



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 94-0404/3A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**ETUDE DE L'ADSORPTION-DESORPTION DE POLLUANTS
ORGANIQUES DANS LES SOLS. APPROCHE METHODOLOGIQUE ET
APPLICATION AU PENTACHLOROPHENOL ET AUX HYDROCARBURES
AROMATIQUES POLYCYCLIQUES**

février 1997

Coopération franco-américaine HSMRC - NSF / RE.CO.R.D.- CNRS

R. GOURDON - LAEPSI INSA de LYON

Bien que les techniques de traitement biologique in-situ soient attrayantes, leur mise en œuvre se heurte souvent à la difficulté de prédire correctement leur efficacité à partir des essais en laboratoire. Leur efficacité dépend entre autre des interactions abiotiques entre les polluants organiques et les sols. Notre travail a porté une attention particulière aux méthodologies d'étude permettant de décrire les phénomènes d'adsorption des polluants organiques hydrophobes dans les sols.

Trois polluants modèles (pentachlorophénol, naphtalène et phénanthrène) ainsi que plusieurs fractions de sols et des sols de référence ont été sélectionnés pour notre étude qui s'est déroulée en trois étapes :

- Étude en milieu dispersé d'une part des équilibres de partage des polluants entre la phase liquide et la phase solide et d'autre part des cinétiques de déplacement de ces équilibres. Ce travail a été complété par l'étude de l'influence de la présence d'autres polluants organiques sous différentes formes.

- Caractérisation de l'état (localisation) des composés organiques adsorbés dans les sols à l'aide des essais d'extraction en CO₂ supercritique.

- Étude de l'adsorption du naphtalène sur colonnes de sol saturé en eau et de l'influence de la présence de goudron sur la rétention du polluant.

Les résultats obtenus confirment que l'adsorption des polluants hydrophobes a lieu essentiellement sur la matière organique des sols. Ils suggèrent également la présence dans le sol de deux catégories de sites d'adsorption, l'une correspondant à des sites externes aux micro-agrégats du sol, sur lesquels l'adsorption est instantanée, et l'autre correspondant à des sites internes pour lesquels l'adsorption est cinétiquement limitée par la diffusion moléculaire intra-agrégat. Ils tendent donc à conforter les modèles d'adsorption dits "à double compartiment".

La répartition des sites dépend de la nature et du degré de maturation ("âge") de la matière organique.

Sommaire

Partie A- Bibliographie	9
Chapitre I- Adsorption des composés organiques dans les sols	12
Chapitre II- Influence de l'adsorption sur la biodisponibilité des polluants organiques dans les sols : aspects bio-physico-chimiques	35
Chapitre III- Transfert des polluants organiques dans les sols : aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques	43
<u>Partie B- Étude expérimentale de l'adsorption/désorption des polluants organiques en milieu dispersé</u>	50
Chapitre I- objectifs	51
Chapitre II- Matériel et méthodes	52
Chapitre III- Étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption en milieu dispersé	73
Chapitre IV- Étude des équilibres d'adsorption/désorption du naphthalène et du phénanthrène sur des sols et fractions de sol en suspension dans un mélange méthanol/eau	112
Chapitre V- Influence de la présence de polluants organiques sur l'équilibre d'adsorption du naphthalène	122
<u>Partie C- Étude de la localisation des sites d'adsorption par extraction au CO2 supercritique</u>	138
Chapitre I- Principe et objectifs	139
Chapitre II- Appareil et méthodes	140
Chapitre III- Résultats	146
Chapitre IV- Modélisation de l'adsorption	153
Chapitre V- Conclusion	156
<u>Partie D- Étude de l'adsorption et de la désorption du naphthalène en colonnes de sol en conditions saturées en eau</u>	157
Chapitre I : Principe	158
Chapitre II : matériel et méthodes	160
Chapitre III : Essais réalisés sur les colonnes de sable	166
Chapitre IV : Essais réalisés sur colonnes de sol CSAC et CSAP	170
Chapitre V : Essais sur colonnes de sable et de sol CSAC réalisés en présence de nodules de goudron	186
Chapitre VI : Conclusion	191
<u>Conclusion générale</u>	192
<u>Références bibliographiques</u>	195
<u>Annexes</u>	203

Partie B- Étude expérimentale en milieu dispersé

p. 50

Chapitre I- objectifs

p. 51

Déterminer les paramètres d'équilibre d'adsorption du PCP, naphthalène et phénanthrène sur différents sols et fractions de sols. Évaluer les cinétiques d'adsorption et de désorption et la réversibilité de l'adsorption.

Chapitre II- Matériel et méthodes

p. 52

Sols sélectionnés :

CSAC (sol de la Côte Saint André sous Culture, pH = 5,8 et 1,4% de carbone organique)

CSAP (sol de la Côte Saint André sous Prairie, pH = 6,9, et C.O. = 3,2%)

Eurosol III (pH = 5,3 et C.O. = 3,5%)

Eurosol IV (pH = 7,0 et C.O. = 1,5%)

Sol Pequest (pH = 5,2 et C.O. = 1,4%).

Fractions de sols :

- 2 sables (BR47 de 0,05 à 1,6 mm et sable de Fontainebleau de 150 à 210 μm)

- Une argile limoneuse (Bentonite Clarsol STF 30 de CECA/ATO).

Les essais d'adsorption à l'équilibre sont réalisés dans des tubes de centrifugation en Teflon avec 10 g de matériaux et 30 ml de phase liquide. Agitation pendant 24 heures à 20°C. Le chlorure mercurique (400 mg/l) est ajouté dans la solution afin d'éviter toute biodégradation au cours des essais. Les études cinétiques sont réalisées dans les mêmes conditions dans des flacons en verre contenant 30 g de sol et 90 ml de solution.

Les études de désorption sont effectuées après centrifugation des suspensions et remplacement du surnageant par un même volume d'eau pure. Plusieurs désorptions successives sont ainsi réalisées.

Chapitre III- Étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption en milieu dispersé

p. 73

L'adsorption est un phénomène rapide. Pour les trois polluants organiques sélectionnés, une fraction importante de polluant est adsorbée dès les premières minutes d'agitation. L'adsorption est ensuite plus lente, suivant une cinétique de premier ordre. Ainsi l'équilibre est atteint en quelques heures.

La désorption semble être plus rapide que l'adsorption dans ces essais.

A l'équilibre, l'adsorption est directement proportionnelle à la teneur en carbone organique des sols testés. Dans le cas du naphthalène, le LogKoc est pratiquement le même quel que soit le sol testé (Tableaux 16 et 19). Pour le pentachlorophénol, le LogKoc augmente avec le pH (Figure 24). L'intensité de l'adsorption sur le sol CSAC augmente avec l'hydrophobicité des molécules (phénanthrène > naphthalène > PCP). Il n'y a pas d'adsorption significative des trois polluants testés sur les sables et l'argile.

Les isothermes d'adsorption sont linéaires pour les trois polluants dans les gammes de concentrations testées (concentrations initiales inférieures à la limite de solubilité des polluants dans l'eau pure). Par ailleurs, la force ionique (de 0 à 0,2 mol/l de CaCl_2) n'a aucun effet sur l'adsorption du naphthalène (Figure 31).

En général, l'adsorption est un phénomène réversible (Figures 21, 22 et 23 pour le PCP et figures 30, 31, 36 et 37 pour le naphthalène). Les effets d'hysteresis présentés dans les précédents rapports sont vraisemblablement dus à des artefacts expérimentaux (provenant de la déstructuration des sols au cours des essais d'adsorption et de désorption). Cependant, dans le cas du phénanthrène, il semble que l'adsorption ne soit pas parfaitement réversible (Figure 41).

Chapitre IV- Étude des équilibres d'adsorption/désorption du naphthalène et du phénanthrène sur des sols et fractions de sol en suspension dans un mélange méthanol/eau p. 112

La présence de méthanol dans la phase liquide a pour effet d'augmenter la solubilité du naphthalène et du phénanthrène. Les essais d'adsorption en présence de méthanol permettent ainsi la mise en contact des sols avec de plus fortes concentrations en solution ce qui conduit à des échantillons contenant de fortes teneurs en polluant adsorbé. L'excès de méthanol est éliminé par lavages successifs des échantillons de sol à l'eau pure.

Cette méthode de préparation a été utilisée dans la suite de nos travaux pour préparer des échantillons de sol contenant de fortes teneurs en phénanthrène adsorbé afin d'évaluer l'effet du phénanthrène adsorbé sur l'adsorption du naphthalène (voir chapitre suivant).

Chapitre V- Influence de la présence de polluants organiques sur l'équilibre d'adsorption du naphthalène p. 122

Ces travaux concernent l'étude des effets :

- du phénanthrène et d'autres HAP (extraits d'un goudron de houille) en solution,
- du phénanthrène sous la forme adsorbée,
- du phénanthrène et du fluoranthène sous la forme solide, ou de nodules de goudron.

Nous avons également travaillé sur l'adsorption du naphthalène sur un vrai sol pollué provenant d'un site d'une ancienne usine à gaz.

Les résultats montrent que la présence d'autres composés organiques aromatiques en solution n'a pas d'effet sur l'équilibre d'adsorption du naphthalène sur le sol CSAC (Figures 47 et 48). Le phénanthrène adsorbé réduit l'adsorption du naphthalène seulement pour de relativement fortes teneurs en phénanthrène adsorbé (100 mg/kg) sur le sol CSAC (Figure 49). La présence de cristaux de phénanthrène ou de fluoranthène n'a pas d'effet sur l'adsorption du naphthalène (Figure 50).

En revanche, la présence de nodules de goudron (soit ajoutés dans un sol ou sable vierge soit présents dans un sol contaminé réel) a un effet significatif sur la rétention du naphthalène (Figures 51 et 52). La rétention du naphthalène est proportionnelle à la quantité de goudron ajoutée dans le sable et le sol CSAC (Figure 53). La matière organique xénobiotique (comme par exemple les nodules de goudron de houille) se comporte comme la matière organique naturelle des sols pour la rétention du naphthalène. L'affinité du naphthalène pour les nodules de goudron semble plus élevée que pour la matière organique naturelle (LogKoc plus élevé, Tableau 30).

Dans un sol réel, la présence de goudrons augmente significativement la rétention du naphthalène comparativement aux résultats obtenus sur un sol vierge (Figure 54). Ce paramètre doit être pris en compte pour prédire le comportement du naphthalène dans un sol pollué réel.

Partie C- Étude de la localisation des sites d'adsorption par extraction au CO₂ supercritique p. 138

Chapitre I- Principe et objectifs p. 139

La solubilité des HAP est plus élevée dans le CO₂ supercritique que dans l'eau pure. Cette caractéristique favorise les investigations sur la désorption des HAP dans les sols.

Cette partie du travail est destinée à caractériser la localisation des polluants organiques (naphthalène et phénanthrène) fixés sur les sols après contact en milieu dispersé. Les profils d'extraction permettent d'indiquer si la désorption est cinétiquement limitée, informant ainsi sur la localisation des polluants dans les micro-agrégats du sol.

Chapitre II- Appareil et méthodes p. 140

Les échantillons de sols pollués par du naphthalène ou du phénanthrène adsorbés sont préparés suivant le protocole décrit dans la partie B. Ils sont ensuite séchés à l'air libre puis placés dans une colonne en acier et extraits sous un flux de CO₂ supercritique. Les essais d'extraction sont réalisés

également sur des échantillons de sol pollués par du naphthalène et du phénanthrène sous la forme de cristaux. Les polluants organiques extraits sont récupérés en sortie de colonne, dissous dans un solvant approprié et enfin analysés (Figures 55 et 56).

Chapitre III- Résultats p. 146

Les profils d'extraction mettent en évidence une phase rapide d'extraction avec les échantillons de sol contenant les polluants organiques soit sous la forme de cristaux soit sous la forme adsorbée. Une deuxième phase plus lente d'extraction est observée dans le cas où les polluants sont sous la forme adsorbée (Figure 58, 60 à 64).

Chapitre IV- Modélisation de l'adsorption p. 153

Ces résultats suggèrent que le naphthalène et le phénanthrène sont adsorbés à la surface et à l'intérieur des micro-agrégats du sol (correspondant à une adsorption de type "double compartiment"). La désorption au niveau des sites de surface est instantanée alors que la désorption depuis les sites intra-agrégats est cinétiquement limitée par la diffusion dans les micro-agrégats. Les résultats expérimentaux confirment ce modèle d'adsorption bi-compartiment (en utilisant une approche génie chimique pour décrire le transfert de la phase mobile au travers du milieu poreux). Les modèles mono-compartiment (sites uniquement à la surface ou bien à l'intérieur des micro-agrégats) ne permettent pas de représenter correctement les résultats expérimentaux.

Ces résultats tendent à confirmer les résultats obtenus dans la partie B avec les essais cinétiques d'adsorption et de désorption en milieu dispersé (adsorption instantanée suivie d'une phase plus lente cinétiquement limitée).

Chapitre V- Conclusion p. 156

Les résultats obtenus dans la partie B (études cinétiques) et C indiquent que l'adsorption est un phénomène rapide. L'hypothèse de l'équilibre local est acceptable pour décrire l'adsorption du naphthalène et du phénanthrène. Les sites d'adsorption se répartissent entre la surface et l'intérieur des micro-agrégats du sol. D'autres travaux sont nécessaires pour déterminer la distribution des sites d'adsorption dans les micro-agrégats du sol.

Partie D- Étude de l'adsorption et de la désorption du naphthalène en colonnes de sol en conditions saturées en eau p. 157

Chapitre I : Principe p. 158

Les essais en milieu dispersé dans la partie B du rapport ont permis la détermination des paramètres d'adsorption à l'équilibre mais l'évaluation des paramètres cinétiques semble difficile du fait de la rapidité du phénomène. Les essais en colonne sont conduits d'une part pour déterminer les cinétiques d'adsorption et de désorption et, d'autre part, pour vérifier le modèle double compartiment.

Chapitre II : Matériel et méthodes p. 160

Les colonnes en verre ont un diamètre interne de 2,6 cm. La longueur du lit de sol ou de sable dans les colonnes employées est de 7 cm pour la plupart des essais. Les colonnes de sable et de sol sont remplies avec précaution afin d'obtenir des conditions d'écoulement reproductibles. L'hydrodynamique de chaque colonne est caractérisée en utilisant le KCl comme traceur de l'écoulement. Ensuite, une solution aqueuse de naphthalène (à différentes concentrations d'entrée) est mise en circulation au travers de la colonne de sol (condition saturée en eau). Lorsque la concentration en sortie de colonne atteint la concentration d'entrée, la colonne est alors lavée à l'eau pure au même débit.

Chapitre III : Essais réalisés sur les colonnes de sable p. 166

Aucune interaction n'est observée avec le naphthalène, confirmant ainsi les résultats obtenus au cours des essais en milieu dispersé.

Chapitre IV : Essais réalisés sur colonnes de sol CSAC et CSAP p. 170

Les résultats confirment le modèle du type double-compartiment. Les paramètres d'équilibre d'adsorption obtenus au cours des essais en milieu dispersé sont confirmés par les essais sur colonnes, ainsi que les paramètres cinétiques.

Avec les colonnes de sol CSAC, la simulation des résultats expérimentaux est optimale si on considère que 1/3 des sites d'adsorption sont localisés à l'intérieur des micro-agrégats (Figure 83). Par conséquent, la grande majorité de l'adsorption prend place à la surface des agrégats.

Avec les colonnes de sol CSAP, les résultats suggèrent une répartition différente des sites avec 50% à la surface et 50% à l'intérieur des micro-agrégats. Cette différence entre les sols CSAC et CSAP pourrait être due à l'âge (et donc à la structure) de la matière organique qui est moins altérée (par conséquent moins accessible à l'adsorption) dans le sol CSAP que dans le sol CSAC.

Chapitre V : Essais sur colonnes de sable et de sol CSAC réalisés en présence de nodules de goudron p. 186

Sur des colonnes de sables de Fontainebleau, la rétention est exclusivement due à la présence des nodules de goudron étant donné que le sable n'interagit pas avec le naphthalène. Les résultats obtenus permettent de déterminer les paramètres de rétention du naphthalène sur les nodules de goudron. Les résultats expérimentaux indiquent que 90% des sites de fixation sont localisés à l'intérieur des nodules de goudron. Le mécanisme de rétention correspondrait à un phénomène de diffusion et de dissolution du naphthalène dans le goudron. Les valeurs numériques des paramètres de fixation à l'équilibre sont quasiment les mêmes que celles obtenues au cours des essais en milieu dispersé.

En combinant les paramètres d'adsorption déterminés précédemment avec les colonnes de sol CSAC et les colonnes de sable en présence de goudrons, les courbes expérimentales de transfert du naphthalène sur colonnes de sol CSAC en présence de nodules de goudron sont correctement simulées.

Chapitre VI : Conclusion p. 191

Le modèle double compartiment permet une bonne description de l'adsorption/désorption du naphthalène dans les colonnes de sol. Les valeurs numériques calculées à partir des essais en milieu dispersé sont utilisables pour décrire correctement le comportement du naphthalène au travers de colonnes de sol.

La distribution des sites entre la surface et l'intérieur des micro-agrégats est l'un des principaux paramètres. Ce paramètre peut difficilement être estimé à partir des essais en milieu dispersé. Il semble judicieux d'utiliser d'autres méthodes d'investigation pour confirmer les résultats obtenus au cours de ce travail.

La présence de goudrons a une très forte influence sur la rétention du naphthalène dans les colonnes de sol, comme nous l'avons déjà observé en milieu dispersé. Cette influence a été décrite avec succès en utilisant les paramètres de rétention calculés séparément pour le sol et le goudron.

Conclusion générale p. 192

L'adsorption du PCP, du naphthalène et du phénanthrène est linéaire sur l'ensemble des sols sélectionnés. Elle est réversible exceptée pour le phénanthrène. Les phénomènes d'hysteresis observés au cours des essais préliminaires sont dus à des artefacts expérimentaux.

Les sites d'adsorption sont distribués entre la surface et l'intérieur des micro-agrégats. L'adsorption de surface est instantanée, alors que l'adsorption à l'intérieur des agrégats est cinétiquement limitée par la diffusion. La distribution des sites d'adsorption n'étant pas uniforme, ce paramètre doit être déterminé pour décrire correctement l'adsorption et la désorption.

L'intensité de l'adsorption dépend essentiellement de la teneur en matière organique dans le sol. L'adsorption sur les fractions granulométriques d'un sol donné est additive et dépend de la teneur en matière organique dans les différentes fractions.

La présence de matière organique xénobiotique, telle que des nodules de goudron, augmente considérablement la rétention du naphthalène dans les sols pollués. Cet aspect est à prendre en compte pour décrire le comportement des polluants organiques dans les sols pollués réels.