extraction des HAP. Il s'est avéré que dans tous les cas, 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⁻¹ 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⁻¹ 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.

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 la solubilité est exclu pour des raisons économiques). Ainsi, une même quantité de sol a été lavé par différents volumes de solutions à la même concentration de CD 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. A nouveau, l'extraction des HAP croît de manière quasi-linéaire avec le volume de solution lavante (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. En effet l'enthalpie de complexation est négative et d'après la loi de Van't Hoff le complexe se dissocie quand la température augmente (Blyshak et al, 1990).

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 (Krauss and Wilcke, 2001).

Quelque soit les expériences, la hiérarchie : $MCD \approx ACD > HPCD \gg BCD$ est toujours respectée vis-à-vis de l'efficacité d'extraction (fig. 1a). Pour de faibles quantités (jusqu'à environ 50 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 mmol.kg⁻¹ 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 (fig. 1a). Par exemple, l'extraction du phénanthrène n'étant que faiblement influencée par l'accroissement de la quantité de BCD (fig. 1b). L'utilisation de la BCD 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). Pour tous les HAP considérés, la même hiérarchie d'efficacité entre les cyclodextrines est respectée.

On peut noter que sur le sol 1 les valeurs d'extraction avec de l'eau pure (L/S=3, 20°C) sont de l'ordre de 0,19% pour le phénanthrène et 0,16% pour l'anthracène, comparé aux 19% et 28% environ obtenus avec 150 g de HPCD par kg de sol traité en batch percolant (environ 105 mmol/ kg sol). Ce qui représente dans ce cas un accroissement de l'efficacité d'un facteur 100 au minimum.

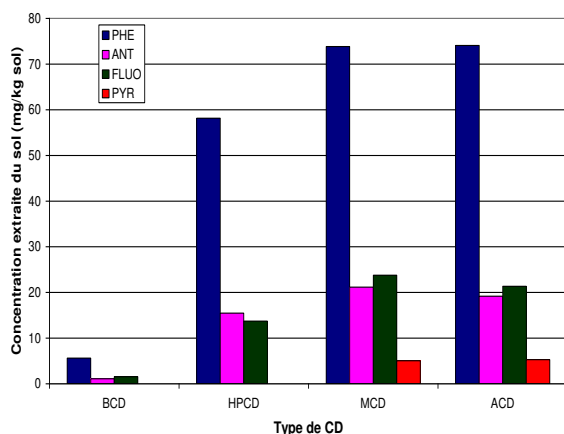


fig. 1a. Comparaison de l'efficacité d'extraction de 3 HAP pour 4 CD (sol 4, batch, L/S=3, 22°C, [CD]=30 g.L⁻¹, sauf [BCD]=15 g.L⁻¹)

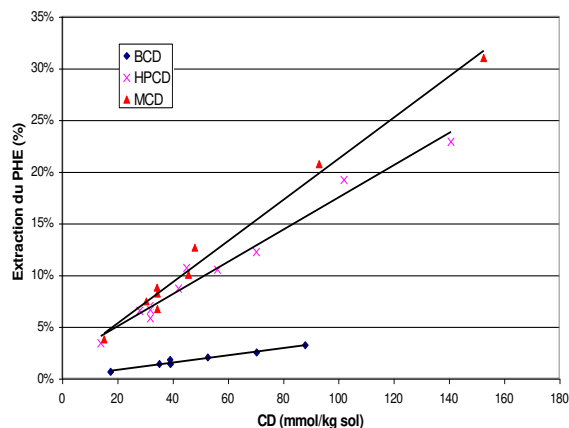


fig 1b. Pourcentage de phénanthrène extrait en fonction de la quantité de cyclodextrine pour 3 CD (sol 1, batch percolant, 22°C)

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.

Le comportement à l'extraction de plusieurs sols permet de montrer l'importance de la composition du sol et de la nature de la pollution dans l'efficacité du traitement (tab. 2). Ainsi, une pollution équivalente, comme pour les sols 2 et 7, ne conduit pas à des abattements en HAP ou de concentrations en HAP dans la solution de lavage similaires.

tab. 2. Valeurs d'abattement des HAP en protocole batch, par la HPCD (30 g.L⁻¹), agitation 48h, 22°C, ratio L/S = 3

Ref. sol	Total HAP mg/kg sol	PHE	ANT	FLUO
1	626	12,8%	13,5%	8,5%
2	1639	6,7%	3,8%	3,0%
3	5802	4,5%	2,3%	1,3%
4	7171	4,0%	3,6%	1,4%
5	2234	1,2%	6,0%	2,4%
6	3977	2,2%	1,7%	1,5%
7	1706	0,5%	1,1%	4,8%

Les principales raisons avancées sont des taux plus élevés en carbone organique total et en fines, contenant notamment les argiles. La matière organique tout comme l'argile est réputée fixer fortement les composés organiques hydrophobes. Or les cyclodextrines ne sont pas des solvants et leur effet solubilisant est dû à la complexation en milieu aqueux des molécules hydrophobes. De plus le type de pollution étudiée se présente souvent sous forme de goudrons, ce qui peut entraîner des contraintes diffusionnelles fortes au sein de la phase hydrophobe contenant les polluants (McCray et Brusseau, 1999). Ainsi, si la cinétique de relargage de ces molécules est très faible, l'effet de déplacement de l'équilibre chimique de relargage assuré par les cyclodextrines reste faible sur l'échelle de temps étudié.

L'effet global de la présence en quantité importante de matières organiques et/ou d'argiles dans le sol est donc de limiter la mise en solutions des HAP par les cyclodextrines. Dans le cas du sol 1, le faible taux de carbone organique ainsi que la composition « sableuse » (94% de la fraction étudiée) associée à un faible taux de fractions fines permet d'observer une action très efficace des cyclodextrines.

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 (vieillessement, composition...) soit un paramètre important pour l'efficacité de l'extraction des HAP.

Toutefois 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. En conséquence, ce procédé paraît destiné à la dépollution de fractions du sol supérieures au millimètre, ce qui correspond par ailleurs à la demande industrielle. En effet la pollution se concentrant majoritairement dans les fractions de faible granulométrie, les professionnels du secteur pratiquent couramment un tri granulométrique pour déterminer le seuil de coupure en dessous duquel le sol n'est pas traitable. La fraction non traitable est alors détruite et peut représenter un volume de déchet conséquent. L'intérêt du lavage en présence de cyclodextrine pourrait être d'abaisser le point de coupure lors du tri, réduisant le volume des déchets, et donc le coût total de traitement.

3. Traitement des effluents

Le traitement des effluents est une étape indispensable pour « boucler » le process de lavage du 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).

Parmi les solutions possibles, la technique d'épuration par résine est simple et repose sur un principe similaire aux colonnes échangeuses d'ions : le flux aqueux à traiter passe sur un lit de résine lipophile, et celle-ci adsorbe préférentiellement les HAP très hydrophobes à sa surface. Le flux traité est alors réutilisable pour une nouvelle extraction, puisque les cyclodextrines sont faiblement fixées, et de manière réversible. Une fois la résine saturée, celle-ci est lavée par un solvant organique (acétone, éthanol, dichlorométhane...), et on obtient une solution organique concentrée en HAP.

Des tests ont été menés avec de la résine de type polymère styrène-divinylbenzène, produit utilisé depuis de nombreuses années pour la concentration de HAP dans des flux gazeux (Pyysalo et al, 1987). Cette résine se présente sous forme de billes millimétriques, et elle a été testée dans un premier temps en protocole de type batch, puis conditionnée en colonne.

L'étude cinétique en batches a révélé qu'en présence d'effluents réels provenant d'un lavage de sol avec des CD elle fixait efficacement les HAP. Toutefois, la cinétique d'adsorption est beaucoup plus longue que celle d'extraction des HAP du sol par les cyclodextrine (fig.2). 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⁻¹).

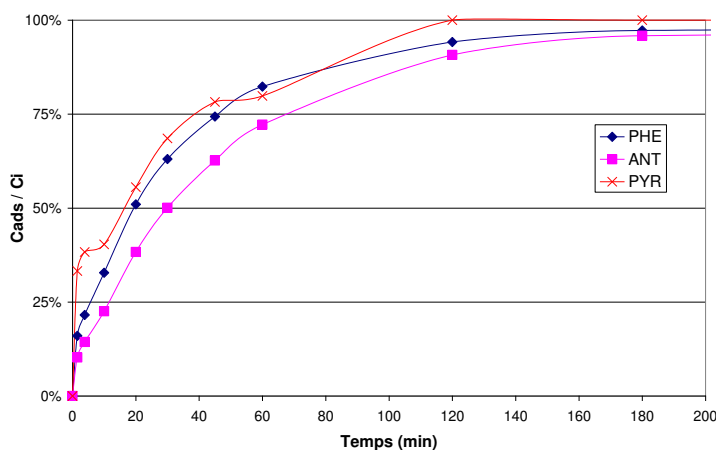


fig. 2. Cinétique d'adsorption des HAP d'un effluent de lavage du sol 1, évolution temporelle du pourcentage concentration adsorbée sur résine (C_{ads} , [PHE]=1.25 mg.L⁻¹, [ANT]=0.6 mg.L⁻¹, [PYR]=0.15 mg.L⁻¹) par rapport à la concentration initiale (C_i). (batch, 21°C, 40g/L de résine)

Cette cinétique assez lente peut être compensée par l'utilisation d'une proportion plus importante de résine. Avec un temps de contact d'une heure, environ 50% des HAP sont adsorbés avec 20 g.L⁻¹ de résine contre plus de 95% avec 80 g.L⁻¹.

La présence de matières organiques du sol en solution est un autre paramètre limitant l'efficacité de la dépollution des effluents, puisqu'elles se fixent aussi sur la résine (coloration jaunâtre de la résine). Ainsi les expériences réalisées avec des HAP purs surestiment la capacité de traitement de la résine par rapport à celles utilisant des effluents de sols dépollués.

Un autre facteur important est celui de la température : contrairement à l'extraction qui est 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.

Le temps de contact apparaissant comme un paramètre important et limitant, et comme en pratique le traitement des effluents devra s'effectuer en continu, il a été nécessaire de réaliser des tests sur colonnes de résine. Plusieurs paramètres entrent en jeu comme la température et la composition de l'effluent, qui contient non seulement des HAP et de la cyclodextrine, mais aussi de nombreuses molécules organiques issues du sol. La capacité de rétention des HAP par la résine peut donc être diminuée par l'adsorption concurrentielle de diverses molécules.

De nombreuses expériences ont été menées montrant que la capacité d'adsorption des HAP est limitée par le débit employé. La concentration en HAP dans le flux sortant de la résine dépasse plus rapidement le seuil de régulation fixé (1 mg.L⁻¹ de HAP totaux), mais aussi la masse totale de HAP fixée par la résine arrivée à « saturation » (flux sortant de concentration quasi-identique à celle d'entrée) est beaucoup plus faible. Ainsi, à cause de la cinétique lente d'épuration, il sera nécessaire de travailler avec des temps de contacts suffisants afin de minimiser la masse de résine à employer.

4. Étude du process complet

Après avoir déterminé des valeurs maximales d'extraction des HAP à l'équilibre sous diverses conditions, la seconde partie de l'étude de la dépollution des sols a été celle de l'examen du comportement en

extraction continue. Le protocole opératoire retenu a été la lixiviation de colonne, en milieu saturé. Comme pour la percolation de colonne, il s'agit de faire passer un flux ascendant de solution à travers une colonne verticale de sol, mais cette fois sans faire recirculer la solution. 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. 3). On se retrouve rapidement hors de l'équilibre chimique si le débit utilisé, et donc le temps de passage du liquide dans la colonne, est trop fort, ce qui nuit au rendement de l'opération. Un arrêt du flux de solution pendant quelques heures provoque un pic de concentration lors de la reprise du test, donnant des valeurs en HAP proches de celles obtenues à l'équilibre (fig. 3, partie 0-2500 mL élués). L'emploi d'un débit plus faible a minimisé les effets d'un redémarrage du flux de solution après une pause de plusieurs heures (fig. 3, partie >2500 mL élués).

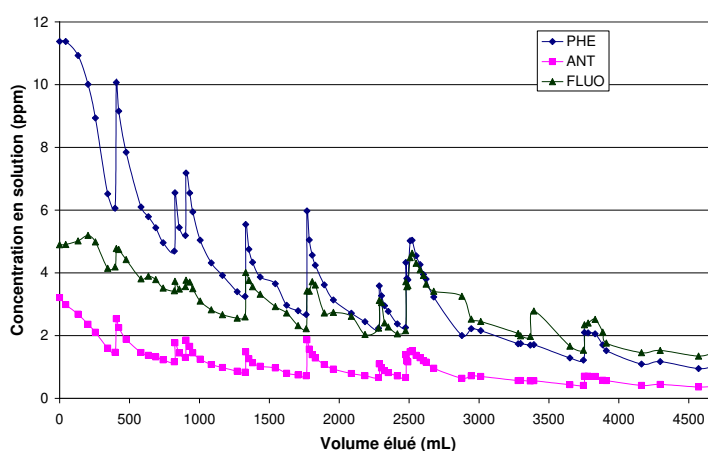


fig. 3. Sol 4, élution de HPCD à 20 g.L⁻¹, débit variable (0-2500 mL: 0.9 mL.min⁻¹, >2500 mL: 0.28 mL.min⁻¹)

Un débit faible semble recommandé car bien que le temps nécessaire à la complexation soit petit, il apparaît ici des contraintes diffusionnelles. Des études ont été menées ailleurs montrant l'appauvrissement du film de contact du goudron avec l'eau, limitant peu à peu la diffusion des molécules hydrophobes (Bayard et al, 2000). Ainsi, l'épuisement en HAP dans le goudron au cours de l'extraction en diminue peu à peu les performances. Toutefois, la concentration de sortie des HAP tend à se stabiliser dans le cas de pollutions importantes.

Les expériences réalisées avec des concentrations faibles en HPCD (2% masse) ont conduit à de bons résultats (tab. 3).

tab. 3. Valeurs d'abattement en pourcentage de 4 HAP par HPCD à 20 g.L⁻¹, colonne de 50 g de sol, température ambiante

Ref. sol	1	4	5
Volume élué (L)	3,7	4,7	4
Débit moyen (mL.h ⁻¹)	30	50	40
PHE	92%	51%	19%
ANT	95%	46%	11%
FLUO	74%	15%	16%
PYR	57%	8%	11%

L'étude du process complet en continu a été menée à l'échelle laboratoire avec 2 montages différents, travaillent en boucle fermée : une colonne de percolation du sol servant à l'extraction des HAP suivi d'une colonne de traitement de l'effluent, réinjecté ensuite dans la colonne contenant le sol. Un premier

montage de taille réduite travaille en milieu saturé comme le batch percolant, et un deuxième plus conséquent (une vingtaine de kilogrammes de sol) en milieu non saturé (flux de solution descendant). Ce type de montage permet de se rapprocher de l'approche industrielle de traitement de sol de type « pump and treat », à savoir une injection/extraction de solution de lavage dans le sol, avec un traitement de l'effluent obtenu en vue de sa réutilisation. Les résultats ont confirmé ceux obtenus avec la percolation de colonne, montrant que le procédé envisagé permet d'obtenir un traitement efficace de sols pollués par les HAP à l'aide de cyclodextrines.

4. Conclusion

Le traitement de la pollution par HAP des sols basé sur l'emploi de cyclodextrine comme agent solubilisant semble prometteur avec des rendements d'extraction de polluant intéressants et un rejet d'effluents limité. Sa mise en oeuvre est aisée puisque le phénomène d'extraction est relativement rapide et linéaire par rapport à la concentration en cyclodextrine utilisée ou encore du ratio liquide/solide employé. De plus la température n'influe que très peu sur les performances, permettant d'espérer travailler avec une efficacité quasi-constante entre 5 et 35°C.

L'emploi de résines polymère pour traiter les effluents produits a 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 pour le procédé.

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, de les traiter de manière plus éco-compatible. Les méthodes de traitement actuelles sont basées sur l'emploi de surfactants voire de solvants organiques qui peuvent être préjudiciables pour l'environnement. Cette étude propose donc une technologie propre basée sur les procédés actuels adaptés de manière simple. Le coût actuel des cyclodextrines permet de plus à ce procédé de se poser comme une alternative potentielle et viable aux traitements traditionnels.

Références

- Badr T., Hanna K., de Brauer C., 2004, Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, B112, 215-223
- Bayard, R., Barna, L., Mahjoub, B., Gourdon, R., 2000, Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. *J. Contam Hydrol*, 46, 61-80
- Blyshak, L.A., Warner, I.M., Partonay, G., 1990. Evidence for non-inclusional association between α -cyclodextrin and polynuclear aromatic hydrocarbons, *Analytica Chimica Acta*, 232, 239-243
- 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.
- 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
- Del Valle, E.M., 2004, Cyclodextrins and their uses: a review, *Process Biochemistry*, 39, 1033–1046
- Krauss, I.J., Wilckle, 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
- McCray, J.E., Brusseau, M.L., 1999. Cyclodextrin-Enhanced in situ flushing of a multiple-component immiscible organic liquid contamination at the field scale: Analysis of dissolution behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 89-95
- Pyysalo H., Tuominen J., Wickstrom K., Skytta E., Tikkanen L., Salomaa S., Sorsa M., Nurmela T., Mattila T., Pohjola V., 1987, Polycyclic organic material (POM) in urban air. Fractionation, chemical analysis and genotoxicity of particulate and vapour phases in an industrial town in Finland, *Atmospheric Environment*, 21, 1167-1180.