

Association de bioprocédés à d'autres procédés dans le traitement ex situ de déchets et sols pollués





ETUDE N° 04-0416/1A

**ASSOCIATION DE BIOPROCEDES A D'AUTRES
PROCEDES DANS LE TRAITEMENT EX SITU DE
DECHETS ET SOLS POLLUES**

RAPPORT FINAL

novembre 2006

H. BENBELKACEM, V. DESJARDIN, G. DUCOM, R. GOURDON
- LAEPSI / INSA de LYON

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Association de bioprocédés à d'autres procédés dans le traitement ex situ de déchets et sols pollués, 2006, 227 p, n° 04-0416/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2006

Sommaire

LISTE DES ABBREVIATIONS	1
RESUME	3
AVANT PROPOS.....	5

VOLET 1 : IDENTIFICATION DES PROCESSUS LIMITANT LA BIODISPONIBILITE ET/OU LA BIODEGRADABILITE DES POLLUANTS, ET DES MOYENS POUVANT PERMETTRE DE LEVER CES LIMITATIONS. 7

I	INTRODUCTION	9
II	QUELQUES RAPPELS DE BIOLOGIE (ATLAS, 1994)	11
II.1	Les bactéries	11
II.2	Les champignons	12
II.3	Les organismes supérieurs	14
III	BIODISPONIBILITE	15
III.1	Influence de la nature chimique du polluant sur sa biodisponibilité	16
III.1.1	Volatilité (partage L/V et S/V).....	16
III.1.2	Hydrosolubilité (partage aq/L et aq/S)	18
III.1.3	Interaction avec les phases solides (adsorption et partage s/aq)	18
III.2	Influence de la distribution des micro-organismes et des polluants sur leur biodisponibilité	22
III.3	Influence des conditions physico-chimiques sur la biodisponibilité des polluants.....	23
III.3.1	Influence de la température	23
III.3.2	Influence du pH	24
III.3.3	Influence de la teneur en eau et de la composition de la phase aqueuse	24
III.3.4	Influence des caractéristiques de la matrice.....	26
IV	LA BIODEGRATION-BIOTRANSFORMATION.....	29
IV.1	Influence de la nature chimique du polluant.....	29
IV.1.1	Cas des métaux.....	29
IV.1.2	Cas des polluants organiques.....	30
IV.1.2.1	Taille, structure et masse moléculaire	31
IV.1.2.2	Substituants.....	31
IV.1.2.2.1	Nature.....	32
IV.1.2.2.2	Nombre et position des substituants	32
IV.1.2.3	Présence de cycles aromatiques ou de liaisons C=C	34
IV.2	Influence des conditions physico-chimiques du milieu	34
IV.2.1	Considérations générales	34

IV.2.2	Influence de la concentration en polluants et en toxiques	36
IV.2.2.1	Influence de la concentration en substrats.....	36
IV.2.2.2	Influence de la concentration en substances toxiques	37
IV.2.2.3	Niveaux d'inhibition communément retenus.....	38
IV.2.3	Influence du contexte physico-chimique	39
IV.2.3.1	Teneur en eau.....	39
IV.2.3.2	pH.....	40
IV.2.3.3	Température	40
IV.2.3.4	Effet de la salinité sur les micro-organismes.....	41
IV.2.3.5	Teneur en oxygène	44
IV.2.3.6	Variations des conditions physico-chimiques et conséquences.....	44
IV.2.4	Devenir des sous produits de dégradation (métabolites).....	45
IV.3	Rôle des micro-organismes dans la biodégradation/biotransformation	46
IV.3.1	Nutrition des micro-organismes.....	46
IV.3.2	Notion de communauté	48
IV.3.3	Utilisation d'organismes non modifiés.....	50
IV.3.4	Création d'organismes génétiquement modifiés	51
V	CONCLUSION	53

VOLET 2 : REVUE DES PROCÉDES MECANIQUE, PHYSICO-CHIMIQUE ET/OU THERMOCHIMIQUE EXISTANTS OU EN EMERGENCE SUSCEPTIBLES D'AMELIORER L'EFFICACITE DES TRAITEMENTS BIOLOGIQUES57

I	PROCEDES NON REACTIONNELS POUR LA PREPARATION DES MILIEUX	59
I.1	Procédés de classification	60
I.1.1	Procédés de séparation à sec.....	60
I.1.1.1	Tri granulométrique	60
I.1.1.2	Tri mécanique des déchets	62
I.1.2	Procédés de séparation humides	63
I.1.2.1	Séparation membranaire.....	64
I.1.2.2	Flottation	65
I.2	Procédés améliorant l'accessibilité	65
I.2.1	Fragmentation	66
I.2.2	Techniques émergentes	68
I.2.2.1	Ultrasons	68
I.3	Optimisation des conditions du milieu.....	69
II	PROCEDES POUR LE TRANSFERT DES POLLUANTS.....	70
II.1	Transfert des polluants vers une phase aqueuse	70
II.1.1	Généralités concernant l'extraction par solvant	70
II.1.2	Transfert non réactif vers une phase aqueuse	73
II.1.2.1	Lavage par agents tensio-actifs.....	74
II.1.2.2	Utilisation de molécules cages de type cyclodextrines	76
II.1.3	Transfert réactif vers une phase aqueuse	78

II.2	Transfert des polluants vers une phase gazeuse	80
II.2.1	Désorption thermique	80
II.2.2	Entraînement à la vapeur	82
II.2.3	Extraction sous pression réduite (ou "venting")	83
II.2.4	Injection d'air (stripping ou air sparging)	84
II.2.5	Distillation	86
II.2.6	Procédés membranaires	86
II.3	Procédés de concentration des polluants par transfert de phase ou migration en phase solide	87
II.3.1	Adsorption sur sorbants granulaires et utilisation en biofiltration	88
II.3.2	Electroremédiation	90
II.3.3	Concentration par évaporation	90
II.4	Extractions particulières	90
II.4.1	Transfert vers une phase liquide organique	90
II.4.2	Salting out	91
II.4.3	Extraction liquide-liquide par émulsion	91
II.4.4	Extraction par fluides supercritiques	92
III	PROCEDES REACTIONNELS POUR LA MODIFICATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DES POLLUANTS	93
III.1	Procédés d'oxydation chimique utilisant des dérivés oxygénés	93
III.1.1	Ozonation	94
III.1.2	Oxydation par le peroxyde d'hydrogène	95
III.1.3	Oxydation par le permanganate	96
III.1.4	Analyse comparée des trois oxydants oxygénés	97
III.2	Procédés d'oxydation chimique utilisant des dérivés chlorés	98
III.3	Procédés d'oxydation avancée	100
III.3.1	Les procédés d'oxydation homogène	101
III.3.1.1	Le procédé Fenton (Neyens et Baeyens, 2003)	101
III.3.1.2	Le procédé Peroxone (Duguet <i>et al.</i> , 1989)	101
III.3.2	Les procédés de photo-oxydation sous ultraviolets	102
III.3.2.1	Le procédé UV / H ₂ O ₂	102
III.3.2.2	Le procédé UV / O ₃	103
III.3.2.3	Le procédé photo-Fenton UV / H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	103
III.3.2.4	Le procédé UV / TiO ₂ (photocatalyse hétérogène, Hoffmann <i>et al.</i> , 1995)	104
III.3.3	Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée	105
III.3.3.1	Les procédés électrochimiques d'oxydation directe	105
III.3.3.2	Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte	105
III.3.4	Analyse critique des procédés d'oxydation avancée	106
III.4	Procédés thermochimiques	108
III.4.1	Oxydation en voie humide (OVH)	109
III.5	Conclusion	111

VOLET 3 : MISE EN ŒUVRE DE L'ASSOCIATION DES PROCÉDES BIOLOGIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES ET PERFORMANCES ATTENDUES..... 113

PREAMBULE..... 115

I ÉTAT DE L'ART DE LA "LITTÉRATURE SCIENTIFIQUE" SUR L'ASSOCIATION DE BIOPROCEDES A D'AUTRES PROCÉDES..... 117

I.1 Utilisation de procédés non réactionnels pour la préparation des milieux..... 117

I.1.1 Bioréacteurs à membrane 117

I.1.2 Ultrasons..... 118

I.2 Utilisation de procédés visant à accélérer le transfert de phases des polluants..... 119

I.2.1 Transferts vers une phase aqueuse 119

I.2.1.1 Utilisation de tensio-actifs 119

I.2.1.2 Utilisation de molécules cages 123

I.2.1.3 Utilisation de substances humiques dissoutes 124

I.2.1.4 Utilisation d'un solvant organique 125

I.2.1.5 Bioslurry 125

I.2.2 Transferts vers une phase gazeuse 126

I.2.2.1 Bioventing..... 126

I.2.2.2 Injection d'air ("air sparging")..... 128

I.2.2.3 Désorption thermique 129

I.3 Procédés réactionnels pour la modification de la structure chimique des polluants..... 129

I.3.1 Ozonation 130

I.3.2 Procédés d'oxydation avancée 132

I.3.2.1 Procédé Fenton 132

I.3.2.2 Procédés de photo-oxydation sous ultraviolets 134

II BREVETS..... 138

II.1 Optimisation des conditions du milieu..... 138

II.2 Transfert des polluants vers une phase liquide..... 139

II.3 Procédés réactionnels..... 140

II.4 Autres brevets..... 140

III EXEMPLES D'APPLICATIONS INDUSTRIELLES..... 141

III.1 Traitement des déchets organiques..... 142

III.1.1 Pré-traitements mécano-biologiques et traitement aérobie..... 142

III.1.1.1 Installation de PTMB de Mende 143

III.1.1.2 Installation de PTMB de Dresden (Allemagne)..... 144

III.1.2 Pré-traitements mécano-biologique et traitement anaérobie ou mixte 146

III.1.2.1 Installation de PTMB de Bassum (Allemagne) 146

III.1.2.2 Installation de PTMB de Barcelone (Ecoparc 1) 148

III.2 Traitement des sols pollués..... 149

III.2.1 Traitement en bioterte 150

III.2.1.1 Principe et préparation des terres avant traitement biologique 150

III.2.1.2 Exemple de réalisation à l'échelle industrielle (NATO/CCMS, 2003)..... 152

III.2.2	Traitement en bioslurry.....	152
III.2.2.1	Principe.....	152
III.2.2.2	Exemple de réalisations industrielles.....	154
III.3	Traitement des boues de stations d'épuration	156
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		161

Liste des Figures :

Figure 1 : Exemple d'interactions entre la matrice, les polluants, le contexte physico-chimique et la population microbienne.....	10
Figure 2: Schéma général d'une bactérie.....	12
Figure 3: Schéma de la structure filamenteuse des moisissures.....	13
Figure 4 : Schéma d'une cellule de levure, <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	14
Figure 5 : Représentation schématique des différents processus diffusionnels intra-agrégat (Jayr, 2001).....	19
Figure 6 : Effet du point d'ancrage d'un acide aliphatique sur un cycle benzénique sur la biodégradabilité. (Dias et Alexander, 1971).....	33
Figure 7 : Influence de la position d'un substituant sur la biodégradation d'un acide gras.....	33
Figure 8 : Taux de biodégradation des composants de la biomasse végétale dans les sols et litières (d'après Mustin, 1987).....	35
Figure 9 : Membrane cytoplasmique type constituée d'une bi-couche lipidique.....	42
Figure 10 : Flux d'eau entrant ou sortant d'une cellule en fonction de l'osmolarité du milieu (pression osmotique).....	43
Figure 11 : Utilisation du tri granulométrique dans une filière de lavage des sols pollués (Roudier, 2004).....	61
Figure 12 : Ligne théorique de séparation des fractions de déchets ménagers et assimilés en vue de leur recyclage et traitement biologique (Tchobanoglous et al., 1993).....	63
Figure 13 : Domaines granulométriques d'utilisation de quelques appareils usuels de fragmentation (Blazy et al., 1991).....	67
Figure 14 : Adsorption de tensio-actifs anioniques à l'interface polluant/eau.....	74
Figure 15 : Schéma de la α -CD (6 unités glucose).....	77
Figure 16 : Schéma de l'installation expérimentale couplant tensio-actifs et traitement biologique (Tiehm et al., 1997).....	121
Figure 17 : Comparaison de la quantité de chaque HAP restant dans le sol après incubation en colonne percolante sans tensio-actif (53 jours), avec 5 mM d'Arkopal N-300 (19 jours) et avec 2 x 2,5 mM de Sapogenat T-300 (62 jours) (Tiehm et al., 1997).....	122
Figure 18 : Schéma de l'installation couplant photo-fenton et traitement biologique (Pulgarin et al, 1999).....	135
Figure 19 : Schéma de l'unité de pré-traitement mécanique et biologique de Mende (France).....	144
Figure 20 : Schéma de l'unité de pré-traitement mécanique et biologique de Dresden (Allemagne).....	145
Figure 21 : Schéma de l'unité de pré-traitement mécanique et biologique de Bassum (Allemagne).....	147
Figure 22 : Schéma de l'unité de pré-traitement mécanique et biologique Ecoparc 1 de Barcelone (Espagne).....	149
Figure 23 : Principe du biotertre (Ballerini, 1999).....	150
Figure 24 : Principe du bioslurry (Kleijntjens et Luyben 2004).....	153
Figure 25 : Schéma de fonctionnement du procédé Athos® (www.veoliawater.com).....	157

Liste des Tableaux :

Tableau 1 : Propriétés physiques de quelques composés organiques biodégradables.....	17
Tableau 2. Substituants influençant la biodégradabilité des substrats organiques.....	32
Tableau 3 : Concentrations inhibitrices de certains métaux lourds dans la digestion anaérobie (Kugelman et Chin, 1971).....	38
Tableau 4 : Concentrations stimulatrices et inhibitrices de l'ammonium, calcium, magnésium, potassium et sodium dans la digestion anaérobie (Kugelman et Chin, 1971).....	39
Tableau 5 : Facteurs physico-chimiques influençant la croissance et l'activité des micro-organismes.....	40
Tableau 6 : Principaux aliments constitutifs des micro-organismes.....	47
Tableau 7 : Principales interactions possibles entre les différentes populations d'un système donné (d'après Atlas, 1994 ; Alexander, 1994, 1997).....	49
Tableau 8 : Sites sur Internet sur la biodégradabilité des molécules organiques.....	54
Tableau 9 : Potentiels d'oxydation des principaux oxydants oxygénés (Roudier, 2004).....	94
Tableau 10 : Récapitulatif des caractéristiques des principaux oxydants oxygénés.....	97
Tableau 11 : Avantages et inconvénients des POA.....	107
Tableau 12 : Traitements de sols par biotertre (Ballerini, 1999).....	151
Tableau 13 : Traitements de sols par bioslurry (Ballerini, 1999).....	154
Tableau 14 : Bilan massique dans l'installation OVH de Ginestous (en $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$).....	158

LISTE DES ABBREVIATIONS

ADN : Acide Désoxyribonucléique
ATP : Adénosine Tri Phosphate
BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène
CAG : Charbon Actif en Grains
CAP : Charbon Actif en Poudre
CD : Cyclodextrines
CMC : Concentration Micellaire Critique
COT : Carbone Organique Total
COV : Composés Organiques Volatiles
CSDU : Centre de Stockage de Déchets Ultimes
DBO_x : Demande Biologique en Oxygène sur x jours
DCB : Dichlorobiphényl
DCO : Demande Chimique en Oxygène
DEP : Di-éthyl phtalate
DMA : Déchets Ménagers et Assimilés
DNT : Dinitro Toluène
EDTA : Acide Éthylènediaminetétra Acétique
EH : Équivalent Habitants
ENH : Électrode Normale à Hydrogène
EOM : État d'Oxydation Moyen
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
MF : Microfiltration
MO : Matières Organiques
MOF : Matières Organiques Fraîches
MS : Matières Sèches
NF : Nanofiltration
NTK : Azote Total Kjeldhal
OGM : Organismes Génétiquement Modifiés
OI : Osmose Inverse
OVH : Oxydation en Voie Humide
OVHC : Oxydation en Voie Humide Catalytique
PCB : Polychlorobiphényles
PCP : Pentachlorophénol
pH : Potentiel Hydrogène
PLNA : Phase Liquide Non Aqueuse
p-NTS : p-nitrotoluène-ortho-sulfonique
POA : Procédé d'Oxydation Avancée
PTMB : Pré-traitement Mécanique et Biologique
PVDF : Polyvinylidène Difluorure
SDS : Sodium Dodécyl Sulfate
TA : Tensio-actifs
TTAB : tetradecyl trimethyl ammonium bromide
TCE : Trichloroéthylène
THM : Trihalométhanes
UF : Ultrafiltration

RESUME

Cette étude est basée sur les conclusions de l'avis d'experts RECORD 02-04110 coordonné par R. Gourdon et intitulé "Traitements biologiques des déchets : Quel avenir pour les (nouvelles) biotechnologies" (juillet 2003). Elle analyse l'une des pistes proposées dans cet avis d'experts pouvant permettre d'améliorer l'efficacité des biotechnologies pour le traitement des déchets, sédiments et sols pollués, à savoir l'association des bioprocédés à des procédés non biologiques pour lever certaines limitations liées notamment à la biodégradabilité et à la biodisponibilité des polluants dans les milieux à traiter.

L'étude est structurée en 3 volets :

1- Identification des processus limitant la biodisponibilité et/ou la biodégradabilité des polluants, et des moyens pouvant permettre de lever ces limitations.

La disponibilité des polluants, des nutriments ou des accepteurs d'électrons vis-à-vis des microorganismes dépend des caractéristiques physico-chimiques du milieu considéré. Ce facteur est capital pour le traitement des sols pollués, des sédiments et des déchets solides. La biodisponibilité est ainsi généralement le principal facteur susceptible de limiter l'efficacité des traitements biologiques de ces milieux. Trois types de limitations ont ainsi été définis :

- -conditions de milieux défavorables ;
- -biodisponibilité insuffisante ;
- -non-existence ou inactivité des enzymes ou microorganismes nécessaires.

2- Revue des procédés mécaniques et/ou physico-chimiques existants ou en émergence susceptibles d'améliorer l'efficacité des traitements biologiques

Les moyens susceptibles d'être mis en œuvre pour lever les limitations liées définies dans le volet 1 visent généralement soit à modifier les caractéristiques physiques du milieu (porosité, granulométrie, etc.), soit à transférer les polluants en phase aqueuse pour les rendre plus accessibles, soit à modifier la structure chimique des polluants pour les rendre plus biodégradables et/ou plus accessibles. Les solutions techniquement envisageables sont présentées sous forme de "fiches procédés" annexées au présent rapport.

3- Mise en œuvre de l'association des procédés biologiques et physico-chimiques et performances attendues (exemples illustratifs)

Il ne s'agit donc pas de rendre compte ici de toutes les configurations possibles des chaînes de traitement dans lesquelles un procédé biologique est utilisé à un niveau ou à un autre, mais de présenter uniquement les exemples jugés les plus illustratifs dans lesquels les procédés non biologiques utilisés ont pour but spécifique d'améliorer l'efficacité du procédé biologique.

Les résultats de cette analyse révèlent qu'il existe relativement peu d'exemples industriels documentés (i.e. dont les résultats sont suffisamment détaillés pour être exploités) répondant à ces critères. Les principaux exemples identifiés à l'échelle industrielle portent sur l'utilisation de procédés mécaniques pour la préparation des déchets organiques (tels que les "pré-traitements mécano-biologiques"), sur la préparation des terres polluées avant traitement en biotertre, et sur l'utilisation de l'OVH comme pré-traitement de boues de STEP.

AVANT PROPOS

Les bioprocédés classiques utilisent la capacité des organismes ou de leurs extraits à dégrader des substances, grâce à des enzymes, pour traiter des pollutions organiques. On parle dans ce cas de biodégradation. Dans le cas de pollutions minérales (métaux lourds par exemple), le métabolisme peut être mis à contribution, non pas pour dégrader une molécule, mais pour la transformer en une forme moins toxique (ou plus ou moins mobile). Le niveau de traitabilité biologique des milieux considérés (déchets, sols ou sédiments pollués), et donc l'efficacité des bioprocédés, dépend de nombreux facteurs, notamment :

- la nature des polluants, leur concentration et accessibilité aux micro-organismes,
- la disponibilité des accepteurs d'électrons et des nutriments minéraux (N et P notamment),
- le contexte physico-chimique (température, teneur en eau, pH, Eh, salinité, présence d'inhibiteurs).

L'étude présentée ici est basée sur les conclusions de la convention RECORD 02-04110 "avis d'experts" coordonnée par R. Gourdon et intitulée "Traitements biologiques des déchets : quel avenir pour les (nouvelles) biotechnologies" (juillet 2003). Parmi les nombreuses propositions formulées dans cet avis d'experts, deux grandes orientations susceptibles de conduire à l'amélioration de l'efficacité des biotechnologies pour le traitement des déchets, sédiments et sols pollués ont été mises en avant :

- Associer les traitements biologiques à des procédés non biologiques pour lever certaines limitations liées notamment à la biodégradabilité et à la biodisponibilité des polluants dans les milieux traités ;
- Améliorer la connaissance et la maîtrise de la dynamique des populations microbiennes dans les milieux complexes ainsi que la compréhension des processus élémentaires de biodégradation pour permettre le recours à des consortiums microbiens plus efficaces.

La présente étude examine exclusivement le premier point. Les actions permettant de modifier la flore microbienne (apport d'inocula exogènes, ...) peuvent également être efficaces mais sont hors du champ d'investigation de cette étude.

Le rapport est structuré selon les trois volets ci-dessous :

- Identification des processus limitant la biodisponibilité et/ou la biodégradabilité des polluants, et des moyens pouvant permettre de lever ces limitations.
- Revue des procédés mécaniques et/ou physico-chimiques existants ou en émergence susceptibles d'améliorer l'efficacité des traitements biologiques.
- Mise en œuvre de l'association des procédés biologiques et physico-chimiques et performances attendues.

Les références bibliographiques sont citées en fin de rapport, classées par ordre alphabétique de 1^{er} auteur.

Ce rapport est complété par un ensemble de "fiches procédés" présentant les différents procédés envisageables dans l'objectif de lever les limitations des bioprocédés

VOLET 1 : IDENTIFICATION DES PROCESSUS LIMITANT LA BIODISPONIBILITE ET/OU LA BIODEGRADABILITE DES POLLUANTS, ET DES MOYENS POUVANT PERMETTRE DE LEVER CES LIMITATIONS.

I INTRODUCTION

Nous allons nous intéresser, dans ce premier volet, à l'étude des phénomènes limitant la biodisponibilité et/ou la biodégradation des polluants. Un polluant est une substance en quantité anormalement élevée en un endroit précis. Généralement, la ou les molécules présentent un caractère (éco)toxique et donc un risque pour l'écosystème et/ou l'Homme. Les polluants peuvent être des molécules synthétiques (comme les xénobiotiques) ou naturelles (comme la fraction fermentescible des ordures). Les pollutions sont soit accidentelles, soit chroniques (dans le cas des pesticides par exemple). Des techniques physico-chimiques sont souvent utilisées pour remédier aux problèmes générés, mais l'utilisation de la biologie offre des alternatives intéressantes. La compréhension des différents processus moléculaires mis en jeu permet d'envisager des procédés et d'identifier les paramètres à ajuster pour exacerber de façon optimale l'activité des organismes. On parle de bioremédiation qui peut se définir comme un ensemble de procédés et processus biochimiques dont le résultat est la minéralisation complète d'une molécule, une transformation partielle, ou encore dans le cas de métaux, un changement de spéciation. On peut distinguer deux types de bioremédiation :

- La bioremédiation "intrinsèque" : les conditions physico-chimiques présentes au sein de la matrice polluée sont suffisantes pour permettre aux bactéries endogènes de se développer et de transformer les polluants. La bioremédiation intrinsèque fait partie des phénomènes d'atténuation naturelle que l'on peut observer sur certains sites.
- La bioremédiation "assistée" : l'Homme intervient en modifiant certains paramètres. Il peut s'agir de l'apport de nutriments ou de toute autre substance permettant de favoriser la croissance des organismes et plus généralement de toute action visant à augmenter la quantité de polluants "éliminés" ou la vitesse à laquelle un certain niveau de traitement est atteint.

De manière générale, les facteurs affectant les vitesses et les taux de bioremédiation, sont la nature des polluants (structure, solubilité dans l'eau, biodégradabilité, co-métabolisme, concentration et toxicité) et les propriétés du milieu (homogénéité ou hétérogénéité, caractéristiques des phases solides, composition de la solution aqueuse, nutriments, oxygène, température, pH, taille et profil des populations microbienne etc.). La biodisponibilité des polluants dépend à la fois de leurs caractéristiques propres et de celles du milieu. Ces facteurs peuvent influencer l'efficacité du traitement et surtout sa durée. Cette dernière est très variable, pouvant aller de 5 à 25 ans pour les procédés d'atténuation naturelle des sols pollués, de 0,5 à 3 ans pour les procédés *in situ* de surface, de 1 à 18 mois pour le compostage et 1 à 12 mois pour le landfarming ou le bioslurry.

La diversité des polluants et des déchets, des organismes vivants et de leur métabolisme et des compartiments considérés (eaux, sols, air), fait de la bioremédiation une science complexe nécessitant des compétences multiples (chimie, microbiologie, biologie, biochimie, procédés, hydrologie, géologie...). Cette diversité génère un nombre important d'interactions possibles entre les différents acteurs (organismes, polluants et matrice) et ces interactions peuvent dans certains cas limiter l'action des organismes et donc limiter l'efficacité de la bioremédiation (voir Figure 1).

Le contexte physico-chimique, l'activité microbienne (ou biochimique pour être plus général), la matrice et le polluant sont interdépendants surtout si l'on considère un temps d'observation long de l'ordre de la semaine, du mois voire davantage. Chacun est en évolution dans le temps et l'évolution de chaque entité est susceptible d'engendrer des modifications dans une ou plusieurs autres entités.

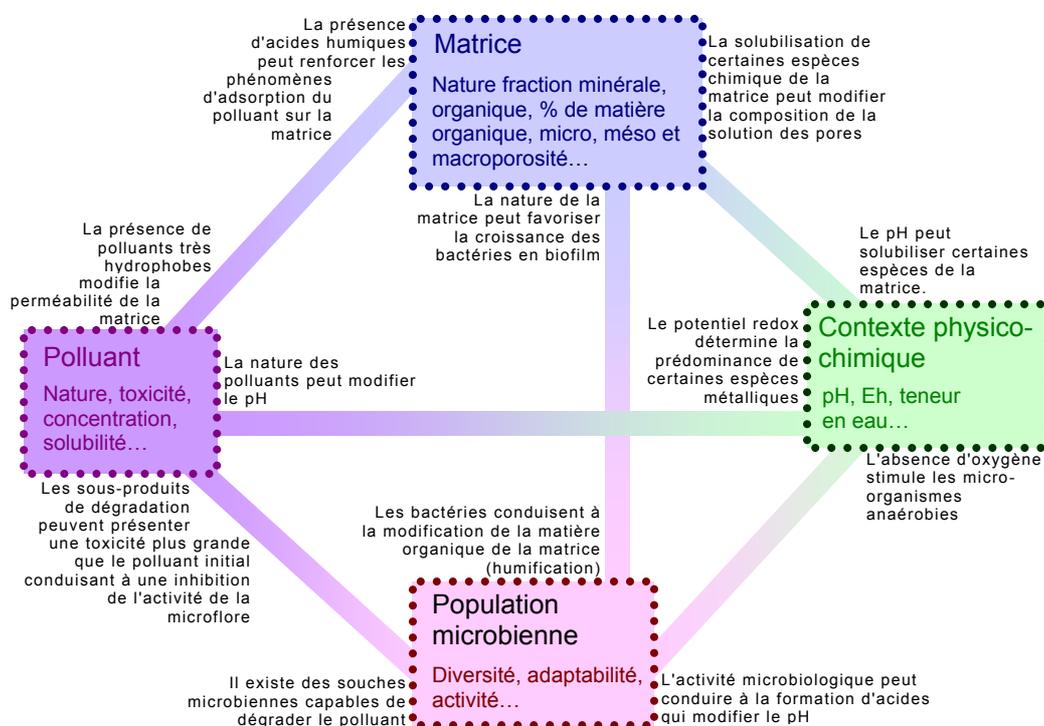


Figure 1 : Exemple d'interactions entre la matrice, les polluants, le contexte physico-chimique et la population microbienne

II QUELQUES RAPPELS DE BIOLOGIE (ATLAS, 1994)

Toute exploitation industrielle des potentialités des micro-organismes, des cellules végétales ou animales ou des fractions qui en dérivent est appelée biotechnologie ou bioprocédé. Nous allons dans cette première partie définir le terme de microflore que nous allons utiliser à plusieurs reprises dans ce mémoire et présenter succinctement les acteurs majeurs des biotraitements.

Sous les termes microflore/micro-organismes/monde microbien, nous entendons les organismes microscopiques comme les bactéries, levures, champignons filamenteux (moisissures) et algues, l'ensemble correspondant globalement aux protistes que l'on peut diviser en deux grandes familles : les eucaryotes et les procaryotes :

- Eucaryotes ou protistes supérieurs : (algues, protozoaires et champignons). Cellule avec un "vrai" noyau entouré d'une enveloppe nucléaire qui contient deux jeux semblables de chromosomes (cellule diploïde).
- Procaryotes ou protistes inférieurs (algues bleu-vert ou cyanophycées et bactéries). Cellule dépourvue d'un véritable noyau à tous les stades de son développement, un seul chromosome porteur de la grande majorité de l'information génétique (cellule haploïde).

II.1 Les bactéries

Les bactéries et les algues bleues (ou cyanophycées) sont les plus petits organismes vivants connus (diamètre 1 μm) capables de croître et de se diviser aux dépens de substances organiques et minérales. Les bactéries sont des micro-organismes procaryotes unicellulaires (voir Figure 2). Néanmoins, certaines bactéries se développent en biofilm (qui peut s'apparenter à un début d'organisation pluricellulaire) ou en mycélium comme les *Actinomycètes* avec des cellules qui communiquent avec leurs voisines *via* des pores. La membrane cellulaire joue un rôle fondamental dans les mécanismes de respiration et d'échanges chimiques avec le milieu extérieur. Elle peut être composée d'une seule membrane (membrane cytoplasmique) avec des peptidoglycanes greffés (dans le cas des bactéries à Gram positif), ou elle peut être constituée d'une membrane cytoplasmique et d'une membrane externe séparées par un espace périplasmique (cas des bactéries à Gram négatif). Quel que soit le Gram considéré, la membrane est une barrière qui empêche la fuite de composés intracellulaires et contrôle la pénétration des composés extracellulaires. La pénétration des éléments nutritifs est soit passive (diffusion selon la Loi de Fick), soit active (transport actif) avec l'intervention de protéines de transport, appelées perméases, présentes au niveau de la membrane cytoplasmique. Les bactéries peuvent avoir un métabolisme aérobie, anaérobie ou mixte. Ce sont les organismes les plus utilisés dans les procédés biologiques dans le domaine de l'environnement.

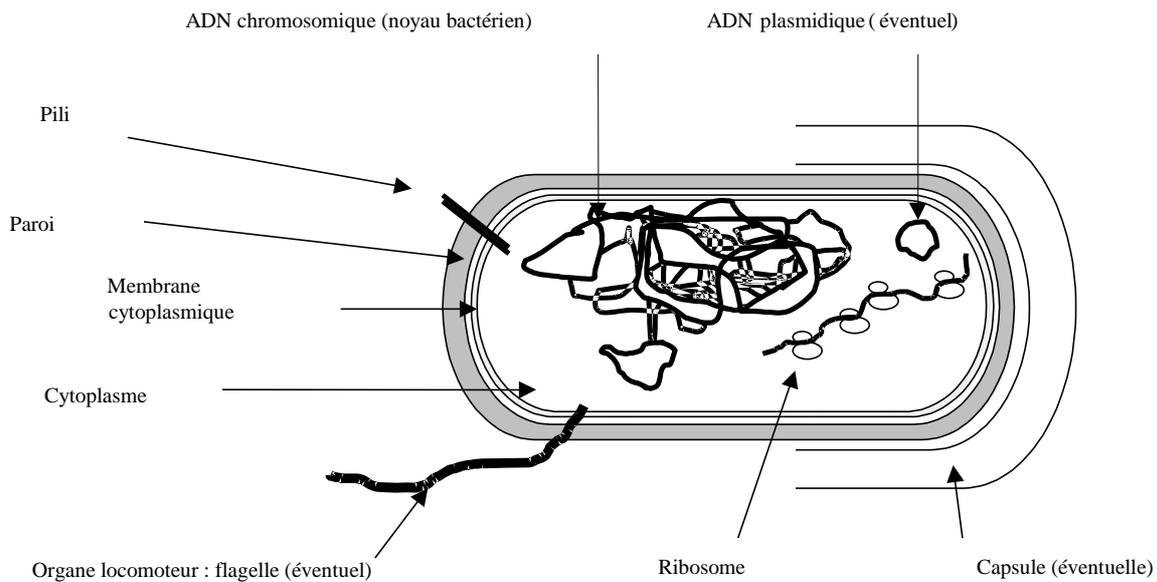


Figure 2: Schéma général d'une bactérie.

II.2 Les champignons

Ils regroupent les moisissures et les levures.

Les moisissures ou champignons filamenteux (Figure 3) sont des micro-organismes eucaryotes à métabolisme aérobie. Ils sont dépourvus de pigments chlorophylliens et sont incapables d'effectuer la photosynthèse des algues ou des plantes supérieures. Ils tirent leur énergie de l'oxydation de composés organiques. On les rencontre en très grand nombre sur la matière organique en décomposition. Les moisissures sont des champignons caractérisés par une structure mycélienne. Leur appareil végétatif se présente sous forme de filaments (hyphes) ramifiés, qui constituent le mycélium (ou thalle) qui peut atteindre plusieurs mètres de longueur. Les filaments sont des tubes constitués de parois chitineuses qui constituent une enveloppe protectrice de la masse cytoplasmique mobile contenant de nombreux noyaux. Les hyphes laissent apparaître des cloisons transversales qui laisse supposer que ces filaments sont constitués de cellules séparées des unes des autres. En fait, les cellules communiquent entre elles par un pore central.

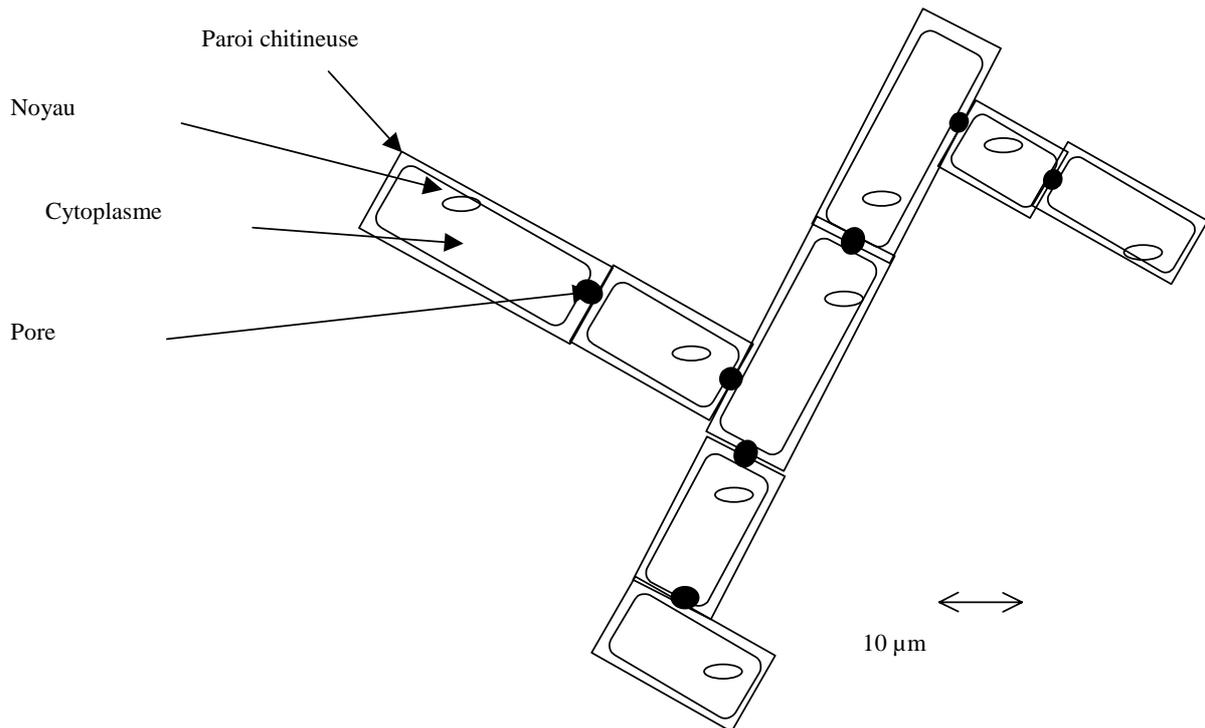


Figure 3: Schéma de la structure filamenteuse des moisissures.

Contrairement aux bactéries qui peuvent disposer de flagelles, les champignons sont incapables de se déplacer à cause de la rigidité des parois des hyphes. Leur développement sur un substrat solide conduit rapidement à un mycélium macroscopique généralement visible. La reproduction a lieu par production de spores. Elle peut être sexuée ou asexuée.

Les levures sont une branche de la famille des champignons qui ont perdu la propriété de former un mycélium et qui sont devenus unicellulaires. Depuis des siècles, les levures sont utilisées par l'homme pour produire des boissons alcoolisées, pour la panification... Elles se développent principalement dans les milieux riches en sucres. Elles sont robustes, peu exigeantes et à croissance rapide. Sur la Figure 4, on voit que, en plus des constituants de la cellule procaryote présentés sur la Figure 2, on a une membrane nucléaire, des mitochondries (siège des réactions d'oxydo-réduction, stockage d'ATP), des structures de réticulum endoplasmique (rôle dans l'anabolisme, stockage), et l'appareil de Golgi (anabolisme pour synthèse de complexes polymériques). Notons que les levures ont un métabolisme anaérobie facultatif. Les levures se reproduisent généralement par bourgeonnement (processus asexué).

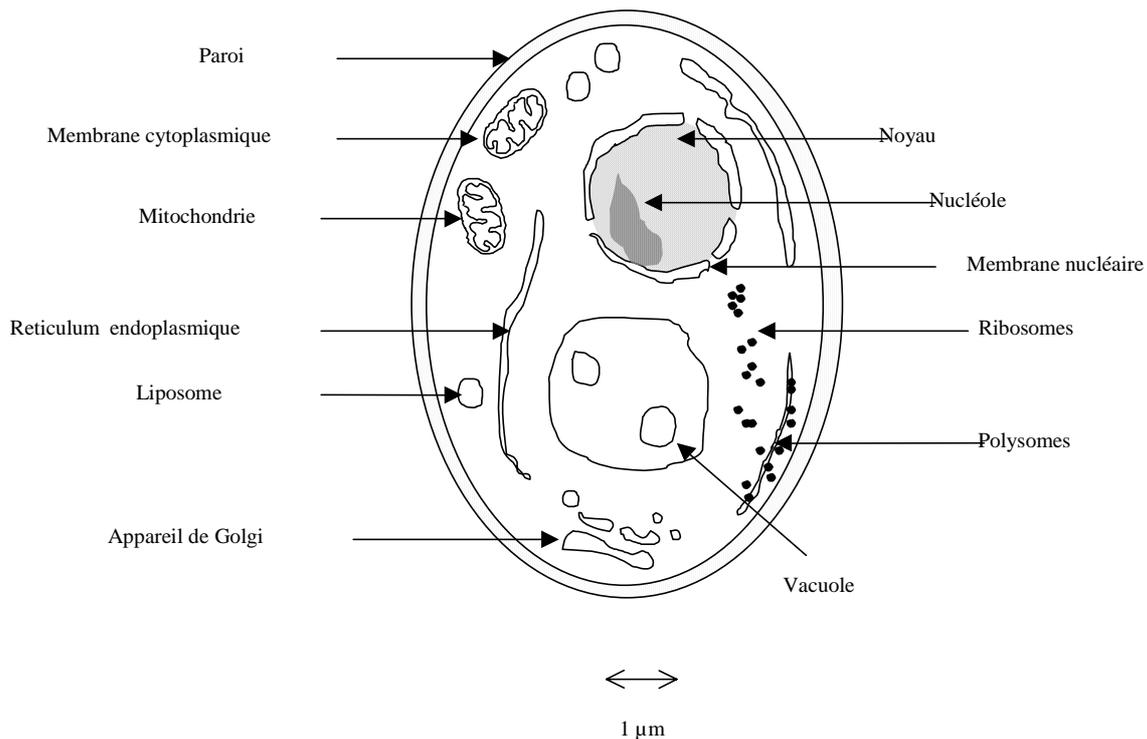


Figure 4 : Schéma d'une cellule de levure, *Saccharomyces cerevisiae*.

II.3 Les organismes supérieurs

Les organismes supérieurs comprennent les animaux et les végétaux. Ces organismes sont utilisés dans le domaine environnemental principalement pour évaluer l'impact d'une pollution sur un écosystème (tests d'écotoxicité). Les organismes principalement utilisés sont les daphnies, certains poissons et les vers de terre. Différentes plantes sont aussi utilisées pour des tests de germination, de croissance... Ce type d'organismes sert davantage à estimer la disponibilité et la toxicité d'un polluant plutôt qu'à traiter une pollution à l'exception de la phytoremédiation (utilisable pour le traitement des sites pollués) et du lombricompostage (pratique qui consiste à utiliser des vers de terre pour produire un compost domestique).

Toute la machinerie biochimique des cellules vivantes est basée sur l'existence d'enzymes. Les réactions qui se déroulent au sein des cellules afin d'y assurer la vie nécessitent l'intervention de ces enzymes, catalyseurs biochimiques de nature hétéroprotéique. Les enzymes sont constituées d'une partie protéique (apoenzyme) et d'une partie minérale ou organique (coenzyme). Dans le cas par exemple des déshydrogénases, les coenzymes assurent le transfert successif des électrons et des protons du substrat oxydé vers l'accepteur final. La production de ces enzymes est régulée. Elles ne sont produites, pour certaines, que si la cellule en a besoin. D'autres enzymes sont ubiquitaires, présentes en permanence à tous les stades de la vie de la cellule.

Pour conclure sur les aspects généraux biologiques, nous préférons parler de processus biochimiques et non biologiques car si généralement les biotraitements font appel à des processus gouvernés par des organismes vivants et très souvent des bactéries, de plus en plus d'études proposent aujourd'hui d'utiliser des molécules produites par des organismes. Certains procédés sont des systèmes enzymatiques "cell-free" (Gianfreda et Rao, 2004).

Nous allons maintenant aborder les notions de biodisponibilité et de biotransformation des polluants. Le terme de biotransformation est employé ici pour désigner toute action d'organismes vivants (ou de molécules qu'ils produisent) sur des substances organiques ou minérales. Il recouvre notamment le processus de biodégradation qui désigne la transformation de composés organiques en structures plus simples (principalement selon des mécanismes d'hydrolyse et d'oxydation) et celui de minéralisation qui désigne la biodégradation complète dans laquelle le carbone est oxydé en CO₂ et/ou réduit en CH₄. Mais le terme de biotransformation recouvre également les actions sur les substances minérales (sulfato-réduction, méthylation du mercure, oxydation des cyanures, etc.) qui conduisent à des composés dont la structure chimique est de complexité équivalente à celles des substances de départ, et les actions qui conduisent à accroître la complexité de la substance de départ (humification, polymérisation).

Dans un premier temps, nous présenterons les aspects liés à l'accessibilité du polluant aux organismes ou aux enzymes de ces organismes. Ensuite nous poursuivrons par la notion de biodégradation et de biotransformation. Nous nous efforcerons d'aborder à la fois des échelles microscopiques mais aussi macroscopiques.

III BIODISPONIBILITE

Pour pouvoir être "transformée", une substance quelconque doit impérativement être accessible aux (micro-)organismes ou aux molécules qu'ils produisent. On parle de biodisponibilité.

Un polluant, s'il n'est pas biodisponible, ne pourra pas être dégradé ou transformé. Il faut un contact entre la molécule à dégrader ou à transformer avec les organismes susceptibles d'être impliqués ou avec les enzymes produites par ces organismes. Nous allons décrire ici les facteurs qui peuvent limiter ce contact.

Dans la problématique du traitement des déchets, sols pollués et des sédiments, le milieu à traiter est susceptible de présenter plusieurs phases :

- une phase gazeuse,
- des phases solides (particules minérales, organiques ou mixtes),
- des phases liquides aqueuse et non-aqueuse (PLNA).

Les polluants se partagent entre les différentes phases selon leurs caractéristiques, celles de la matrice qui les contient et les conditions physico-chimiques. Le règne vivant a cette particularité d'être très riche en eau (en général cette teneur en eau est supérieure à 50% pour atteindre des valeurs de près de 95 %). Si les molécules à dégrader ou à transformer ne sont pas majoritairement dans cette phase aqueuse, leur disponibilité pour les organismes ou les enzymes sera faible. Des composés considérés comme biodégradables de part leur structure chimique assez simple (présence par exemple de liaisons chimiques C-C facilement hydrolysables), peuvent ainsi se révéler réfractaires aux traitements biologiques s'ils sont très peu solubles en phase aqueuse.

III.1 Influence de la nature chimique du polluant sur sa biodisponibilité

La nature chimique (atomes et type de liaisons entre atomes) détermine plusieurs caractéristiques d'une molécule comme sa taille et son encombrement stérique, sa solubilité, sa volatilité. Ces caractéristiques peuvent conditionner le partage préférentiel dans l'une des phases.

III.1.1 Volatilité (partage L/V et S/V)

La volatilité désigne la propension d'une molécule à exister en phase "vapeur". Si celle-ci est élevée, elle peut limiter la disponibilité de la substance considérée pour les micro-organismes qui sont associés à des phases aqueuses ou solides. Deux paramètres sont à prendre en considération pour permettre d'apprécier la volatilité d'une molécule : la pression de vapeur saturante et la constante de Henry. Le transfert vers la phase gazeuse sera d'autant plus important que les valeurs de la pression de vapeur saturante et de la constante de Henry seront élevées.

Si l'on prend l'exemple du naphthalène : c'est un hydrocarbure aromatique polycyclique composé de 2 cycles benzéniques qui présente une certaine volatilité et une assez faible solubilité dans l'eau. Si du naphthalène se répand accidentellement sur un sol, des analyses réalisées immédiatement après l'incident puis quelques temps après (délai qui peut varier en fonction de la température), révéleraient une atténuation de la quantité de naphthalène. Ce phénomène serait le résultat principalement d'un simple transfert vers la phase gazeuse. Même si des molécules sont dégradables par des bactéries (ce qui est le cas pour le naphthalène), leur volatilité les rend peu disponibles. Pour pouvoir dégrader des molécules très volatiles, il faut pouvoir les piéger. Le charbon actif, utilisable pour le traitement d'effluents gazeux peut ainsi remplir un triple rôle : il peut permettre d'immobiliser de nombreux polluants organiques et ainsi les concentrer ; il peut aussi servir de support à la croissance d'un biofilm bactérien si bien que les molécules à dégrader se retrouvent sur la même matrice solide où sont fixés les organismes dégradateurs ; enfin, il peut protéger les micro-organismes d'effet toxique de certaines substances. Le charbon actif peut être remplacé par d'autres sorbants moins efficaces mais moins coûteux tels que la bagasse de canne à sucre ou de l'écorce de pin pour fixer respectivement le benzène et l'atrazine et les dégrader grâce des bactéries (Zilli *et al.*, 2004; Gendrault *et al.*, 2005).

Les biofilms décrits dans la littérature sont des biofilms bactériens ou fongiques. Ces derniers auraient une meilleure efficacité pour plusieurs raisons : les champignons supporteraient davantage des pH acides et un environnement faiblement humide. Les études menées sur ce type de biofiltres suggèrent que le mycélium aérien des champignons en contact direct avec le gaz pourrait fixer plus rapidement des composés hydrophobes que ne le ferait un biofilm bactérien plat et humide (Arriaga et Revah, 2005). Le problème majeur rencontré avec les biofiltres est qu'il est difficile d'y maintenir qu'une seule population (pure ou mixte) compte-tenu que l'air qui circule dans ces biofiltres apporte de nouveaux micro-organismes. La population microbienne d'intérêt (celle qui dégrade les polluants) pourrait se retrouver en minorité et en compétition avec les nouvelles souches ou espèces arrivantes. La filtration de l'air en amont du biofiltre serait beaucoup trop coûteuse.

Tableau 1 : Propriétés physiques de quelques composés organiques biodégradables.

composé	constante de Henry à 25°C	solubilité dans l'eau à 25°C (mg.L ⁻¹)	pression de vapeur saturante (mm Hg) à 20°C	biodégradation
n-hexane	36,6*	12,5*	121*	Arriaga & Revah, 2005, Biotechnology and Bioengineering
n-décane	ND	0,022*	0,95*	Rapp & Gabriel-Jürgens, 2003, Microbiology
benzène	0,11*	1780*	75,2*	Zilli & al, 2004, Biodegradation
naphtalène	ND	30*	0,053*	Snape et al, 2005, Chemosphere; Mollea et al, 2005, Chemosphere
phénol	0,038*	82000*	0,529*	Rapp & Gabriel-Jürgens, 2003, Microbiology
chlorure de vinyl	1,1**	1100**	2660 (à 25°C)**	Lorah & Voytek, 2004, J. Contam. Hydrol
trichloréthylène	0,4**	1100**	60**	Yu, Dolan & Semprini, 2005, Environ. Sci. Technol.

* : Pedersen, TA. Soil Vapor Extraction Technology : Reference Handbook. Cincinnati, USA : Risk reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, USEPA. 1991.

** : Verschueren, K. Handbook of environmental data on organic chemicals. Amsterdam, Pays Bas : Van Nostrand Reinhold. 1996

La volatilité des molécules concerne aussi les polluants minéraux comme H₂S, HCN, NH₃, le mercure et les formes organométalliques volatiles. Le mercure, s'il est méthylé sera beaucoup plus volatil.

Dans des bioprocédés où seraient impliquées des molécules très volatiles (pression de vapeur saturante supérieure à 0,75 mm Hg à 20°C) ou volatiles (pression de vapeur saturante comprise entre 0,75 et 10⁻⁸ mm Hg), l'aération du milieu favorise leur entraînement en phase vapeur au détriment de leur biodégradation. Les traitements anaérobies sont alors préférables si les molécules sont dégradables dans ces conditions.

III.1.2 Hydrosolubilité (partage aq/L et aq/S)

La solubilité en phase aqueuse des molécules organiques peut être caractérisée par plusieurs paramètres : elle est inversement proportionnelle à la pression de vapeur saturante et elle diminue généralement avec la température et la force ionique. Les conditions de milieu pourront fortement influencer ce paramètre. Néanmoins, on peut apprécier la solubilité d'abord directement par la valeur de la limite de solubilité dans l'eau. On remarque ainsi que dans le cas des alcanes, plus le squelette carboné est grand, plus la solubilité est faible. Quatre atomes de carbone supplémentaires entre l'hexane et le décane fait chuter la solubilité de 12,5 à 0,022 mg.L⁻¹ (voir Tableau 1). Néanmoins, une hydrosolubilité quasiment nulle n'empêche pas totalement la biodégradation; Ainsi la biodégradation du triacontane (30 atomes de carbone) a été décrite (Rapp and Gabriel-Jürgens, 2003). La solubilité peut être évaluée aussi par le coefficient de partage entre le *n*-octanol et l'eau, le K_{ow} . Plus la valeur du K_{ow} est élevée, plus la molécule est hydrophobe et donc se trouvera préférentiellement dans la PLNA (octanol). Seule une faible fraction de ces molécules se retrouve dans la phase aqueuse et par conséquent, seulement une partie de ces molécules est susceptible d'être en contact avec les micro-organismes. Dans le cas du naphthalène, le log de K_{ow} est d'environ 3,3 ce qui correspond à une concentration dans la phase liquide non-aqueuse 2000 fois plus importante que dans la phase aqueuse.

III.1.3 Interaction avec les phases solides (adsorption et partage s/aq)

Dans les milieux polyphasiques comme les déchets, les sols et les sédiments, les polluants sont impliqués dans des interactions de surface (adsorption) ou volumiques (partage par dissolution ou diffusion). La biodisponibilité des polluants est alors réduite par séquestration dans la matrice par des phénomènes d'adsorption de surface sur le solide, inclusion dans des pores intra-particulaires de petite taille ou dissolution des phases solides.

L'adsorption a une influence prépondérante sur le devenir de polluants, et en particulier, sur leur mobilité (Brusseau, 1995 ; Carmichaël *et al.*, 1997) et leur accessibilité aux agents microbiens (Connaughton *et al.*, 1993 ; Hatzinger et Alexander, 1995 ; Pignatello et Xing, 1996). L'adsorption détermine la répartition des polluants dans les phases solide, liquide et vapeur des milieux solides poreux (Karimi-Lotfabad *et al.*, 1996). Elle concerne les molécules organiques (hydrocarbures, pesticides), mais aussi les minéraux et en particulier les métaux. Des composés biodégradables, lorsqu'ils sont adsorbés, peuvent être protégés de l'attaque microbienne. Par exemple, le diquat, un herbicide, dont la forme cationique peut être dégradée en solution par des bactéries sera moins minéralisée en présence d'argile voire non dégradée en présence d'un excès d'argile. (Alexander, 1994). De même pour le naphthalène et le phénanthrène (Jayr, 2001).

Bien évidemment, les caractéristiques de la molécule (structure, polarité, taille, ...), la nature de la matrice et les conditions physico-chimiques du milieu peuvent influencer les processus d'adsorption/désorption. Dans les sols pollués, la matière organique du sol est généralement considérée comme le principal sorbant (Pignatello et Xing, 1996 ; Luthy *et al.*, 1997) bien que certaines études mettent en évidence une adsorption non négligeable des polluants organiques sur des fractions minérales dans le cas de sols ou sédiments pauvres en matière organique (Farrell et Reinhard, 1994 a et b ; Huang *et al.*, 1996 ; Farrell *et al.*, 1999). La matière organique peut également jouer le rôle de phase solide amorphe dans laquelle peuvent se dissoudre des molécules hydrophobes. Il s'agit alors d'un phénomène de partage de phases S_{org}/aq similaire au partage $PLNA/aq$. La difficulté expérimentale est de pouvoir distinguer les différents mécanismes impliqués dans la rétention des polluants organiques et, en particulier, de distinguer les différents mécanismes d'adsorption et de partage. L'hétérogénéité de la microstructure des sols, déchets solides ou sédiments et de la matière organique complique énormément la description de ces mécanismes. Dans le cas des HAP, l'adsorption dépend principalement d'interactions de nature hydrophobe entre le polluant et la matrice solide dont la fraction organique constituée essentiellement de substances humiques et de phases organiques d'origine anthropique peut jouer un rôle prédominant (Pignatello et Xing, 1996 ; Bayard, 1997). De nombreux travaux de recherche ont aussi mis en évidence que l'adsorption n'était pas instantanée mais était un phénomène complexe nécessitant des jours voir des mois avant qu'un équilibre ne soit atteint (Steinberg *et al.*, 1987 ; Bayard *et al.*, 1998 ; Mahjoub, 1999).

D'autre part, la présence de micropores intra-particulaires dans les grains constituant le milieu permet aux molécules suffisamment petites de diffuser progressivement à l'intérieur des particules (voir Figure 5). Ce mécanisme protège les polluants des cellules dont la taille est trop importante pour pénétrer dans les micropores.

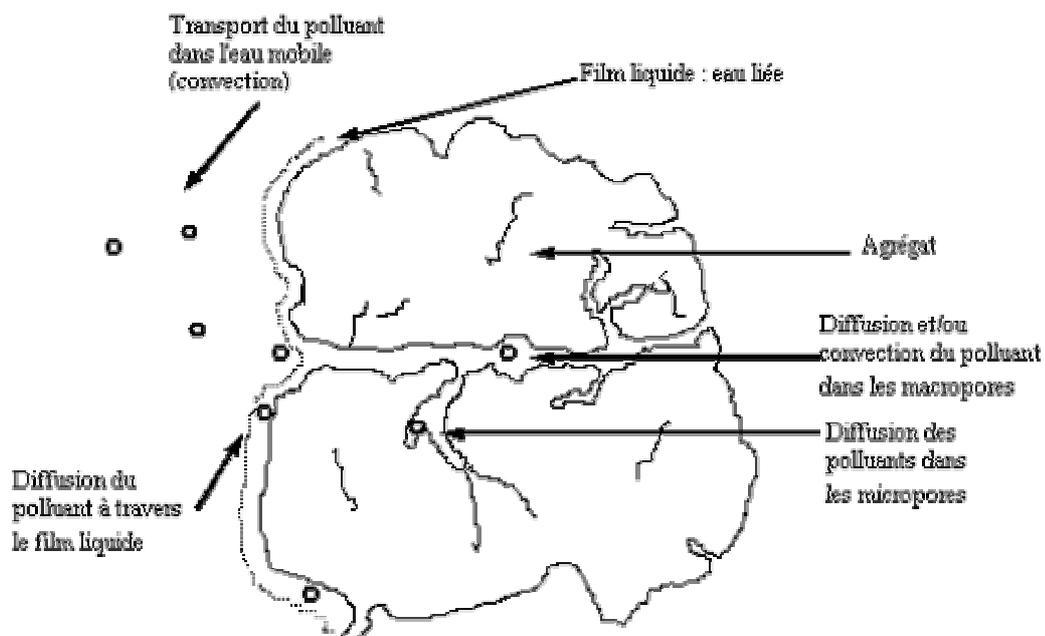


Figure 5 : Représentation schématique des différents processus diffusionnels intra-agrégat (Jayr, 2001)

Les mécanismes conduisant à l'adsorption d'un composé sont divers et complexes. Ils sont difficiles à distinguer expérimentalement. Les principaux types d'interactions connues sont présentés ci-dessous.

- **Liaison covalente** : la covalence, ou liaison par électrons partagés, est assurée par un doublet d'électrons commun aux deux éléments. Ce sont des liaisons d'énergie très élevée (300 à 500 kJ.mol⁻¹). Leur formation intervient souvent lorsque les molécules concernées ont déjà été adsorbées par la matrice solide. Ces interactions ont surtout lieu avec la matière organique du sol (Karickhoff *et al.*, 1979, Martins, 1993), notamment dans les processus d'humification.
- **Liaison ionique** : elle concerne les molécules ionisables et a lieu entre cations ou anions et respectivement entre des charges négatives ou positives à la surface de l'adsorbant. Des anions peuvent également se lier à des charges négatives de la surface par l'intermédiaire de cations divalents jouant le rôle de pont ionique. Les énergies de liaison ionique peuvent dépasser les 200 kJ.mol⁻¹ mais sont plus faibles que les énergies des liaisons covalentes.
- **Liaison hydrogène** : Les liaisons hydrogène se forment entre des molécules polaires. Ces molécules polaires sont le résultat d'une liaison covalente asymétrique où les électrons ne sont pas distribués de façon homogène dans la molécule. Ces associations ont toujours lieu par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif d'où le nom de liaison hydrogène, ou liaison par pont hydrogène qui est donné à ce type d'interaction. Les énergies correspondantes sont de l'ordre de 10 à 30 kJ mol⁻¹.
- **Interactions de Van der Waals**: Les interactions de Van der Waals sont des interactions électrostatiques dues essentiellement à des forces de dispersion électroniques et d'interactions dipôle-dipôle ou charge-dipôle.
- **Interactions hydrophobes** : L'interaction hydrophobe se forme entre des molécules, ou des portions de molécules hydrophobes afin de limiter leur contact avec l'eau. Lorsqu'une molécule hydrophobe entre en contact avec de l'eau, aucune interaction ne permet de stabiliser le système. L'eau forme alors une cage de solvatation autour de la molécule hydrophobe. Une énergie potentielle est alors créée. Cette énergie est d'autant plus importante que la cage est importante. Il en résulte une force qui tend à regrouper les structures hydrophobes dans une même région pour en minimiser la surface de contact avec l'eau. C'est par exemple ce qui se passe lorsqu'une gouttelette d'huile dans l'eau (émulsion) est laissée à reposer. Les gouttelettes se déplacent pour se regrouper progressivement (coalescence) de manière à ne plus former au bout d'un moment qu'une seule masse d'huile qui flotte à la surface de l'eau. C'est ce que l'on appelle l'effet hydrophobe. Finalement la cage de solvatation est réduite à l'interface entre les

deux fluides qui est la plus petite surface de contact possible. Dans l'eau, l'effet hydrophobe regroupe donc les structures hydrophobes et les maintient en contact. Ce contact est entretenu par des interactions plus ou moins durables entre les noyaux et les électrons d'atomes voisins. De par leur nature, les interactions hydrophobes peuvent être considérées comme des interactions de type Van der Waals impliquant des groupements non-polaires.

L'intensité des forces d'interaction impliquées entre la solution et les surfaces solides, les phénomènes de partage entre phases et diffusion des polluants dans une porosité vont donc rendre les polluants plus ou moins disponibles aux micro-organismes présents dans le milieu et aux molécules qu'ils sécrètent. L'ampleur de ces phénomènes est la prépondérance de tel ou tel mécanisme dépend à la fois des caractéristiques de la molécule, de celle du milieu poreux et des conditions physico-chimiques. Selon certains auteurs, la diffusion moléculaire au sein des micro- et des nanopores des complexes argilo-humiques pourrait conduire à une séquestration des molécules organiques hydrophobes dans les matrices de type sols. La séquestration est définie par Hatzinger et Alexander (1995) comme le piégeage physique des polluants organiques dans la microstructure du sol. Les molécules ayant pénétré dans la microporosité y seraient piégées par exemple par bouchage des pores dû à l'adsorption des polluants, et seraient incapables de repasser en solution libre du sol (Hatzinger et Alexander, 1995 ; White *et al.*, 1997 ; White et Pignatello, 1999 ; White *et al.*, 1999). Le rôle de la diffusion dans les micro et nanopores et son effet sur la séquestration et la biodisponibilité des polluants ont fait l'objet d'études sur des solides modèles et des sols de référence dont les résultats paraissent confirmer l'hypothèse de la séquestration physique à long terme des polluants organiques hydrophobes (Scow et Alexander, 1992 ; Hatzinger et Alexander, 1995 ; Mahjoub, 1999 ; Loser *et al.*, 1999). Le temps de contact polluants/matrice joue un rôle dans la mobilité et la biodisponibilité des polluants. C'est ce que l'on appelle le phénomène de vieillissement. Plus le temps de contact augmente, plus la biodisponibilité du polluant et son extractabilité diminuent (Mahjoub *et al.*, 2000).

Si la concentration en phase aqueuse est insuffisante pour rendre le polluant disponible aux micro-organismes qui s'y trouvent, la dégradation ne pourra avoir lieu. Ceci peut arriver dans les milieux polyphasiques lorsque les phases organiques ne sont pas elles-mêmes assez concentrées, qu'elles retiennent trop fortement les polluants ou que les surfaces de contact avec la phase aqueuse sont faibles. Le transfert de matière vers la phase aqueuse devient alors cinétiquement limitant. Une agitation vigoureuse du milieu en suspension dans une phase aqueuse ("slurry" ou pulpe) peut accélérer le transfert, permettant ainsi la biodégradation dans la phase aqueuse. Il se produit alors une déplétion en polluants dans la phase aqueuse, mais un nouvel équilibre entre les phases s'établit qui enrichit la phase aqueuse en polluants et ainsi de suite jusqu'à épuisement des phases organiques (dans le cas idéal).

Les métaux aussi peuvent être concernés par la séquestration notamment dans le cas où ces métaux précipitent au sein de la microporosité. Ils peuvent bloquer la libération de polluants organiques et réduire ainsi leur biodisponibilité. Le paramètre important dans le cas de ces espèces est le produit de solubilité. Il peut y avoir des phénomènes de co-précipitation avec les sels de fer. La précipitation se fait surtout avec les hydroxydes, les carbonates et les sulfures. C'est encore le contexte physico-chimique qui conditionnera la précipitation et donc la disponibilité des éléments minéraux.

Pour lever les limitations de la bioremédiation liées à la biodisponibilité des polluants, il est envisageable d'ajouter des agents qui solubilisent ou d'agir sur la matrice pour libérer les polluants qui se retrouveront ainsi dans l'eau. Bien sûr, déjà cette technique est utilisée dans le cas de pump and treat, pour l'améliorer. L'utilisation d'agents chimiques est délicate car ces agents sont susceptibles de perturber l'activité des micro-organismes. C'est le cas par exemple de l'utilisation des surfactants dans le traitement des pollutions aux hydrocarbures. Pour les métaux pouvant inhiber l'activité microbiologique, des agents complexants peuvent permettre de les extraire ou de les "masquer". L'EDTA (acide éthylènediaminetétra-acétique) peut jouer ce rôle mais l'augmentation de la biodégradation n'est pas prouvée (Water Sciences and Technology Board, 1993). Une des limitations est que certains ligands peuvent être dégradés par la microflore, ce qui conduira à la libération des métaux.

Dans le cas de molécules organiques comme les PCB (Fava et Ciccotosto, 2002) et les hydrocarbures, il est possible d'utiliser des cyclodextrines pour les rendre plus disponibles. L'efficacité des cyclodextrines dépend de leur concentration, du type de sol sur lequel elles sont appliquées (Badr *et al.*, 2004)

III.2 Influence de la distribution des micro-organismes et des polluants sur leur biodisponibilité

La concentration d'un polluant est exprimée par la quantité de ce polluant par unité de masse ou de volume de milieu. Dans le cas des bioprocédés, le paramètre primordial est la concentration "vue" par les organismes qui n'est pas toujours égale à la concentration mesurée dans le milieu. Outre les processus décrits au paragraphe précédent qui limitent localement la concentration accessible aux micro-organismes, un des freins importants des biotechnologies est l'hétérogénéité de la distribution des polluants et des micro-organismes dans le milieu. Dans les milieux complexes, peu ou pas fluides tels que les déchets, sols, et sédiments, la concentration peut localement ne pas être assez importante pour être biotraitée. Il est aussi possible que les micro-organismes soient distribués majoritairement dans les zones peu polluées (à cause de phénomènes de toxicité ou de répulsion hydrophobe). Le contact polluant-organisme ou polluant-molécule biologique est impératif pour que la biotransformation ait lieu. Or les probabilités de ce contact diminuent avec la concentration du polluant et avec la densité cellulaire.

Ce problème peut se rencontrer dans le cas :

- de pollutions diffuses,
- de molécules peu solubles dans la phase aqueuse,
- de molécules adsorbées fortement sur une matrice ou majoritairement partagées dans une phase solide ou une phase liquide non aqueuse (voir volet 1 § III.1),
- de pollutions multiples pour lesquelles la distribution est hétérogène.

Dans le cas des sites pollués, il peut aussi exister un problème de répartition verticale de la pollution. Ainsi pour la phytoremédiation, si la pollution atteint des profondeurs trop importantes (généralement supérieures à 80 cm), cette technique de traitement n'est pas retenue. En effet, les racines des plantes utilisées n'ont alors pas accès aux polluants.

III.3 Influence des conditions physico-chimiques sur la biodisponibilité des polluants

Les conditions physico-chimiques dans lesquelles se trouvent les molécules d'intérêt sont très importantes car elles peuvent conditionner la forme prédominante de celles-ci et par conséquent modifier leurs propriétés. D'une manière générale, toutes les caractéristiques physico-chimiques qui tendent à augmenter la disponibilité et la surface de contact entre le substrat et les micro-organismes facilitent la biotransformation dudit substrat. Par exemple, une substance dont la solubilité est fonction du pH sera plus disponible pour les micro-organismes présents dans l'environnement aqueux aux environs du pH de solubilité maximale.

III.3.1 Influence de la température

La température joue un rôle important voire majeur sur certaines propriétés des polluants comme leur solubilité et leur volatilité dont nous avons déjà parlé (voir volet 1 § III.1.1 et III.1.2). Plus la température augmente, plus la solubilité (en général) et la volatilité augmentent. Apporter de l'énergie sous forme de chaleur peut permettre, dans une certaine mesure, d'augmenter la solubilité de la plupart des molécules. L'agitation atomique et donc moléculaire qui résulte d'une augmentation de température augmente en milieu fluide la probabilité de contact entre un polluant et un micro-organisme et surtout accélère les cinétiques de biotransformation. Mais si cette probabilité de contact des polluants avec les micro-organismes est accrue, elle augmente aussi avec les autres constituants du milieu, qui peuvent adsorber les polluants. Ce phénomène permet d'expliquer une augmentation de l'adsorption de l'atrazine avec les acides humiques du sol (Dunigan et Mc Intos, 1971) bien que le processus d'adsorption soit généralement exothermique.

Enfin dans les milieux polyphasiques, l'augmentation de température accélère les transferts de matière entre phases et peut ainsi favoriser les réactions biologiques en phase aqueuse lorsque les polluants sont au départ localisés dans les PLNA. Elle augmente la fluidité des phases organiques et facilite donc leur mélange avec la phase aqueuse. En revanche pour les molécules volatiles, l'augmentation de température peut conduire à des pertes excessives de polluants.

III.3.2 Influence du pH

En phase aqueuse, le pH est le paramètre déterminant des équilibres ioniques des molécules ionisables ce qui peut conduire à un renforcement ou à une réduction des phénomènes d'adsorption. L'adsorption des molécules ionisables dépend du pH et du pKa de la molécule. Dans le cas des molécules basiques comme les triazines, l'affinité pour la matière organique est élevée mais ce phénomène est amplifié en milieu acide car la forme protonnée de ce type de molécules aminées a une affinité accrue pour la matière organique du sol mais aussi pour les argiles qui sont globalement chargées négativement. Dans le cas de molécules acides, la forme neutre (COOH) s'adsorbe sur la matière organique alors que la forme anionique (COO⁻) est peu adsorbée.

Bien évidemment, le pH a également une influence sur la matrice qui contient les polluants. Les charges de surface sont généralement fonction du pH de la solution en contact avec les particules, ce qui a une incidence directe sur la capacité d'adsorption de la matrice. D'autre part, une modification de pH peut conduire à la solubilisation de certaines espèces de la matrice qui modifient les propriétés de la solution des pores de la matrice avec des incidences possibles sur le comportement des polluants (adsorption, diffusion dans la microporosité) et sur l'activité microbienne.

III.3.3 Influence de la teneur en eau et de la composition de la phase aqueuse

La teneur en eau a une incidence primordiale sur l'activité biologique dans un milieu poreux. Il faut distinguer :

- les échelles "moléculaires" (microscopiques) qui conditionnent l'activité biologique, les équilibres de phases, les cinétiques de transfert diffusif, et les structures des particules poreuses,
- les échelles macroscopiques (échantillons, réacteurs ou sites) qui conditionnent le mélange des phases et les transferts convectifs.

Au niveau microscopique, toute cellule vivante a, en premier lieu besoin d'eau pour vivre, et une teneur minimale est donc indispensable (plus exactement une activité minimale en eau qui caractérise la "disponibilité" de l'eau dans le milieu). D'autre part dans les milieux polyphasiques, la teneur en eau conditionne l'état de surface des phases non aqueuses (gazeuse, liquide ou solide) et gouverne donc les équilibres et les cinétiques de transfert de matière entre ces phases et la phase aqueuse.

L'activité biologique ayant lieu en phase aqueuse ou aux interfaces, elle sera donc liée aux variations locales de la teneur en eau. Un assèchement du milieu conduit à une réduction de l'activité biologique. Dans les sols par exemple, les particules minérales jouent un rôle croissant dans l'adsorption des polluants hydrophobes quand le milieu s'assèche car la disparition de la couche d'eau liée permet des interactions hydrophobes. Enfin, toujours au niveau microscopique, des variations locales de teneur en eau peuvent conduire à des modifications considérables de la structure des phases solides. L'exemple des argiles gonflantes est bien connu. La porosité interne de celles-ci s'accroît en milieu humide par pénétration de l'eau entre les feuillets. La matière organique "naturelle" est également sujette au même type de phénomènes (MO végétale et animale dans les déchets ménagers, complexes argilo-humiques dans les sols). Les modifications de structures bouleversent les équilibres d'interaction et les cinétiques de transfert des polluants (et éventuellement des cellules) dans ces phases et donc leur biodisponibilité.

A l'échelle macroscopique, la teneur en eau a une incidence sur les mélanges de phases et les transferts convectifs. Au niveau de l'échantillon ou du réacteur, un milieu saturé en eau (noyé) réduit la porosité ouverte aux gaz et donc aux échanges gazeux, et rend possible la mise en suspension des phases solides et la dispersion des phases liquides non aqueuses par agitation. Il est alors possible d'accélérer les transferts de matière vers la phase aqueuse. C'est la technique dite de bioslurry (pulpe ou boue). Pour des traitements aérobies, une aération forcée est alors nécessaire pour couvrir les besoins en oxygène des micro-organismes. Au niveau du terrain (site pollué), la teneur en eau conditionne les transferts convectifs des polluants et autres nutriments au sein de la phase aqueuse en écoulement gravitaire. En deçà d'une certaine limite (fonction du sol), les phénomènes de succion empêchent l'écoulement gravitaire de l'eau. Il faut souligner qu'une teneur en eau globale permettant un écoulement ne garantit pas en tout point du site une teneur en eau localement suffisante, du fait de l'écoulement préférentiel de l'eau par des chemins de moindre perméabilité. Ceci est particulièrement le cas de sites pollués des molécules hydrophobes créant des "poches" au travers desquelles l'eau ne pénètre pas. La composition de la phase a également une grande incidence sur les équilibres d'interaction polluants/matrice, et dans une moindre mesure sur les cinétiques de transfert de matière.

Outre le pH déjà traité plus haut (voir volet 1 § III.3.2), la force ionique joue un rôle important par son incidence sur les caractéristiques de surfaces des particules solides et sur la solubilité de nombreuses molécules. Ainsi pour les molécules hydrophobes, une augmentation de la force ionique accroît les forces de répulsion hydrophobe et favorise donc l'adsorption. A l'inverse, la présence de molécules organiques solubles dans la phase aqueuse et/ou de (bio)colloïdes peut favoriser le transfert en phase aqueuse de molécules hydrophobes. Par exemple, les HAP sont bien moins solubles dans l'eau de mer que dans l'eau douce. Une étude a montré que l'ajout d'un dispersant favorise leur assimilation par des algues (*Isochrysis galbana*) et que l'efficacité est meilleure pour des salinités de l'ordre de 2 ‰ que pour des salinités de 3 ‰ (Wolfe *et al.* 1998). L'augmentation de concentration en NaCl a souvent pour conséquence de perturber la physiologie des micro-organismes, qui dans cas de stress osmotique, vont dédier une grande partie de leur métabolisme à contrer les effets de l'osmolarité (par modification de la structure de leur membrane ou par modification du contenu du cytoplasme (voir volet 1 § IV.2.3.4 page 41)) plutôt qu'à l'assimilation de molécules.

III.3.4 Influence des caractéristiques de la matrice

La composition de la matière poreuse (matières minérales, matières organiques) sont des paramètres essentiels. Suivant leurs propriétés chimiques, les polluants auront davantage tendance à s'adsorber sur l'une ou l'autre des fractions ou à se partager avec l'une ou l'autre des phases en présence. L'essentiel des travaux disponibles dans la littérature scientifique sur la biodisponibilité des polluants dans les milieux poreux concernent les sols et plus particulièrement le devenir des pesticides dans les sols agricoles. Les connaissances générales acquises dans ce domaine sont transférables aux problématiques des terres industrielles polluées, des sédiments et des déchets. Ainsi le rôle capital de la matière organique (notamment les matières humiques) dans les processus d'adsorption notamment des polluants organiques (hydrocarbures dont HAP, chlorophénols, solvants...) a été largement démontré (Bayard *et al.*, 1998 ; Mahjoub *et al.*, 2000).

La matière organique s'incorpore lentement dans les sols par le processus d'humification qui conduit à la formation d'une matière organique stable appelée humus que l'on retrouve dans les sédiments issus de l'érosion des sols. Présente naturellement dans les sols, on distingue deux types de matière organique :

- La fraction organique vivante composée de la microflore du sol, de sa faune et des racines des plantes supérieures,
- La fraction organique morte constituée des débris organiques, d'origine animale ou d'origine végétale, plus ou moins décomposés en humus sous l'action des micro-organismes du sol.

Les matières humiques proviennent de la décomposition et de la réorganisation des matières organiques contenues dans les sols (Wershaw, 1993). Les agents microbiens présents dans le sol jouent un rôle important dans la dégradation des matières organiques (Domergues et Mangenot, 1970). La matière organique fraîche (MOF) constitue la matière première de l'humus. Elle est formée de déchets végétaux et animaux présents dans les sols. Ces biomolécules de type polyphénols, carbohydrates, protéines et lipides se décomposent tout d'abord sous l'action de micro-organismes puis se condensent sous la forme de macromolécules qui constituent l'humus.

Les interactions de la matière organique naturelle avec les polluants sont de nature et d'intensités différentes en fonction de ses caractéristiques hydrophobes/hydrophiles ou de son degré d'aromaticité (Chin *et al.*, 1997). L'évolution physico-chimique de la matière organique (par exemple sous l'effet d'activité microbienne ou de variation de la teneur en eau) peut avoir pour effet de modifier ses propriétés adsorbantes au cours du temps (Pignatello et Xing, 1996). La répartition du polluant dans la matrice peut donc varier dans le temps. Les phases organiques xénobiotiques éventuellement présentes dans le milieu jouent également un rôle important. Par partage avec la phase aqueuse, elles peuvent agir comme source de polluants (les transferts de matière ont alors lieu des phases organiques vers la phase aqueuse) ou comme "puits" (les transferts ont lieu en sens inverse). Le rôle du goudron de houille dans les sites d'anciennes usines à gaz ou de cokeries a bien été décrit.

La teneur et la nature des argiles présentes vont aussi influencer les phénomènes d'adsorption et donc de disponibilité. Il existe essentiellement deux types d'argiles : le type 1 où la silice (Si) et l'aluminium (Al) sont présents avec un ratio 1:1 et le type 2 où le ratio Si:Al est de 2:1. Les argiles de type 1 développent une surface spécifique plus faible (15 m² par gramme de kaolinite) que les argiles de type 2 (800 m² par gramme de smectite). Les couches composant l'argile étant très proches les unes des autres, les molécules qui pourront s'y glisser seront forcément de petite taille. Les argiles de type 2 comme la smectite et la montmorillonite possèdent des feuillets plus éloignés, rendant ainsi l'adsorption des polluants possible sur les surfaces externes mais aussi internes. L'eau peut facilement pénétrer et donc entraîner des molécules solubilisées vers des couches profondes où elles pourront s'adsorber (Van Olphen et Fripiat, 1979).

Les carbonates, quant à eux, peuvent se trouver sous des formes granulométriques très variables. Les surfaces des particules de CaCO₃ présentent généralement plus de sites cationiques (Ca²⁺) que de sites anioniques en raison de l'altération par les eaux chargées de CO₂. Les interactions entre les polluants et les carbonates sont peu documentées. Martins (1993) rapporte que les HAP ont peu d'interactions avec les carbonates. En revanche, l'adsorption d'anions organiques sur différentes matrices carbonatées est un phénomène connu. Les oxydes ou des hydroxydes sont souvent cristallisés ou enrobés autour des argiles. Ils proviennent principalement de l'altération de ces argiles. Les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium sont connus pour leur capacité de rétention des molécules organiques ionisées (Martins, 1993). Riches en fonctions OH, ils peuvent aussi engager des liaisons hydrogène.

La granulométrie des phases solides est aussi importante puisque la surface spécifique développée est inversement proportionnelle à la taille des particules. Plus celle-ci sera faible, plus le matériau développera de surface, plus les polluants pourront avoir la possibilité de s'adsorber. La porosité inter-particulaire et intra-particulaire du matériau ainsi que la taille et la distribution des pores (ouverts, fermés, connectés ou non) ont également une incidence sur la biodisponibilité des polluants. Une porosité inter-particulaire importante favorise la circulation des phases fluides et donc les transferts convectifs des polluants dans le milieu. La porosité intra-particulaire favorise en revanche les transports diffusifs des polluants au sein des particules suivant les gradients de concentrations. La surface interne des pores peut être active et contribue au piégeage des molécules. Ce piégeage peut éventuellement devenir irréversible soit parce que des liaisons de forte intensité se créent (par exemple dans les processus d'humification dans les complexes argilo-humiques des sols), soit parce que les pores tendent à se boucher par suite de l'accumulation de molécules adsorbées ou de modifications de structures liées à des variations du contexte physico-chimique (par exemple la baisse de la teneur en eau conduisant au resserrement des feuillets argileux ou de réseaux humiques ; augmentation du pH conduisant à la précipitation des métaux). Les pores internes étant généralement d'une taille inférieure au micron, les molécules présentes au sein de la porosité interne ne sont pas accessibles aux micro-organismes, qui sont de taille supérieure. Seule une extraction forcée des polluants ou une dégradation chimique, biochimique, mécanique ou thermique de la gangue solide permet alors le traitement biologique de ces milieux.

Selon le procédé utilisé, le milieu à traiter (déchets, sols ou sédiments pollués...) devra présenter des caractéristiques particulières pour permettre une bonne efficacité du traitement. Dans le cas de la phytoextraction : toutes les plantes requièrent un niveau de fertilité du sol compatible avec leur bon fonctionnement et leurs besoins nutritifs. Des propriétés physiques du sol comme sa compaction ou sa capacité de rétention d'eau pourront être des paramètres clés, comme les conditions de pénétration des racines et les ressources en eau pour la croissance des végétaux.

Dans les sols et sédiments, la teneur en argiles a une influence notamment sur la perméabilité et la capacité d'échange ionique. En effet, celles-ci ont la propriété de gonfler en présence d'eau, ce qui peut présenter un risque de colmatage. Dans les traitements "statiques" (sans mise en mouvement du solide comme par exemple le traitement in-situ des sols pollués), la perméabilité pourra être un critère d'exclusion. En effet si le milieu n'est pas assez perméable, la circulation d'eau se fera très difficilement. Une perméabilité supérieure à 10^{-7}m.s^{-1} est souhaitable pour un bon écoulement.

IV LA BIODEGRADATION-BIOTRANSFORMATION

Le terme biodégradation implique la rupture de liaisons covalentes entre les atomes des molécules organiques. Si la biodégradation du substrat organique est totale, c'est à dire formation uniquement de produits inorganiques tels H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 , on parle de minéralisation (Pelmont, 1993 ; Atlas, 1988, Bayard *et al.*, 2001). Si cette minéralisation n'est pas atteinte, on parlera de biodégradation partielle. Le terme biotransformation sera ici réservé aux changements de forme des molécules minérales non biodégradables comme certaines espèces métalliques. L'élément considéré pourra être bio-oxydé ou bioréduit.

IV.1 Influence de la nature chimique du polluant

IV.1.1 Cas des métaux

Contrairement aux composés organiques, les métaux ne sont pas biodégradables. En revanche, on peut modifier leur comportement (mobilité et toxicité) en modifiant leur spéciation. On peut tenter de les extraire (biolixiviation) ou au contraire de les immobiliser. Certains métaux sont essentiels à la vie cellulaire comme le fer et les organismes développent des perméases (sidérophores) très spécifiques au fer afin de le capter même lorsque sa concentration dans le milieu est très faible. Un grand nombre d'enzymes (cytochromes, flavocytochrome, catalase, peroxydase, dioxygénase, hydrogénase...) possèdent un atome de fer comme co-facteur. Il existe aussi des enzymes à zinc, à nickel...et les cellules synthétisent donc les perméases leur correspondant spécifiquement. Le chrome par contre, ainsi que d'autres métaux, n'ont jamais été décrits comme co-facteur d'enzymes. Les organismes n'ont donc pas développé de perméase spécifique à ces métaux. Si certains métaux entrent néanmoins à l'intérieur de la cellule, c'est qu'ils ont emprunté une perméase qui permet de faire pénétrer dans la cellule une molécule qui lui ressemble : c'est le cas par exemple des sulfates et des chromates (Ota *et al.*, 1971).

La nature du métal et l'état de spéciation vont être déterminant pour sa biotransformation. Le chrome, par exemple, est connu pour intervenir dans différentes réactions chimiques et biologiques qui peuvent modifier sa spéciation et par conséquent son comportement dans l'environnement. Il peut y avoir oxydation du chrome (III) ou réduction du chrome (VI). Les études menées sur la réduction du $Cr(VI)$ par le $Fe(II)$ en solution ont montré que, outre les concentrations respectives des deux espèces, le pH et la température influençaient la vitesse de réaction (Buerge et Hug, 1997 ; Sedlak et Chan, 1997, Pettine *et al.*, 1998). La présence de composés soufrés réducteurs (associés au fer (II) sous forme de sulfures de fer, ou à d'autres métaux dans les minéraux, ou seuls sous forme d' H_2S) et/ou de matière organique telles que les acides fulviques et humiques augmente la réduction du chrome hexavalent surtout si le taux d'oxygène est faible (Alloway, 1995).

La réduction peut être aussi photochimique ou biologique. Dans le cas de la réduction biologique, celle-ci peut être directe (grâce à des enzymes) ou indirecte (grâce au H₂S produit par les bactéries sulfato-réductrices en anaérobiose ou grâce à des métabolites produits en aérobiose dans les surnageants de culture de *Streptomyces thermocarboxydus* ((Losi *et al.*, 1994, Desjardin *et al.*, 2003).

Dans le cas de la phytoextraction, c'est la nature du métal à extraire qui détermine ou non l'utilisation de cette technique. Il n'existe pas des plantes hyper-accumulatrices pour tous les métaux. Ainsi, aucune plante n'est connue pour accumuler le chrome et une seule pour le cadmium. Certaines hyper-accumulatrices de zinc sont capables d'accumuler aussi du cadmium mais en moins grande quantité. On trouve aussi des plantes accumulatrices pour le nickel, le plomb, le sélénium et le cuivre (Baker *et al.*, 1994).

IV.1.2 Cas des polluants organiques

Comme pour la biodisponibilité, la nature même du composé considéré va déterminer son potentiel à être dégradé biologiquement. La diversité des molécules organique est telle qu'il est impossible pour les organismes vivants de développer une voie catabolique particulière pour chaque molécule. En effet, cela nécessiterait un équipement enzymatique trop lourd pour les cellules, qui impliquerait un stockage d'information génétique beaucoup trop important. Les organismes ont donc développé une panoplie restreinte d'enzymes spécialisées dans certains types de réactions (hydrolases, estérases, lipases, protéases...) qui permettent de dégrader les substances organiques sur la base de leur structure chimique.

Les composés chimiques organiques d'origine biologique peuvent être dégradés par les micro-organismes lorsque les conditions de milieu le permettent. La situation est différente dans le cas des molécules organiques synthétisées par l'homme et qui sont étrangères à la nature. Le caractère récalcitrant (non biodégradable) des molécules xénobiotiques est à mettre en relation avec l'existence ou non du ou des micro-organismes possédant les enzymes capables d'attaquer cette molécule.

Par exemple, les polymères organiques synthétiques (polycaprolactones, polyuréthanes et polyuréases, polyanhydrides, poly(amide-enamione)s, polyvinyl alcool et polyvinyl acétate, polyacrylates) constituent une fraction non négligeable des déchets d'origines ménagères ou industrielles. Ils proviennent principalement des déchets d'emballage. La biodégradabilité de ces matériaux dépend étroitement de leurs propriétés chimiques (structure et nature des monomères, etc.) et de leurs propriétés physiques (poids moléculaire, morphologie, etc.). En effet, la biodégradabilité des polymères synthétiques dépend de la présence de liaisons covalentes hydrolysables permettant la formation de molécules plus petites (oligomères et monomères) plus facilement assimilables par les micro-organismes. Un pré-traitement "cassant" ce type de molécules très grandes et complexes peut être envisagé avant de laisser la microflore agir.

IV.1.2.1 Taille, structure et masse moléculaire

Les composés de faible masse moléculaire et/ou à structure chimique linéaire sont généralement plus facilement biodégradables que les grosses molécules et les molécules cycliques. Les molécules trop grosses pour pouvoir pénétrer à l'intérieur des cellules (cas des polymères, qu'ils soient d'origine naturelle –lignine, cellulose, etc. ou synthétique) doivent au préalable être hydrolysées pour être métabolisées. L'hydrolyse peut être réalisée par un pré-traitement chimique ou thermo-chimique du matériau (déchets...) à dégrader, mais elle peut également être catalysée par des enzymes extracellulaires sécrétées par les cellules. C'est le cas par exemple dans la traitabilité biologique (compostage ou méthanisation) de déchets ménagers, agricoles, ou agro-alimentaires. La synthèse des enzymes exocellulaires est coûteuse en énergie pour les cellules. Elle peut donc s'avérer impossible si les conditions du milieu sont défavorables et notamment lorsque le milieu à traiter n'apporte pas suffisamment de matière organique soluble pour les besoins initiaux des micro-organismes. Pour le traitement biologique des déchets riches en matière organique polymérique, l'étape d'hydrolyse (indispensable en aérobiose comme en anaérobiose) est très généralement l'étape cinétiquement limitante. Un pré-traitement d'hydrolyse chimique ou biochimique permet alors d'accélérer le processus global de biodégradation.

Le contact des micro-organismes avec les composés à dégrader peut être favorisé par l'existence de forces de type Van der Waals et les interactions électrostatiques si la molécule est chargée (ou si les particules constituant le matériau à traiter ont des charges de surface). Ainsi l'adsorption des cellules microbiennes à la surface des matériaux divers (bois, fibres végétales ou synthétiques) favorisée par les interactions électrostatiques peut permettre le développement d'un biofilm bactérien pouvant dégrader progressivement le matériau solide.

De manière générale, une grande stabilité chimique d'une molécule entraîne sa récalcitrance à la biodégradation. Plus les énergies de liaison inter-atomiques sont élevées, plus leur clivage sera difficile, que ce soit chimiquement comme biochimiquement. Les structures aromatiques sont ainsi relativement récalcitrantes par rapport aux structures aliphatiques. Cependant dans les molécules cycliques, même aromatiques, l'attaque par des oxygénases et l'ouverture du cycle qui s'ensuit est favorisée par la présence de doubles liaisons C=C. Le cyclohexane est ainsi moins facilement biodégradable que le benzène.

IV.1.2.2 Substituants

Le terme "substituant" désigne un groupe d'atomes lié à un atome de carbone en substitution d'un atome d'hydrogène. En fonction de la nature, du nombre et de la position des substituants, la biodégradation d'une molécule organique donnée peut être favorisée ou au contraire gênée.

IV.1.2.2.1 Nature

Le Tableau 2 donne quelques exemples de substituants influençant favorablement ou non la biodégradabilité des molécules (Bayard *et al.*, 2001).

Tableau 2. Substituants influençant la biodégradabilité des substrats organiques.

Substituants favorisant la dégradation		Substituants gênant la dégradation		
OH	OCH ₃	F	NO ₂	SO ₃ H
COOH	NH ₂	Cl	CF ₃	Br

Les substituants gênant la biodégradation sont dits "xénophores". Ils sont non-physiologiques, c'est-à-dire qu'ils ne rentrent pas significativement dans les voies métaboliques de la cellule, ou sont stériquement "encombrants" et empêchent alors la formation de complexes avec les enzymes de dégradation. Dans ce dernier cas, plus la taille du substituant est grande, plus son effet sera important. Les molécules organiques sur lesquelles est greffé ce type de groupements chimiques deviennent à leur tour des "xénophores". Si les micro-organismes n'ont pas développé les enzymes capables de cliver ces groupements c'est que ces motifs ont rarement été rencontrés par les organismes au cours de l'évolution et/ou que la rupture d'une telle liaison est trop coûteuse en énergie. La présence de tels groupements sur une molécule peut empêcher la biodégradation au voisinage de ces groupements même si la structure qui les porte est biodégradable. Celui-ci peut créer un encombrement stérique et ainsi limiter l'accès d'une autre enzyme pour son substrat.

IV.1.2.2.2 Nombre et position des substituants

L'effet négatif des substituants xénophores substitués dépend de leur nature mais aussi de leur nombre mais aussi de leur positionnement. La présence de deux groupements xénophores identiques ou différents sur une molécule au lieu d'un seul rend celle-ci encore moins apte à être biodégradée. L'addition d'un troisième substituant amplifie davantage le phénomène. Par exemple, la biodégradabilité des chlorophénols, ou des chlorobiphényles, décroît avec le nombre de substituants chlore (le pentachlorophénol (PCP) est beaucoup moins biodégradable que le phénol et les polychlorobiphényles (PCB) beaucoup plus que le biphényle). Cependant, cet effet cumulatif n'a pas été observé en anaérobiose dans le cas la dégradation des chlorophénols (Mikesell et Boyd, 1986) et des acides chlorophénoxyacétiques à cause du mécanisme de déchloration réductrice favorisé en absence d'oxygène (Suflita *et al.*, 1984).

À certaines positions, un groupement xénophore aura relativement peu d'impact alors qu'ailleurs sur la molécule, l'effet pourra être drastique. Par exemple, le point d'ancrage d'un groupement benzène sur l'acide butyrique a des conséquences sur sa dégradabilité comme l'illustre la Figure 6.

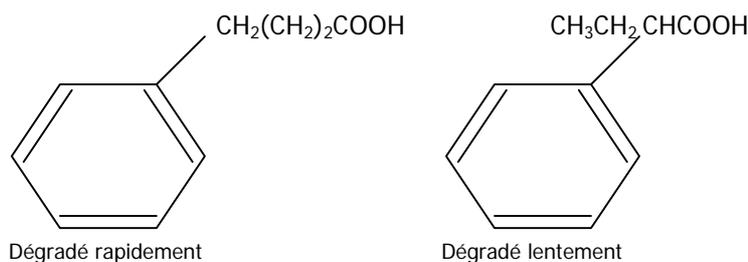


Figure 6 : Effet du point d'ancrage d'un acide aliphatique sur un cycle benzénique sur la biodégradabilité. (Dias et Alexander, 1971)

En règle générale, un substituant donné est d'autant plus gênant pour la biodégradation d'une molécule donnée qu'il est lié à un atome de carbone rentrant directement dans la voie catabolique de la molécule en question. Par exemple, un substituant méthyl placé en β de l'atome carboxylique d'un acide gras est susceptible de bloquer le mécanisme de β -oxydation de l'acide gras (et donc sa biodégradation) alors que l'effet bloquant sera bien moindre si le substituant est placé en α comme le montre la Figure 7.

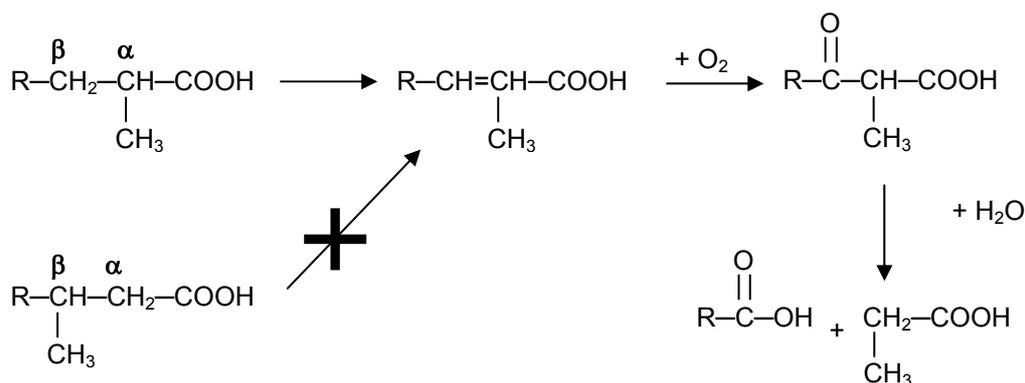


Figure 7 : Influence de la position d'un substituant sur la biodégradation d'un acide gras

La dégradation des hydrocarbures suivant également la voie de la β -oxydation après oxydation aérobie préalable du carbone terminal, il en découle qu'un hydrocarbure substitué en β du carbone terminal ne pourra être biodégradé qu'après clivage du substituant. Plus généralement, les hydrocarbures, acides gras, alcools ou esters aliphatiques ramifiés sont moins biodégradables que leurs homologues non ramifiés, notamment si les ramifications sont positionnées de manière à bloquer la β -oxydation de la chaîne aliphatique.

IV.1.2.3 Présence de cycles aromatiques ou de liaisons C=C

La présence et surtout le nombre de cycles aromatiques présents dans une molécule conditionnent son potentiel à être biodégradée. Le naphthalène, l'anthracène, l'acénaphthylène (3 cycles) et le pyrène (4 cycles) sont dégradés en présence d'oxygène à la différence 1,2 benzanthracène, du chrysène et des autres HAP possédant plus de 4 cycles aromatiques (Alexander, 1994). La cause principale est la très faible hydrosolubilité des aromatiques polycycliques (à 3 cycles et plus), mais la stabilité chimique des structures aromatiques est également un frein à la biodégradation. En revanche la présence de liaisons C=C non aromatiques est généralement favorable à la biodégradation car elle permet l'attaque de la molécule par des mono- ou di-oxygénases.

Certaines généralisations que l'on peut être amené à faire entre la structure d'une molécule et sa biodégradabilité aérobie ne sont pas valables en anaérobiose notamment concernant l'influence des substituants. Par exemple, le 2,4,5 trichlorobenzoate est métabolisé en anaérobiose alors que les monochloro et dichloro-benzoates le sont bien moins (DeWeerd *et al*, 1986). En effet, la déchloration réductrice est un mécanisme favorable en anaérobiose. Une approche pour le traitement biologique des solvants chlorés et autres molécules organiques halogénées consiste ainsi à déchlorer les molécules en anaérobiose avant de les oxyder en aérobie dans une chaîne de traitements successifs.

IV.2 Influence des conditions physico-chimiques du milieu

IV.2.1 Considérations générales

La plupart des composés organiques issus de la biomasse ont une bonne aptitude à la biodégradation. Que ce soit dans le règne animal ou végétal, les cellules les plus facilement biodégradables sont les tissus riches en sucres simples, les muscles, les cellules chlorophylliennes, les tissus reproducteurs. En règle générale, la complexification des cellules va à l'encontre de leur biodégradabilité. Ainsi les polysaccharides végétaux constituant les parois (lignine, lignocelluloses), les fibres collagènes, les squelettes des animaux supérieurs sont les tissus et composés organiques les plus difficilement biodégradables (voir Figure 8) (Mustin, 1987). On peut définir plusieurs paramètres pour évaluer la biodégradabilité de ces composés organiques :

- **Rapport massique C/N/P** : L'analyse chimique élémentaire en carbone, azote et phosphore permet de caractériser la valeur "nutritive" du déchet. Le rapport C/N/P optimal est de l'ordre de 100/(4-5)/1. Il s'agit seulement d'un ordre de grandeur indicatif, car la disponibilité réelle des sources de C, N et P dans déchet en toute rigueur ne peut être prise en compte.

- **Rapport cellulose/lignine** : La biodégradabilité de la cellulose varie en fonction de son degré de polymérisation et de son association avec la lignine (Micales et Skog, 1997).

La cellulose présente dans les papiers est plus facilement biodégradable que la cellulose fraîche car elle est séparée de la lignine et la structure primaire de la cellulose est partiellement détruite au cours de la fabrication du papier. La lignine n'est pas métabolisée par les micro-organismes anaérobies et se décompose donc très lentement en condition de mise en décharge (Young et Frazer, 1986 ; Wang *et al.*, 1994) ou même en conditions aérobies de compostage (Tuomela *et al.*, 2000).

- **Teneur en carbohydrates non cellulosiques** : Il s'agit d'hémicelluloses, de l'amidon et des oligosaccharides et monosaccharides comme le saccharose et le glucose très facilement biodégradables.

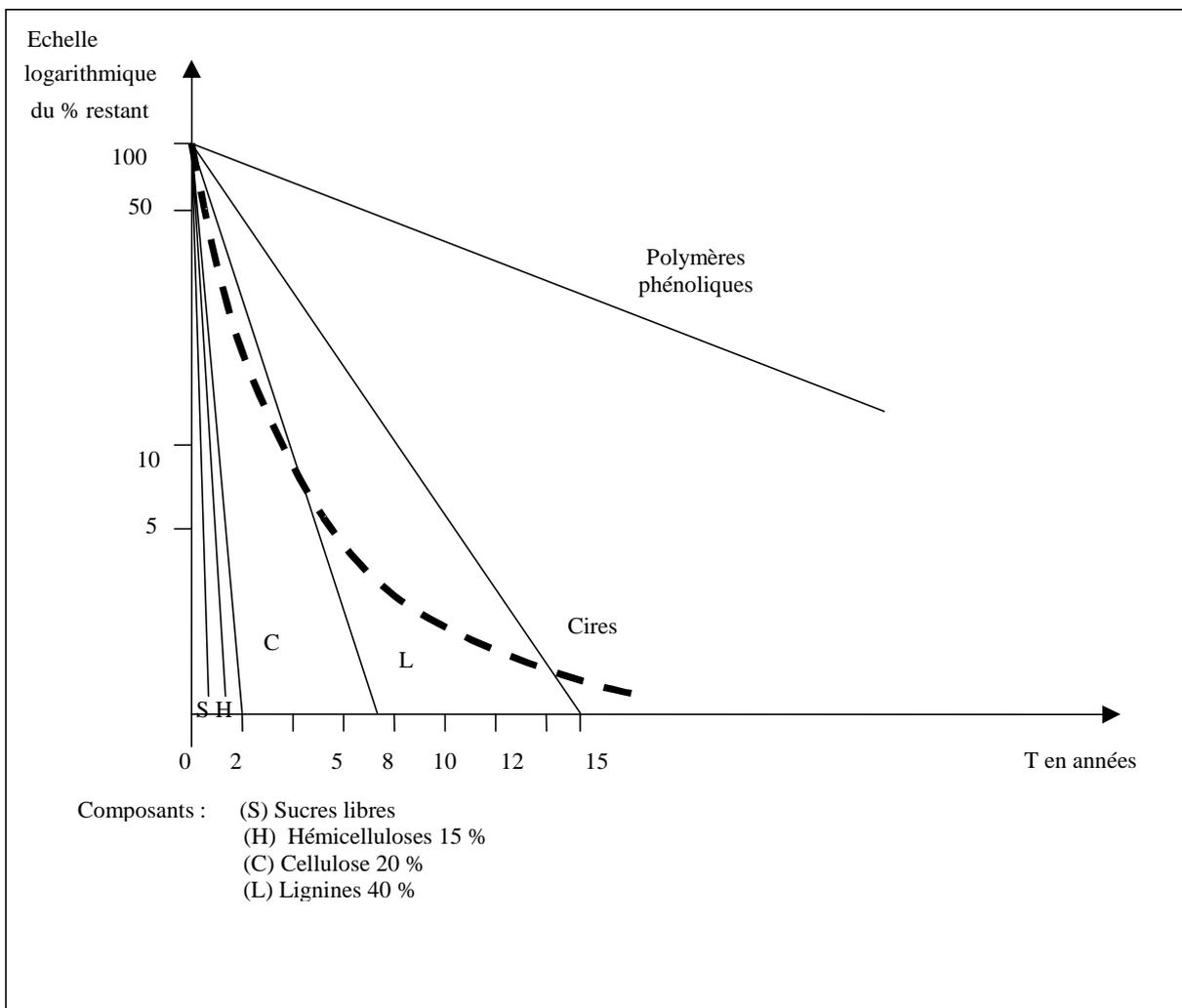


Figure 8 : Taux de biodégradation des composants de la biomasse végétale dans les sols et litières (d'après Mustin, 1987)

IV.2.2 Influence de la concentration en polluants et en toxiques

IV.2.2.1 Influence de la concentration en substrats

On a vu précédemment (volet 1 § III.2) que de faibles concentrations en polluants réduisent leur biodisponibilité. La vitesse v de biodégradation baisse avec la concentration $[S]$ en polluants (ou "substrats") (v et S varient linéairement dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 : $v = k.[S]$). À l'inverse, une concentration trop importante peut engendrer des problèmes de toxicité. La vitesse de biodégradation peut alors se décrire en 1^{ère} approche selon la formule de Haldane (voir Équation 1) dérivée de la loi de Monod où V_m est la vitesse maximale, K_s et K_i respectivement la plus faible et la plus élevée des concentrations en substrat conduisant à la demi-vitesse maximale.

$$v = \frac{V_m [S]}{(K_s + [S]) + \frac{[S]^2}{K_i}}$$

Équation 1 : Formule de Haldane

Les molécules organiques de type naturel ne posent de problème de toxicité qu'à des concentrations très élevées (cas des sucres par exemple). Ce sont d'excellents substrats de croissance microbienne. Par contre, les composés xénobiotiques comme les molécules organohalogénées (solvants, pesticides...), peuvent provoquer des ralentissements de croissance de la microflore voire une inhibition complète même à des concentrations relativement basses. Les pollutions simples sont relativement rares. En général, on a affaire à un mélange de molécules (pollutions multiples). Les molécules peuvent avoir les mêmes propriétés chimiques (mélange d'hydrocarbures par exemple) ou alors des propriétés très différentes : c'est le cas des pollutions dites "mixtes" où l'on peut retrouver sur un même site des molécules organiques diverses et une pollution métallique. Un mélange trop complexe peut être un frein aux biotechnologies, trop de paramètres étant à prendre en considération (plusieurs métabolismes microbiens devant intervenir, une action pour amplifier une réaction biochimique peut diminuer voire inhiber une autre réaction). En outre, la présence de nombreux polluants peut exercer une action inhibitrice sur les micro-organismes capables de dégrader les polluants cibles.

Quand des organismes sont en présence de plusieurs molécules différentes, ceux-ci "choisissent" de dégrader de préférence les molécules qui leur fournissent le plus d'énergie. La présence d'autres substances, qui peuvent d'ailleurs être des molécules complètement naturelles, peut sérieusement diminuer le pronostic d'une bioremédiation. Dans un premier temps, ces substrats préférés aux polluants cibles peut être la cause d'un faible rendement. Cependant un mélange de polluants ne cause pas systématiquement de problème. Cela peut même s'avérer favorable : par exemple, la biomasse microbienne, si elle est suffisamment diversifiée, peut se développer sur un type de polluants puis dégrader ensuite une seconde famille de polluants dont la concentration était initialement trop faible pour permettre la croissance microbienne. Dans certains cas, la dégradation des polluants cibles ne permet pas de supporter la croissance microbienne, et la présence d'autres substrats est alors nécessaire (phénomène de cométabolisme).

IV.2.2.2 Influence de la concentration en substances toxiques

La présence d'autres polluants que les polluants cibles, tels que des espèces métalliques aussi peut également provoquer des ralentissements de croissance (ou une inhibition complète). Le degré et le mécanisme de toxicité varient selon le type de polluants, leur concentration et les organismes considérés. Les métaux sont connus pour inhiber la biodégradation de polluants organiques. La composition du milieu conditionne la biodisponibilité du métal qui peut avoir un effet négatif sur le métabolisme microbien. Ceci a pu être observé par exemple dans le cas du cadmium sur la dégradation du naphthalène (Hoffman *et al.*, 2005). La cellule microbienne cesse de fonctionner lorsque au moins une étape essentielle de son métabolisme est bloquée. Le blocage peut être consécutif à une rupture physique de l'intégrité cellulaire ou à une compétition de fixation entre le substrat et l'inhibiteur sur une enzyme essentielle pour la dégradation du constituant.

A faibles concentrations en composés toxiques, la microflore peut dans une certaine mesure survivre, et/ou développer des mécanismes de résistance. Il est alors possible de développer progressivement une microflore adaptée, résistante aux conditions imposées par le milieu et active dans la biodégradation du (ou des) polluant(s) cible(s). En revanche, des concentrations plus élevées peuvent devenir totalement inhibitrices et constituer un obstacle à l'utilisation des biotechnologies. Pour être toxique vis à vis d'un organisme, une substance doit être en solution aqueuse. Si elle ne l'est pas, elle ne pourra pas traverser la membrane cellulaire et n'affectera pas le métabolisme microbien. Le contenu total d'une matrice en un élément métallique donné ne sera aussi qu'un simple indicateur. Il faut ensuite déterminer la concentration accessible aux micro-organismes et ce paramètre n'est pas facilement mesurable surtout dans le cas de matrices solides. Ensuite, la notion de toxicité est relative, un même élément pouvant ne pas avoir d'effet ou au contraire être toxique en fonction des conditions du milieu. Il faut considérer la forme sous laquelle se trouve l'élément considéré (spéciation). Par exemple, le Cr sous forme trivalente a généralement peu d'effet toxique alors qu'à concentration équivalente, le chrome hexavalent causera davantage de dommages. De plus, il peut y avoir des effets d'antagonisme ou de synergie entre deux composés. Et la difficulté réside dans le fait que les pollutions sont généralement mixtes (plusieurs polluants de nature différente) et que toutes les interactions ne peuvent pas être connues.

Des pré-traitements visant à extraire au préalable les composés toxiques ou à les diluer peuvent alors être envisagés pour rendre possible le traitement biologique.

Comme évoqué précédemment (volet 1 § III.2), la distribution des polluants dans le milieu est un autre point important. Si les polluants ne sont pas distribués de manière uniforme, certaines zones peuvent exhiber des concentrations trop élevées et inhibitrices et d'autres des concentrations trop faibles pour que les polluants soient biodisponibles et les cinétiques de biodégradation suffisantes. Des opérations mécaniques de criblage et mélangeage peuvent alors permettre d'enlever les plus grosses particules (en général les moins contaminées), et d'homogénéiser le milieu pour pallier ces problèmes.

IV.2.2.3 Niveaux d'inhibition communément retenus

De nombreux paramètres influencent la croissance et le métabolisme des microorganismes. Établir des valeurs "critiques" ou limites universelles au-delà desquelles il n'y aurait pas ou peu d'activité biologique est difficile (sauf à considérer des seuils très élevés), chaque situation étant un cas particulier. Les profils de pollution rencontrés en traitements des déchets, sols ou sédiments pollués sont très variables (nature, répartition, concentrations, âge, ...), il existe aussi une très grande variété des organismes vivants de capacité d'évolution souvent importante (avec des phénomènes de tolérance et de résistance jusqu'au cas particulier de micro-organismes extrémophiles qui, comme leur nom l'indique, sont capables de supporter des conditions jugées extrêmes). En outre, comme en toxicologie animale, les niveaux d'inhibition susceptibles d'être mesurés au laboratoire sur des espèces pures et des toxiques pris individuellement sont souvent considérablement modifiés en cultures mixtes (phénomène de syntrophie ou de compétition), pour des pollutions multiples (phénomène de synergie ou d'antagonismes), et en fonction des conditions de milieu (pH, Eh) et de culture (biomasse libre vs biomasse fixée notamment)

L'expérience acquise sur les procédés biologiques existants (sur liquide et sur solide), permet néanmoins de dégager quelques tendances. La littérature scientifique et technique la plus abondante concerne principalement le compostage (pour les teneurs en eau et en oxygène (voir volet 1 § IV.2.3) et le rapport C/N "idéal" de 40/1) et la digestion anaérobie pour lesquels des valeurs critiques ont été déterminées plus ou moins empiriquement. L'extrapolation à tout autre procédé ne saurait être faite directement car comme nous l'avons déjà mentionné, l'approche au cas par cas est souvent la seule possible.

Les valeurs proposées dans la littérature scientifique concernent principalement l'effet de certains métaux sur la digestion anaérobie. L'arsenic, le chrome hexavalent, le cuivre, le nickel et le zinc ont un effet inhibiteur à partir d'une concentration de l'ordre de 0,5 à 2 mg.L⁻¹. Pour le cadmium, les concentrations inhibitrices sont dix fois plus faibles (Tableau 3). Les valeurs et les phénomènes de synergie ou d'antagonisme concernant d'autres cations (Ca, Na...) sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 3 : Concentrations inhibitrices de certains métaux lourds dans la digestion anaérobie (Kugelman et Chin, 1971).

métaux lourds	concentration (mg.L ⁻¹)
arsenic	0,5 à 1,0
cadmium	0,01 à 0,02
chrome (VI)	1,0 à 1,5
cuivre	0,5 à 1,0
nickel	1,0 à 2,0
zinc	0,5 à 1,0

Tableau 4 : Concentrations stimulatrices et inhibitrices de l'ammonium, calcium, magnésium, potassium et sodium dans la digestion anaérobie (Kugelman et Chin, 1971).

cation	conc. en mg.L ⁻¹			cations synergiques	cations antagonistes
	effet stimulateur	effet inhibiteur modéré	effet inhibiteur fort ou toxique		
Ammonium	50-200	1000-1500	3000	calcium, magnésium, potassium	sodium
Calcium	100-200	2500-4500	8000	ammonium, magnésium	sodium, potassium
Magnésium	75-150	1000-1500	3000	ammonium, calcium	sodium, potassium
Potassium	200-400	2500-4500	12000	aucun	calcium, magnésium, potassium, sodium
Sodium	100-200	3500-5500	8000	ammonium, calcium, magnésium	potassium

IV.2.3 Influence du contexte physico-chimique

Il s'agit des caractéristiques biologiques et physico-chimiques du milieu qui influencent l'activité des micro-organismes impliqués dans le traitement biologique. Citons l'activité en eau, le pH, la température, le potentiel redox, la teneur en oxygène ou en récepteur d'électrons adéquat disponible et accessible, les composés minéraux ou organiques nutritionnels (nutriments) et les produits éventuellement présents dans le milieu qui peuvent induire ou réprimer l'expression de certaines enzymes, la présence de micro-organismes inhibiteurs ou coopérateurs (voir Tableau 5) (Manfé, 1993).

IV.2.3.1 Teneur en eau

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, la teneur en eau est un paramètre important dans la biodisponibilité des polluants en milieu poreux (volet 1 § III.3.3), mais elle gouverne également l'activité des micro-organismes au sein du milieu. Le paramètre clé est en fait l'activité en eau qui caractérise sa disponibilité dans le milieu. Elle est équivalente à la notion d'humidité relative dans l'atmosphère. Par définition, l'eau distillée pure a une activité en eau (A_w) de 1,0. Des phénomènes d'adsorption ou de solubilisation peuvent réduire la disponibilité de l'eau et donc A_w . Par exemple, une solution saturée de NaCl a une activité en eau de 0,8, l'eau de mer de 0,98. La plupart des bactéries a besoin d'une activité en eau supérieure à 0,9 pour leur métabolisme (Atlas, 1994). Un développement microbien n'est possible que dans des milieux ayant des activités en eau comprises entre 0,6 et 0,99 environ (Gourdon *et al.*, 1996).

Si l'activité en eau est trop faible, la microflore ne pourra se développer de façon optimale. Certains organismes sont moins demandeurs en eau que d'autres. Les champignons par exemple supportent mieux la déshydratation que les bactéries. Un excès d'humidité pourra aussi avoir un effet négatif sur les traitements aérobies. La porosité ouverte à l'air diminuant (les pores se remplissant d'eau), l'apport d'oxygène sera limité, ce qui diminuera l'efficacité d'un traitement aérobie. Dans les opérations de compostage, le taux d'oxygène lacunaire (dans la microporosité) est primordial. Ce paramètre est fonction des conditions environnementales comme l'humidité et la porosité de la matrice. En outre, un excès d'eau perturbe l'échauffement du milieu dans le procédé de compostage.

Tableau 5 : Facteurs physico-chimiques influençant la croissance et l'activité des micro-organismes.

Facteurs	Gamme optimale
Température	- Organismes psychrophiles : temp. optimale < 5°C - Psychrotrophes : temp. optimale entre 5 et 15°C, - Mésophiles : temp. optimale entre 20 et 40°C, - Thermophiles : temp. optimale > 50°C.
pH	- pH optimal compris entre 5 et 9 pour les champignons Neutralité pour la plupart des bactéries. Cependant, certaines bactéries sont acidophiles (<i>Thiobacillus thiooxidans</i> avec optimum de croissance pour pH = 2) ou basophiles (certains <i>Vibrio</i>)
Oxygène	Métabolisme aérobie (> à 5 % v/v) ou métabolisme anaérobie strict ou facultatif (<<0,01 % v/v)
Salinité	Détermine la pression osmotique Micro-organismes halophiles (NaCl 3 %) Micro-organismes halophiles extrêmes (NaCl 15 %)

IV.2.3.2 pH

La plupart des bactéries se développent à un pH proche de la neutralité. Ainsi, par exemple, l'activité acétogène est optimale pour des valeurs de pH 7 à 7,4. Seules les bactéries acidogènes supportent des pH inférieurs à 6 et s'adaptent facilement à des pH de l'ordre de 4 voire bien inférieur (certaines souches supportent des pH négatifs). Dans le cas de la méthanisation, les populations les plus sensibles aux variations de pH sont les acétogènes (optimum 7,2) et les méthanogènes (optimum entre 7 et 8). Les méthanogènes sont fortement inhibées en dessous de 6,5. En milieu trop acide (pH<6) il y a inhibition de la méthanogenèse et de l'acétogenèse pouvant entraîner l'accumulation d'acides organiques.

IV.2.3.3 Température

Concernant la température, tout dépend du type de communauté présente (voir Tableau 5). Si la température est adaptée et régulée, le processus aura plus de chance de se dérouler correctement que si le milieu est soumis aux fluctuations jour/nuit ou été/hiver. Un abaissement de température conduit à un ralentissement de la physiologie des organismes. Une ré-augmentation de la température n'entraîne pas une reprise de l'activité microbienne immédiate. Il y a besoin d'un temps de réadaptation. Des variations de températures trop brutales et/ou trop nombreuses peuvent compromettre l'efficacité d'un biotraitement.

L'augmentation de température permet en général une augmentation de la vitesse des réactions enzymatiques jusqu'à une température optimale. On peut retenir en première approche, selon la loi d'Arrhenius, qu'une augmentation de 10°C dans une fourchette raisonnable (entre 5 et 70°C) permet de doubler les vitesses de réaction de biodégradation. Pour des températures trop importantes, il peut y avoir dénaturation des enzymes. Certaines sont plus thermo-résistantes que d'autres, tout dépend de l'organisme dont elles sont issues. On connaît aussi des bactéries extrêmophiles capables de supporter des températures supérieures à 100°C.

IV.2.3.4 Effet de la salinité sur les micro-organismes

Afin de garantir leur intégrité, les cellules sont pourvues d'au moins une membrane que l'on appelle membrane cytoplasmique. La principale fonction que l'on peut attribuer à cette membrane est un rôle de régulateur de flux de matière (sels, molécules, enzymes, eau...) entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. Le passage des substances d'un compartiment à l'autre est restreint. L'eau qui est une petite molécule peut diffuser à travers la membrane. Des molécules de taille plus importante comme le glucose ne peuvent passer la membrane qu'à travers un système de transport spécifique. La structure et la composition de cette membrane va conditionner les molécules ou ions pouvant la franchir et le sens du transport.

La membrane cytoplasmique de la plupart des bactéries et des cellules eucaryotes est constitué par une double couche de phospholipides exposant de part et d'autre leur partie hydrophile, les parties hydrophobes se "protégeant" mutuellement (voir Figure 9). Une des différences entre les procaryotes et les eucaryotes réside dans la composition en lipides de leur membrane. Ainsi, certains stéroïdes comme le cholestérol, qui confèrent une certaine rigidité aux membranes des eucaryotes, sont absents dans le monde bactérien. Cette plus grande rigidité des membranes des cellules eucaryotes (levures et moisissures par exemple) rend celles-ci généralement plus résistantes que les membranes bactériennes à certaines conditions environnantes. Le degré d'insaturation et la position des doubles liaisons des chaînes carbonées des phospholipides (= acides gras qui correspondent à la partie hydrophobe des phospholipides (voir Figure 9)) peut également varier selon les organismes considérés mais aussi selon les conditions environnementales rencontrées. À ces constituants lipidiques s'ajoutent d'autres molécules : des protéines. Celles-ci peuvent s'organiser pour former un pore ou canal pouvant permettre à un type de substance de passer au travers. C'est leur composition en acides aminés et leur agencement tridimensionnel qui confèrent la sélectivité d'un pore. Les protéines présentes sur la face interne de la membrane cytoplasmique ne sont pas les mêmes que celles présentes sur la face externe.

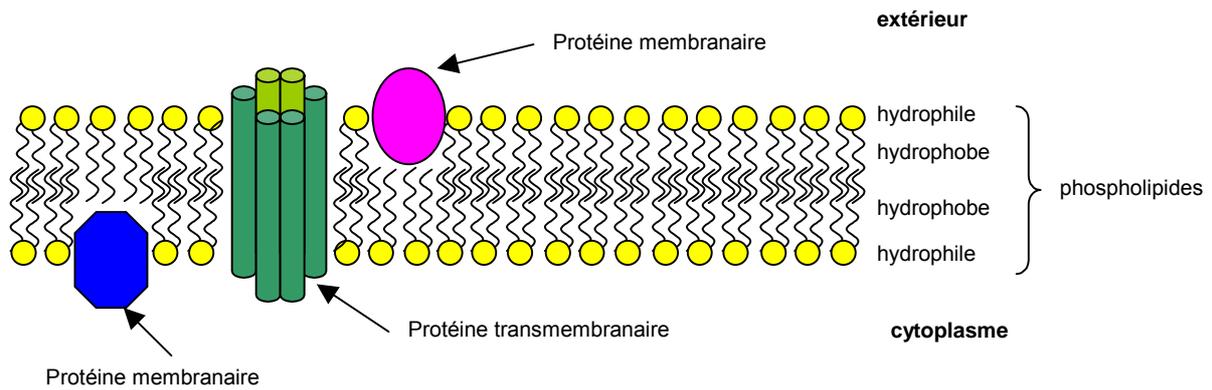


Figure 9 : Membrane cytoplasmique type constituée d'une bi-couche lipidique.

Lorsque les concentrations d'une substance de part et d'autre de la membrane sont différentes, il s'établit un gradient de concentration. Dans ce cas, la substance va avoir tendance à diffuser de la zone la plus concentrée à la moins concentrée pour équilibrer les concentrations. Lorsqu'il est impossible à la substance de traverser librement la membrane, ce sont les molécules d'eau qui vont traverser la membrane de la zone la moins concentrée en substance vers la zone la plus concentrée en exerçant ainsi une pression osmotique qui peut atteindre 15 bars pour des cellules bactériennes en milieu de culture hypotonique liquide. Ainsi une cellule mise en contact avec une solution hypertonique (très riche en sels) va avoir tendance à perdre son eau et à rétrécir (phénomène de plasmolyse). La réciproque est aussi vraie, l'eau du milieu hypotonique (pauvre en sels) va entrer dans les cellules, les rendre turgescentes et éventuellement provoquer la lyse cellulaire (voir Figure 10). Cette situation est la plus souvent rencontrée par les micro-organismes dans la nature car les concentrations intracellulaires des solutés présents dans le cytoplasme sont généralement bien supérieures à celles rencontrées dans les milieux naturels. Pour pouvoir survivre, les micro-organismes ont développé des mécanismes capables de résister aux variations de pression osmotique. Ils sont ainsi capables de modifier la nature des lipides et des protéines présents dans leur membrane et ainsi peuvent s'adapter aux changements de pression osmotique à condition que les changements ne soient pas trop importants et/ou trop rapides. Un stress osmotique peut provoquer une augmentation de la proportion d'acides gras (partie hydrophobe des phospholipides voir Figure 9) saturés par rapport aux acides gras insaturés. Ce changement peut entraîner des modifications de la fluidité de la membrane (Machado *et al.*; 2004).

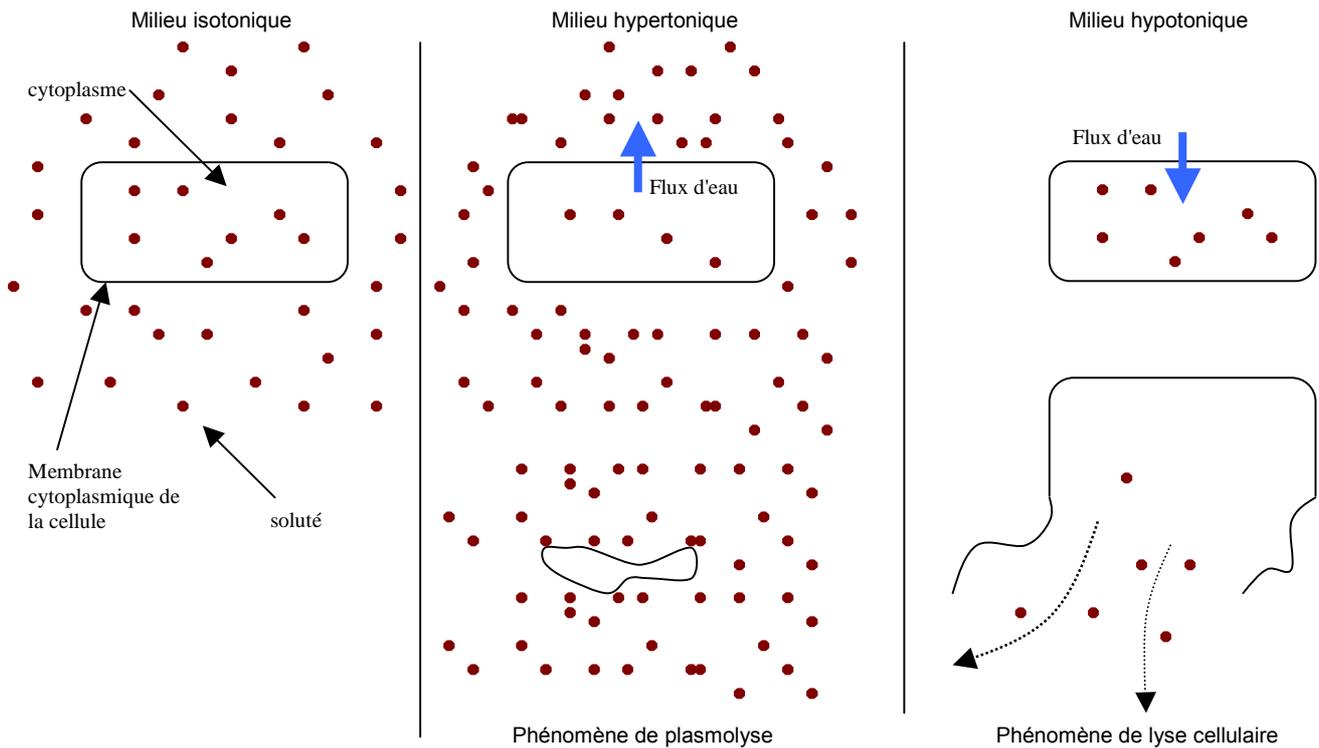


Figure 10 : Flux d'eau entrant ou sortant d'une cellule en fonction de l'osmolarité du milieu (pression osmotique).

Certains types de cellules sont capables de croître un milieu très salin (conditions hypertoniques), il s'agit d'organismes osmotolérants. D'autres requièrent une forte pression osmotique, il s'agit dans ce cas d'organismes osmophiles. Lorsqu'il s'agit d'une exigence en NaCl, on parlera d'organismes halophiles. C'est le cas des bactéries marines pour lesquelles les conditions optimales de croissance se situent autour de 3 % en NaCl. On peut aussi rencontrer dans l'environnement des halophiles extrêmes qui ne peuvent croître que dans des solutions très salées (> 15 % NaCl comme dans les saumures ou dans l'eau des lacs salés). La plupart de ces bactéries possèdent une membrane cytoplasmique très particulière : elles appartiennent au groupe des archaebactéries (bactéries qui vivent dans des conditions très extrêmes (de température, de pH, de pression et ou de concentration en NaCl) qui se distingue des autres bactéries (les eubactéries) par une bi-couche lipidique où les acides gras des phospholipides (partie hydrophobe voir Figure 9) se chevauchent davantage. Beaucoup d'enzymes présentes dans cette double couche lipidique très inhabituelle sont également spécifiques aux archaebactéries et requièrent une très forte concentration en sel pour être actives. En plus d'avoir une membrane cytoplasmique particulière, ces bactéries sont aussi capables de modifier leur profil lipidique et protéinique pour s'adapter aux changements de salinité (Kaye et Baross; 2004). Les procaryotes ne sont pas les seuls organismes concernés par ce phénomène de résistance aux très fortes concentrations en NaCl, il existe aussi des levures (*Hortaea werneckii* (Petrovic *et al.* 2002), *Debaryomyces hansenii* (Prista *et al.*)) et des algues (*Dunaliella salina* (Oren 2002)) qui présentent un caractère halophile.

Chez ces organismes eucaryotes, une production de glycérol dans le cytoplasme des cellules permettrait d'en augmenter la pression osmotique et de cette manière permettrait aux organismes de résister aux fortes concentrations salines.

Mais la plupart des micro-organismes retrouvés dans l'environnement ne possède pas ces adaptations physiologiques pour tolérer les très fortes concentrations en sel. Le degré de sensibilité au NaCl va donc dépendre de l'espèce considérée. De manière générale, la très grande majorité des micro-organismes ne peuvent pas croître dans un milieu de culture à 3 % en NaCl (Atlas, 1988).

La salinité d'un milieu peut être problématique si celui-ci est à traiter. S'il s'agit de sédiments marins par exemple, il est très vraisemblable que les bactéries présentes soient halophiles. S'il s'agit de bactéries intéressantes d'un point de vue épuration, il conviendra de maintenir des conditions salées pour leur permettre de croître et de métaboliser les molécules polluantes. Dans le cas où la présence de NaCl dans un milieu ne serait pas "naturel" (salage des routes en hiver), il est possible que les microorganismes qui entreraient en contact avec de fortes concentrations en sel subissent des dommages importants qui pourraient conduire soit à un ralentissement de leur métabolisme, soit à la mort cellulaire par plasmolyse (voir Figure 10).

IV.2.3.5 Teneur en oxygène

Si le métabolisme mis à contribution dans le procédé est aérobie, il faut veiller à maintenir un taux d'oxygène approprié pour ne pas être limitant. On considère généralement que la teneur limite inférieure dans les pores est de 5 % v/v. Dans le cas du bioventing ou de compostage en aération forcée, méthodes dans lesquelles on injecte de l'air dans un sol, ou un massif de déchet, l'hétérogénéité de celui-ci (distribution non uniforme de la perméabilité liée à des hétérogénéités de structure ou de tassement) peut compromettre l'efficacité de la technique. S'il y a trop de chemins préférentiels, certaines zones seront en anoxie et la biodégradation aérobie ne pourra avoir lieu.

IV.2.3.6 Variations des conditions physico-chimiques et conséquences

Les conditions physico-chimiques ne sont pas des paramètres stables dans le temps. Les micro-organismes présents vont souvent devoir faire face à des fluctuations, plus ou moins rapides et de plus ou moins grande amplitude du pH, de la température, ..., et d'arrivée de polluants. Une modification plus ou moins brutale d'un paramètre va conduire à une réponse des micro-organismes. La réponse biochimique résultante pourra être une adaptation du métabolisme microbien qui nécessitera un temps plus ou moins important selon la perturbation subie ou pourra conduire à la mort de certaines espèces du milieu.

Une faible variation de pH (0,5 unité) peut ralentir pendant plusieurs heures ou plusieurs jours un bioprocédé à la suite de la mort d'une partie des micro-organismes. L'efficacité du procédé pourra alors être sérieusement diminuée pendant toute la phase de nouvelle croissance microbienne. *A contrario*, les variations de température ont en général moins d'effet dramatique sur la physiologie des cellules et ceci pour deux raisons : le changement est souvent progressif (variation en fonction des saisons) et les micro-organismes peuvent croître dans une gamme assez large de températures. Néanmoins, si l'amplitude est importante (passage de 10°C à 30°C par exemple) les populations présentes et actives vont être modifiées. À 10°C, ce sont les organismes psychrophiles qui prédomineront alors qu'à 30°C, ce seront les mésophiles.

La présence de composés toxiques peut avoir une influence négative sur l'activité des micro-organismes, leurs effets dépendront de la nature et de la concentration de la ou des molécules mais aussi de leur façon d'entrer, régulière ou brutale, dans un procédé de traitement faisant intervenir des micro-organismes vivants. Ce "choc toxique" peut aussi entraîner une sensibilité plus importante des cellules aux variations de pH ou de température qui auraient eu moins de conséquences en absence d'entrée massive de polluants.

L'entrée massive de molécules carbonées pouvant servir de substrats aux cellules conduit généralement dans un premier temps à une diminution de la biomasse, puis au fur et à mesure que les polluants sont dégradés, à un retour aux valeurs initiales. Lorsqu'il s'agit d'éléments métalliques (chromate, zinc, cadmium...) ou d'éléments comme le sodium, le magnésium, le calcium..., les conséquences sont souvent plus dramatiques pour les cellules. Si l'apport est brutal, les cellules ne disposeront du temps suffisant pour se protéger d'un point de vue biochimique et s'adapter. La perte cellulaire pourra être irréversible à cause du trop grand nombre d'entre elles affectées (Gaudy et Gaudy, 1980)

IV.2.4 Devenir des sous produits de dégradation (métabolites)

Le degré de dégradation d'un polluant organique peut aller d'un simple déplacement (ou clivage) d'atomes ou de groupements fonctionnels (biodégradation partielle) à une complète oxydation (minéralisation) de la molécule en composés minéraux (CO₂, H₂O, ... et sels inorganiques). Si une minéralisation complète est obtenue, on peut considérer que l'efficacité du procédé est excellente à condition que les concentrations résiduelles en polluants répondent à l'objectif fixé.

En revanche, dans le cas de biodégradation partielle, il faut s'assurer que les métabolites secondaires sont non-toxiques. Des métabolites sont généralement générés lors du co-métabolisme ou lorsque la biodégradation complète implique une succession de plusieurs organismes qui ne sont pas tous présents dans le milieu. Dans le cas des chlorophénols, les produits finals peuvent être des chlorocatéchols qui sont toxiques et qui peuvent s'accumuler puisque non dégradés pour cause de toxicité.

L'accumulation de métabolites peut être aussi consécutive à une succession d'étapes biochimiques à cinétiques très différentes. Si l'étape 1 se déroule rapidement alors que l'étape 2 est beaucoup plus lente, le produit de l'étape 1 s'accumule. C'est le cas du trichoroéthylène (TCE) qui est dégradé en chlorure de vinyle. Cette conversion est assez rapide. Par contre la dégradation du chlorure de vinyle peut être très lente et ce produit tend alors à s'accumuler.

Par ailleurs, certains métabolites, bien que biodégradables peuvent présenter pour la matrice une affinité plus grande que les polluants de départ. Les métabolites deviennent alors peu biodisponibles et s'accumulent. (Dec and Bollag, 1997). C'est le cas par exemple des HAP hydroxylés formés lors des premières étapes de leur biodégradation, qui peuvent réagir avec les précurseurs phénoliques des composés humiques dans les sols et être ainsi protégés d'une dégradation ultérieure : c'est le processus d'humification qui peut diminuer l'efficacité d'un procédé de bioremédiation.

IV.3 Rôle des micro-organismes dans la biodégradation/biotransformation

IV.3.1 Nutrition des micro-organismes

Pour qu'un micro-organisme puisse dégrader une molécule, il faut d'abord qu'il soit vivant, capable de métabolisme. Toutes les conditions extrêmes de pH, température, salinité... seront, pour les flores non-extrémophiles, un handicap pour un bon développement microbien et donc par conséquent pour une bonne biodégradation. Les bactéries se développent et se divisent pour donner naissance à des bactéries filles qui héritent de la cellule-mère du même potentiel d'activité. La croissance microbienne n'est possible que dans le cas où les micro-organismes peuvent satisfaire leurs besoins nutritifs localement dans leur environnement car leur mobilité est très réduite.

Les exigences nutritives des micro-organismes sont aussi variées que la nature des habitats où ils vivent : sol, eau...(voir Tableau 6). Les substances élémentaires sont les matériaux constitutifs de la cellule. Les sources énergétiques permettent à la cellule de réaliser la synthèse de ses propres constituants. Il existe donc un certain nombre de contraintes nutritionnelles pour permettre un optimum de croissance des micro-organismes :

- Les **aliments constitutifs** pour leurs constituants cellulaires : eau, C, H, N, O, S, P, etc.,
- Les **sources d'énergie** : lumière (pour les organismes phototrophes) ou substances chimiques (pour les chimiotrophes) (organiques (pour les chimio-organotrophes et/ou inorganiques (pour les chimiolithotrophes),
- Les **nutriments et les facteurs de croissance** qui sont des substances indispensables, les micro-organismes étant incapables de les synthétiser eux-mêmes.

Ainsi, grâce aux aliments qu'on lui fournit et à l'énergie qu'elle reçoit ou produit, la microflore synthétise ses propres constituants organiques. L'ensemble des échanges et des réactions biochimiques qui se produisent alors au niveau cellulaire constitue le métabolisme. Chez les organismes chimio-organotrophes, les multiples réactions assurant la dégradation d'un substrat libèrent simultanément de l'énergie et de la matière qui servira à la biosynthèse (anabolisme), à la croissance et à la reproduction. Les aliments constitutifs des micro-organismes sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Principaux aliments constitutifs des micro-organismes.

Constituant	Rôle
Eau	<i>75% du poids cellulaire, si teneur < 50%, le développement est limité.</i>
Carbone	<i>45-50% du poids sec cellulaire, Micro-organismes autotrophes : capables de synthétiser leurs constituants organiques à partir de CO₂ ou de bicarbonates, Micro-organismes hétérotrophes : besoin de substances organiques pour se développer (la majorité des bactéries).</i>
Azote	<i>5-10% du poids sec cellulaire, Quelques bactéries fixatrices d'azote (N₂) : <i>Rhizobium sp.</i>, <i>Azotobacter sp.</i>..., Azote utilisé sous la forme de nitrates, nitrites (<i>Nitrobacter sp.</i>) ou ammonium, mais principalement, utilisation de l'azote sous forme organique (R-NH₂).</i>
Phosphore	<i>3% du poids sec cellulaire, Constituant des acides nucléiques (ADN, ...), phospholipides, et des substances énergétiques telles que ATP.</i>
Soufre	<i>1-2% du poids sec cellulaire Constituant des acides aminés des protéines (Cystéine et méthionine, S sous la forme de groupements thiols -SH). Assimilation sous la forme de sulfures (S²⁻)..</i>
Na, K, Mg, Cl, Fe, Mg, ... Ca, Mg, Mn, Cu, ...	<i>Rôle dans l'équilibre physico-chimique des cellules, Constituants de certains enzymes et coenzymes (cytochromes, chlorophylles, ...). Oligo-éléments indispensables sous forme de traces comme cofacteur ou activateur d'enzymes.</i>

De même certains métaux à l'état de trace comme le fer, le cobalt, le molybdène, le sélénium ou le tungstène stimulent certaines activités comme la méthanogenèse. En 1990, Graindorge montrait que le nickel était indispensable à la croissance des bactéries méthanogènes (Graindorge, 1990). Certains composés comme le calcium, le magnésium, le sodium ou le potassium stimulent également la méthanogenèse à faibles concentrations (Gendebien *et al.*, 1992).

La croissance qui est définie comme l'accroissement ordonné de tous les composants d'un organisme se caractérise chez les protistes par une augmentation rapide du nombre d'individus, entraînant progressivement une modification des caractéristiques du milieu de culture (appauvrissement en nutriments, enrichissement en métabolites, variation du pH, du potentiel d'oxydo-réduction ou de la conductivité...). Sans renouvellement du milieu, on assiste à un appauvrissement du substrat consommable et à un enrichissement en métabolites (produits intermédiaires ou finals du métabolisme).

Dans le cas où une molécule serait dégradée par co-métabolisme (sans profit direct pour le micro-organisme), il faut apporter une autre source de carbone à la microflore pour qu'elle puisse croître. Le problème majeur du co-métabolisme, est qu'il conduit généralement à la production de molécules partiellement dégradées qui peuvent persister dans l'environnement si d'autres organismes ne sont pas présents pour poursuivre le processus dégradatif.

Dans certaines configurations de procédés de traitement, la croissance excessive (ou mal maîtrisée) de la biomasse microbienne peut générer quelques problèmes comme un colmatage. La présence de prédateurs, comme les protozoaires peut être une solution afin de réguler la population microbienne. Mais un contrôle adéquat de l'apport en substrats et nutriments permet généralement d'éviter ou de réduire ces problèmes

Le peroxyde d'hydrogène peut aussi être utilisé pour apporter de l'oxygène. Au point d'injection où les substrats et nutriments risquent de s'accumuler et générer une croissance excessive, le peroxyde d'hydrogène peut avoir un effet bactéricide intéressant qui évite le colmatage.

IV.3.2 Notion de communauté

Quel que soit l'environnement naturel considéré, une espèce microbienne n'est jamais seule. Bien au contraire, elle doit cohabiter ou disparaître face à la "concurrence" d'autres espèces microbiennes dont les caractéristiques métaboliques, physiologiques et nutritionnelles peuvent être identiques, similaires ou complètement différentes. Les bioprocédés de traitement de déchets, sédiments ou sols pollués utilisent également, dans l'immense majorité des cas, des communautés microbiennes plutôt que des souches pures dont les capacités de biodégradation et d'adaptation sont trop limitées. L'ensemble des micro-organismes présents dans un écosystème donné est appelé communauté. La communauté est donc un assemblage de populations microbiennes qui coexistent et interagissent les unes entre elles dans un même habitat (cohabitation). Un écosystème microbien est un système autonome incluant les micro-organismes d'une communauté et l'environnement physico-chimique de cette communauté (Atlas, 1994 ; Alexander, 1997). Chaque population de la communauté occupe un "espace fonctionnel", également appelé niche écologique au sein de la communauté. Cette notion de niche fonctionnelle est également liée à la notion de micro-habitats qui correspondent à des sous-systèmes bio-physico-chimiques particulier au sein de l'écosystème ou biotope.

D'une grande diversité métabolique, les espèces microbiennes ne se développent pas toutes dans les mêmes conditions. Chaque espèce, voir chaque souche microbienne, a ses propres tolérances pour chaque paramètre environnemental spécifique en fonction de ses capacités physiologiques et génétiques (Atlas, 1994). Évidemment, dans une communauté biologique et dans un écosystème donné, il existe de nombreux types d'interactions entre les diverses populations microbiennes. Il peut s'agir soit d'interactions bénéfiques, soit d'interactions défavorables pour une population donnée. Les principales interactions possibles sont décrites dans le Tableau 7.

L'existence dans les milieux à traiter de plusieurs communautés d'organismes rend difficile la description complète du système et peut conduire à des échecs des bioprocédés. Ainsi l'existence de prédateurs est difficile à simuler en laboratoire. Certains protozoaires, bactériophages, myxobacteria peuvent réduire drastiquement la ou les populations bactériennes d'intérêt. Les protozoaires se nourrissent de bactéries. Dans le cas où les conditions du milieu ne permettraient pas une croissance suffisamment rapide de la population d'intérêt, son renouvellement peut ne plus être assuré.

La répartition des micro-organismes dans les milieux polyphasiques complexes (déchets, sols, sédiments pollués...) peut être limitant comme l'est la répartition de la pollution. Si la densité cellulaire est insuffisante, ou si la microflore est incapable, compte tenu des conditions environnementales (porosité, teneur en eau...), de se répartir uniformément dans le milieu, l'efficacité de la technique pourra être compromise.

Tableau 7 : Principales interactions possibles entre les différentes populations d'un système donné (d'après Atlas, 1994 ; Alexander, 1994, 1997).

Interaction	Description
Commensalisme	Interaction unidirectionnelle entre deux populations au bénéfice de l'une d'entre elles. <i>Exemple : modification d'un paramètre physique de l'écosystème permettant de créer les conditions favorables de développement d'une autre population microbienne</i>
Synergisme (ou protocoopération)	Coopération bénéfique entre deux populations microbiennes sans nécessité d'association directe. <i>Exemple : deux populations capables de survivre indépendamment qui se développent avec plus de facilité conjointement (bénéfice bidirectionnel).</i>
Syntrophisme	Cas particulier de synergie où les deux populations microbiennes assurent l'une part rapport à l'autre leur besoin nutritionnel, de manière indispensable.
Symbiose ou mutualisme)	Coopération bénéfique avec nécessité d'une relation directe entre une population microbienne et un autre organisme. Le mutualisme est une relation synergique particulière. <i>Exemple : Fixation de l'azote par des bactéries associées au système racinaire de certaines plantes dites fixatrices d'azote</i>
Compétition	Interaction négative entre deux populations aux dépens de l'une d'entre elles ou des deux. <i>Exemple : c'est le cas de nombreuses bactéries qui utilisent dans un écosystème les mêmes ressources nutritives (en particulier, le même substrat organique).</i>
Exclusion compétitive	Compétition particulière entre deux populations occupant la même niche écologique mais qui n'ont pas forcément le même rôle fonctionnel. Cette compétition se traduit par une occupation de la niche par une population microbienne au dépend de l'autre.
Antagonisme	Interaction négative entre une population dont le développement inhibe la croissance d'une autre population. <i>Exemple : Il s'agit très souvent de métabolites (produits secondaires ou déchet du métabolisme) synthétisés par une espèce qui ont pour effet d'inhiber la croissance d'une autre espèce.</i>

En ce qui concerne l'usage de plantes dans des technologies de bioremédiation, l'absence de certains micro-organismes peut avoir un effet négatif. En effet certaines plantes vivent de manière symbiotique avec des bactéries au niveau de leurs racines (Pelmont, 1993).

IV.3.3 Utilisation d'organismes non modifiés

Le caractère biodégradable d'une molécule est à mettre en relation avec l'existence du ou des micro-organismes (agents biologiques) capables de métaboliser partiellement ou totalement cette molécule. Le principe de "l'infaillibilité microbienne" cité par Rogers (1961) et Alexander (1965) dit que «pour toute molécule il existe quelque part un micro-organisme capable de le dégrader dans certaines conditions de milieu". La diversité des habitats aux caractéristiques physico-chimiques variés (pH, température, salinité, présence d'oxygène, présence de diverses sources de carbone organique etc.) explique la diversité physiologique des micro-organismes et leur ubiquité vis à vis des sources de carbone organique biodégradables (Madsen, 1997). Les micro-organismes excellent dans l'utilisation des molécules organiques comme source d'énergie et de matière.

Les bactéries sont présentes sur Terre depuis des plusieurs centaines de millions d'années et ont développé une très large panoplie de voies de dégradation qui leur permettent de métaboliser une multitude de molécules comme le benzène, le phénol, le naphthalène, l'atrazine, les nitroaromatiques, les biphenyles, les biphenyles polychlorés, les chlorobenzoates... (Dua *et al.*, 2002). Il en résulte une "librairie" extrêmement vaste d'enzymes microbiennes qui sert de base à une nouvelle évolution quand de nouvelles molécules apparaissent. L'activité humaine a contribué à disperser les espèces chimiques naturelles sur l'ensemble de l'écosystème et les transformations chimiques du charbon et du pétrole ainsi que la synthèse de nouvelles molécules dites xénobiotiques ("étrangères à la vie") ont également contribué à augmenter la diversité chimique de notre écosystème.

Devant la transformation des biotopes à la suite de l'introduction de molécules xénobiotiques, les micro-organismes s'adaptent en modifiant ou en développant de nouvelles "stratégies métaboliques" soit pour dégrader la molécule (dans le cas des polluants organiques) soit pour lui "résister" dans le cas de certaines espèces métalliques (Madsen, 1997). Le processus d'adaptation consiste en des mutations génétiques aléatoires provoquées par la présence de l'agent xénobiotique. Celui-ci peut altérer le matériel génétique et seuls les clones dont l'altération est bénéfique compte tenu du contexte environnemental survivent. Dans le cas d'une substance à caractère toxique, il est possible que dans une population microbienne deux types de cellules existent : les résistantes et les sensibles. Dans le cas où l'agent toxique serait absent, les deux types cellulaires coexistent et lorsqu'il est présent à des concentrations inhibitrices, seuls les clones résistants survivent : il s'agit dans ce cas du processus de sélection. Le raisonnement est identique pour un polluant organique : des micro-organismes dégradateurs et non-dégradateur d'une substance xénobiotique peuvent co-exister en présence d'une source de carbone complémentaire facilement assimilable. Si cette dernière fait défaut, la population non-dégradatrice disparaît car seuls les micro-organismes dégradateurs sont capables de tirer de l'énergie du polluant et ainsi de survivre.

En règle générale, on retrouve dans les milieux pollués des organismes (bactéries, champignons, plantes) adaptés au type de pollution. Les polluants présents peuvent avoir éliminé tous les organismes sensibles et donc sélectionné les seuls résistants, ou alors induit des adaptations du métabolisme des organismes.

Le phénotype des organismes résistants (tolérance vis à vis des substances toxiques ou réaction par induction de mécanisme de "détoxification" de ces substances) repose sur l'information génétique dont dispose les cellules. La résistance à un métal peut être due à la présence d'un système qui après pénétration "malencontreuse" du métal dans la cellule l'expulse vers l'extérieur. Ce système peut être un transporteur membranaire à base protéique. Les protéines sont synthétisées grâce à l'information génétique de la cellule. Depuis plusieurs années, nombre de mécanismes de résistance ont été étudiés d'un point de vue génétique. Il en est de même pour les voies enzymatiques de dégradation des molécules organiques.

Les surfactants utilisés pour augmenter la solubilité de certaines molécules peuvent être chimiques mais peuvent aussi être produits par les micro-organismes eux-mêmes. On parle alors de biosurfactants. Les organismes ont recours à cette stratégie surtout lorsqu'ils doivent croître dans un environnement contenant des substrats non miscibles avec l'eau. La plupart des surfactants sont des glycolipides qui sont des molécules hydrocarbonées à longue chaîne aliphatique. D'autres sont des lipopeptides, lipoprotéines ou des hétéropolysaccharides. L'application la plus prometteuse de ces biosurfactants est le nettoyage des réservoirs contaminés aux hydrocarbures. Chez *Acinetobacter radioresistens* KA53, l'alsan, un bioémulsifieur permet d'augmenter la solubilité des HAP 6 à 27 fois plus. (Dua *et al.*, 2002). L'addition de sophorolipides peut permettre de dégrader le phénanthrène et l'augmentation de la dégradation du phénanthrène est dû à une augmentation de la disponibilité (Schippers *et al.*, 2000).

Certaines bactéries des grands fonds seraient capables de synthétiser des polysaccharides aux particularités intéressantes. De plus ces bactéries, bien qu'issues de milieux extrêmes, seraient capables de se développer et de synthétiser les molécules d'intérêt industriel en conditions normales de laboratoire. Les molécules se caractérisent par des structures chimiques particulières dont de hautes teneurs en acides uroniques. Cette dernière particularité fait que le polysaccharide peut fixer des métaux lourds comme le plomb, le zinc, le cadmium, le fer... ou encore des radioéléments comme l'euporium, le cobalt, le strontium, le césium, l'uranium... Cette capacité de rétention pourrait permettre de développer des procédés de biosorption pour le traitement de milieux contaminés. Une meilleure connaissance de ce type de molécule et de la régulation de leur expression peut être une voie pour augmenter l'efficacité des bioprocédés.

IV.3.4 Création d'organismes génétiquement modifiés

Dans certaines conditions particulières dans le but d'optimiser les procédés, on peut envisager de créer des organismes capables de dégrader les polluants en insérant dans une souche résistante, présentant des caractéristiques jugées intéressantes (croissance rapide etc.), les gènes d'une autre souche qui permettent de produire les enzymes conduisant à la destruction des polluants considérés. On parle d'organismes génétiquement modifiés (OGM).

On peut introduire, dans une souche intéressante mais ne dégradant que partiellement les polluants, des gènes lui permettant de faire une dégradation complète. La co-expression dans une même souche de *Rhodococcus* de l'enzyme 2,3-dihydroxybiphenyl 1,2 dioxygénase codée par les gènes *bphC* et *etbC* a permis d'élargir le spectre de PCB substrats sur lesquels la souche pouvait croître. Le transfert du gène codant la s-triazine hydrolase (qui catalyse la déchlorination et la désamination de la dé-éthylatrazine et de la de-isopropylatrazine) de la souche *R. corallinus* à la souche *Rhodococcus* TE1 a permis d'obtenir une dégradation complète de l'atrazine par la souche recombinante. (Dua *et al.* 2002).

La synthèse d'enzyme d'intérêt en grande quantité peut être envisagée en modifiant la zone régulatrice de son gène (ou de l'ensemble des gènes nécessaires à sa synthèse). D'autre part, l'étude des différentes enzymes permettant de dégrader un motif particulier permet d'envisager des expériences de mutagenèse dirigée pour modifier la structure d'une enzyme et la rendre ainsi plus performante. Par exemple, remplacer un acide aminé à longue chaîne latérale par un acide aminé plus court afin d'augmenter l'espace disponible pour le substrat dans le site catalytique de l'enzyme. Il est envisageable de transférer des gènes codant un système de résistance à un métal (ou à plusieurs) dans une bactérie qui contient déjà les enzymes nécessaires au catabolisme polluant d'intérêt.

Toutes ces manipulations génétiques sont envisageables mais la mise au point de ce type d'organismes prend du temps. Entre l'identification d'un ensemble d'enzymes réalisant une réaction particulière, l'étude de la régulation de l'expression de ce phénotype, le transfert vers une souche receveuse (opération qui, si la souche n'est pas du même genre ou de la même famille, peut poser d'énormes difficultés tant d'un point de vue présence d'ADN étranger dans la cellule qu'au niveau de la régulation de l'expression dans la souche receveuse), il peut s'écouler plus de 10 années. Ensuite le comportement de la souche créée dans la matrice réelle (avec d'autres polluants, des molécules toxiques, d'autres micro-organismes...) risque d'être très différent de celui caractérisé au laboratoire en culture pure. L'utilisation d'extraits enzymatiques paraît plus prometteuse que l'introduction d'organismes génétiquement modifiés. En effet, leur production peut se faire en condition optimale en laboratoire et leur effet biochimique pourrait être testé dans une seconde phase. On pourrait ainsi s'affranchir problèmes liés au maintien de la vie cellulaire. Néanmoins, certains paramètres comme le pH, la température doivent toujours être maîtrisés.

V CONCLUSION

Les limitations de la biodisponibilité et de la biodégradation sont diverses, variées et très souvent interdépendantes. Une bonne connaissance de plusieurs paramètres est primordiale :

- Caractéristiques du ou des polluants, famille à laquelle ils appartiennent, complexité chimique, propriétés chimiques (solubilité, volatilité), concentrations, distribution dans le milieu...
- Caractéristiques de la matrice considérée, sa composition, sa granulométrie, son homo ou hétérogénéité ...
- Interactions possibles entre les polluants et la matrice
- Existence ou non d'une plante ou d'un micro-organisme approprié
- Toxicité éventuelle de la pollution vis à vis de la population dégradatrice
- Nécessité éventuelle d'acclimatation de la flore active
- Présence de tous les nutriments indispensables à la croissance des organismes
- Conditions climatiques adaptées
- ...

Les avancées récentes dans le domaine de la génétique moléculaire et de l'enzymologie permettent d'envisager un essor encore plus grand des biotechnologies. Un site Internet permet de trouver des informations sur les voies dégradatives de différents xénobiotiques : <http://umbbd.ahc.umn.edu>. D'autres sites du même genre peuvent être consultés (voir Tableau 8).

Bien que le nombre de micro-organismes découvert soit grand, un nombre important de polluants restent persistants ou récalcitrants. Généralement, si ces polluants demeurent persistants c'est qu'ils sont peu disponibles dans le milieu à traiter ou que les conditions du milieu sont défavorables, que d'autres produits chimiques toxiques sont présents, ou qu'il manque des nutriments. Cependant, la structure moléculaire de certains polluants les rend intrinsèquement récalcitrants (notamment par la présence de substituants dits "xénophores").

Il existe actuellement de nombreux travaux qui s'intéressent à l'évaluation de la biodégradabilité des molécules organiques en fonction de leur structure chimique et des principales voies métaboliques connues et aussi un certain nombre de travaux qui s'intéressent à la prédiction de la biodégradabilité à partir des réactions connues de biodégradation (Bollag, 1974 ; Niemi et Veith, 1989 ; SEFA, 1990, Verschueren, 1993).

Tableau 8 : Sites sur Internet sur la biodégradabilité des molécules organiques.

Molécules	Nom du site	Adresse
Composés organiques	The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database	http://umbbd.ahc.umn.edu/index.html http://umbbd.ahc.umn.edu/predictbt/
Xénobiotiques	International Society for the Study of Xenobiotics	http://www.issx.org/
Pesticides	EXTOXNET.Pesticide Information Profiles (PIPs)	http://ace.ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/ghindex.html
Composés organiques	Syracuse Research Corporation	http://www.syrres.com/esc/
Monomères organiques	Metabolic Database	http://cgsc.biology.yale.edu/metab.html

Un certain nombre de molécules est réfractaire à la bioremédiation. Plusieurs causes possibles peuvent être avancées :

Conditions de milieu défavorables (type 1) : pour qu'une ou des molécules puissent être métabolisées, il faut que les organismes disposent des conditions les plus favorables à leur croissance et à leur métabolisme. Les accepteurs d'électrons et les nutriments doivent être présents et accessibles dans des quantités suffisantes et donc renouvelés lorsqu'ils ont été consommés. Le pH, la température, la salinité, le potentiel redox doivent être dans une gamme qui permettent la vie cellulaire et si possible la meilleure possible.

Pour lever ce type de limitation, on doit contrôler les conditions du milieu et les optimiser. Un pré-traitement physique du milieu peut éventuellement être nécessaire par exemple pour améliorer l'aération d'un milieu poreux.

Biodisponibilité insuffisante (type 2) (distribution respective des polluants et des micro-organismes) : les molécules à dégrader peuvent ne pas pouvoir pénétrer dans les cellules des organismes potentiellement capables de les métaboliser. Une partie des enzymes qui catalysent une dégradation sont des enzymes exocellulaires. Pour que la dégradation puisse être complète, les sous-produits doivent ensuite pénétrer dans la cellule afin d'y subir d'autres modifications. Mais les cellules peuvent ne pas avoir accès aux molécules dans les milieux polyphasiques (polluants dans les phases organiques condensées ou dans la microporosité intra-particulaire). Si les enzymes exocellulaires ne sont pas produites, les molécules de grande taille ne sont pas hydrolysées et la membrane cellulaire leur sera imperméable.

Non-existence des enzymes ou organismes nécessaires (type 3) : Compte tenu du nombre impressionnant de molécules existant sur la terre, il est plausible que l'évolution biochimique du monde vivant n'ait pas conduit à l'apparition d'une enzyme capable d'effectuer la modification appropriée et *a fortiori* l'apparition d'organismes disposant de l'information génétique qui leur permettent de synthétiser de telles enzymes. Le fonctionnement même des enzymes peut aussi être mis en cause : le substrat doit se trouver dans le site actif de l'enzyme pour que la réaction puisse avoir lieu. Et parfois ce site n'est pas accessible. La taille du substrat est un point critique mais aussi la nature des substituants sur le squelette carboné qui peut cacher un motif substrat de l'enzyme. Même si le monde vivant (notamment microbien) est en perpétuelle évolution, la vitesse d'apparition des molécules synthétiques est supérieure à la vitesse d'évolution des organismes vivants. Pour lever ce type de limitation, il est nécessaire soit de pré-traiter les molécules pour modifier leurs structures, soit de développer de nouvelles enzymes ou de nouvelles souches par génie génétique.

Certaines enzymes impliquées dans la dégradation sont inductibles et pour que la dégradation puisse avoir lieu, il faut un signal pour induire la synthèse de ces catalyseurs biochimiques. Le signal est généralement le substrat lui-même. Mais sa concentration peut ne pas être suffisante pour stimuler cette synthèse (polluant majoritairement dans la PLNA par exemple). Dans le cas de pollutions complexes et mixtes, un composé A peut réprimer la synthèse d'une enzyme qui dégrade le composé B.

Les organismes ne retirent pas toujours un bénéfice énergétique de la dégradation d'une molécule. Si tel est le cas, il faut une source d'énergie (généralement un autre substrat), sinon la biomasse ne pourra pas croître et continuer à métaboliser le polluant. Le co-métabolisme est facilement observé et efficace en condition de laboratoire mais plus difficile à maîtriser en conditions réelles notamment pour les traitement *in situ*. Ceci peut expliquer la différence d'efficacité observée dans un laboratoire et sur le terrain en conditions réelles.

Enfin le facteur temps est largement à prendre en compte dans les phénomènes de biodégradation. Beaucoup de molécules peuvent subir une dégradation par des micro-organismes, mais parfois à très long terme. La notion de biodégradabilité sera donc à nuancer en la confrontant à la durée d'incubation nécessaire à la dégradation de la molécule ou du déchet envisagé (Bayard *et al.*, 2001). Notons toutefois ici que le caractère "acceptable" d'un délai de dégradation est largement déterminé par les contraintes économiques ou environnementales du traitement considéré.

Afin de tenter de lever les limitations aux traitements biologiques identifiées dans le volet 1 de l'étude, trois approches sont envisageables, détaillées dans un 2^{ème} volet ci-après :

- Utilisation de procédés pour la préparation des milieux afin de lever les limitations de type 1 (conditions de milieux défavorables) et certaines limitation de type 2 (biodisponibilité insuffisante),
- Utilisation de procédés pour le transfert de phases de polluants afin de lever d'autres limitations de type 2 et dans certains cas, pour les limitations de type 1 (extraction préalable des composés toxiques),
- Utilisation de procédés réactionnels pour la modification de la structure chimique des polluants pour lever certaines limitations de type 3 (non-existence des enzymes ou des micro-organismes). Notons que les procédés basés sur le génie microbiologique (construction de consortiums microbiens aux propriétés particulières), sur le génie génétique (construction de nouveaux organismes aux capacités de biotransformation accrues), ou sur l'enzymologie (construction de nouvelles enzymes) sont susceptibles d'apporter des solutions intéressantes pour lever les limitations de type 3 mais ne seront pas abordées dans ce rapport conformément au cahier des charges de l'étude.

Le volet 2 présente les 3 familles de procédés de manière générique et sous forme de "fiches procédés" regroupées en annexe pour faciliter leur exploitation pour le lecteur.

Le volet 3 présentera les approches envisageables pour l'association de ces procédés aux procédés biologiques sur la base d'exemples types tirés de la littérature scientifique et de la littérature grise (exemples industriels, ...).

VOLET 2 : REVUE DES PROCÉDES MÉCANIQUES, PHYSICO-
CHIMIQUES ET/OU THERMOCHIMIQUES EXISTANTS OU EN
ÉMERGENCE SUSCEPTIBLES D'AMÉLIORER L'EFFICACITÉ DES
TRAITEMENTS BIOLOGIQUES

Note : les "fiches procédés" sont regroupées en fin de rapport pour faciliter leur exploitation par le lecteur.

Le second volet de cette étude a pour objectif de présenter les solutions techniques permettant de lever les limitations majeures rencontrées lors de traitements biologiques, limitations décrites précédemment, dans le premier volet de ce travail. L'objectif de ces procédés mécaniques, physico-chimiques et thermo-chimiques est d'améliorer l'efficacité de ces biotraitements.

Le travail conduit pour l'élaboration de "l'avis d'expert" (Record juillet 2003) ainsi que l'étude bibliographique complémentaire développée depuis, permet de regrouper les procédés complémentaires en 3 familles principales établies sur la base de l'objectif recherché, c'est-à-dire du type de limitation que le(s) procédé(s) complémentaire(s) vise(nt) à lever :

- Procédés non réactionnels pour la préparation du milieu,
- Procédés pour le transfert des polluants depuis les phases solides vers une phase fluide,
- Procédés réactionnels pour la modification de la structure chimique des polluants.

Chacun de ces objectifs peut être réalisé par différents types de procédés. Nous présentons ci-dessous les principaux procédés qu'il est envisagé d'examiner pour chaque famille d'objectifs. La majeure partie de ces procédés est présentée sous forme synthétique de "fiches procédés", regroupées en fin de document.

I PROCÉDES NON REACTIONNELS POUR LA PRÉPARATION DES MILIEUX

L'objectif des procédés non réactionnels est la modification et l'adaptation des milieux à traiter, permettant de créer ainsi des conditions favorables au traitement biologique. Ces procédés se focalisent sur l'augmentation de la biodisponibilité des polluants, des accepteurs d'électrons et des nutriments mais aussi sur l'optimisation des conditions d'incubation afin d'améliorer l'activité microbienne. Cette première partie du volet 2 est ainsi divisée en trois :

- les **procédés de classification** visant uniquement à séparer d'un déchet complexe la ou les fractions traitables biologiquement,
- les **procédés de désagrégation** agissant mécaniquement sur la fraction à traiter en diminuant la taille des particules,
- les **procédés d'optimisation** des conditions d'incubation modifiant les caractéristiques chimiques et/ou thermiques du milieu.

1.1 Procédés de classification

1.1.1 Procédés de séparation à sec

Les procédés de séparation à sec sont fréquemment utilisés afin de préparer les milieux solides avant un traitement biologique. Selon le milieu traité et l'objectif du traitement, le pré-traitement avant traitement biologique sera différent : dans certains cas (sols, sédiments, certains déchets), le tri granulométrique permet de séparer les fractions les plus polluées (généralement les fines) des fractions moins polluées alors que dans le cas des déchets ménagers par exemple, le pré-traitement contiendra non seulement des opérations de séparation mais aussi des opérations de fragmentation (voir volet 2 § 1.2).

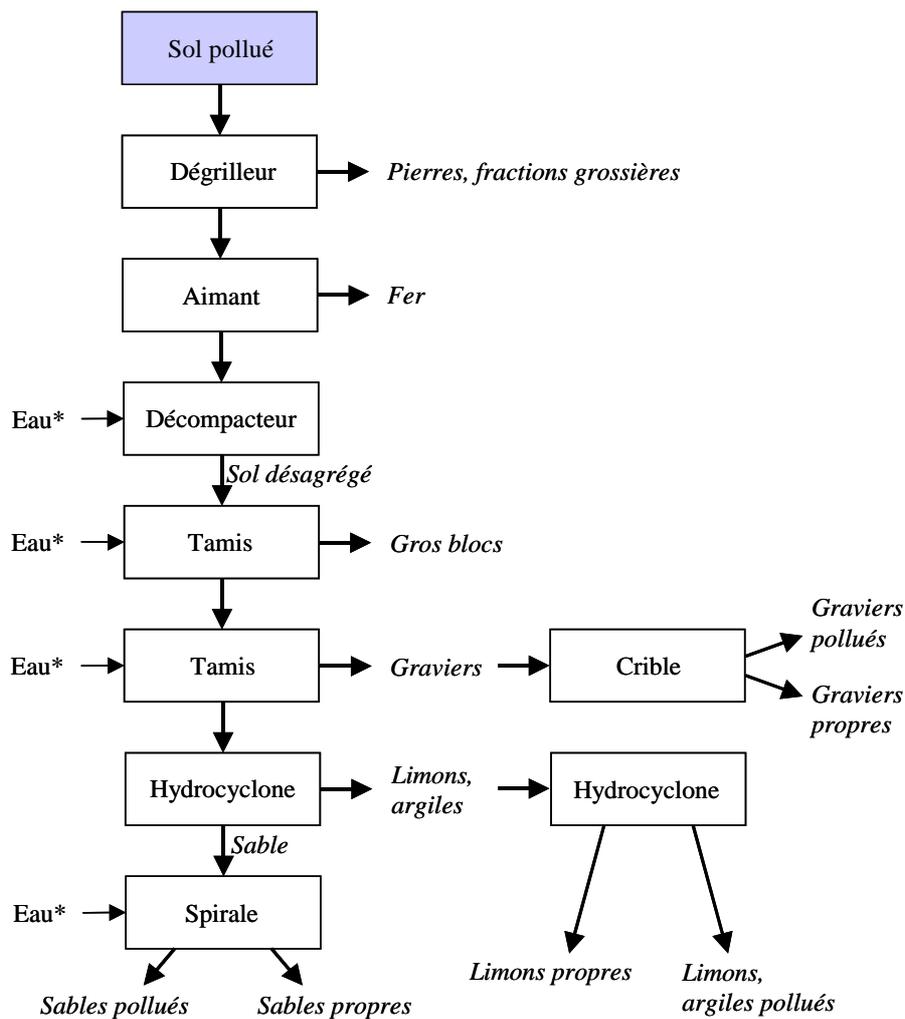
1.1.1.1 Tri granulométrique

Le tri granulométrique est une technique de séparation de différentes fractions suivant la taille des particules, souvent associée à un lavage à l'eau (voir volet 2 § 1.1.1). Ce procédé permet de récupérer les polluants en volume réduit. En effet, la majorité de la pollution est généralement contenue dans les fractions fines.

Le tri granulométrique est fréquemment utilisé, dans des unités fixes ou mobiles. Il est suivi d'un traitement approprié du milieu solide résiduel pollué (et des eaux de lavage éventuelles). Le tri granulométrique est une technique fondée sur la séparation de différentes fractions de sol/déchet/sédiment en fonction de la taille, la densité et les propriétés de surface des particules qui les constituent. La Figure 11 illustre le principe du tri granulométrique dans le cas d'un sol pollué. Des étapes successives de séparation appliquées au sol/déchet/sédiment additionné d'eau permettent de récupérer les fractions peu polluées, les fractions polluées et l'eau de lavage chargée en polluant.

Le tri granulométrique peut être utilisé sur un large spectre de polluants organiques. Toutefois, il est particulièrement intéressant pour les polluants organiques récalcitrants : HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), PCB (PolyChloroBiphényles), etc. et est également utilisé sur les métaux lourds. Les mélanges de polluants variés (polluants organiques, métaux lourds) peuvent également être traités par tri granulométrique.

Le tri granulométrique est particulièrement intéressant dans le cas de sols contenant des fractions grossières, des graviers et/ou des sables. En revanche, son emploi devient difficile et souvent peu rentable pour les sols ayant une proportion importante de fractions fines (la réduction de volume entraînée par le tri granulométrique est alors trop faible). On considère qu'un sol ayant une proportion massique de fractions fines supérieure à 20-25 % ne se traite pas par tri granulométrique (Roudier, 2004).



* L'apport d'eau est facultatif

Figure 11 : Utilisation du tri granulométrique dans une filière de lavage des sols pollués (Roudier, 2004)

Le tri granulométrique est généralement constitué des étapes suivantes :

- un dégrilleur qui permet d'éliminer les pierres et morceaux grossiers,
- un aimant si nécessaire qui permet d'éliminer le fer et les métaux ferreux,
- un décompacteur dans lequel le sol/déchet/sédiment éventuellement additionné d'eau est désagrégé,
- un tamisage permettant de séparer des fractions en fonction de leur taille. Le sol/déchet/sédiment éventuellement additionné d'eau subit plusieurs étapes de tamisage successives, afin d'éliminer les fractions grossières,
- un criblage, un hydrocyclone, des spirales, des unités de flottation en fonction des cas, qui permettent de séparer des fractions en fonction de leur densité,
- des filtres utilisés si nécessaire pour séparer l'eau des différentes fractions (utilisés sur les fractions fines).

L'eau éventuellement utilisée lors des différentes étapes (décompactage, tamisage, criblage, spirales) est récupérée, traitée pour éliminer les polluants présents puis réutilisée dans le process.

Les fractions solides polluées sont traitées par des procédés appropriés : par exemple stabilisation dans le cas de présence de métaux, traitements thermiques ou biologiques dans le cas de polluants organiques. La diminution du volume de milieu solide à traiter permet une diminution des coûts.

I.1.1.2 Tri mécanique des déchets

Le tri mécanique des déchets avant leur traitement biologique et/ou thermique englobe un certain nombre d'opérations similaires à celles décrites dans le cas du tri granulométrique (volet 2 § I.1.1.1). Il s'agit d'une séparation sur la base de la composition des matériaux constituant le mélange.

Les principales opérations sont les suivantes (Tchobanoglous *et al.*, 1993) :

- introduction des matières et stockage tampon, permettant le contrôle du produit entrant et le stockage en vue de réguler le flux de déchets,
- tri manuel éventuel afin de séparer les éléments valorisables,
- broyage grossier et broyage fin (voir volet 2 § I.2) permettant de réduire la taille des particules solides pour faciliter les opérations d'homogénéisation,
- criblage mécanique afin de séparer les particules en fonction de leur diamètre en vue de leur tri granulométrique,
- homogénéisation (affinage) afin de réduire en particules plus fines pour favoriser le traitement biologique,
- tri par densité afin de séparer les matériaux légers sous courant d'air pulsé,
- tri électrostatique afin de séparer du mélange les plastiques et papiers sur la base des différences de charge superficielle,
- tri magnétique afin de séparer les éléments métalliques ferreux,
- séparation des métaux non ferreux (séparateur à courant de Foucault) afin de séparer l'aluminium,
- compactage afin de réduire le volume de certaines fractions en vue de leur manutention.

La Figure 12 présente une ligne classique de tri des déchets ménagers et assimilés pour le recyclage et le traitement des différentes fractions constitutives.

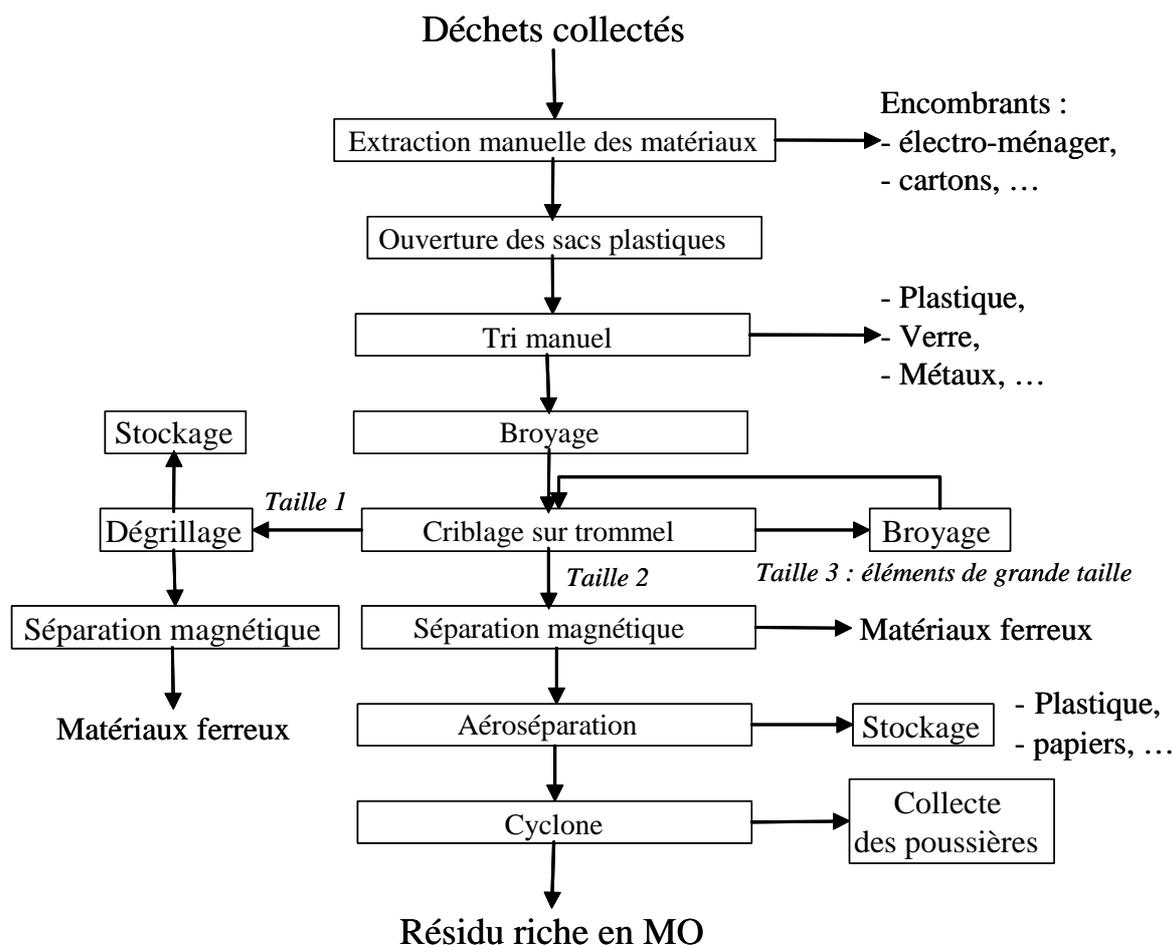


Figure 12 : Ligne théorique de séparation des fractions de déchets ménagers et assimilés en vue de leur recyclage et traitement biologique (Tchobanoglous *et al.*, 1993)

Notons ici que le Pré-Traitement Mécanique et Biologique (PTMB) des déchets avant stockage en Centre de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU) est de plus en plus utilisé en Europe afin de réduire le volume de déchets à stocker en particulier depuis la Directive Européenne 1999/31/CE, du 26 avril 1999, qui fixe des objectifs de réduction progressive de la quantité de matière organique entrant en centre de stockage de déchets ménagers afin de lutter contre les émissions de gaz à effet de serre (biogaz). Des exemples d'installations de PTMB seront présentés dans le volet 3.

I.1.2 Procédés de séparation humides

Il existe également des procédés de séparation "humides", susceptibles d'être utilisés avant traitement biologique. Il est possible de citer par exemple la filtration membranaire et la flottation.

I.1.2.1 Séparation membranaire

Le rôle d'une membrane est d'agir comme une barrière sélective. Sous l'effet d'une force motrice, elle permet le passage (transfert) ou la rétention de certains composants entre les deux milieux liquides qu'elle sépare. Les techniques membranaires peuvent par exemple être classées selon leur force motrice de transfert.

Celle-ci peut être :

- un gradient de pression,
- un gradient de concentration,
- un gradient de pression partielle,
- un gradient de potentiel électrique,
- un gradient de température.

Il sera question ici uniquement des techniques membranaires à gradient de pression. Les différentes techniques fondées sur une différence de pression de part et d'autre de la membrane sont généralement classées en fonction de la taille des particules ou des molécules qu'elles séparent :

- la **microfiltration** (MF) permet de retenir des particules de taille supérieure à 0,1 à 10 μm selon la membrane utilisée (argiles, bactéries, algues, etc.) et les pressions appliquées sont généralement inférieures à 3 ou 4 bars,
- l'**ultrafiltration** (UF) permet de retenir des particules de taille supérieure à 0,01 à 0,1 μm (colloïdes, bactéries, virus, ainsi que certaines molécules organiques) et les pressions appliquées sont inférieures à 10 bars,
- la **nanofiltration** (NF) permet de retenir des particules dont la taille est de l'ordre de 1 ou 2 nm : elle laisse passer certaines petites molécules organiques et certains sels et les ions
(la séparation des solutés électriquement chargés ne se fait pas sur le seul critère de la taille mais aussi en fonction de leur charge) et les pressions mises en jeu sont de l'ordre de 10 à 50 bars,
- les membranes d'**osmose inverse** (OI) sont des membranes denses : leur sélectivité est due à la différence de solubilité et de diffusion dans la membrane des molécules à séparer.

Ces membranes retiennent la majeure partie des sels dissous et des ions et les pressions appliquées sont de l'ordre de 30 à 100 bars.

Les associations "membranes de filtration - procédés biologiques" sont répandues et connues sous le nom de "bioréacteurs à membrane". Le bioréacteur à membrane correspond au couplage d'un bassin biologique et d'une membrane de micro- ou ultrafiltration. L'intérêt est de conserver, grâce à la membrane, la totalité des micro-organismes dans le bassin biologique, y compris ceux qui se développent lentement. Les bioréacteurs à membrane seront à nouveau abordés dans le volet 3.

I.1.2.2 Flottation

La flottation est une technique de séparation des solides fondée sur les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et dans l'air (Blazy et Jdid, 2001). Pour ce faire, on disperse des bulles d'air dans une suspension aqueuse de particules solides (pulpe) pour récupérer la fraction à séparer, rendue préalablement hydrophobe par un ajout de collecteur (surfactant). L'ensemble eau-bulles-particules hydrophobes est rassemblé sous forme d'une écume surnageante stabilisée par un moussant. La flottation peut en outre s'appliquer aux ions en solution et aux précipités organométalliques hydrophobes. Cette technique est utilisée pour le traitement de nombreux minerais.

La flottation est utilisée pour l'épaississement de boues d'épuration. L'épaississement vise à augmenter la siccité (teneur en matière sèche) des boues sans pour autant modifier le caractère liquide de la boue. Cet épaississement peut se faire simplement par voie gravitaire dans un concentrateur ou par des moyens mécaniques tels que la flottation. La siccité des boues épaissies ne dépasse pas usuellement 7 % en moyenne et se situe plutôt vers 5 à 6 %. L'épaississement mécanique est fréquent pour les stations de taille comprise entre 2 000 et 5 000 équivalent-habitants. Après déshydratation, les boues peuvent alors être stabilisées par voie biologique (compostage ou méthanisation).

1.2 Procédés améliorant l'accessibilité

Toutes les opérations de tri vues précédemment ont pour objectif de ne conserver que la fraction intéressante pour le traitement biologique, fraction sur laquelle il est encore possible d'agir pour améliorer l'efficacité du bioprocédé.

Parmi les procédés améliorant la bio-accessibilité, deux opérations sont envisageables :

- La **dispersion** (ou la dilution) des polluants. Cette opération permet de ramener les polluants à des concentrations pouvant être traitées par voie biologique. Elle ne sera pas développée dans cette étude.

- les **procédés de désagrégation** agissent mécaniquement sur la fraction restante en diminuant la taille des particules solides. Ils favorisent ainsi l'accès des micro-organismes aux substrats ou aux polluants et facilitent également l'homogénéisation du milieu, son aération, la distribution de l'eau et des nutriments, etc. Parmi les différentes techniques existantes, il est possible de citer les opérations de **fragmentation** ou broyage, l'utilisation des **ultrasons** où l'implosion de bulles de cavitation provoque la libération d'une grande quantité d'énergie mécanique et thermique.

I.2.1 Fragmentation

La **fragmentation** consiste à **réduire la taille des particules** d'un matériau solide en soumettant le solide à fragmenter à une contrainte créée par des forces de contact. Les opérations de fragmentation nécessitent des stades successifs impliquant différents types d'appareils travaillant en série selon la granulométrie du produit sortant. Comme le montre la Figure 13 (Blazy *et al.*, 1991), il existe de nombreux appareils de fragmentation recouvrant un domaine d'utilisation particulier si l'on ne considère que la réduction de taille. Ainsi, il est possible de distinguer différents types de fragmentation selon la granulométrie obtenue en sortie de la matrice solide considérée :

- **la fragmentation grossière** : elle inclut des opérations de **concassage** qui agissent par écrasement ou compression du solide à fragmenter par un matériau plus résistant.

La fragmentation grossière inclut également les opérations **d'émottage**, de **tranchage** et de **déchiquetage** qui agissent plus par cisaillement. Ces dernières sont plutôt utilisées pour des matériaux élastiques, fibreux ou collants (cas notamment des "biodéchets"), à l'inverse des concasseurs plutôt utilisés pour des matériaux durs et abrasifs. On obtient généralement des matériaux avec une **granulométrie supérieure à 10 mm** lors d'une fragmentation grossière.

- **La fragmentation intermédiaire** ou **broyage grossier** : entre le concassage secondaire ou tertiaire et le broyage fin, on utilise les **broyeurs autogènes** et **semi-autogènes**, non spécifiés sur la Figure 13. Le broyage autogène consiste à employer comme corps broyant le matériau lui-même. Lorsque le milieu broyant est constitué par le matériau à traiter auquel on ajoute des boulets d'acier, le broyage est dit semi-autogène. Des **broyeurs à barres** sont également employés, utilisant des corps broyants libres agissant par impact sur le solide. On obtient ainsi des matériaux avec une **granulométrie comprise entre 2 et 10 mm**.

- **La fragmentation fine** : il s'agit essentiellement d'opérations de broyage par des corps broyants libres (boulets ou galets). Elles permettent d'atteindre des finesses allant du millimètre à quelques centaines, voire quelques dizaines de micromètres.

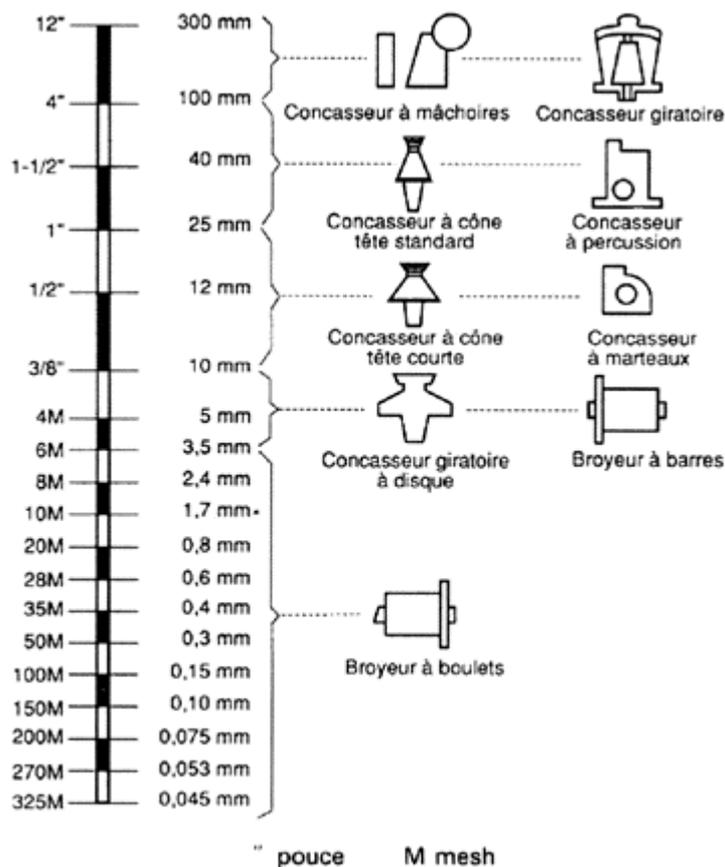


Figure 13 : Domaines granulométriques d'utilisation de quelques appareils usuels de fragmentation (Blazy *et al.*, 1991)

D'autres critères que la granulométrie souhaitée sont à prendre en compte pour le **choix d'un appareil** comme le **taux d'humidité** et la **dureté** du produit, ses propriétés physiques, le **rapport de réduction** optimal, établi entre la dimension correspondant à 80 % en masse des produits à l'entrée (D80) et celle correspondant au même pourcentage des produits à la sortie (d80), la **consommation énergétique** et le **coût de la maintenance**. Ces deux derniers facteurs sont généralement prioritaires pour le choix entre plusieurs appareils remplissant le cahier des charges techniques.

De nombreux traitements biologiques intègrent dans leur process des opérations de fragmentation ou de broyage en pré-traitement. Ainsi, lors du **compostage**, les micro-organismes effectuent la biodégradation à partir de la surface des particules constituant le déchet. L'augmentation de la surface spécifique du déchet, par réduction de sa granulométrie, améliore l'accessibilité de ses constituants aux micro-organismes et favorise donc sa biodégradation. Il est donc recommandé d'opérer le compostage avec un déchet dont la taille maximale des particules ne dépasse pas 10 cm environ, ce qui peut contraindre à un broyage initial de certains déchets (cas notamment de nombreux déchets verts). Cependant, une granulométrie trop fine augmente la compacité du déchet et rend l'aération forcée plus difficile. On travaille donc généralement sur des déchets de granulométrie comprise entre 2 et 10 cm environ (Gourdon, 2001).

Pour améliorer les performances des **traitements en biotierre et andins** des matériaux issus de sites industriels pollués, il est impératif d'aboutir à des tas de terre ayant la granulométrie la plus homogène possible (Ballerini, 1999). Parmi les opérations préalables à la construction du biotierre, l'émottage et le broyage servent à fragmenter les agrégats pour augmenter l'accessibilité des polluants aux micro-organismes.

I.2.2 Techniques émergentes

I.2.2.1 Ultrasons

Les ultrasons sont des **ondes** élastiques dont la **fréquence** est **comprise** entre **18 kHz** et environ **quelques centaines de MHz**. En deçà de cette bande, on a affaire à des sons ou infrasons, au-delà à des hypersons (Sapriel, 1994). Ils n'ont de propriétés remarquables que par l'interaction qu'ils peuvent avoir avec les milieux dans lesquels ils se propagent :

- en milieu gazeux, les ultrasons sont rapidement atténués et ne présentent donc que peu d'intérêts,
- en milieu solide, l'application d'ultrasons à forte intensité peut modifier la surface du solide,
- en milieu liquide, la **cavitation** est le phénomène prépondérant induit par les ultrasons. C'est ce phénomène qui peut permettre l'application des ultrasons comme technique de dépollution ou plus généralement comme procédé de pré-traitement.

Sous l'effet d'une onde ultrasonore, une bulle de cavitation se forme et voit sa taille augmenter au cours de cycles de compression – dépression induit par l'onde ultrasonore (Roudier, 2004). Lorsqu'elle a atteint sa taille de résonance (pouvant atteindre 100 µm), la bulle de cavitation implose en moins d'une microseconde. L'implosion de la bulle entraîne alors localement la libération d'une grande quantité d'énergie thermique (localement, la température peut atteindre 5000°C et la pression plusieurs centaines d'atmosphères) et d'énergie mécanique (émission de jets de liquides se déplaçant à la vitesse d'une centaine de mètres par seconde) sans modification notable de l'ensemble du milieu (en termes de température et de pression).

Différentes applications des ultrasons sont alors envisageables pour le traitement des déchets, sédiments et sols pollués, ce qui rend la technique difficilement classable selon les critères choisis durant cette étude. En effet, les ultrasons peuvent permettre à la fois :

- la **désagrégation de particules**, par exemple, les floccs de boues de station d'épuration (Hogan *et al.*, 2004). Cette désagrégation engendrée par les ondes ultrasonores rendrait la boue plus soluble et améliorerait le procédé de digestion anaérobie des boues (hausse de la production de biogaz, réduction de la production de boues ultimes). Dans ce cas précis, la technique des ultrasons serait à classer dans cette partie (procédés de désagrégation).

- **l'amélioration de l'accessibilité des polluants** dans les milieux polyphasiques grâce à leur effet mécanique. L'agitation ainsi induite par les ultrasons peut permettre l'extraction des polluants vers la phase aqueuse en vue d'un traitement biologique ultérieur. Cette application serait donc à classer dans la partie II de ce volet (procédés de transfert de polluants),
- la **destruction des polluants organiques** dissous en solution : lors du phénomène de cavitation, la bulle de cavitation est remplie d'eau et de molécules organiques volatiles à l'état gazeux. Il résulte de la libération d'énergie thermique lors de l'implosion de la bulle deux phénomènes :
 - les molécules volatiles présentes dans la bulle de cavitation sont **pyrolysées**,
 - des radicaux hydroxyles sont formés par scission homolytique de l'eau et cette technique devient alors un **procédé d'oxydation avancée** (voir volet 2 § III.3)

Vis à vis de cette propriété, l'utilisation d'onde ultrasonore serait à classer dans la partie III de ce volet (procédés oxydants et destructifs). Ce procédé offre donc potentiellement de nombreuses possibilités en vue d'une association avec un traitement biologique puisqu'il peut faciliter la biodégradation de plusieurs façons.

1.3 Optimisation des conditions du milieu

Pour cette partie, nous vous renvoyons au travail effectué lors du volet 1 (§ IV.2 page 34) où l'incidence des conditions physico-chimiques du milieu sur l'activité microbienne est traitée. En effet, les opérations à effectuer constituent davantage une optimisation de la mise en œuvre du bioprocédé que l'association à un autre procédé qui en améliorerait l'efficacité. Ces opérations visant à l'optimisation des conditions d'incubations sont :

- la thermostatisation,
- la neutralisation (contrôle du pH),
- l'apport de nutriment,
- l'apport d'oxygène lors d'un traitement aérobie, ou d'un autre accepteur d'électrons,
- l'élimination d'inhibiteurs

II PROCÉDES POUR LE TRANSFERT DES POLLUANTS

II.1 Transfert des polluants vers une phase aqueuse

Le transfert vers une phase aqueuse a pour but essentiel de rendre les polluants plus accessibles aux micro-organismes avant traitement biologique de la phase aqueuse ou de la fraction solide résiduelle. Il peut également permettre d'extraire des composés indésirables (par exemple toxiques pour les micro-organismes) avant traitement biologique du sol, du déchet ou du sédiment.

Ce transfert se fait par lavage (que nous appellerons de manière générale extraction par solvant). Le lavage consiste à mettre en contact un solvant adéquat (eau ou solvant aqueux dans le cadre de cette étude) avec un sol, un sédiment, ou un déchet pour en extraire des polluants. Lors de cette mise en contact, plusieurs cas peuvent se présenter : soit le solvant a uniquement pour rôle de solubiliser les polluants, soit la solubilisation va être précédée ou suivie d'une réaction avec les polluants (oxydation, réduction, hydrolyse, acidification, etc.).

A la suite d'une extraction par solvant, le traitement biologique peut être envisagé pour traiter soit la phase aqueuse, soit le milieu solide. Dans ce paragraphe, seules des solutions aqueuses sont envisagées (avec ou sans réaction entre le solvant et le polluant) puisque l'eau est nécessaire à la vie des micro-organismes.

Ce paragraphe sera organisé de la façon suivante :

- généralités concernant l'extraction par solvant,
- transfert non réactif vers une phase aqueuse,
- transfert réactif vers une phase aqueuse.

II.1.1 Généralités concernant l'extraction par solvant

Voir fiche procédé n°3.

L'extraction par solvant est une méthode de dépollution qui consiste en une extraction physique du ou des polluants à l'aide d'un solvant approprié dans le but de "laver" le sol, le déchet ou le sédiment en mobilisant les polluants, la plupart du temps sans les détruire. Il s'agit d'un lavage par un ou des agents chimiques appelés agents extractants.

Cette extraction peut permettre de concentrer les polluants sous des formes qui pourront être éliminées ou traitées plus facilement (par exemple biologiquement) et/ou d'en réduire la concentration dans la phase résiduelle pour la rendre traitable par d'autres techniques (dont biologiques). Les agents d'extraction utilisés dans des opérations de dépollution sont extrêmement variés (eau, acides, bases, oxydants, réducteurs, complexants, solvants organiques, détergents, etc.) et sont sélectionnés selon la nature du milieu à traiter et le type de pollution.

La nature des extractants dépendra aussi du mécanisme envisagé pour la mise en solution des polluants. Cette technique peut être utilisée pour une large gamme de polluants en raison d'un large éventail d'agents chimiques potentiellement utilisables pour provoquer ou accélérer la mobilisation des polluants (ADEME, 2003 ; Roudier, 2004) :

- polluants métalliques,
- polluants organiques (y compris volatils) dont les produits organiques liés (adsorbés ou dissous) aux hydrocarbures ou à la matière organique comme les PCB (polychlorobiphényles) ou les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) pour les sols,
- plus rarement mixtes (pollutions comportant un mélange de polluants organiques et métalliques) ou même éventuellement radioactives.

Dans le cas de mélanges complexes de polluants (par exemple mélange de métaux, de composés organiques volatils et non volatils) ou de concentrations hétérogènes en polluants, il est difficile de formuler une seule solution de lavage appropriée pour dissoudre les différents types de polluants. Dans ces cas, un lavage séquentiel peut être envisagé (avec plusieurs formulations de solutions de lavage et/ou plusieurs ratios liquide/solide).

Les traitements par lavage concernent *a priori* toutes les phases dans lesquelles peuvent se trouver les polluants.

Le lavage est une technique de traitement physico-chimique généralement très économique et efficace. Des précautions inhérentes à la nature de la pollution et à celle des extractants utilisés sont cependant à prendre :

- On essaie généralement de consommer le moins de solvant possible (en volume et en nombre de solutions différentes).
- Le choix du solvant est conditionné par la possibilité de régénération (distillation par exemple) ou de neutralisation de la solution réactive et par la possibilité de traitement des effluents.
- Il peut aussi y avoir solubilisation de composés autres que les polluants cibles et entraînement de (micro)-particules et colloïdes qu'il faut prendre en compte dans le post-traitement de l'extrait.
- La mobilisation des polluants par lavage peut être accompagnée d'une modification de leur état d'oxydation et de leur potentiel écotoxicologique associé (par exemple pour l'arsenic et le chrome, cf. volet 2 § II.1.3).
- Le lavage est limité par la quantité de particules fines. Il n'est généralement pas économiquement viable de traiter des milieux contenant plus de 30 % de fines.

Dans le cas des matériaux riches en fines, un deuxième processus d'extraction des polluants existe : la séparation des particules fines, qui contiennent les polluants de façon concentrée (voir volet 2 § I.1.1.1). Le seuil de coupure est souvent aux alentours de 1 mm mais une étude préalable de la distribution des polluants en fonction de la granulométrie peut conduire à des seuils plus fins ou plus grossiers. Le principe est fondé sur la différence de densité des particules et/ou leur granulométrie.

La technique de lavage doit tenir compte d'une adsorption d'une grande partie des polluants organiques et inorganiques sur les particules fines qui représentent dans les milieux granulaires la plus grande surface spécifique développée, disponible pour les mécanismes d'adsorption (la surface par unité de volume dite surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre des particules). Ces particules fines sont au départ généralement agrégées entre elles et/ou aux particules plus grossières par cohésion et consolidation. Si les fines n'ont pas été extraites du milieu par un traitement spécifique préalable, le lavage lui-même peut conduire à la déconsolidation des agrégats, ainsi qu'à l'érosion de particules grossières, et ainsi libérer des fines. Ces phénomènes doivent être pris en compte dans le dimensionnement du contacteur solvant/milieu et des unités aval de séparation solide/liquide pour orienter les phases solide et liquide vers les post-traitements adéquats.

On peut chercher lors du lavage à favoriser la déconsolidation des agrégats, par exemple à l'aide d'agents défloculants, pour favoriser l'action du solvant. Les agents défloculants sont des substances capables de créer des répulsions entre les particules solides. Ils vont donc favoriser la désagrégation des agglomérats constitués de fines particules. Ils améliorent ainsi l'accessibilité des produits lavants à de plus grandes surfaces polluées et, de ce fait, conduisent à un meilleur résultat de lavage. En contrepartie, ils génèrent de fines voire très fines particules peu décantables, qui peuvent perturber la traitabilité des effluents liquides après lavage.

Dans le cas où le solvant est l'eau, le rendement d'extraction, notamment des polluants peu hydrophiles peut être considérablement amélioré en ajoutant des produits tensio-actifs (cf. volet 2 § II.1.2.1) ou éventuellement des co-solvants organiques dans l'eau ou en la chauffant. Cependant, le surcoût peut être important et la traitabilité des additifs utilisés doit être préalablement étudiée. Le lavage peut également être effectué par injection d'une phase fluide à haute pression sur un milieu solide statique. Dans ce cas, l'entraînement physique des polluants (associés à des phases condensées comme des gouttelettes ou microparticules) accompagne leur solubilisation.

Pour le choix d'une solution de lavage et des concentrations et volumes à utiliser, il est nécessaire de connaître *a priori* la pollution et de faire des tests préliminaires de faisabilité/traitabilité. En cas de présence de polluants volatils, la mise en œuvre du lavage est préférable en réacteur plutôt qu'en tas ou *in situ* pour des raisons de maîtrise du transfert des polluants à l'atmosphère. Cette technique est principalement mise en œuvre dans des centres de traitements spécialisés et autorisés pour ce type d'activité.

En utilisant des procédés de lavage, on réalise donc le transfert des polluants dans un liquide. L'extractant "idéal" doit être à la fois efficace, peu coûteux, non-toxique, non-écotoxique et compatible avec le ou les post-traitements envisagés.

Les polluants extraits en phase liquide sont ensuite plus facilement traitables par des procédés physico-chimiques ou biologiques. Un traitement biologique de l'extrait liquide et/ou du milieu solide résiduel est envisageable après le procédé de lavage à condition que les agents extractants ne soient pas toxiques pour les micro-organismes. Dans le cas contraire, il est nécessaire de les éliminer du milieu avant le traitement biologique, ce qui peut s'avérer impossible ou complexifier déraisonnablement la filière de traitement.

Cependant, même si les agents extractants ne sont pas biocides, il est possible que les conditions opératoires du procédé de lavage (mode de mise en contact du solvant, pH, température, etc.) perturbe fortement la biomasse indigène du milieu (lorsqu'elle existe). Les post-traitements biologiques peuvent alors nécessiter une ré-incubation du milieu. L'utilisation de la flore indigène préalablement enrichie dans un réacteur adéquat ou d'un "pied de cuve" issu du réacteur biologique est généralement préférable au recours à un inoculum exogène.

II.1.2 Transfert non réactif vers une phase aqueuse

Nous nous intéressons dans cette partie au cas du transfert non réactif vers une phase aqueuse. Les micro-organismes vivant en phase aqueuse, la biodégradation des polluants peu hydrosolubles est limitée par leur concentration en phase aqueuse (voir volet 1 § III.1.2). Tout procédé favorisant le transfert des polluants en phase aqueuse favorise donc leur biodégradation si l'agent d'extraction et les conditions opératoires ne sont pas biocides. Ce type de procédés utilise donc des agents mobilisateurs dont l'action de solubilisation de polluants hydrophobes va contribuer à rendre plus accessibles ces polluants aux micro-organismes.

Les polluants organiques hydrophobes sont des polluants prioritaires en raison de leur toxicité, de leur forte adsorption et leur persistance dans les milieux environnementaux. Cette persistance ou immobilisation des polluants se traduit par une protection contre les attaques microbiennes. Il en résulte une diminution de leur biodisponibilité et de leur biodégradabilité. Cela est dû principalement à leur faible solubilité aqueuse et à leur caractère lipophile prononcé (voir volet 1 § III.1). Les traitements biologiques des sols/sédiments/déchets pollués par des produits organiques hydrophobes nécessitent donc de favoriser l'accessibilité des polluants aux agents microbiens.

Les agents mobilisateurs utilisés doivent avoir une faible toxicité et être biodégradables. Nous étudierons deux types d'agents mobilisateurs susceptibles de rendre les polluants organiques hydrophobes plus accessibles aux micro-organismes :

- les tensio-actifs (TA), utilisés de manière relativement classique,
- les molécules cages de type cyclodextrine (CD), dont l'utilisation dans le domaine est en émergence.

II.1.2.1 Lavage par agents tensio-actifs

Voir fiche procédé n°4.

Le transfert vers une phase aqueuse peut être facilité par l'adjonction de substances chimiques dans l'eau de lavage, comme des tensio-actifs. Ce sont des substances chimiques ajoutées aux solutions aqueuses de lavage pour augmenter leur rendement d'extraction. L'utilisation de ces additifs est nécessaire par exemple dans les sols lorsque des phases liquides non aqueuses (PLNA) sont présentes. Elle améliore également l'extraction des molécules hydrophobes adsorbées.

Les tensio-actifs (TA) ou agents de surface sont des molécules organiques amphiphiles : ils sont constitués de deux parties de polarité différente :

- une partie polaire à caractère hydrophile,
- une partie apolaire à caractère hydrophobe (lipophile).

La partie hydrophile, ou tête polaire est constituée par un (ou plusieurs) groupement polaire, ionique ou non ionique. La partie lipophile est constituée par une (ou plusieurs) chaîne hydrocarbonée aliphatique (linéaire ou ramifiée, saturée ou partiellement insaturée), aromatique, ou alkylaromatique.

Les composés tensio-actifs ont, du fait de leur structure dissymétrique, la propriété de s'adsorber aux interfaces. Ainsi, les molécules tensioactives se positionnent aisément à l'interface eau/PLNA, la partie hydrophobe placée au contact de la phase organique et la partie hydrophile placée dans la phase aqueuse (Figure 14).

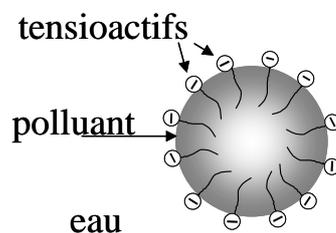


Figure 14 : Adsorption de tensio-actifs anioniques à l'interface polluant/eau

A des concentrations inférieures à une valeur seuil, les molécules de TA existent principalement sous forme de monomère. Au-delà de cette valeur appelée Concentration Micellaire Critique (CMC), les molécules de TA commencent à se rassembler sous forme d'agrégats ordonnés appelés micelles. Les parties hydrophobes s'associent spontanément et forment le centre de l'agrégat alors que les parties hydrophiles sont dirigées vers le solvant (l'eau). La région centrale de la micelle constitue donc une pseudo-phase hydrophobe (appelée phase micellaire) de propriétés distinctes du solvant polaire.

Les TA peuvent alors "emprisonner" des polluants hydrophobes dans des micelles où la partie lipophile des molécules de tensio-actif interagit avec le polluant au centre de la micelle par interactions hydrophobes, alors que leur partie polaire est dirigée vers l'extérieur de la micelle en contact avec la phase aqueuse. On obtient donc ainsi une solubilisation accrue des polluants hydrophobes.

Les agents tensio-actifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile. Il existe quatre classes d'agents tensio-actifs : les tensio-actifs anioniques, les tensio-actifs cationiques, les tensio-actifs non ioniques et les tensio-actifs amphotères (c'est-à-dire anionique, cationique ou non-ionique selon le pH). Néanmoins, les tensio-actifs cationiques et amphotères ont une forte capacité de sorption sur les matériaux comme les sols et ne sont donc généralement pas utilisés dans les techniques de dépollution. Ce sont principalement des tensio-actifs non ioniques, et parfois anioniques, qui sont sélectionnés pour les traitements de lavage.

Les tensio-actifs les plus appréciés sont ceux qui vont donner lieu à une phase surnageante très concentrée en polluants et qui seront recyclables, afin de réduire le coût du traitement.

Les traitements par lavage au moyen d'agents tensio-actifs ont pour cible les polluants liés aux constituants solides ou aux phases liquides non aqueuses du milieu à traiter. Ils ne s'adressent pas aux pollutions des phases gazeuses ou dissoutes. Cependant, les TA peuvent déstructurer les matériaux solides granulaires comme les sols ou les sédiments et entraîner la migration des plus fines particules telles que les argiles. Ainsi, le principal paramètre limitant le lavage par agents tensio-actifs est la teneur en fines (ou la proportion d'argiles) très difficiles à laver, même en présence de tensio-actifs, dont elles entraînent une surconsommation inutile. Si leur concentration est importante, il est généralement préférable, dans la mesure du possible, de les éliminer (voir volet 2 § I) avant toute opération de lavage, et de les orienter vers un autre type de traitement.

De même, il est connu que les hydrocarbures ont beaucoup d'affinité pour les matières organiques naturelles des sols ou sédiments ou les phases organiques condensées xénobiotiques telles que les goudrons (voir volet 1 § III.3.4). Ils peuvent être séquestrés, par exemple, par complexation avec les matières humiques. Ainsi, des teneurs trop fortes en matières organiques naturelles ou xénobiotiques réduisent l'efficacité du lavage. En outre, une proportion des TA peut être immobilisée par adsorption sur ou partage dans les phases organiques du milieu, conduisant ainsi à une surconsommation.

Plusieurs études concernant le lavage des sols ont montré que l'injection de solutions de composés tensio-actifs, d'origine chimique ou biologique (biotensio-actif), augmente généralement la solubilité apparente des polluants organiques hydrophobes de type HAP (anthracène, phénanthrène, pyrène, naphthalène) ou pesticides et par conséquent leur mobilisation dans les sols (Edwards *et al.*, 1991, 1992 ; Liu *et al.*, 1991). Le mode d'action de ces TA, utilisés à des concentrations relativement élevées, consiste principalement en des phénomènes de dispersion et de solubilisation (mobilisation) liés à la formation de micelles. De nombreuses études indiquent que l'addition de TA dans des systèmes sol-eau permet la solubilisation des polluants organiques hydrophobes adsorbés à la surface des particules du sol par incorporation des polluants organiques dans les micelles.

La concentration de la solution tensioactive utilisée est donc un paramètre déterminant pour l'efficacité de la mobilisation. Pour des concentrations supérieures à la concentration micellaire critique, la mobilisation augmente avec la concentration de TA (Edwards *et al.*, 1991 ; Yoshida et Moroi, 2000 ; Kim *et al.*, 2001 ; Li et Bai, 2005). D'autres paramètres tels que le pH, la force ionique, la capacité d'échange cationique, la taille des particules et la perméabilité du sol peuvent influencer sur

l'efficacité du tensio-actif en modifiant la configuration des micelles et les interactions entre le TA et le sol (Bai *et al.*, 1998 ; Mulligan *et al.*, 2001)). Les TA non-ioniques apparaissent les plus efficaces pour la solubilisation des composés aromatiques polycycliques dans des suspensions sol/eau (Liu *et al.*, 1991 ; Edwards *et al.*, 1991).

En ce qui concerne la biodégradation des polluants mobilisés par les TA, l'influence de la nature du TA et de sa concentration (< ou > à la CMC) est primordiale. Les TA peuvent en effet avoir une action biocide allant jusqu'à la lyse cellulaire. D'autre part, les TA utilisés doivent eux-mêmes être biodégradables. Leur biodégradation doit alors être prise en compte dans le dimensionnement du traitement biologique (notamment pour les besoins en O₂, N et P). Les couplages "lavage par agents tensio-actifs / procédé biologique" seront abordés plus en détail dans le volet 3.

II.1.2.2 Utilisation de molécules cages de type cyclodextrines

Voir fiche procédé n°5.

Les cyclodextrines naturelles (natives) ou chimiquement modifiées font partie de la famille des "molécules cages" qui regroupe également les calyxarènes, les éthers-couronnes, le cucurbituril, etc. Parmi ces molécules cages, les plus "développées" et les plus exploitées sont les cyclodextrines (CD) auxquelles nous nous intéressons ici.

Les CD sont connues pour leur aptitude à accroître la solubilité apparente de nombreuses molécules organiques par formation de composés ou complexes d'inclusion. Du fait de leur caractère amphiphile (hydrophile à l'extérieur, hydrophobe à l'intérieur), les cyclodextrines sont capables d'inclure dans leur cavité apolaire des molécules hydrophobes pour former des complexes d'inclusion solubles dans l'eau.

Un composé d'inclusion est formé à partir d'une espèce réceptrice (molécule cage) qui inclut plus ou moins profondément un substrat moléculaire ou ionique. Dans le cas des CD, le caractère hydrophobe de la cavité permet d'inclure des molécules dites "invitées" dont l'hydrophobicité et la taille correspondent à celle de la cavité tandis que les fonctions hydroxyles assurent une bonne solubilisation des complexes dans l'eau.

Les interactions mises en jeu dans la formation d'un composé d'inclusion peuvent être de natures différentes : interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals, interactions hydrophobes, liaison hydrogène.

Les cyclodextrines sont des molécules obtenues par dégradation enzymatique (amylase de *Bacillus macerans*) de l'amidon. Ce sont des oligomères cycliques du glucose de formule brute (C₆H₁₀O₅)_n et comportant de 6 à 12 unités α-D-glucopyranose. Les trois principales cyclodextrines, notées α-, β- et γ-cyclodextrine contiennent respectivement 6, 7 et 8 unités glucose (Figure 15).

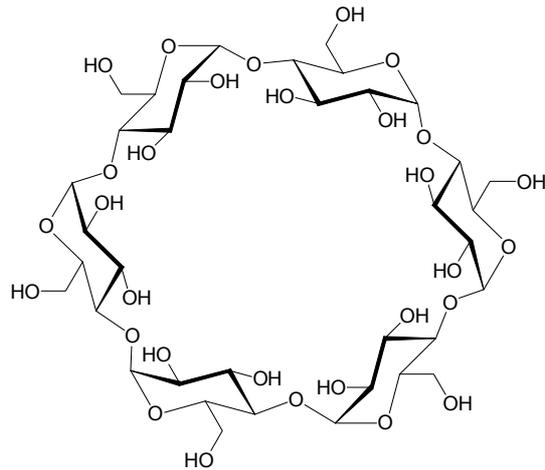


Figure 15 : Schéma de la α -CD (6 unités glucose)

Parmi les 3 cyclodextrines natives les plus courantes (α -, β -, γ -CD), la β -CD est de loin la moins coûteuse (4000 € la tonne). Toutefois, son utilisation est généralement limitée en raison de sa relativement faible solubilité aqueuse ($18,5 \text{ g.L}^{-1}$ alors que les solubilités aqueuses de α -CD et γ -CD sont respectivement 145 et 232 g.L^{-1}). La modification chimique des CD natives permet d'obtenir des dérivés possédant des propriétés physico-chimiques différentes de celles des CD natives et d'élargir ainsi leur champ d'application. Les objectifs de ces modifications sont l'augmentation de la solubilité aqueuse, la modification de la capacité de complexation, l'introduction de groupements à fonctions spécifiques. L'une des CD modifiées les plus étudiées est l'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HPCD), dont le prix est de l'ordre de 11000 € la tonne.

Une thèse réalisée au LAEPSI (Hanna, 2004) et concernant la faisabilité de l'utilisation de cyclodextrines dans la dépollution des sols a donné les résultats suivants : la mise en solution des polluants (PCP, HAP) par les CD est rapide. La concentration en polluant solubilisé augmente de façon significative en présence de CD. Cette augmentation semble être proportionnelle à la quantité de CD mise en contact avec le sol. En présence des CD, un accroissement de l'efficacité d'extraction des HAP par rapport à l'eau d'un facteur 100 au minimum a été obtenu.

Les interactions des molécules de CD avec les sols (ou autres milieux poreux) sont relativement faibles mais ne doivent pas être négligées. Ainsi, leur immobilisation dépend de la teneur en matière organique et du taux d'argile du sol. L'impact des CD sur la mobilisation des matières organiques naturelles de sol paraît négligeable (Hanna, 2004).

En ce qui concerne l'association d'un lavage avec des solutions de cyclodextrines et d'un traitement biologique, la bonne biodégradabilité des CD, notamment natives, est un atout majeur. Les CD sont utilisées en vue d'augmenter la biodisponibilité des polluants organiques du milieu poreux à traiter (déchet, sol ou sédiment pollué). Des études concernant ce type de couplage sont détaillées dans le volet 3.

II.1.3 Transfert réactif vers une phase aqueuse

Lors d'une extraction par solvant aqueux, le transfert peut être de type réactif (par hydrolyse pour la matière organique, oxydation/réduction pour les minéraux, etc.). La réaction induite par l'action d'extraction rend les polluants plus hydrosolubles et favorise donc leur transfert en phase aqueuse. Cette partie sera peu détaillée ici dans la mesure où les "procédés réactionnels" font l'objet de la partie II de ce volet. En association à un traitement biologique, le lavage réactif a principalement pour but d'extraire du milieu les composés jugés indésirables (métaux lourds notamment). C'est donc le milieu solide lavé qui subit ensuite le traitement biologique plutôt que l'extrait liquide, mais toute variante est possible au cas par cas.

Nous avons vu que la nature des extractants dépend du type de pollution et est également fonction du mécanisme envisagé pour la mise en solution des polluants : oxydation, réduction, acidification, hydrolyse, etc. Le mécanisme peut être plus ou moins sélectif vis-à-vis de la nature des polluants à extraire. On peut distinguer trois familles principales d'agents extractants réactifs :

- **Réactions acido-basiques** : l'extraction par des acides est fondée sur l'ajout d'acides organiques ou inorganiques dans l'eau pour extraire notamment les métaux lourds. En ajoutant des acides, la solubilité de la plupart des métaux lourds (cuivre, zinc, arsenic, cadmium, plomb) augmente dans la phase aqueuse. Il faut noter que l'addition des acides peut créer des effets secondaires comme la solubilisation de la matière qui subit la réaction et la dissolution des calcaires, de la chaux, d'oxydes, des acides fulviques, etc., réactions qui induisent la libération des polluants qui sont associés à ces fractions. L'acide chlorhydrique est considéré comme l'acide inorganique le plus intéressant. C'est un acide bon marché et la solubilité des chlorures métalliques est généralement importante. L'ajout de réactifs alcalins (chaux, soude, potasse) peut également être pratiqué pour l'extraction des métaux amphotères (zinc, plomb, etc.) et des acides fulviques et humiques, ou pour l'hydrolyse de certains polymères organiques (lignine en milieu alcalin concentré), etc.
- **Réactions d'oxydo-réduction** : l'extraction par des agents oxydants (détaillée dans la partie II), comme H_2O_2 et $HClO_2$ est possible pour l'extraction des cyanures ou des sulfures ou l'hydrolyse partielle de composés organiques. Des agents réducteurs peuvent également être utilisés, par exemple pour l'extraction des métaux lourds par réduction des oxydes de fer et de manganèse auxquels ils sont associés dans les sols, les sédiments ou les déchets.
- **Réactions de complexation** : l'extraction par des agents complexants est appliquée pour extraire certains métaux lourds. Les agents complexants les plus utilisés sont l'EDTA, les ions ammonium, l'acide citrique, etc.

L'une des difficultés de cette méthode est de doser correctement la quantité de réactif à utiliser : s'il n'y en a pas assez, l'extraction est évidemment incomplète et s'il y en a trop, il reste un excès de réactifs dans le sol, le sédiment ou le déchet.

En outre, des réactions secondaires peuvent apparaître. Ainsi, des précautions inhérentes à la nature de la pollution et à celle des extractants utilisés sont à envisager : les lavages réactifs entraînent, outre une mobilisation des polluants, une transformation de ces derniers. Il est alors essentiel de s'assurer de ne pas générer des modifications physico-chimiques non désirées ou incontrôlées. Ainsi, les processus d'oxydoréduction qui accompagnent certains lavages peuvent induire des changements vers des formes chimiques plus toxiques (éventuellement gazeuses). C'est par exemple le cas du chrome qui est plus toxique et plus mobile sous sa forme oxydée et de l'arsenic, plus mobile et toxique sous sa forme réduite. De même, en milieu acide et anaérobie, l'arsenic peut former un gaz très toxique : l'arsine (ADEME, 2003).

Cette remarque ne porte pas exclusivement sur les polluants ; d'autres éléments constitutifs du sol pollué, du sédiment, ou du déchet peuvent être sensibles aux modifications induites par le lavage. Ainsi, des précautions sont à prendre en présence de sulfures, fluorures (et *a fortiori* cyanures) pour des lavages à pH faible, au risque de générer des gaz toxiques. Dans le cas d'un sol, il peut aussi y avoir dégradation des qualités du sol.

Il existe une très grande gamme de réactifs qui permettent d'extraire la majeure partie des polluants. Cependant, les coûts et l'efficacité sont très différents d'un réactif à un autre et d'un milieu à un autre.

Le processus réactif conduisant à la solubilisation des polluants peut être également de nature biologique : c'est le cas de la biolixiviation et de l'hydrolyse acidogène des biodéchets. La biolixiviation repose sur l'utilisation de micro-organismes ayant la capacité de solubiliser des espèces métalliques à partir d'une matrice solide (minerais, déchets, sols, sédiments). Le processus est utilisé depuis de nombreuses années à l'échelle industrielle pour l'exploitation de certains minerais appauvris. Il a été plus récemment étendu au traitement de certains déchets tels que des résidus miniers, des boues de station d'épuration, ou des sédiments et sols pollués.

Le processus de biolixiviation peut être direct ou indirect. Dans le premier cas, les micro-organismes utilisent dans leur métabolisme certains composés métalliques dont ils modifient la forme chimique en les rendant plus solubles (par exemple par bio-oxydation de sulfures (Funtowicz-Castaner, 1995)). Dans le second cas, ce sont les métabolites libérés par les micro-organismes qui solubilisent les acides organiques, métaux ou minéraux par oxydation et/ou complexation.

Des processus de réduction biologique des phases porteuses (oxyde de Fe et Mn) peuvent aussi induire la solubilisation d'espèces métalliques.

En ce qui concerne la mise en œuvre, le déchet/sol/sédiment et les réactifs doivent être bien mélangés et le réactif doit être mis en léger excès. Habituellement, une partie de l'eau de procédé est déviée pour traitement durant les opérations ; le reste circule en boucle avec de nouveaux apports. Lorsque le procédé de lavage utilise des réactifs dans l'eau, la solution extraite doit être traitée avant recyclage éventuel de l'eau dans l'installation. Plusieurs techniques de traitement sont possibles en fonction des objectifs de traitement et de la nature des polluants extraits : précipitation, adsorption, absorption, échange sur résines, ozonisation, stripping, distillation, filtration sur membranes, etc.

II.2 Transfert des polluants vers une phase gazeuse

L'objectif des techniques présentées dans ce paragraphe est de favoriser la volatilisation (liquide vers gaz) ou la désorption (solide vers gaz) des polluants afin de les extraire en phase gazeuse. Un traitement biologique par biofiltre des gaz émis peut ensuite être mis en place : dans un biofiltre, les polluants sont transférés de la phase gazeuse vers une phase aqueuse imbibant un support granulaire afin d'être biodégradés (voir volet 2 § II.3.1). Après un transfert vers une phase gazeuse, il est également possible de condenser les vapeurs riches en polluants et de traiter le condensat par voie biologique. Nous ne nous intéresserons dans le cadre de cette étude qu'aux procédés de transfert non réactifs (pour lesquels seules des réactions parasites peuvent éventuellement se produire). En effet, les procédés réactifs entraînant la formation de produits gazeux sont des procédés thermochimiques (pyrolyse, gazéification) qui ne sont *a priori* pas susceptibles d'être associés à des procédés biologiques.

Parmi les procédés existants, nous nous intéresserons à :

- la désorption thermique,
- l'entraînement à la vapeur,
- l'extraction sous pression réduite,
- l'injection d'air,
- la distillation,
- certains procédés membranaires.

II.2.1 Désorption thermique

Voir fiche procédé n°6.

Le procédé dit de désorption thermique consiste en l'application de chaleur pour extraire en phase gazeuse (sans réaction chimique) les polluants organiques volatils et semi-volatils adsorbés sur des surfaces solides ou partagés dans des phases organiques condensées. Le procédé met donc en œuvre le processus de désorption (solide vers gaz) au sens strict mais également de volatilisation (liquide vers gaz). A la différence de la pyrolyse, de la gazéification et de l'incinération, il ne s'agit pas ici de dégrader les polluants ou la matière organique du déchet/sol/sédiment.

La désorption thermique consiste dans la pratique industrielle à chauffer sous atmosphère non réactive un déchet/sédiment/sol pollué jusqu'à des températures comprises généralement entre 150 et 400°C. Notons que la plupart des molécules organiques subissent des craquages thermiques dès 200 ou 300°C. Si le procédé de désorption est conduit dans des gammes de température supérieures à ce seuil, il s'accompagne donc généralement de réactions thermochimiques et ne devrait donc pas en toute rigueur être qualifié de simple "désorption". L'augmentation de température a deux buts :

- favoriser la désorption des polluants adsorbés (sur les particules d'un sol par exemple) ou séquestrés dans des phases organiques condensées,
- augmenter la tension de vapeur des composés afin de les volatiliser et les extraire en phase gazeuse.

La désorption thermique est toujours accompagnée d'une récupération des vapeurs émises durant le procédé. Ces vapeurs subissent une série de traitements après extraction : dépoussiérage, puis traitement adéquat des polluants organiques extraits et des éventuels produits de réaction thermochimique. Les composés organiques extraits peuvent être détruits thermiquement (combustion, oxydation catalytique), transférés sur un autre milieu (condenseur ou charbon actif) ou enfin traités par biofiltration (cf. § II.3.1).

Le traitement de désorption, correctement conduit, n'altère pas significativement la structure du matériau poreux traité. Celui-ci peut éventuellement subir des traitements complémentaires si la désorption est incomplète.

La désorption thermique est envisageable pour le traitement de composés semi-volatils ou peu volatils : fractions lourdes d'hydrocarbures, huiles, PCB, pesticides, dioxines, HAP. En effet, ces composés ne peuvent être extraits du sol en phase gazeuse que si leur tension de vapeur est augmentée de manière significative.

Le procédé de désorption thermique est également employé lorsque les polluants ont une tension de vapeur adaptée à leur extraction en phase gazeuse mais sont trop fortement adsorbés (par exemple dans les agrégats d'un sol si sa teneur en matière organique est forte). Dans ce cas, la désorption thermique est efficace pour traiter les essences, gazoles, kérosènes, solvants chlorés, etc. En règle générale et pour un sol/sédiment/déchet donné, moins le composé est volatil et plus la température requise est élevée (en évitant cependant d'atteindre le seuil de température qui conduirait à une dégradation des molécules).

Pour des raisons économiques, une forte teneur en eau dans le sol/sédiment/déchet limite l'intérêt de l'utilisation de la désorption thermique. En effet, l'évaporation de l'eau consomme beaucoup d'énergie. Cependant, la présence de vapeur d'eau peut favoriser l'entraînement des composés organiques (phénomène dit d'entraînement à la vapeur ou d'hydrodistillation, voir volet 2 § II.2.2). Une étude de faisabilité est donc alors nécessaire.

La désorption peut être réalisée grâce aux micro-ondes : les micro-ondes chauffent l'eau au sein même du milieu qui les reçoit en créant une agitation moléculaire. Ce chauffage peut améliorer la désorption et la volatilisation des polluants. Cette technique en est encore au stade pilote pour ce type d'applications même si certaines sociétés la commercialisent déjà. Le procédé par micro-ondes est testé sur des sols avec les polluants dont la sorption sur les matériaux du sol est forte, typiquement les HAP (Roudier, 2004).

Quelques limitations existent néanmoins. Un risque existe dû à la tension de claquage de l'air (30 kV/cm). De plus, les micro-ondes ne sont pas utilisables en présence de métaux ou gaz. Ainsi, l'application des micro-ondes à des sols excavés devrait nécessiter la séparation préalable de tous les débris métalliques qui pourraient s'y trouver.

Antonini et Gislais (1995) citent les applications potentielles du traitement par micro-ondes :

- sols contaminés,
- déchets contenant des métaux lourds (chrome),
- charbon actif à régénérer,
- déchets hospitaliers.

II.2.2 Entraînement à la vapeur

Pour les composés organiques non miscibles à l'eau en phase liquide, la vapeur d'eau agit en additionnant sa propre pression de vapeur saturante P_{eau}^* à celle des composés organiques P_{org}^* , ce qui abaisse la température d'ébullition du mélange, obtenue lorsque $P_{\text{eau}}^* + P_{\text{org}}^* = P_{\text{ext}}$. Le mélange de gaz ainsi formé (hétéroazéotrope) peut être évacué et condensé par refroidissement pour obtenir un mélange diphasique eau-PLNA, à partir duquel la PLNA peut être séparée de la phase aqueuse par séparation liquide-liquide.

La même approche peut être suivie pour les composés organiques miscibles à l'eau si la solution présente un azéotrope à température d'ébullition minimale, mais alors on ne peut pas séparer l'eau et les composés organiques après condensation de l'azéotrope extrait.

L'entraînement à la vapeur est habituellement utilisé pour les opérations suivantes :

- séparation d'une quantité importante de composés à faible hydrosolubilité et point d'ébullition relativement élevé (jusqu'à 200°C environ) d'un sédiment/sol/déchet lorsque les composés à extraire forment un azéotrope à température d'ébullition minimale avec l'eau,
- récupération de solvants ou autres composés organiques de température d'ébullition $\leq 150^\circ\text{C}$, non miscibles à l'eau, instables thermiquement ou qui réagiraient de manière indésirable avec d'autres composants du déchet à leur température d'ébullition s'ils étaient distillés sans eau,

- récupération de solvants ou autres composés organiques qui ne peuvent pas être distillés sans eau, même à basse pression, en raison de leur point d'ébullition élevé (> 150°C) : réduction de la dépense énergétique,
- récupération de solvants lorsque des dangers d'explosion ou d'incendie existent.

Le point essentiel à considérer pour déterminer la faisabilité d'un entraînement à la vapeur est l'existence d'un azéotrope à température d'ébullition minimale si les composés organiques sont miscibles à l'eau, ou la pression de vapeur saturante en fonction de la température des composés organiques s'ils ne sont pas miscibles à l'eau. En l'absence de telles informations, on utilise la température d'ébullition et la constante de Henry comme indicateur de l'intérêt d'un entraînement à la vapeur. On considère que les composés présentant les caractéristiques suivantes sont susceptibles d'être traités par entraînement à la vapeur (Bourgeois *et al.*, 2000) :

- température d'ébullition inférieure à 150°C à pression atmosphérique,
- constante de Henry (qui caractérise le partage d'un composé entre la phase gazeuse et la solution aqueuse) supérieure à $5 \cdot 10^{-3}$ (sans dimension) à 20°C.

Des températures d'ébullition plus élevées (jusqu'à 200°C environ) sont acceptables pour les composés non miscibles à l'eau.

Une méthode permettant de générer de la vapeur d'eau consiste à utiliser les micro-ondes (voir volet 2 § II.2.1).

II.2.3 Extraction sous pression réduite (ou "venting")

Voir fiche procédé n°7.

L'extraction sous pression réduite repose sur la mise en dépression du sol/déchet/sédiment par l'intermédiaire d'une pompe à vide. Il y a alors aspiration des vapeurs polluées qui peuvent être traitées, éventuellement par voie biologique.

L'extraction d'air par mise sous "vide" (dépression de l'ordre de quelques centaines de millibars) est utilisée comme procédé de dépollution pour les composés organiques volatils. Cette technique permet d'extraire les gaz du sol/déchet/sédiment contaminé, de désorber les composés organiques volatils (COV) faiblement liés aux phases solides et de les volatiliser depuis des phases liquides aqueuses ou non aqueuses dans lesquels ils sont dissous.

Le renouvellement de l'air dans les pores du sol/déchet/sédiment a pour conséquence de modifier des équilibres chimiques entre les différentes phases présentes.

Ainsi, au cours de son passage à travers le sol/déchet/sédiment, l'air se "charge" en polluants. Ces vapeurs sont récupérées pour être traitées.

L'extraction sous pression réduite s'applique d'une façon générale sur des composés organiques volatils (essences, supercarburants, solvants, etc.). Le facteur limitant le plus contraignant pour l'utilisation de ce procédé est la tension de vapeur des polluants. Un composé ayant une tension de vapeur inférieure à 1 mm Hg (134 Pa) à 25°C ne sera pas significativement extractible dans les conditions normales d'utilisation de l'extraction sous pression réduite. De plus, la valeur limite de la constante de Henry est de 0,01 à 25°C (Dutheil, 2003).

La perméabilité à l'air du milieu poreux est une grandeur macroscopique qui mesure l'aptitude du sol/déchet/sédiment à être traversé par un gaz. C'est le paramètre du sol/sédiment/déchet le plus important quand on souhaite le traiter par extraction sous pression réduite. L'extraction sous pression réduite s'appliquera plus facilement à un sol/déchet/sédiment bien perméable où la distribution des particules est uniforme. Une perméabilité moyenne de 10^{-5} m.s^{-1} représente un minimum, même si des dépollutions par extraction des gaz ont été réussies dans des sols ayant des perméabilités de l'ordre de 10^{-8} m.s^{-1} (Dutheil, 2003).

L'humidité du milieu poreux a une influence négative sur l'efficacité du traitement parce qu'elle restreint la porosité du sol/déchet/sédiment disponible au passage du gaz d'extraction (Dutheil, 2003) et agit sur la perméabilité relative du milieu poreux (Brusturean, 2004).

La circulation d'air dans le milieu poreux sous l'effet de la dépression peut permettre de stimuler la biodégradation aérobie des polluants dans le sol/déchet/sédiment : c'est la technique dite du bioventing. Le bioventing présente des coûts faibles, surtout pour une application *in situ* au traitement des sols pollués, lorsque cela est possible. Cette technique est utilisée depuis une vingtaine d'années et reste très employée pour les sites pollués par les hydrocarbures biodégradables.

II.2.4 Injection d'air (stripping ou air sparging)

Il est également possible de traiter des milieux poreux par injection d'air. Dans le cas de l'injection d'air, il y a circulation d'air par insufflation et non par aspiration comme c'est le cas pour l'extraction sous pression réduite.

Le stripping, terme anglais assez difficile à traduire simplement en français, correspond à l'entraînement de gaz ou produits volatils dissous dans l'eau par l'action d'un autre gaz. L'association à un procédé biologique pour le traitement des gaz extraits est *a priori* peu probable, le traitement pouvant avantageusement se faire directement dans la phase aqueuse.

Dans la pratique, le stripping est réalisé dans des tours de contact où l'on fait ruisseler l'eau à traiter dans un contre-courant de gaz extracteur. Ces tours sont remplies d'un matériau de contact : anneaux de Raschig, coke, pouzzolane, remplissages plastiques tels qu'utilisés dans les réfrigérants atmosphériques modernes, etc.

Si le gaz extracteur est de l'air, une activité microbienne aérobie peut se développer dans ces réacteurs, pouvant conduire à la biodégradation des composés organiques restant en phase aqueuse (c'est-à-dire non "strippés").

Le gaz extracteur peut être de l'air, mais aussi de la vapeur d'eau ou des gaz de fumée, parfois du gaz naturel. Très souvent le débit de gaz vecteur doit être particulièrement important par rapport au débit d'eau à traiter.

Dans le cas des sols, l'injection d'un gaz dans l'eau souterraine pour volatiliser les composés volatils (l'air sparging) est une technique très utilisée depuis une dizaine d'années dans des cas où le sol présente une géologie simple (Roudier, 2004). C'est un procédé *in situ* (stripping *in situ*) permettant de traiter localement la zone saturée (dissoute, adsorbée). Cette technique consiste à injecter un gaz, le plus souvent de l'air, dans la formation géologique par des puits verticaux ou horizontaux. Cette injection a lieu au-dessous du toit de la nappe d'eau souterraine à traiter. Ensuite, l'air se propage à travers la zone saturée de manière plus ou moins uniforme. En instaurant cette interface air/phases du sol (air/eau, air/sol, air/produit), l'air sparging favorise la volatilisation des substances chimiques volatilisables présentes dans la zone saturée ainsi que celles présentes à l'état pur ou en solution dans la PLNA au-dessus de la frange capillaire aqueuse. En parallèle, la dissolution de l'oxygène de l'air dans la phase aqueuse permet d'augmenter la biodégradation aérobie de certains polluants (biosparging).

Dans le cas du stripping pour le traitement de l'eau de la nappe provenant de la zone saturée, l'eau est pompée dans un dispositif de surface favorisant son aération.

L'air sparging et le stripping sont couplés à un réseau de récupération des vapeurs. Pour limiter au maximum les risques de pollutions atmosphériques, les produits entraînés par le gaz vecteur doivent être traités de manière adéquate (combustion, oxydation, adsorption, etc.), éventuellement par voie biologique.

Le domaine d'application du stripping, dont l'efficacité ne sera généralement optimale que dans une zone de pH bien déterminée, pouvant se situer fort loin de la neutralité, concerne essentiellement les produits soufrés (hydrogène sulfuré H_2S , gaz sulfureux, les sulfures...), azotés (ammoniac dissous NH_3 , ions ammonium) et certains composés organiques volatils (solvants, phénols, alcools, etc.).

Les rejets industriels susceptibles d'être traités par stripping sont issus de (Boeglin, 2002) :

- l'industrie pétrochimique (extraction de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac des eaux acides et des condensats),

- la tannerie et la fabrication de pâte à papier (procédé dit au sulfate) dont les eaux résiduaires sont chargées de composés sulfurés,
- les cokeries au niveau des eaux ammoniacales renfermant par ailleurs des composés phénoliques.

L' *air sparging* et le stripping permettent de traiter des polluants volatils : constante de Henry supérieure à 0,01 à 20°C et/ou pression de vapeur saturante supérieure à 0,5 mm Hg (67 Pa) à 20°C. Ils sont plus couramment utilisés pour traiter des solvants chlorés et des hydrocarbures pétroliers volatils (essences, kérosène...).

II.2.5 Distillation

La distillation est une opération unitaire de séparation par voie physique des divers constituants d'un mélange liquide, liquéfiable ou fusible. En fournissant de la chaleur au système, une phase vapeur est produite par évaporation. Ainsi, la distillation est caractérisée par des transferts de matière et de chaleur entre une phase liquide et une phase gazeuse. Le phénomène physique qui régit la distillation est la diffusion à contre-courant qui s'instaure entre la phase liquide et la phase gazeuse. Les transferts de matière et de chaleur s'établissent au moyen de dispositifs de contact qui engendrent de grandes surfaces d'échange entre les deux phases.

On distingue la distillation simple, qui correspond à l'évaporation partielle d'un liquide qui permet de séparer des composants de points d'ébullition bien différents, et la distillation fractionnée sur colonne (ou rectification), qui permet de séparer des solvants de points d'ébullition voisins et d'obtenir des produits d'une très grande pureté.

II.2.6 Procédés membranaires

Nous avons vu au § I.1.2.1 de ce volet qu'une membrane permet, sous l'effet d'une force motrice, le passage ou la rétention de certains composants entre les deux milieux liquides qu'elle sépare.

La pervaporation est une technique de séparation membranaire qui met en jeu le transfert sélectif d'un soluté en phase liquide au travers d'une membrane dense, puis sa désorption en phase gazeuse sur l'autre face de la membrane. La force de transfert est ici la différence des pressions de vapeur du ou des composants perméés entre la face amont et la face aval de la membrane : sous l'action d'une différence de pression partielle entre l'amont et l'aval de la membrane, le liquide ayant le plus d'affinité pour cette dernière la traverse par un mécanisme de solubilité-diffusion (adsorption-diffusion-désorption). Les autres composants du mélange sont arrêtés par la membrane qui constitue pour eux une barrière quasiment imperméable.

Le transfert de matière est entretenu en maintenant le compartiment aval sous faible pression par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide. Du fait de la vaporisation du (des) composant(s) à extraire, le fluide à traiter est refroidi et doit être réchauffé pour maintenir le flux le plus élevé possible à travers la membrane. Pour cette raison, le procédé est divisé en plusieurs étages avec réchauffages intermédiaires.

Il s'agit donc d'un procédé dans lequel les espèces transférées subissent un changement d'état (vaporisation). Mais, à la différence de la simple évaporation qui se produit en distillation simple, la membrane agit comme un tiers corps solide et modifie la composition de la charge par l'intervention de deux processus complémentaires. Tout d'abord, il se produit une inégale dissolution des espèces à la face amont en contact avec le liquide, ce qui revient à modifier la composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. Suite à ce facteur d'ordre thermodynamique, un deuxième facteur, d'ordre cinétique, intervient pour modifier la composition du mélange transféré ; il s'agit de l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité). Ce deuxième processus constitue le facteur limitant majeur du transfert de matière et explique pourquoi l'épaisseur de la couche active des membranes est toujours très faible (quelques micromètres).

La distillation membranaire se distingue de la pervaporation par le type des membranes utilisées : les membranes utilisées lors de la distillation membranaire sont poreuses ; le transport n'est donc pas sélectif et la membrane ne modifie pas l'équilibre liquide - vapeur. Le liquide de départ est à une température élevée (mais inférieure à 100°C), la vapeur se condense sur la paroi alors que la pression dans le compartiment du condensat est réduite. Les polymères utilisés sont hydrophobes, de manière à ne pas laisser passer l'eau qui ne les mouille pas, mais laissent passer les gaz et vapeurs. Ils sont mis sous forme de membranes microporeuses qui excluent le milieu aqueux des pores. Les polymères les plus utilisés sont les polyoléfines, le PVDF, le téflon.

Ces techniques (pervaporation et distillation membranaire) peuvent donc être mises à profit pour transférer des polluants dans une phase vapeur qui sera ensuite traitée par voie biologique. Il semble cependant que ces procédés soient utilisés de préférence dans le cas de polluants peu concentrés dans le fluide à traiter.

11.3 Procédés de concentration des polluants par transfert de phase ou migration en phase solide

Dans ce paragraphe, les transferts "fluides → solides" ou "fluides → fluides" visent à concentrer les polluants avant leur traitement biologique. Plus généralement, plusieurs procédés de concentration par transfert de phase pouvant permettre d'améliorer l'efficacité d'un traitement biologique seront considérés.

II.3.1 Adsorption sur sorbants granulaires et utilisation en biofiltration

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules à la surface d'un solide par des forces d'interaction faibles de type Van der Waals. Elle permet d'extraire (et généralement de concentrer) un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. L'adsorption est généralement utilisée pour la rétention des polluants organiques en phase aqueuse ou le captage de polluants minéraux ou organiques dans les gaz.

Un bon pouvoir d'extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques, matériaux qui présentent des propriétés de surface particulières, leur conférant des caractéristiques d'adsorption spécifiques.

La capacité de rétention d'un adsorbant et ses propriétés d'utilisation varient en fonction de sa nature chimique, de sa surface d'adsorption, de sa granulométrie et de sa porosité de surface et interne. Toutes les substances (corps dissous) ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant par un adsorbant est donnée par le rapport entre la masse de produit adsorbé et la masse d'adsorbant à une concentration d'équilibre donnée du polluant en solution et une température donnée. Pour une même surface d'adsorption, la capacité de rétention des charbons actifs peut varier de moins de 1 % c'est-à-dire 0,01 g par gramme de charbon (très faible rétention) à plus de 30 % c'est-à-dire 0,3 g par gramme de charbon (forte rétention) en fonction de l'énergie de liaison de la substance à adsorber, de sa structure moléculaire, de son hydrosolubilité et/ou volatilité, de sa concentration et de l'acidité (pH) du milieu. Le phénomène d'adsorption permet de retenir des pollutions organiques solubles et des métaux lourds. Les colorants métallifères et acides sont bien adsorbés, les colorants au soufre ou en dispersion colloïdale ne le sont que moyennement (Gilles, 1999).

Le charbon actif, forme microporeuse de carbone, est l'adsorbant le plus utilisé. Il est obtenu par activation thermique ou chimique d'un charbon ("coke") obtenu par carbonisation de matériaux divers tels que la tourbe, la houille bitumineuse, le lignite, le charbon de bois et la coque de noix de coco. Il se présente sous forme de poudre ou de grains ou sous forme de fibres tissées.

Dans les charbons actifs, la surface d'adsorption ou surface spécifique (surface du solide accessible au soluté) par unité de masse de sorbant est de 1 000 à 1 700 m² par gramme de charbon.

Le pouvoir adsorbant du charbon actif est utilisé par exemple en traitement d'affinage pour réduire la DCO et la couleur résiduelle des effluents textiles. L'adsorption se pratique soit par adjonction de charbon en poudre directement dans un réacteur parfaitement agité, soit par filtration à travers un lit de charbon actif en grains. Le charbon doit alors posséder des propriétés, au niveau granulométrie, densité, résistance à l'abrasion, compatibles à son utilisation en filtration. Après saturation, le charbon est récupéré et régénéré généralement thermiquement.

La régénération du charbon actif consiste en une libération des pores de la surface adsorbante par destruction ou entraînement de la substance adsorbée. Cette régénération peut être thermique, chimique, biologique ou par solvant. La régénération thermique (la plus courante), combine des étapes de vaporisation et d'oxydation de la substance adsorbée. Cette activation est réalisée sous atmosphère contrôlée : vapeur d'eau ou gaz inerte.

Le charbon actif en grains (CAG) est un matériau support très favorable au développement de certaines bactéries répandues dans l'environnement, comme les bactéries nitrifiantes ou les bactéries hétérotrophes métabolisant les matières organiques biodégradables.

Dans un filtre à CAG bien exploité, la biomasse bactérienne peut atteindre 10^8 cellules par gramme de CAG, ce qui est très supérieur à un filtre à sable (Mouchet, 2000).

Les biofiltres couplent l'adsorption des polluants sur un sorbant granulaire (généralement après dissolution dans la phase aqueuse imbibant les grains pour permettre le développement microbien) à leur biodégradation par un biofilm bactérien se développant à la surface des grains.

Les effluents gazeux ou aqueux contenant des polluants organiques ou minéraux volatils (et hydrosolubles), peuvent être épurés par passage à travers le lit poreux de sorbant (tourbe, compost, charbon actif, etc.) sur lequel sont fixés les micro-organismes qui forment un biofilm. Les composés volatils et l'oxygène, présents dans les gaz à épurer, sont transférés de la phase gazeuse vers le biofilm (généralement après dissolution dans l'eau liée) où la biodégradation est réalisée.

De nombreux facteurs influencent la formation du biofilm. Les principaux paramètres à prendre en compte sont : les caractéristiques des micro-organismes, la composition du support d'adsorption et ses propriétés physico-chimiques, la composition du fluide le traversant, ainsi que de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la température, le pH, la force ionique, etc. On devra également tenir compte de la vitesse du fluide et de sa turbulence, ainsi que de la présence de particules organiques ou minérales (Gendrault-Derveaux, 2004).

Le degré d'humidité du support, qui doit être compris entre 40 et 60 % (en volume), est maintenu entre ces valeurs par des systèmes de pulvérisation d'eau percolant à contre-courant.

La biofiltration fonctionne à température et pression ambiantes. Elle est bien adaptée au traitement des hydrocarbures entraînés lors de la ventilation forcée employée par exemple pour la restauration d'un sol contaminé par des essences ou des solvants ("air sparging" ou "venting"), et pour la désodorisation des effluents gazeux issus des unités de compostage de déchets organiques. Cette technique est adaptée à la dépollution d'effluents gazeux peu concentrés en polluants (jusqu'à 10 g.m^{-3} environ). Cependant, la capacité de dégradation d'un biofiltre est relativement faible. A titre d'exemple, celle-ci mesurée avec un effluent gazeux chargé en monoaromatiques, et ramenée à l'unité volumique de réacteur va de $10 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour l'*ortho*xylène à $30 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour le *para*xylène (Ballerini, 1999).

II.3.2 Electroremédiation

L'électroremédiation est un procédé de dépollution (de sols, de sédiments et de boues en particulier) fondé sur l'utilisation d'un champ électrique pour faire migrer les espèces et les concentrer aux voisinages des électrodes. Lorsqu'on applique un champ électrique à un milieu poreux, différents phénomènes physiques ou chimiques peuvent avoir lieu :

- Phénomènes physiques : électromigration, électrophorèse et électro-osmose, qui correspondent respectivement aux mouvements (diffusionnels ou convectifs selon les cas) des ions, des particules et de l'eau vers les électrodes en fonction de leur charge,
- Phénomènes chimiques : électrolyse de l'eau.

Ces réactions induisent des modifications dans le milieu et, par la suite, d'autres phénomènes physico-chimiques comme la diffusion, la précipitation chimique ou l'échange d'ions. Ce procédé est particulièrement adapté au traitement de sols de faibles perméabilités et aux problèmes de pollution par les métaux lourds.

Cette technique est en essai sur pilote avec des sols et l'on remarque la grande difficulté de mise en oeuvre sur des sols hétérogènes. Le développement de cette technique continue malgré des champs d'applications potentiels relativement réduits. Son association avec des procédés biologiques paraît très improbable.

II.3.3 Concentration par évaporation

La technique de concentration par évaporation a pour objectif d'augmenter la concentration d'une solution par évaporation d'eau (ou d'un solvant). Pour le traitement d'effluents tels que les lixiviats, cela permet une diminution conséquente du volume de l'effluent. Le concentrat pourra par la suite être traité par un procédé biologique.

II.4 Extractions particulières

II.4.1 Transfert vers une phase liquide organique

Comme nous l'avons expliqué au § II.1 du volet 2, à la suite d'une extraction par solvant, le traitement biologique peut être envisagé pour traiter la phase liquide et/ou le milieu solide. Dans le cas d'un traitement biologique du milieu (solide résiduel), le lavage est un pré-traitement permettant d'extraire les composés biocides et/ou les polluants en concentration jugée excessive et il sera alors possible d'utiliser un solvant aqueux ou organique. Les polluants toxiques pour les micro-organismes sont transférés dans une phase liquide organique ou aqueuse (qui devra subir un post-traitement généralement non biologique). C'est donc un pré-traitement à la suite duquel le sol, le sédiment ou le déchet résiduel pourra être traité biologiquement plus facilement. Des solvants aqueux peuvent être utilisés, notamment dans des procédés réactifs (voir volet 2 § II.1.3), mais également des solvants organiques ou des cosolvants ajoutés dans de l'eau. Les micro-organismes n'étant pas capables de

survivre dans un milieu non aqueux, le lavage par un solvant organique ne peut être envisagé en tant que pré-traitement que si l'on peut l'éliminer du milieu, s'il est biodégradable et si les concentrations résiduelles dans le milieu traité ne sont pas toxiques.

Les solvants organiques susceptibles d'être utilisés sont les alcanes, les alcools (méthanol, éthanol et butanol) ou les cétones, qui permettent de dissoudre la plupart des polluants organiques. Les deux dernières familles peuvent être utilisées comme cosolvants dans de l'eau. Notons que ces solvants sont également susceptibles d'interagir avec d'autres constituants du déchet, du sol ou du sédiment.

Après dissolution des polluants, le solvant doit être extrait, traité et si possible recyclé. Il existe plusieurs méthodes d'extraction : stripping, volatilisation en diminuant la pression jusqu'à la pression de vapeur saturante du solvant, modification de la température afin de rendre le solvant non miscible à l'eau (démixtion), ... Du fait de la toxicité des solvants organiques envers la population microbienne, il faudra s'assurer que le déchet/sol/sédiment est bien rincé avant le traitement biologique.

Les solvants, miscibles ou non miscibles à l'eau comme l'éthanol, l'acétone, le diméthyl formamide, le toluène et le xylène sont souvent utilisés mais ils sont toxiques pour les cellules et leur toxicité ne permet de les utiliser qu'à faibles concentrations. Leur utilisation dans le domaine de l'environnement pour la biodégradation de polluants industriels est donc limitée du fait de leur toxicité et leur faible dégradabilité.

II.4.2 Salting out

Le 'salting-out' est la séparation d'une substance en solution aqueuse provoquée par addition d'un électrolyte, généralement un sel. Cette technique consiste donc à ajouter un sel à une solution aqueuse afin d'augmenter sa force ionique. Ceci a pour conséquence de diminuer la solubilité de certains composés (petites molécules polaires organiques par exemple). Ce phénomène peut également faciliter le transfert de composés volatils d'une phase aqueuse vers une phase vapeur.

Cette technique pourrait être utilisée pour l'extraction de certains polluants dans les déchets liquides. Il est probable qu'elle serait alors utilisée en complément d'une autre méthode d'extraction. L'extrait pourrait ensuite être traité par un procédé biologique.

II.4.3 Extraction liquide-liquide par émulsion

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Généralement, on met en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide (appelée solvant), qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait ; la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat.

L'extraction liquide-liquide par émulsion est un procédé séparatif et concentratif utilisant des systèmes émulsionnés. Cette technique extractive est une variante originale (et par certains aspects, plus performante) mettant en oeuvre les principes de l'extraction liquide-liquide (http://www.lgpm.ecp.fr/axes_recherche/Extraction%20liquide-liquide/index_html). Cet aspect original de la mise en oeuvre de l'extraction liquide-liquide est particulièrement adapté à l'épuration d'effluents liquides faiblement pollués et à la concentration des déchets en vue de leur valorisation éventuelle. Il consiste à mettre en contact la phase aqueuse à traiter avec une émulsion eau/huile constituée de la phase aqueuse de "dés-extraction" très finement dispersée dans la phase organique contenant l'extractant. Celui-ci forme avec le toxique un complexe lipophile lui permettant de traverser la phase huileuse vers la phase aqueuse interne où il est "dés-extrait" ; cette phase aqueuse pourrait ensuite être traitée par un procédé biologique. L'extractant régénéré repart pour un nouveau cycle d'extraction. Ainsi, une faible concentration d'extractant suffit, ce qui permet d'utiliser des extractants sélectifs et chers.

Les fortes valeurs de l'aire interfaciale développée font de l'extraction par émulsion une technique de prédilection pour le traitement d'effluents dilués, là où le coût d'un procédé d'extraction liquide-liquide classique est rédhibitoire. Cette technique n'a cependant pas été utilisée, à notre connaissance, comme pré-traitement de déchets liquides avant traitement biologique.

II.4.4 Extraction par fluides supercritiques

Au-delà d'un couple de température et de pression (T_c , P_c) qui définissent le point critique, il n'existe plus de frontière entre l'état liquide et l'état gazeux. La matière se trouve alors à l'état supercritique.

Le dioxyde de carbone supercritique et l'eau supercritique ont révélé leur potentiel pour la dépollution des sols. Ce sont des solvants "écologiques" avec un pouvoir solvant variable selon les conditions de température et pression. Ils possèdent la viscosité faible du gaz, la densité élevée du liquide et une faible tension superficielle, ce qui permet une diffusivité importante des solutés. Ces propriétés, qui peuvent être pondérées par les paramètres pression et température, facilitent le transfert des polluants contenus dans le sol vers le fluide extractant (Tiruta-Barna, 1995).

Le dioxyde de carbone supercritique est le plus utilisé car ses conditions d'obtention sont faciles à atteindre (31°C, 74 bar) et il allie, à un bon pouvoir solvant, une absence de toxicité et de réactivité. Il est compatible avec des solutés très variés. Ses propriétés sont exploitées pour des dissolutions extractives. La plupart des composés organiques de masse molaire inférieure à 2000 g.mol⁻¹ sont solubles dans le CO₂ supercritique.

Lors de l'extraction, le fluide supercritique agit comme un solvant "classique" par solubilisation et désorption du polluant. Par détente, quand il perd son pouvoir solvant, le dioxyde de carbone est débarrassé des composés extraits, qui deviennent ainsi des déchets. L'extraction suivie de la récupération des polluants permet une diminution très importante de la quantité de déchets à traiter ultérieurement (Tiruta-Barna, 1995).

L'application des fluides supercritiques au traitement des déchets ou sols pollués est relativement récente. Il s'agit principalement d'extraire des polluants organiques jugés "prioritaires" tels que les PCB. En effet, le coût du traitement est élevé. L'association avec des traitements biologiques est de fait limitée. On peut cependant envisager, dans le cas où l'extraction ne serait pas complète, de finir le traitement par voie biologique si les polluants sont biodégradables. L'utilisation d'eau supercritique peut permettre un post-traitement biologique de la phase aqueuse. Des réactions d'hydrolyse peuvent augmenter la biodégradation des polluants de manière intéressante. Cependant, les conditions supercritiques de l'eau (374°C, 221 bars) rendent le traitement encore plus coûteux et limitent donc davantage les applications.

III PROCÉDES RÉACTIONNELS POUR LA MODIFICATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DES POLLUANTS

L'objectif des procédés réactionnels étudiés dans cette troisième partie est de modifier la structure chimique des polluants présents dans les sols, les sédiments ou les déchets. La plupart de ces procédés peuvent permettre le plus souvent la **minéralisation** de la matière organique, c'est-à-dire la conversion du composé cible en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique, une minéralisation complète n'est cependant pas demandée. Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de **réduire l'écotoxicité** d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements microbiologiques. Aussi, les procédés présentés dans cette partie sont donc essentiellement utilisés comme **pré-traitement** pour **améliorer la biodégradabilité de polluants réfractaires ou toxiques**. Un autre objectif de ce type de procédés peut être de transformer les polluants sous une forme dont la mobilité est accrue afin d'améliorer la disponibilité des polluants biodégradables aux microorganismes ou de faciliter l'extraction des substances qui leur seraient toxiques. Ces approches sont prises en compte dans le paragraphe I du volet 2.

Les procédés décrits ci-après sont essentiellement des procédés d'oxydation chimique, photochimique, électrochimique et thermochimique. Ne sera abordée dans cette partie que la description de ces procédés. Leur association éventuelle avec un procédé biologique sera traitée dans le volet 3 de cette étude.

III.1 Procédés d'oxydation chimique utilisant des dérivés oxygénés

Différents oxydants possédant l'atome oxygène dans leur composition chimique peuvent être utilisés. Chacun de ces oxydants est caractérisé par le potentiel d'oxydation du couple redox qu'il constitue avec sa forme réduite (voir Tableau 9). Plus le potentiel d'oxydation d'un couple redox est élevé, plus il s'agit d'un oxydant puissant, capable d'agir sur un grand nombre de composés oxydables.

Tableau 9 : Potentiels d'oxydation des principaux oxydants oxygénés (Roudier, 2004)

Oxydants	Potentiel d'oxydation (Volts/ENH à 25°C)
Ozone O_3/H_2O	2,07
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2/H_2O	1,78
Permanganate MnO_4^-/Mn^{2+}	1,51

III.1.1 Ozonation

Voir fiche procédé n°8.

Forme allotropique de l'oxygène, l'ozone O_3 , gaz incolore et soluble dans l'eau, est un **oxydant** particulièrement **puissant** qui possède une forte odeur caractéristique. Son action sur les corps minéraux oxydables et sur les matières organiques est rapide et souvent complète. D'abord utilisé pour son **action bactéricide et virucide** pour la potabilisation de l'eau, l'ozonation est maintenant mise en œuvre dans de nombreuses filières de traitement d'eaux résiduelles industrielles.

De par son caractère instable, l'ozone doit obligatoirement être **produit sur le site d'utilisation** (voir la fiche correspondante). L'air ou l'oxygène ozoné produit par l'ozoneur est ensuite introduit dans un réacteur où se trouve le mélange à traiter et où l'ozone devra être **transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide ou solide** (Roustan *et al.*, 1995). Différents types de configurations de réacteurs existent dans lesquelles un **post-traitement du gaz en sortie** est nécessaire afin d'éliminer l'ozone résiduel.

L'ozone dissous en phase aqueuse peut agir selon deux mécanismes concurrents :

- réaction directe : l'ozone moléculaire réagit directement avec le composé à oxyder. Ce type de réaction est lent, mais très sélectif et trouve son emploi dans la synthèse organique et le blanchiment du papier.
- réaction indirecte : l'ozone moléculaire en solution aqueuse donne des radicaux hydroxyles $OH\cdot$. Ceux-ci sont des oxydants puissants et non sélectifs utiles pour la dépollution.

Les techniques de dépollution par l'ozone sont essentiellement utilisées dans le **traitement des effluents liquides** où le gaz pourra plus facilement se dissoudre et attaquer les substances polluantes. Ceci explique pourquoi, dans le cadre de cette étude, l'ozonation est plutôt employée pour le traitement de déchets industriels spéciaux liquides (ex : traitement de solutions cyanurées issues du traitement de surface, Bourgois *et al.*, 2000) ou pour le traitement des sols en bioslurry (la terre excavée est mélangée à de l'eau pour obtenir une pulpe, ex : oxydation de HAP, Zeng et Hong, 2002).

Toutefois, l'ozonation peut être envisagée comme procédé de traitement des sols, en faisant passer de l'ozone (gazeux) à travers une colonne de sol (Eberius *et al.*, 1997). L'ozonation est également utilisée pour la réduction de production ultérieure de boues de station d'épuration : Deleris *et al.* (2000) ont montré que plus de 50% du carbone résiduel dans les boues obtenues après ozonation étaient facilement biodégradables et pouvaient être par la suite traités biologiquement.

Lors du couplage ozonation / traitement biologique, l'ozonation serait plutôt utilisée en tant que **procédé chimique de pré-oxydation**. En effet, la réaction d'oxydation par l'ozone conduit à une destruction des doubles liaisons des composés organiques. Dans les cas où la minéralisation totale n'est pas obtenue, les corps organiques sont transformés sous une forme oxydée plus simple (**ozonolyse** : cracking des grosses molécules avec passage par des composés intermédiaires ozonides ou peroxydes), et souvent sous forme de chaîne linéaire, sous laquelle ils sont mieux et plus rapidement assimilables par les micro-organismes (voir volet 1 § IV.1.2). Cependant, les sous-produits formés lors de l'ozonation peuvent s'avérer être plus toxiques pour les microorganismes que les produits de départ (Stehr *et al.*, 2001). Des études de faisabilité au cas par cas sont donc généralement nécessaires.

III.1.2 Oxydation par le peroxyde d'hydrogène

Voir fiche procédé n°9.

Le peroxyde d'hydrogène, plus connu sous le nom d'**eau oxygénée**, est un liquide incolore, miscible à l'eau et à d'autres solvants. Il est essentiellement utilisé pour ses **propriétés oxydantes** dans des applications telles que le blanchiment des pâtes à papier et du textile où il remplace avantageusement les oxydants chlorés en évitant la formation de composés halogénés. Si près de la moitié (**48%**) de la consommation européenne de peroxyde d'hydrogène en 1999 a été utilisée par **l'industrie papetière**, l'autre grand pôle de consommation est **l'industrie chimique (39%)** où on le retrouve comme produit intermédiaire. Seuls **2%** de la production européenne sont employés dans le domaine de **l'environnement** pour le traitement des eaux usées et des sols pollués (Duperron, 1999). Actuellement, l'eau oxygénée se retrouve essentiellement dans de nombreuses **technologies d'oxydation avancées** en combinaison avec d'autres oxydants (O_3/H_2O_2) ou avec un rayonnement UV (photolyse) sans oublier le réactif de Fenton (voir volet 2 § III.3.1.1).

Les solutions aqueuses d' H_2O_2 commerciales concentrées sont généralement relativement **stables** tant qu'elles restent pures, mais de nombreux facteurs agissent sur leur stabilité, notamment l'élévation de température, la lumière et des pH > 5. Aussi, malgré des conditions de stockage rigoureuses, l'emploi de cet oxydant demeure aisé : très soluble dans l'eau, il peut facilement être mis en contact avec la matrice polluée dans un réacteur agité qui assure une bonne homogénéité de la suspension à traiter.

Le peroxyde d'hydrogène peut apporter deux différents moyens d'améliorer la biodégradation des polluants contenus dans les sols, sédiments ou déchets :

- tout d'abord en tant que **donneur d'oxygène** lors d'un traitement biologique aérobie. En effet, la limitation majeure de ce type de traitement réside dans la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau. Différentes techniques sont alors utilisées pour assurer le transfert d'oxygène dans l'eau parmi lesquelles l'injection de peroxyde d'hydrogène qui, au contact de l'eau, se dismute en oxygène et eau. Il s'agit donc là d'augmenter la biodisponibilité de l'accepteur d'électrons lors du biotraitement (par exemple traitement in-situ de sols pollués, van Kemenade *et al.*, 1996).
- Ensuite, en tant que **procédé chimique de pré-oxydation**. Si la matrice solide polluée contient des polluants récalcitrants, l'utilisation des propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène représente une méthode intéressante pour augmenter la biodégradabilité de ces polluants et diminuer leur toxicité. Cependant, des concentrations de H₂O₂ trop importantes peuvent se révéler toxiques pour les micro-organismes. Sa mise en œuvre nécessite donc une étude préalable en termes de concentration et de temps de séjour dans le réacteur.

III.1.3 Oxydation par le permanganate

L'ion **permanganate** MnO₄⁻, généralement associé aux cations K⁺ ou Na⁺, est un **oxydant "doux" et stable** que l'on retrouve sous forme de sels ou en solution aqueuse. Sa couleur rose en solution aqueuse est facilement reconnaissable. Il est couramment utilisé pour le traitement des eaux où il permet d'agir sur le goût, les odeurs, la couleur et surtout de favoriser le traitement du fer et du manganèse (Mouchet, 2000).

En réagissant avec la matière organique, du dioxyde de manganèse MnO₂ et du CO₂ se forment, produits peu dangereux pour l'environnement et présents naturellement dans les sols, les sédiments et de nombreux déchets. Les composés organiques pouvant ainsi être oxydés par le permanganate sont les alcènes, les composés aromatiques mono et polycycliques, les phénols, de nombreux pesticides et acides organiques. Le **pH optimum** pour la réaction d'oxydation se situe autour de **7-8** mais le permanganate reste efficace sur une large gamme de pH, allant de 3,5 à 12 (You *et al.*, 1999).

Sa mise en œuvre s'avère relativement aisée dans la mesure où le permanganate s'injecte sous forme liquide (solution aqueuse stable) dans les sols pollués ou les déchets. De par sa stabilité, il est efficace sur un rayon plus important que les oxydants plus puissants vus précédemment. Toutefois, en raison de son potentiel oxydant plus faible, le traitement est moins rapide et moins complet qu'avec les deux précédents oxydants.

III.1.4 Analyse comparée des trois oxydants oxygénés

Le Tableau 10 reprend les principales caractéristiques des trois oxydants possédant l'atome d'oxygène dans leur composition chimique.

Tableau 10 : Récapitulatif des caractéristiques des principaux oxydants oxygénés

	H ₂ O ₂	MnO ₄ ⁻	O ₃
Type de pollution traitée	Solvants chlorés, hydrocarbures polyaromatiques, produits pétroliers... inefficace sur les alcanes chlorés et les hydrocarbures saturés aliphatiques.		
Milieus concernés	Sols, sédiments, déchets liquides spéciaux, nappes phréatiques, lixiviats		
pH optimum	Acide (entre 2 et 4) si utilisé avec Fe ²⁺ mais envisageable à pH neutre	pH 7-8 mais efficace sur une large gamme (3,5-12)	pH neutre
Présent sous forme	Solution aqueuse	Solution aqueuse ou état solide (sels)	gazeuse
Production / Stockage	conditions de stockage rigoureuses (cuves en acier inox)	Facile à transporter et à stocker	Production sur site au fur et à mesure de l'utilisation
Mise en œuvre	Solubles dans l'eau, se mélangent facilement au milieu à traiter sauf s'il est trop hydrophobe		Gaz peu soluble ; transfert gaz/liquide/ solide à optimiser
Dose appliquée	Moyenne	Importante	Faible
Temps de contact	Relativement court	Long	Court
Sous-produits formés	Pas de sous-produits toxiques		- produits réactionnels intermédiaires. - en présence de bromates, formation de composés halogénés
Coût	Moyen	Faible	Élevé
Contraintes vis-à-vis d'un traitement biologique	- Biocide à faible concentration. - Neutraliser le pH après traitement	Biocide à concentration moyenne	- Biocide à faible concentration. - Produits intermédiaires pouvant être toxiques
Autres	Source d'O ₂ lors de sa décomposition		Post-traitement du gaz en sortie

Il ressort de l'analyse du Tableau 10 que :

- le permanganate MnO_4^- reste l'oxydant le plus intéressant à utiliser en termes de facilité de stockage, de manipulation et de coût. Cependant, son pouvoir oxydant relativement faible peut le rendre inefficace devant des polluants complexes. Ces derniers demeureraient alors récalcitrants lors du traitement biologique.
- l'ozonation serait alors le procédé adéquat. Bien évidemment, ce procédé a un coût d'investissement conséquent lié à la nécessité de le produire sur le site au fur et à mesure de son utilisation. Ce coût peut être néanmoins compensé par des temps de réaction et des concentrations à appliquer assez faibles. Une attention particulière devra cependant être portée aux sous-produits de l'ozonation.
- enfin, le peroxyde d'hydrogène semble être un bon compromis, surtout s'il est associé au Fe^{2+} pour former le réactif de Fenton et que le milieu à traiter est acide. Il faudra cependant envisager ensuite un retour à pH neutre pour le traitement biologique.

III.2 Procédés d'oxydation chimique utilisant des dérivés chlorés

Voir fiche procédé n°10.

Comme traitement de dépollution, le **chlore** et ses dérivés sont essentiellement utilisés pour la **potabilisation des eaux** du fait de leur **potentiel désinfectant** et de leur **action rémanente**. En revanche, pour le traitement des déchets, sédiments et sols pollués, ces oxydants sont peu employés : on les retrouve surtout lors de **l'oxydation de déchets spéciaux liquides** (oxydation de solutions cyanurées issues du traitement de surface, traitement des eaux nitrifiées issues de la galvanoplastie..., Bourgois *et al.*, 2000).

Les procédés d'oxydation chimique à base de chlore seront donc peu développés dans cette étude dans la mesure où une association éventuelle avec un traitement biologique semble peu envisageable. En effet :

- s'ils sont utilisés en tant que pré-traitement d'un déchet contenant de la matière organique, des **composés organiques halogénés** se forment, composés susceptibles d'être dangereux pour l'environnement et pour l'homme,
- beaucoup de polluants bioréfractaires contiennent du chlore (PCB, THM...),
- son effet rémanent nuit à l'activité bactérienne.

Aussi, dans cette étude les principaux oxydants chlorés, à savoir le **chlore gazeux Cl_2** , **l'hypochlorite de sodium $NaClO$** (ou eau de Javel) et le **dioxyde de chlore ClO_2** , ont été regroupés une seule fiche procédé.

Les principaux points à retenir sont :

1- Le chlore peut se combiner dans une solution aqueuse de plusieurs façons selon le pH :

pH < 4 : chlore **Cl₂** dissous

4 < pH < 5,6 : acide hypochloreux non dissocié (**HOCl**)

5,6 < pH < 9 : acide et ion hypochloreux (**HOCl et OCl⁻**)

pH > 9 : ion hypochloreux (**OCl⁻**).

Son action oxydante est d'autant plus efficace à pH peu élevé : l'acide hypochloreux est 100 fois plus efficace que l'ion hypochloreux en tant que désinfectant.

2- Le **chlore gazeux** est le **plus utilisé** des oxydants chlorés, car plus facile d'exploitation. Il est stocké à l'état liquide dans des bouteilles ou réservoirs sous pression. Une bouteille de 50 kg de chlore équivaut à 400 kg d'hypochlorite de sodium. De plus, le chlore est stable à l'état liquide ou gazeux, à l'opposé des solutions d'hypochlorite de sodium.

3- Le chlore possède un effet rémanent.

4- Sa principale **limitation** réside dans la **formation de sous-produits chlorés** en présence de matière organique (trichlorométhane, acide chloroacétique...).

5- L'utilisation du dioxyde de chlore permet d'éviter la formation sous-produits halogénés si la concentration adéquate est appliquée. En effet, ClO₂ en solution aqueuse a l'avantage d'agir par oxydation destructive sur de nombreux corps organiques. Cependant, sa production demande l'utilisation de deux produits dangereux, le chlore gazeux et le chlorite de sodium (NaClO₂), et doit se faire sur site. En effet, ces deux réactifs sont mis en solution et mélangés dans un réacteur. Le mélange, après réaction de quelques minutes est alors appliqué au milieu à traiter.

En conclusion, la chloration en amont d'un traitement biologique est plutôt à éviter pour le traitement de déchets, sédiments et sols pollués. En revanche, un éventuel post-traitement pour détruire les polluants qui n'ont pu être éliminés par voie biologique est envisageable. Ce post-traitement peut également permettre de détruire les cellules microbiologiques formées après traitement si cela est jugé souhaitable.

III.3 Procédés d'oxydation avancée

Les **procédés d'oxydation avancée (POA)** sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs à température ambiante, les **radicaux hydroxyles (OH[•])** et leurs dérivés. En effet, le radical OH[•] ($\epsilon_{\text{OH}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 2,80 \text{ V/ENH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,78 \text{ V/ENH}$ à 25°C) ou que l'ozone O₃ ($\epsilon_{\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 2,07 \text{ V/ENH}$ à 25°C). Le développement des POA durant ces trente dernières années a essentiellement concerné le **traitement des eaux résiduaires**. En effet, du fait de leur fort pouvoir oxydant, de leur non-sélectivité et de leur non-toxicité, ils répondent à un ensemble de critères d'élimination de composés organiques réfractaires ou toxiques.

Les différentes études sur les POA (Buxton *et al.*, 1988, Von Sonntag *et al.*, 1997, Bühler *et al.*, 1984) ont montré que :

- les **constantes cinétiques** d'oxydation des composés organiques par ces radicaux sont **très élevées** (de l'ordre de **10⁷ à 10¹⁰ L.mol⁻¹s⁻¹**, avec des cinétiques de second ordre),
- les **OH[•]** présentent **plus d'affinité** pour les **composés aromatiques** (notamment ceux portant les groupes activants (-OH, -NH₂) et **éthyléniques**,
- ils ont une **réactivité plus faible** vis-à-vis de **composés aliphatiques saturés**, voire nulle pour les composés ne possédant pas d'atome d'hydrogène (CCl₄, C₂Cl₆),
- **le temps de demi-vie** des radicaux **OH[•]** est extrêmement **court**, inférieur à 70 ns dans l'eau. Les réactions d'oxydation ne peuvent donc être exécutées avec succès que dans des milieux homogènes et il est nécessaire de dimensionner le système d'injection pour que la mise en contact des réactifs et des polluants soit très rapide,
- en milieu fortement alcalin (pH>12), O⁻, forme conjuguée d'OH[•], prédomine et présente une plus faible réactivité.

L'objectif des procédés d'oxydation avancée (POA) dans leur utilisation classique est la **minéralisation** de la matière organique, c'est-à-dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est cependant pas toujours nécessaire. Les POA peuvent ainsi être utilisés comme **pré-traitement pour améliorer la biodégradabilité de polluants réfractaires ou toxiques** (essentiellement des hydrocarbures, des solvants chlorés, des pesticides) en amont d'un traitement biologique.

Les POA peuvent être regroupés, selon le mode de production des radicaux OH[•], en plusieurs catégories développées ci-après :

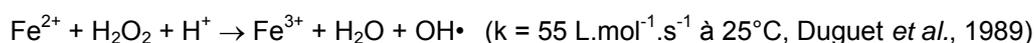
III.3.1 Les procédés d'oxydation homogène

Les radicaux hydroxyles sont générés par des réactifs présents en phase liquide. On dispose comme moyen technique de production des OH[•] en milieu homogène du procédé Fenton et du procédé Peroxone. Il est à noter que l'ozonation à pH élevé (> à 9) permet également la production d'OH[•] par décomposition radicalaire de l'ozone (voir volet 2 § III.1.1).

III.3.1.1 Le procédé Fenton (Neyens et Baeyens, 2003)

Voir fiche procédé n°11.

La production de radicaux OH[•] s'effectue par le mélange **de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux en milieu acide** comme le montre la réaction suivante, communément appelée réaction de Fenton :



La réaction de Fenton s'applique de façon optimale pour un **pH compris entre 2,5 et 4** afin d'éviter la formation de complexes ferriques ou ferreux. Le rapport des concentrations H₂O₂/Fe²⁺ (généralement optimal pour une valeur proche de 10, Tang et Huang, 1996) doit également être optimisé, sachant qu'un excès de H₂O₂ peut devenir un facteur limitant, le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme un piège à radicaux.

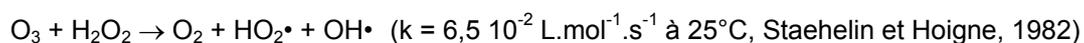
Le principal attrait du procédé Fenton réside dans le fait que les **réactifs** sont relativement **simples à manipuler, sans danger pour l'environnement** et que les produits finals (produits de la minéralisation, hydroxydes ferriques) n'introduisent **pas de pollution supplémentaire**. Cependant, ce procédé est **limité par le manque de régénération du Fe (II)** et nécessite un **apport constant en réactifs** qui peut alourdir les coûts de traitement.

Le procédé Fenton peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi au traitement de matrices solides contaminées, tels que des boues (réduction de volume et amélioration de la déshydratation) ou des sols (après extraction des polluants en solution, Watts *et al.*, 1990). La présence naturelle de Fe(II) au sein de ces matrices solides représente un intérêt certain lors du choix du procédé de traitement.

III.3.1.2 Le procédé Peroxone (Duguet *et al.*, 1989)

Voir fiche procédé n°12.

Le procédé Peroxone repose sur l'utilisation de **peroxyde d'hydrogène** pour accélérer la décomposition radicalaire de **l'ozone** selon la réaction :



Cette **réaction**, cinétiquement assez **lente**, est avantageusement remplacée, à des pH basiques, par la réaction entre HO₂⁻, la base conjuguée de H₂O₂ (pKa H₂O₂/HO₂⁻ = 11,6) et l'ozone selon :



Le procédé Peroxone commence à devenir très **intéressant** à **pH>8**, la quantité de radicaux hydroxyles produite étant beaucoup plus importante. Le **ratio optimum** $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{O}_3]$ est de l'ordre de **0,5** (Glaze et Kang, 1988).

Bien évidemment, on retrouve les inconvénients liés à l'utilisation de l'ozone (coût, transfert gaz/liquide, post-traitement du gaz de sortie) et du peroxyde d'hydrogène (conditions rigoureuses de stockage).

III.3.2 Les procédés de photo-oxydation sous ultraviolets

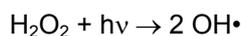
La photo-oxydation sous ultraviolets est basée sur l'utilisation d'un rayonnement ultraviolet associé à un oxydant (**photolyse homogène**) ou à un photocatalyseur (**photocatalyse hétérogène**) pour détruire les polluants par oxydation. En effet, cette association permet la production de radicaux hydroxyles. L'utilisation uniquement de rayonnements ultraviolets est également envisageable mais pour une efficacité de dépollution moindre.

La photo-oxydation sous ultraviolets est essentiellement utilisée pour le **traitement d'eaux de nappe souterraines** contaminées par des polluants organiques dissous (Roudier, 2004). Elle est *a priori* **peu efficace, voire inefficace** pour le **traitement de suspensions trop chargées** ou de **matrices solides** : le milieu à traiter doit être suffisamment transparent pour laisser le rayonnement UV atteindre les molécules cibles. Si la solution à traiter comporte des particules en suspension ou des composés colorés, un **pré-traitement** sera nécessaire pour les éliminer avant la photolyse, sinon l'efficacité de celle-ci sera réduite. Le coût et la durée de vie des lampes UV sont également des facteurs limitants de ce type de procédé.

III.3.2.1 Le procédé UV / H₂O₂

Voir fiche procédé n°13.

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu. Il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène pour des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 280 nm, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles selon :

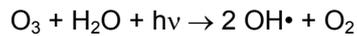


L'application de ce procédé est moins complexe et moins coûteuse que les autres associations UV/oxydant (Miller *et al.*, 1988). Son **rendement quantique global de photolyse** est **important** mais le **faible coefficient d'extinction molaire de H₂O₂** (18,6 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 254 nm) constitue un **facteur limitant**, pouvant donner lieu à une compétition d'absorption entre le peroxyde d'hydrogène et les composés organiques présents dans la solution. De plus, **H₂O₂ agit comme un piège à radicaux** : une concentration trop importante nuit à la dégradation des polluants. Il faut donc optimiser la quantité de peroxyde d'hydrogène à utiliser.

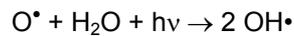
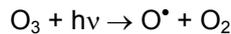
III.3.2.2 Le procédé UV / O₃

Deux principaux types de mécanismes de formation du radical hydroxyle sont envisageables par le procédé UV/O₃ :

- une réaction entre l'eau et l'ozone dissous sous un rayonnement UV à 254 nm, longueur d'onde d'absorption maximale pour O₃. Cette voie est la voie majoritaire :



- la photolyse directe de l'ozone selon:



Le **coefficient d'absorption molaire de O₃**, égal à 3600 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 254 nm, est largement **supérieur à celui de H₂O₂**. La photolyse de l'ozone ne possède donc pas les mêmes limitations que celle de H₂O₂ mais l'on retrouve les limitations propres à l'ozone (solubilité de O₃ dans la phase liquide, coût du traitement...). Son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

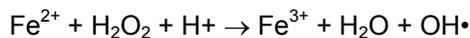
Pour le procédé UV/O₃, un générateur d'ozone permet de saturer en ozone dissous le milieu à traiter avant son entrée dans le photoréacteur.

Il existe également des installations combinant **UV / O₃ / H₂O₂**. Ce procédé combine plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Cependant, le coût de ce type de procédé demeure très important.

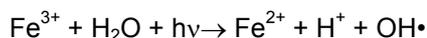
III.3.2.3 Le procédé photo-Fenton UV / H₂O₂ / Fe²⁺

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ et Fe²⁺ couplée à l'irradiation UV. Cette dernière augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH• par :

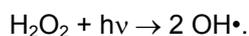
- réaction de Fenton :



- **réduction du fer ferrique Fe³⁺** permettant de régénérer le réactif Fe²⁺ tout en formant des radicaux OH• :



- photolyse du peroxyde d'hydrogène :

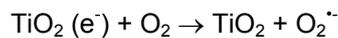
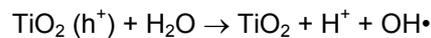
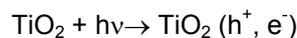


L'intérêt principal de ce procédé, par rapport au procédé Fenton, réside donc dans la possibilité de produire des radicaux hydroxyles par deux autres voies et de régénérer Fe^{2+} , toujours pour un pH optimal compris entre 2,5 et 4.

III.3.2.4 Le procédé UV / TiO_2 (photocatalyse hétérogène, Hoffmann *et al.*, 1995)

Voir fiche procédé n°14.

Le dioxyde de titane est un **semi-conducteur** qui, sous l'effet d'un rayonnement UV de longueur d'onde appropriée (inférieure à 400 nm), se retrouve dans un **état excité** relativement stable, caractérisé par la présence **d'électrons libres (e^-)** et de **trous déficitants en électrons (h^+)**. Pour que le dioxyde de titane retrouve sa stabilité, la paire h^+ / e^- va alors réagir respectivement avec H_2O et O_2 dissous présents dans la solution, formant ainsi des espèces radicalaires.



Le dioxyde de titane (TiO_2) joue véritablement le rôle de **catalyseur** puisque aucun changement significatif de son activité n'a pu être observé après une utilisation répétée (Ollis *et al.*, 1991). De plus, il est biologiquement et chimiquement inerte, insoluble, non-toxique et moins coûteux que d'autres semi-conducteurs, notamment ZnO, Fe_2O_3 , CdS ou ZnS.

- **L'oxydation des polluants** se déroule en cinq étapes (Herrmann, 1999) :
- **transfert** du polluant du fluide vers la surface du semi-conducteur,
- **adsorption** du contaminant sur ce dernier,
- **réaction** en phase adsorbée,
- **désorption** du(es) produit(s) formé(s),
- **élimination** de ces produits de l'interface fluide/semi-conducteur.

Un **point majeur** de ce procédé est que la **réaction photocatalytique** proprement dite se déroule **en phase adsorbée**. L'étape de vitesse limitante est la réaction des radicaux hydroxyles adsorbés avec le composé organique adsorbé.

L'inconvénient de ce procédé réside dans la **rapide recombinaison de la paire h^+/e^-** , ce qui implique un **faible rendement quantique** (de l'ordre de 0,04-0,05 uniquement) sans oublier les inconvénients liés au rayonnement UV.

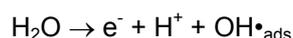
III.3.3 Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée

L'électro-oxydation est l'application d'un champ électrique au sein du milieu à traiter dans le but d'oxyder les polluants. Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les radicaux hydroxyles directement dans le milieu par électrochimie. On distingue deux groupes :

- les **procédés électrochimiques d'oxydation directe** pour lesquels une réaction de **transfert d'électrons** du polluant (oxydation anodique) ou au polluant (réduction cathodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail,
- les **procédés électrochimiques d'oxydation indirecte** dans lesquels un **réactif redox dissous** existe ou est généré à partir de l'électrolyte dans le but de participer à la réaction de dégradation.

III.3.3.1 Les procédés électrochimiques d'oxydation directe

L'**oxydation anodique** est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé sur la surface d'électrode par **oxydation de l'eau sur une électrode** à grande surtension d'oxygène (Pt, PbO₂, SnO₂) selon la réaction :



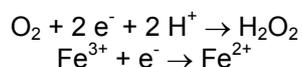
Le procédé d'oxydation anodique n'est cependant pas attractif économiquement car il réclame des potentiels d'oxydation élevés **fortement consommateurs d'énergie électrique**. De plus, la **quantité de radicaux formés est trop faible** dans ce procédé pour pouvoir achever la minéralisation des polluants (Janssen et Koene, 2002).

III.3.3.2 Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte

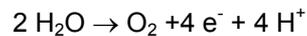
Voir fiche procédé n°15.

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation impliquant l'**électrogénération de H₂O₂** ont été développées. Ces méthodes sont basées sur la production continue de H₂O₂ dans la solution par réduction de l'oxygène moléculaire sur une cathode de graphite ou sur des cathodes à diffusion d'oxygène.

Le **procédé Electro-Fenton** se démarque des autres procédés électrochimiques et des POA en **générant les réactifs** nécessaires à la production des radicaux hydroxyles **directement dans le milieu à traiter** avec comme **seul réactif chimique l'oxygène de l'air** (Oturán *et al*, 2001). En effet, il suffit d'introduire une quantité catalytique d'ions ferriques Fe³⁺ à la solution initiale. Le **peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux sont alors générés simultanément à la cathode** selon les réactions électrochimiques suivantes :



Les réactifs de la réaction de Fenton sont donc produits *in situ* électrochimiquement. La réaction peut ensuite se dérouler pour former les radicaux hydroxyles comme vu précédemment dans un milieu homogène (voir volet 2 § III.3.1.1). De plus, la réaction anodique (oxydation de l'eau) permet la formation d'oxygène qui est ensuite utilisé pour une production optimale du peroxyde d'hydrogène.



L'équation chimique bilan correspondant au procédé Electro-Fenton peut alors se résumer par la réaction :



III.3.4 Analyse critique des procédés d'oxydation avancée

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), basés sur la génération de radicaux hydroxyles pour faciliter la dégradation de composés organiques réfractaires, présentent d'intéressantes possibilités d'application, notamment grâce à :

- une remarquable efficacité devant des polluants résistants (hydrocarbures, solvants chlorés, pesticides, herbicides),
- la possibilité, ou non, de minéralisation totale des composés organiques traités,
- des sous-produits formés relativement peu dangereux.

Cependant, du fait de la **très faible durée de vie des radicaux hydroxyles**, leur **rayon d'action** est très **limité** et nécessite donc un **milieu homogène** : c'est pour cette raison que les **POA** ont initialement été utilisés pour le **traitement des eaux** et que, dans l'étude qui nous intéresse, ces procédés semblent plus convenir au **traitement de déchets industriels liquides**, de **nappes aquifères souterraines** ou encore de **lixiviats** (ceci est d'autant plus vrai pour la photo-oxydation). Une extraction préalable des polluants du sol est nécessaire pour appliquer les POA au traitement des sols ou sédiments pollués. De plus, le milieu à traiter ne devra pas contenir trop de **pièges à radicaux** (ex : **carbonates**) qui annihileraient les moyens mis en œuvre pour obtenir une dépollution effective.

Cette forte instabilité des OH^\bullet présente tout de même un intérêt non-négligeable pour l'association traitement biologique/traitement physico-chimique : un pré-traitement chimique par les POA permettrait de modifier la structure des polluants sans atteindre la minéralisation totale, objectif qui serait poursuivi par le traitement biologique.

En **comparant** les principaux **avantages** et **inconvénients** des **POA** (Tableau 11), il faut retenir que :

- le **procédé Fenton** est un procédé **intéressant** essentiellement **en milieu acide** ($2,5 < \text{pH} < 4$). Une post-neutralisation est donc à prévoir. D'installation simple et **peu coûteuse**, son principal inconvénient réside dans la nécessité d'un apport constant en réactifs. Cependant, il est possible d'y remédier grâce à des techniques électrochimiques (Electro-Fenton), développées pour l'instant à l'échelle du laboratoire, et grâce également à l'association avec un rayonnement UV, si le milieu est transparent, qui améliore nettement l'efficacité du traitement et permet la régénération de Fe^{2+} .
- Le **procédé Peroxone** est très **efficace à pH basique** ($\text{pH} > 8$) mais l'on retrouve néanmoins les inconvénients propres à l'ozonation (limitation par le transfert de matière, faible solubilité de l'ozone ainsi que son coût) et au transport, au stockage et à la manipulation du peroxyde d'hydrogène.
- La **photo-oxydation sous UV** associée à un autre oxydant pourra être utilisée pour traiter des **milieux peu troubles** pour éviter la faible pénétration des rayons UV. L'efficacité et la **durée de vie des lampes** sont des **facteurs limitants** de ce procédé. L'association O_3/UV semble la plus efficace mais également la plus onéreuse. L'association $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est limitée par le faible coefficient d'absorption d' H_2O_2 malgré un excellent rendement quantique. Enfin, dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, les recherches devront continuer afin d'améliorer le rendement quantique pour des applications industrielles plus nombreuses.

Tableau 11 : Avantages et inconvénients des POA

Procédés	Avantages	Inconvénients
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Simple d'utilisation - Sans danger pour l'environnement 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficace à pH acide : nécessiter d'acidifier le milieu - Apport constant en réactifs - Production importante de boues ferriques - Transport, stockage et manipulation de H_2O_2 - Neutraliser le pH après traitement
Peroxone	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant efficace à pH basique 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût : traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de matière de l'O_3 - Peu efficace à pH acide ou neutre - Transport, stockage et manipulation de H_2O_2 - Biocide à faible concentration
UV/ H_2O_2 UV/ H_2O_2 / Fe^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement quantique de la photolyse proche de 1 - Régénération de Fe^{2+} par UV 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible pénétration des UV dans des eaux troubles - Nécessité d'un pré-traitement - Efficacité et durée de vie des lampes limitées - Transport, stockage et manipulation de H_2O_2

Procédés	Avantages	Inconvénients
UV/ TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Intensité du rayonnement UV ne dépend que du semi conducteur uniquement - Pas d'ajout de produits chimiques toxiques pour les micro-organismes 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible rendement quantique - Limitation par le transfert de matière vers la surface de TiO₂ - Adsorption possible de composés sur les particules de TiO₂ - Faible pénétration des UV dans des eaux troubles - Efficacité et durée de vie des lampes limitées
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de réactifs chimiques exceptés un catalyseur métallique - Simple d'utilisation 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité du courant diminue en cours de traitement - Evolution de réactions parasites (production de H₂) - Efficace à pH acide : nécessiter d'acidifier le milieu

Suite à cette analyse, le choix d'un procédé se fera en fonction de son efficacité à générer les radicaux hydroxyles, de sa simplicité de mise en œuvre, de son coût, et de sa sensibilité aux conditions expérimentales (notamment au pH du milieu, à la présence de particules solides ou à la présence de composés organiques et inorganiques). Aujourd'hui, le coût de l'énergie et les contraintes environnementales incitent le développement de procédés moins consommateurs en énergie, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs. L'association traitement biologique/procédés d'oxydation avancée semble ainsi être une voie particulièrement intéressante à explorer. Le challenge sera d'arriver à optimiser le coût total de traitement en considérant l'aptitude à dépolluer du couplage des deux procédés.

III.4 Procédés thermochimiques

Les **procédés thermochimiques** sont basés sur une **élévation de la température** pour dégrader les polluants présents dans le milieu considéré. Le principe de ces traitements est qu'au delà d'un certain seuil de température, variable suivant les composés organiques mais généralement supérieur ou égal à 300°C, les molécules subissent des réactions de lyse (craquage) conduisant à des espèces organiques ou minérales susceptibles de réagir les unes sur les autres et avec les constituants gazeux introduits dans le système par l'opérateur. La nature des réactions et l'état des équilibres dépendent de nombreux paramètres, notamment la température et la composition de la phase gazeuse. On distingue ainsi les procédés très oxydatifs réalisés avec apport d'un excès d'oxydant (combustion ou incinération, oxydation en voie humide), les procédés d'oxydation partielle où l'apport d'oxydant est limitant, les procédés réalisés sans apport d'oxydant ni de réducteur (pyrolyse ou thermolyse) et les procédés réducteurs (hydroliquéfaction).

Dans le cadre de cette étude, il nous est apparu que **seul** le procédé **d'oxydation en voie humide** serait susceptible d'être **associé à un traitement biologique**. En effet, les conditions opératoires des autres procédés thermo-chimiques ne conduisent pas à des produits susceptibles d'être traités biologiquement. Ces procédés sont essentiellement réalisés dans un objectif de destruction complète des polluants et/ou de valorisation énergétique. Ce sont donc des procédés de traitement complets, ne nécessitant éventuellement qu'une étape de pré-traitement (séchage, criblage, broyage...). On distingue ainsi (Antonini, 2003) :

- **L'incinération** (ou la combustion) repose sur l'oxydation directe des déchets dans un foyer, en présence d'un excès d'air (de l'ordre de 25 %) ou d'oxygène gazeux à des températures supérieures ou égales à 900°C, le but de l'opération étant la transformation intégrale des matières organiques contenues dans le déchet en gaz carbonique et en eau. Les produits obtenus (mâchefers ou résidus d'épuration de fumées) ne se traitent pas ensuite par voie biologique.
- La **pyrolyse** est la décomposition thermique de matières organiques en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène à des températures comprises entre 150 et 500°C, appelée aussi thermolyse ou décomposition thermique. Il s'agit du premier stade de transformation thermique après la déshydratation. Elle permet d'obtenir un solide carboné, une huile et un gaz, trois produits de réaction valorisables.
- La **gazéification** consiste en l'oxydation partielle de substrats organiques à des températures de 400 à 900°C en présence de quantités limitantes d'oxydant. Elle conduit à des produits gazeux (H_2 , CO, CO_2 , H_2O , C_xH_y légers) et à un résidu solide minéral.

III.4.1 Oxydation en voie humide (OVH)

L'oxydation en voie humide est une technique de destruction des polluants qui consiste à chauffer à **haute température** un milieu liquide **sous pression** en présence d'une **source d'oxygène** (air, oxygène pur ou eau oxygénée). L'élévation de température permet d'augmenter la réactivité de l'oxygène et, si elle est suffisante, le craquage thermique des molécules. La pression doit alors être supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de fonctionnement, évitant ainsi la vaporisation de l'eau, coûteuse en énergie.

Deux types de conditions de fonctionnement existent :

- les **conditions subcritiques** : les températures sont fixées entre 160 et 320°C pour des pressions allant de 25 à 180 bar. Le milieu est alors diphasique (gaz/liquide) et les temps de réaction sont de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures, pour une baisse de DCO de l'ordre de 90 %.

- les **conditions supercritiques** : les températures sont fixées entre 400 et 600°C et les pressions sont de l'ordre de 250 bar et plus. Le milieu est alors monophasique et les temps de réaction sont de quelques minutes, pour une baisse de DCO qui peut être supérieure à 99 %.

Pour diminuer la température ou les temps de séjour dans le réacteur, des catalyseurs peuvent être également utilisés. Il s'agit de l'**Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC)** : on distingue la catalyse homogène où des sels métalliques sont utilisés en solution (le plus souvent CuSO_4) de la catalyse hétérogène où des métaux nobles sont déposés sur des supports solides appropriés (Luck, 1999, Pintar *et al.*, 2003).

Dans cette étude, nous ne nous intéresserons qu'à l'oxydation en voie humide en condition subcritique, procédé pouvant être couplé avec un traitement biologique.

Ce procédé est adapté pour des **effluents** possédant une **charge organique entre 10 et 150 g.L⁻¹ de DCO** (Antonini, 2003), à savoir des effluents généralement trop concentrés en matières organiques pour être facilement traités par des procédés conventionnels (traitement biologique et procédés d'adsorption en particulier), ou trop dilués pour être incinérés. La réaction d'oxydation est exothermique : l'OVH peut devenir un procédé auto-thermique au delà d'une concentration de l'ordre de 15 à 20 g.L⁻¹ de DCO.

Les **produits générés** par l'oxydation de la matière organique sont :

- Un **rejet gazeux** plus ou moins "propre" : la température relativement basse de la réaction empêche la formation de sous-produits nocifs du type dioxines et oxydes d'azote. Néanmoins, les gaz peuvent subir un lavage à la soude puis une oxydation complémentaire dans un four catalytique,
- un **résidu** solide essentiellement **minéral**,
- un **liquide organique biodégradable** essentiellement composé d'acides carboxyliques légers (acide acétique, acide formique), d'azote ammoniacal, d'oxydes et hydroxydes métalliques à l'état de suspension.

Aussi, pour le traitement de déchets spéciaux liquides ou pâteux, ou le traitement de fines d'un sol ou de sédiments, l'association de l'OVH en condition sous-critique avec un traitement biologique est envisageable. Le traitement biologique servirait à dégrader l'effluent liquide sortant du réacteur d'OVH. Dans l'état actuel de développement, l'OVH est essentiellement utilisée pour le traitement des boues de stations d'épuration (voir fiche procédé). La solution aqueuse en sortie de réacteur d'OVH, contenant quelques grammes par litre de DCO facilement biodégradable, est recyclée en tête de station biologique où elle apporte une charge carbonée (Lendormi, 2000).

III.5 Conclusion

De nombreuses techniques permettent la modification de la structure chimique des polluants en vue de les rendre plus facilement biodégradables. La plupart de ces procédés sont essentiellement utilisés lors de traitement d'effluents liquides dans le domaine des eaux résiduaires, urbaines ou industrielles. Ils nécessitent en effet d'être appliqués dans des milieux homogènes avec une agitation vigoureuse assurant le mélange du milieu réactionnel. Aussi, pour le traitement *ex situ* de déchets, sédiments et sols pollués, ces **procédés réactionnels** serviraient plutôt pour le **pré-traitement des déchets liquides ou pâteux**, des **lixiviats de décharge**, des **nappes phréatiques**, des **contaminants présents dans les sols après extraction**, des **boues de station d'épuration**... L'une des principales **limitations** de ces procédés est leur **coût**. Leur association avec des procédés biologiques peut permettre de réduire les coûts de fonctionnement puisque seule une dégradation partielle des polluants (hydrocarbures, solvants chlorés, pesticides, herbicides...) est nécessaire, le traitement de finition étant conduit par voie biologique.

Les techniques d'oxydation chimique de la matière organique par des dérivés oxygénés sont plus appropriés et plus efficaces que les techniques par des dérivés chlorés à cause de la dangerosité des sous-produits organochlorés formés. L'association procédés d'oxydation avancée (POA) / procédés biologiques semblent prometteuse : la très forte réactivité des radicaux hydroxyles ainsi que leur non-sélectivité et leur durée de vie limitée sont autant d'arguments qui préconisent un couplage avec un procédé achevant la dépollution de la matrice contaminée. Les POA sont nombreux et le choix d'une de ces techniques dépendra de la composition du milieu (pH, turbidité de l'effluent, présence de matière en suspension, nature des polluants). La présence d'inhibiteurs de radicaux (comme les carbonates) est cependant rédhibitoire quant à l'utilisation des POA.

D'autres **techniques émergentes** pourront être développées à l'échelle industrielle comme les techniques électrochimiques et notamment le **procédé Electro-Fenton** qui ne nécessite pratiquement pas de réactifs chimiques lors du processus réactionnel. Le **bombardement électronique** est également un procédé d'avant-garde ne nécessitant pas de réactifs chimiques. Ce procédé physique d'utilisation de faisceaux d'électrons est basé sur l'exposition brève de la matrice polluée à un fort flux d'énergie apportée par les électrons délivrés par un générateur. L'apport d'énergie conduit à la formation d'ions dans les matières traitées. Les polluants chimiques voient alors leur structure moléculaire se décomposer sous l'action des ions qui cassent les liaisons chimiques entre les atomes. L'eau sous l'action du faisceau est également décomposée en radicaux libres très actifs. Le prix de l'investissement à consentir pour ce type de procédé demeure néanmoins élevé.

VOLET 3 : MISE EN ŒUVRE DE L'ASSOCIATION DES
PROCEDES BIOLOGIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES ET
PERFORMANCES ATTENDUES

PREAMBULE

L'étude réalisée a pour objectif précis d'examiner dans quelle mesure la mise en œuvre de certains procédés non biologiques (*i.e.* mécaniques, physico-chimiques ou thermo-chimiques) peut permettre d'améliorer l'efficacité d'un traitement biologique de déchets, sédiments ou sols pollués (dans une mise en œuvre *ex situ* pour ce dernier cas) en levant au moins l'une des limitations identifiées dans le volet 1 du rapport. Il ne s'agit donc pas de rendre compte ici de toutes les configurations possibles des chaînes de traitement dans lesquelles un procédé biologique est utilisé à un niveau ou à un autre. Seuls sont présentés les exemples les plus illustratifs dans lesquels les procédés non biologiques utilisés ont pour but spécifique d'améliorer l'efficacité du procédé biologique.

Le travail réalisé s'est porté sur les sources d'information suivantes :

- Littérature "grise", collectée notamment à l'occasion de salons ou congrès ou dans des ouvrages spécialisés (livres, revues) ;
- Littérature scientifique et notamment actes de congrès faisant état de développements pilotes, d'études de cas, ou d'exemples industriels ;
- Informations transmises par les tuteurs de l'étude ;
- Brevets.

Les résultats de cette analyse révèlent qu'il existe relativement peu d'exemples industriels documentés (*i.e.* dont les résultats sont suffisamment détaillés pour être exploités) illustrant l'utilisation de procédés non biologiques dans l'objectif d'améliorer l'efficacité de bioprocédés de traitement *ex situ* de déchets, sédiments ou sols pollués.

Plusieurs exemples industriels rencontrés concernent l'utilisation de procédés non biologiques en tant que post-traitements, qui sortent du champ de cette étude puisqu'ils ne permettent pas de lever les limitations des bioprocédés (et donc d'améliorer leur efficacité) mais sont utilisés pour compléter la chaîne de traitement.

On constate en outre que les applications industrielles recensées dans le champ de notre étude concernent principalement l'utilisation de procédés non réactionnels pour la préparation des milieux avant traitements biologiques. C'est le cas des procédés de pré-traitement mécano-biologique (PTMB) des déchets organiques, et des plateformes centralisées de traitement biologique de terres polluées dans lesquelles les terres subissent un certain nombre de pré-traitements (ces approches sont généralement qualifiées de "préparation de la charge"). L'utilisation, en association avec des procédés biologiques dont ils cherchent à améliorer l'efficacité, de procédés de transfert de phases des polluants ou de procédés réactionnels, n'est décrite en revanche (de manière suffisamment détaillée pour être exploitable) quasiment qu'à l'échelle du laboratoire ou de l'essai pilote. La littérature scientifique est ainsi beaucoup plus riche que la littérature grise.

Enfin, l'analyse des brevets dans le domaine confirme que cette source d'information est d'exploitation difficile. En effet, les brevets répertoriés décrivent souvent des idées ou répondent à une démarche de "défense industrielle" de domaines d'application, sans qu'il soit réellement possible d'évaluer correctement ni la pertinence de l'idée, ni son niveau de développement et d'exploitation industrielle ou commerciale.

Sur la base de ces constats, la structuration suivante a été adoptée pour le volet 3 de l'étude :

- La première partie du volet 3 analyse les travaux les plus illustratifs réalisés à l'échelle du laboratoire ou du pilote de paillasse. Cette partie aborde successivement l'utilisation de procédés accélérant le transfert de phases des polluants, et les procédés réactionnels visant à modifier la structure chimique des polluants.
- La deuxième partie concerne les exemples d'applications industrielles, qui portent essentiellement sur l'utilisation de procédés pour la préparation des milieux, et sur l'utilisation de l'OVH comme pré-traitement de boues de STEP. Cette partie analyse des exemples jugés illustratifs de traitement des déchets solides et de boues d'une part, de sols pollués d'autre part.

I ÉTAT DE L'ART DE LA "LITTÉRATURE SCIENTIFIQUE" SUR L'ASSOCIATION DE BIOPROCEDES A D'AUTRES PROCEDES

Ce paragraphe concerne les exemples d'associations de procédés biologiques et physico-chimiques existant dans la littérature scientifique à l'échelle du laboratoire. Il est organisé selon les mêmes familles que celles établies pour le volet 2, à savoir sur la base du type de limitation que les procédés complémentaires visent à lever.

1.1 Utilisation de procédés non réactionnels pour la préparation des milieux

Parmi les procédés non réactionnels permettant l'adaptation des milieux à traiter avant un traitement biologique identifiés au volet 2, peu de procédés ont fait l'objet d'une étude concernant un couplage avec un procédé biologique. Nous pouvons citer les procédés de pré-traitement mécano-biologique (PTMB) des déchets organiques, qui se développent fortement à l'échelle industrielle et seront détaillés au § III.1 de ce volet concernant les exemples d'applications industrielles. Une autre association répandue est celle des bioréacteurs à membrane. Ceux-ci ne peuvent être utilisés pour traiter des matrices solides, mais ils peuvent permettre le traitement de lixiviats, issus de ces matrices. Une application plus marginale tend à se développer pour les procédés de désagrégation : l'utilisation des ultrasons pour améliorer la digestion anaérobie des boues.

1.1.1 Bioréacteurs à membrane

Comme il a été écrit dans le volet 2, les bioréacteurs à membrane correspondent au couplage d'un bassin biologique et d'une membrane de micro- ou ultra-filtration. Ils permettent de conserver, grâce à la membrane, la totalité des micro-organismes dans le bassin biologique. Cette biomasse est généralement composée de bactéries hétérotrophes, qui traitent la matière organique biodégradable, et dans certains cas de bactéries autotrophes, qui métabolisent l'azote ammoniacal. Le nombre de bactéries de chaque type est fonction de la composition de l'effluent. Le temps de séjour hydraulique et l'âge de la boue (temps de séjour de la biomasse dans le bioréacteur) sont parfaitement contrôlés et peuvent être choisis de manière indépendante. Par ailleurs, la membrane retient les molécules organiques de haut poids moléculaire, ce qui permet de prolonger leur temps de contact avec les micro-organismes et facilite ainsi leur dégradation. Le seul résidu est la boue qui est extraite, en très faible quantité (un centième du volume du réacteur par jour). Les avantages de ce procédé sont un bon contrôle de l'activité biologique, une qualité élevée des effluents débarrassés de la biomasse microbienne, une taille réduite des installations et un taux de charge organique élevé.

A l'échelle du laboratoire, Wichitsathian *et al.* (2004) ont traité des lixiviats de décharge (d'âge moyen) en utilisant des bioréacteurs à membrane. Les expériences ont été menées dans des réacteurs de 5 L contenant des membranes de microfiltration immergées de type fibres creuses. L'un des réacteurs contenait une culture mixte de bactéries et le second contenait une culture mixte de levures. Les performances ont été estimées avec ou sans stripping de l'ammoniac.

Dans les 2 réacteurs, l'abattement moyen de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et du NTK (Azote Total Kjeldhal) était de l'ordre de 52 à 66 % et 14 à 28 % respectivement sans stripping de l'ammoniac. Les performances des deux réacteurs ont été améliorées par stripping de l'ammoniac en terme de DCO (72 à 76 % d'abattement) et de NTK (82 à 89 % d'abattement). La différence de performance entre bactéries et levures est peu significative en termes d'abattement de DCO, mais une meilleure efficacité du réacteur contenant les levures est obtenue en terme de Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours (DBO₅). En ce qui concerne le colmatage des membranes, le réacteur contenant les levures a montré une meilleure performance avec des pressions trans-membranaires plus faibles et une plus longue durée de manipulation. La meilleure performance des levures pourrait être due à la structure des levures qui sont de taille plus grosse et qui produisent moins de substances polymériques extracellulaires solubles, ce qui permet de réduire le colmatage membranaire.

Laitinen *et al.* (2006) ont comparé les performances d'un réacteur biologique séquentiel et d'un bioréacteur à membrane. De meilleures performances sont obtenues avec le bioréacteur à membrane en terme d'élimination de la Demande Biologique en Oxygène au bout de 7 jours (DBO₇), de l'azote ammoniacal (élimination > 97 %) et des matières en suspension (plus de 99 % contre 89 %).

D'autres études ont concerné l'optimisation de ce procédé pour le traitement des lixiviats d'un point de vue du temps de séjour hydraulique et du temps de séjour des solides en particulier (Setiadi et Fairus, 2003).

En ce qui concerne les applications industrielles, Fairtec (groupe Suez) conçoit, dimensionne, réalise et exploite des installations de traitement des lixiviats par bioréacteur à membrane. Le traitement des lixiviats par bioréacteur à membrane peut être complété par un traitement d'affinage de type osmose inverse ou adsorption sur charbon actif.

1.1.2 Ultrasons

Les **ultrasons** peuvent être utilisés en tant que pré-traitement pour améliorer la **digestion anaérobie de boues activées** provenant de stations d'épuration (Tiehm *et al.*, 2001, Bougrier *et al.*, 2005). L'étape cinétiquement limitante lors de la méthanisation de matière organique particulaire ou polymérique est souvent l'étape d'hydrolyse (Gourdon, 2001) et un pré-traitement permet donc d'accélérer le processus de stabilisation des boues (ou d'autres déchets organiques). Tiehm *et al.* (2001) ont montré que les ultrasons permettent de **réduire la taille des floccs** et de rendre ainsi plus accessible la matière intra-cellulaire. Cette désagrégation s'observe plutôt à de **basses fréquences** (40 kHz). L'amélioration du processus de digestion anaérobie est observée par une **augmentation de la production de biogaz** après un traitement de sonication. Bougrier *et al.* (2005) sont arrivés aux mêmes conclusions en observant les effets du pré-traitement en terme de **solubilisation** de la matière (organique et azotée) et de production de biogaz en réacteurs discontinus.

1.2 Utilisation de procédés visant à accélérer le transfert de phases des polluants

Dans ce paragraphe, il sera question des procédés évoqués dans la partie I du volet 2 (procédés pour le transfert non réactif des polluants). Les exemples de couplages trouvés à l'échelle du laboratoire concernent presque uniquement les transferts vers une phase aqueuse. Pour ce qui est des transferts vers une phase gazeuse, quelques exemples ont également été trouvés (généralement dans le cadre d'applications *in situ*, donc hors du contexte de cette étude, mais il est tout de même intéressant de les évoquer rapidement ici).

1.2.1 Transferts vers une phase aqueuse

Dans le volet 2, deux types d'agents mobilisateurs ont été évoqués pour favoriser le transfert des polluants organiques hydrophobes vers une phase aqueuse : les tensio-actifs et les cyclodextrines. Dans les paragraphes suivants, plusieurs études concernant les couplages entre ces agents mobilisateurs et une activité biologique sont décrites. D'autres études ont été trouvées et sont décrites : utilisation de substances humiques dissoutes, utilisation d'un solvant organique (acétone).

1.2.1.1 Utilisation de tensio-actifs

Rappelons que les tensio-actifs (TA) sont des molécules amphiphiles capables de solubiliser en milieu aqueux un grand nombre de polluants organiques hydrophobes. Pour que le couplage "lavage par tensio-actif / traitement biologique" soit possible, les TA doivent eux-mêmes être biodégradables et ne pas exercer d'action toxique sur les micro-organismes. Nous avons, dans le volet 2, évoqué le fait que l'influence de la nature du TA et de sa concentration (< ou > à la CMC) est primordiale en ce qui concerne la biodégradation des polluants mobilisés par les TA.

Laha et Luthy (1992) ont étudié, en milieu dispersé, l'influence de TA non-ioniques disponibles dans le commerce (dont Tween 20, Tween 80 et des mélanges de TA) sur la minéralisation du phénanthrène dans le sol. Les auteurs constatent que, pour des concentrations en TA supérieures à la CMC, la minéralisation du phénanthrène est fortement inhibée. De même, Bramwell et Laha (2000) évaluent l'effet de plusieurs TA (non-ionique -Tween 20-, cationique -TTAB- et anionique -SDS-) et constatent, pour des concentrations supérieures ou égales à la CMC, un effet inhibiteur de ces trois tensio-actifs sur la minéralisation du phénanthrène. Cette inhibition peut être attribuée à plusieurs facteurs :

- le polluant est protégé de l'attaque microbienne par la micelle dans laquelle il est solubilisé,
- certains tensio-actifs sont toxiques pour les micro-organismes,
- certains tensio-actifs peuvent constituer des substrats préférentiels pour les micro-organismes.

La toxicité potentielle des TA envers la population microbienne et leur biodégradabilité limite leur application. De plus, dans le cas de fortes pollutions, des émulsions peuvent se produire dans le mélange TA/polluants, qui sont difficiles à casser ou à dégrader par les bactéries.

Il a été montré que les tensio-actifs synthétiques affectent la structure, les propriétés et les fonctions de la membrane cellulaire des micro-organismes. Ainsi, Angelova et Schmauder (1999) ont montré que la présence de Tween 80® dans les milieux de culture entraîne une modification de la composition en acides gras et de leur degré de saturation.

La biodisponibilité des polluants varie en fonction du type de tensio-actif et de sa concentration. Ces observations sont confirmées par les travaux de Li et Bai (2005) qui montrent qu'à une concentration donnée de phénanthrène, la biodégradabilité du phénanthrène dans des solutions micellaires diminue lorsque la concentration en TA non-ionique (Tergitol 15-S-7) augmente. Ceci est attribué à une biodisponibilité réduite du phénanthrène, due à sa solubilisation accrue dans la phase micellaire et peut-être aussi à une diminution (à concentration en TA élevée) de la vitesse de transfert de la phase micellaire vers la phase aqueuse ou vers les cellules bactériennes. De plus, les auteurs notent un effet inhibiteur du TA sur la croissance bactérienne pour les concentrations élevées en TA.

D'autres études montrent une amélioration de la biodégradation des polluants organiques hydrophobes en présence de TA à des concentrations inférieures à la CMC. Aronstein et Alexander (1992) notent une amélioration de la minéralisation du phénanthrène avec des TA non-ioniques (Alfonic 810-60 et Novel II) à des concentrations de 10 à 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sol. L'addition de N et P ne stimule pas la biodégradation. En revanche, une inoculation de micro-organismes connus pour dégrader le phénanthrène stimule la vitesse et le taux de biodégradation. Les auteurs conseillent l'utilisation de TA à faible concentration (inférieure à la CMC). De même, Carriere et Mesania (1995) constatent une amélioration de la biodégradation des HAP dans un sol pollué par des créosotes en présence d'un tensio-actif non-ionique (Triton X-100) à relativement faible concentration. Kim *et al.* (2001) observent une amélioration de la dégradation du naphthalène et du phénanthrène en présence du tensio-actif non-ionique Brij 30, facilement biodégradable et utilisé comme source de carbone par les bactéries.

A titre d'exemple, l'étude de Tiehm *et al.* (1997) est développée ici. Cette étude concerne la dépollution d'un sol de site industriel pollué par les HAP suivants :

naphtalène (NAP) : 871 mg.kg^{-1} ,	pyrène (PYR) : 448 mg.kg^{-1} ,
acénaphtylène (ACY) : 294 mg.kg^{-1} ,	benz[a]anthracène (BaA) : 254 mg.kg^{-1} ,
acénaphtène (ACE) : 97 mg.kg^{-1} ,	chrysène (CHR) : 173 mg.kg^{-1} ,
fluorène (FLU) : 308 mg.kg^{-1} ,	benzo[b]fluoranthène (BbF) : 125 mg.kg^{-1} ,
phénanthrène (PHE) : 964 mg.kg^{-1} ,	benzo[k]fluoranthène (BkF) : 158 mg.kg^{-1} ,
anthracène (ANT) : 284 mg.kg^{-1} ,	benzo[a]pyrène (BaP) : 169 mg.kg^{-1} .
fluoranthène (FLA) : 681 mg.kg^{-1} ,	

Des expériences de percolation ont été réalisées (Figure 16) à l'échelle du laboratoire.

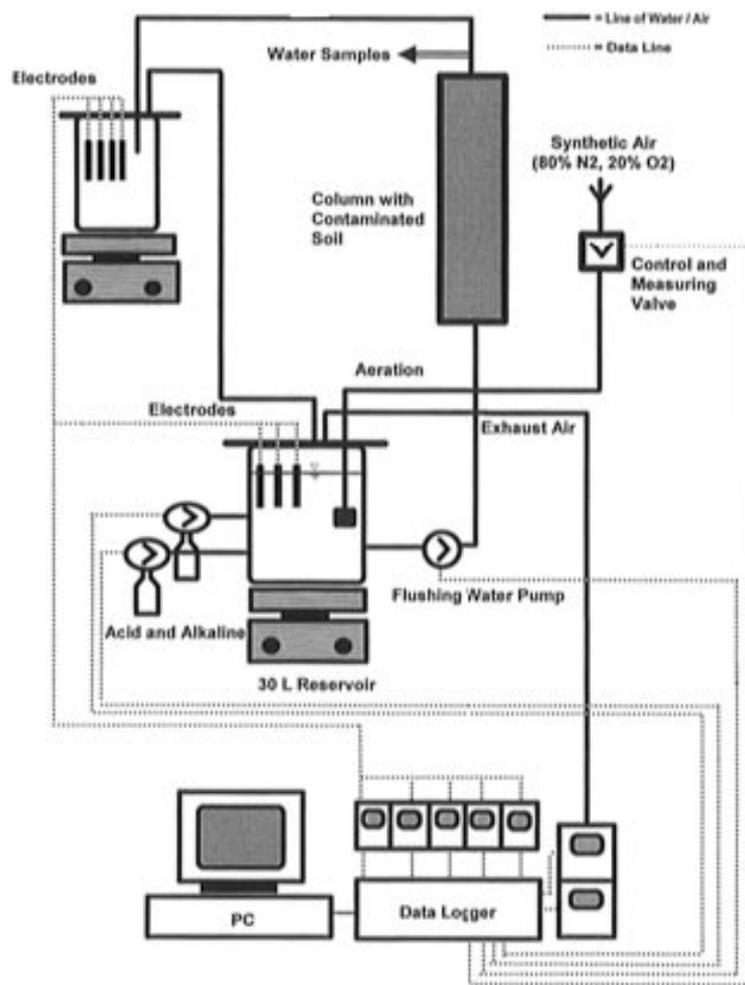


Figure 16 : Schéma de l'installation expérimentale couplant tensio-actifs et traitement biologique (Tiehm *et al.*, 1997)

L'ensemble du système est maintenu à 20 °C. La colonne de percolation contient 2,7 kg de sol pollué (homogénéisé et tamisé). Le réservoir contient un milieu minéral et des tensio-actifs, le cas échéant. L'inoculation est faite avec des cultures mixtes enrichies à partir du sol pollué. Plusieurs électrodes et appareils de mesure reliés à un ordinateur permettent le contrôle et l'enregistrement de plusieurs facteurs tels que le taux d'aération (air synthétique), le débit d'eau et le pH du milieu aqueux. Le milieu percole et est recirculé dans la colonne contenant le sol.

Les tensio-actifs non-ioniques utilisés (Arkopal N-300 et Sapogenat T-300), de type alkyl-phénoléthoxylate, sont reconnus comme non toxiques. Les expériences sont réalisées sans tensio-actif, avec ajout d'Arkopal N-300 à une concentration de 5 mM (CMC : 0,50 mM) et avec ajout de Sapogenat T-300 en deux fois (pour éviter une dégradation trop rapide du tensio-actif) à une concentration de 2,5 mM (CMC : 0,15 mM).

Les résultats montrent qu'en présence de tensio-actifs, les HAP atteignent une solubilité bien supérieure à leur solubilité dans l'eau (50 fois plus pour le fluoranthène et le pyrène, 1000 fois plus pour le chrysène). La biodisponibilité des tensio-actifs est donc accrue.

Les pourcentages de HAP restant dans le sol après percolation (Figure 17) sont significativement réduits par addition de Sapogenat T-300. Au total, la biodégradation des HAP est doublée par rapport à un traitement sans tensio-actif. L'amélioration de la dégradation des HAP est plus prononcée pour les HAP contenant trois ou quatre cycles. Les HAP de forte masse moléculaire sont néanmoins peu dégradés. Enfin, les auteurs concluent que la biodégradabilité des tensio-actifs est un paramètre clé pour l'utilisation de tensio-actifs couplée à une bioremédiation des sols.

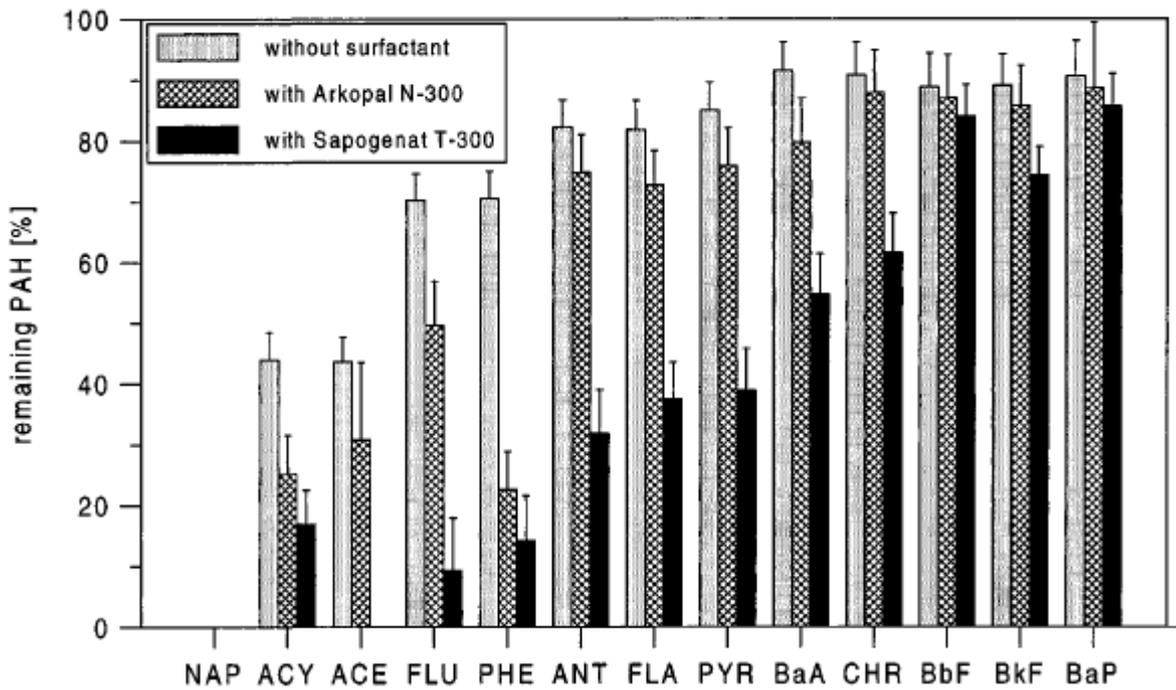


Figure 17 : Comparaison de la quantité de chaque HAP restant dans le sol après incubation en colonne percolante sans tensio-actif (53 jours), avec 5 mM d'Arkopal N-300 (19 jours) et avec 2 × 2,5 mM de Sapogenat T-300 (62 jours) (Tiehm *et al.*, 1997)

Soulignons que les micro-organismes sont capables de synthétiser des tensio-actifs dits biotensio-actifs ou biosurfactants. Ainsi, les recherches se focalisent sur la production de ces tensio-actifs d'origine microbienne. Ces biosurfactants présentent plusieurs intérêts : ils peuvent être produits à partir de substrats peu chers et faciles à se procurer (comme des déchets de l'industrie agroalimentaire ou des sous-produits de fabrication), ils sont non toxiques et biodégradables et donc *a priori* éco-compatibles avec l'environnement, et peuvent être utilisés pour extraire des molécules organiques et des composés inorganiques. Les biosurfactants sont produits par les micro-organismes de différents groupes taxonomiques. Certains sont produits par des bactéries halotolérantes, ce qui peut présenter un intérêt dans le domaine de la dépollution des eaux de mer par les hydrocarbures. Une grande variété de biosurfactants produits par les micro-organismes sont déjà connus et leurs propriétés physico-chimiques étudiées en détail (Neu, 1996 ; Desai et Banat, 1997 ; Mulligan, 2005).

L'augmentation de la biodégradation de polluants organiques en présence de biosurfactants a été mise en évidence pour les PCB (Robinson *et al.*, 1996), les hydrocarbures aliphatiques et certains HAP (Maier et Soberon-Chavez, 2000, Cameotra et Bollag, 2003). Ainsi, la lécithine de soja améliore de façon significative la biodégradation aérobie des HAP (anthracène, pyrène, etc.) (Fava *et al.*, 2004). Gabet (2004) a étudié la mobilisation d'HAP modèles (fluorène, fluoranthène et pyrène) présents dans un sol pollué à l'aide d'un tensio-actif d'origine biologique issu d'une souche de *Pseudomonas aeruginosa* isolée d'un sol pollué par des déchets pétroliers. Elle a montré qu'il existe une fraction d'HAP facilement extractible. Une autre fraction des HAP est plus fortement liée à la matière organique ou à une fraction du sol moins accessible par le biosurfactant.

De manière générale, on peut donc conclure que l'utilisation de faibles concentrations en TA, inférieures à leur CMC et à leur seuil de toxicité microbienne éventuelle, est à recommander.

1.2.1.2 Utilisation de molécules cages

Comme expliqué dans le volet 2, les molécules cages de type cyclodextrines (CD) permettent d'accroître la solubilité apparente de nombreuses molécules organiques par formation de complexes d'inclusion. La biodégradabilité relativement bonne des CD, notamment natives, est un atout majeur en ce qui concerne l'association d'un lavage avec des solutions de cyclodextrine et d'un traitement biologique.

Des études en réacteur de laboratoire sur des sols pollués montrent que la présence de cyclodextrines (β -CD, HPCB, β -CD méthylée de façon aléatoire, γ -CD, etc.) en solution à faible concentration (généralement moins de 10 g de CD par kg de sol) augmente significativement la biodégradation des HAP, des PCB et autres hydrocarbures (Fava *et al.*, 1998, 2002, 2003 ; Molnar *et al.*, 2002, 2005 ; Reid *et al.*, 2004 ; Garon *et al.*, 2004 ; Wang *et al.*, 2005). Ce résultat est, selon les auteurs, dû à l'augmentation de la biodisponibilité du polluant par effet de solubilisation. Les CD peuvent augmenter la concentration des polluants dans les compartiments où se trouve la microflore du sol. Les mécanismes de dégradation des polluants par les bactéries indigènes en présence de CD sont cependant encore mal connus.

La biodégradation des CD natives (α -CD, β -CD, γ -CD) est rapide et complète tandis que celle des cyclodextrines ramifiées est plus faible et dépend du degré de substitution (Singh *et al.*, 2002). Selon Verstichel *et al.* (2004), dans des conditions expérimentales "idéales" (en aérobiose), le pourcentage de biodégradation des CD natives atteint 90 % en 15 jours d'incubation tandis qu'une biodégradation de seulement 5,6 % a été observée en 45 jours avec des CD acétylées. La substitution par des groupements méthyl ou hydroxypropyl (HP) affecte aussi la biodégradation de la β -CD. Seulement 20 % de HPCD sont dégradés en 100 jours, indiquant que ce type de CD est tout de même partiellement dégradable dans ces conditions.

De par leur nature chimique, les CD (notamment natives) constituent une source de carbone et d'énergie aisément utilisable par les micro-organismes hétérotrophes (Fava *et al.*, 2003). Fava *et al.* (1998) ont ainsi montré que les bactéries indigènes du sol se multiplient en présence de HPCD avec un taux de croissance proportionnel à la concentration de CD, dans une gamme de concentration de 5 à 20 g.L⁻¹.

Plusieurs études ont montré que les CD présentent peu ou pas d'effet inhibiteur sur la population bactérienne du sol (Fava *et al.*, 1998 ; Reid *et al.*, 2000). C'est le cas en particulier de la β -CD (Bardi *et al.*, 2000) ou de la HPCD (Fava *et al.*, 1998). Notons cependant que Fava *et al.* (1998) ont noté une inhibition de la croissance de bactéries indigènes d'un sol en présence de γ -CD à des concentrations supérieures à 10 g.L⁻¹.

Le prix des cyclodextrines devenant compétitif (Badr *et al.*, 2004) (bien qu'encore élevé, voire très élevé pour les CD modifiées), il semble que le lavage à l'aide de CD soit adapté, du moins dans certains cas de pollution des sols, à un couplage avec un traitement biologique. Cependant, les CD les plus efficaces sont aussi les plus chères (Viglianti *et al.*, 2006). Un compromis entre efficacité/prix/biodégradabilité doit donc être recherché, et les domaines d'application étudiés au regard du coût des réactifs. Par exemple, la β -CD native est moins active que d'autres CD mais plus biodégradable que des β -CD ramifiées.

1.2.1.3 Utilisation de substances humiques dissoutes

Les solutions aqueuses de substances humiques augmentent la solubilité des polluants organiques peu solubles. Les propriétés de solubilisation des substances humiques augmentent avec le poids moléculaire des molécules. Ainsi, Kördel *et al.* (1998) ont fait percoler dans des colonnes de laboratoire contenant des sols pollués par des HAP et des hydrocarbures, des solutions contenant des substances humiques issues de deux composts différents. Après percolation dans les sols, les solutions de substances humiques chargées de polluants peuvent subir un traitement de coagulation-précipitation puis être séparées par filtration, ou bien être traitées par voie biologique. Un avantage supplémentaire des substances humiques est leur disponibilité (facilement extractibles à partir de milieux naturels), leur non toxicité pour les micro-organismes, et leur relative biodégradabilité (dans le cas des molécules les moins complexes). Ce sont des composants naturels du sol et elles peuvent être utilisées comme sources de carbone par les micro-organismes.

1.2.1.4 Utilisation d'un solvant organique

Bonten *et al.* (1998) utilisent un solvant organique (acétone) pour augmenter la solubilité et la biodisponibilité de composés hydrophobes dans un sol pollué industriellement par des HAP (goudron de houille). Après élimination rapide du solvant, un inoculum est ajouté (le pré-traitement pouvant inhiber voire détruire la population microbienne du sol). La biodégradation du pyrène et d'autres HAP dans le sol est améliorée grâce au pré-traitement. Les auteurs indiquent que l'amélioration de la biodégradation après le pré-traitement ne peut être attribuée à une augmentation de la solubilité des HAP lors de l'ajout de solvant (d'après leurs calculs). L'explication la plus probable selon eux est que la biodisponibilité des polluants augmente du fait d'une redistribution des HAP depuis la microporosité intra-particulaire ou les phases organiques condensées vers la surface des grains de sols puis la solution du sol, par un processus de diffusion facilité par le solvant organique.

1.2.1.5 Bioslurry

La technique nommée "bioslurry" consiste à traiter un sol (ou un déchet) en réacteur avec de l'eau en quantité suffisante pour maintenir en suspension les particules du sol ou du déchet (pulpe). Elle est essentiellement utilisée dans le cas des sols.

Le principe consiste à réaliser et faciliter la biodégradation des polluants d'un sol dans un réacteur, en ajoutant au sol les nutriments nécessaires aux micro-organismes. Dans le réacteur, un brassage assure un contact et un transfert de masse maximum entre les particules polluées et les micro-organismes. Cette technique est décrite plus en détails dans la partie III.2.2 de ce volet.

Ainsi, le bioslurry permet d'améliorer l'efficacité d'un traitement biologique : il accélère le transfert des polluants vers la phase aqueuse en augmentant la surface de contact entre les particules de sol ou déchet et la solution. L'agitation de la suspension permet de créer une concentration des polluants la plus uniforme possible dans la solution en évitant ainsi le frein diffusionnel sur la couche limite à l'interface solide / solution. Dans le cas d'une biodégradation aérobie, une aération combinée avec un système d'agitation vise à améliorer les transferts d'oxygène et les contacts entre les différentes phases liquide, gazeuse et solide.

Le bioslurry permet de dégrader une large gamme de composés organiques : pesticides, composés organiques halogénés, hydrocarbures parmi lesquels HAP. En revanche, il est peu adapté au traitement de pollutions inorganiques. Cette technique s'adresse à des sols pollués par des substances moyennement biodégradables, type HAP, et pour des sols généralement difficiles à traiter par d'autres techniques comme les sols argileux.

On trouve dans la littérature un certain nombre d'études utilisant la technique du bioslurry avec divers objectifs. De nombreux auteurs se sont intéressés à la cinétique et aux performances de dégradation de diverses molécules susceptibles d'être présentes dans des sols pollués et/ou à l'étude et l'optimisation de la flore microbienne afin d'optimiser la biodégradation.

La biodégradation de plusieurs polluants a ainsi été étudiée avec la technique bioslurry : (Venkata Mohan *et al.*, 2004 ; Kim *et al.*, 2005). Récemment, Venkata Mohan *et al.*, (2006) ont étudié la dégradation du di-éthyl phtalate (DEP) d'un sol pollué dans un réacteur batch (fonctionnement discontinu) séquentiel (technique bioslurry). La bioaugmentation à l'aide d'une microflore issue d'une usine de traitement d'effluents permet d'augmenter la vitesse de biodégradation du DEP. La dégradation du DEP se fait principalement dans la phase aqueuse et dans une moindre mesure à la surface des grains de sol, du fait de la solubilité élevée du DEP.

Plusieurs études concernent également des sols pollués par des explosifs : Fuller et Manning (2004) s'intéressent à la biodégradation du 1,4,6-trinitrotoluène et du 2,4,6-trinitrobenzène dans un réacteur (bioslurry) alimenté par des mélasses utilisées comme co-substrat. Ils étudient en particulier les changements dans la communauté microbienne. Fueller *et al.* (2003) étudient le traitement d'un sol contenant de très fortes concentrations de 2,4,6-trinitrophénylméthyl-nitramine (tétryl). Ils observent une réduction de 99,9 % (de 100000 à moins de 100 mg.kg⁻¹) au bout de 180 à 200 jours. Des modifications du type addition d'engrais, addition de biomasse microbienne ou purge à l'azote ne montrent aucun effet. Zhang *et al.* (2001) traitent des sols fortement pollués par du 2,4-dinitrotoluène (2,4-DNT) et du 2,6-dinitrotoluène (2,6-DNT). Le traitement consiste en un criblage du sol afin de minimiser les problèmes techniques dus aux grosses particules, suivi par un traitement biologique de 3 mois dans 2 réacteurs aérobies (bioslurry) séquentiels "augmentés" avec des bactéries connues pour minéraliser 2,4-DNT et 2,6-DNT. La biodégradation des 2 isomères est rapide et presque complète.

D'autre part, la technique du bioslurry peut aussi être couplée avec des réactions d'oxydation, par exemple par le réactif de Fenton (Ndjou'ou et Cassidy, 2006). Ce type de réactions, qui peut être mis en œuvre avec la technique bioslurry, sera étudié dans le § 1.3.2.

Quelques exemples d'utilisation de la technique du bioslurry à l'échelle industrielle sont présentés dans le § III.2.2.2.

1.2.2 Transferts vers une phase gazeuse

1.2.2.1 Bioventing

Le *bioventing* est un procédé *in situ* de traitement des sites pollués visant à aérer la zone insaturée afin de favoriser l'activité des microorganismes aérobies du sol. Cette technique consiste à renouveler l'air par mise en dépression et/ou injection d'air dans la zone insaturée et à induire des circulations d'air centrées sur et en direction de chaque point d'extraction. En cas de présence de composés organiques volatils, ceux-ci sont entraînés avec les gaz extraits qui doivent donc subir un post-traitement en surface, éventuellement par voie biologique (biofiltre).

La circulation d'air engendrée par le système de *bioventing* assure l'apport d'oxygène gazeux aux micro-organismes indigènes présents dans la zone polluée (et éventuellement d'autres composés jugés utiles); elle favorise également la diffusion des polluants depuis le compartiment intraparticulaire vers la surface des grains de sol, où ils sont davantage biodisponibles. Ainsi, le *bioventing* permet de stimuler la biodégradation aérobie des polluants organiques biodégradables. Quand la biodégradation joue un rôle plus important que la volatilisation dans le traitement de la zone contaminée, le système est décrit sous le nom de *bioventing* (dans le cas contraire, on parle de *venting*).

Le *bioventing* s'applique de façon optimale sur des composés organiques semi-volatils en imprégnation dans la zone insaturée (gazole, ...). Le facteur limitant le plus contraignant pour l'utilisation de ce procédé est la cinétique de biodégradation.

Ce procédé étant mis en œuvre *in situ*, peu de travaux sont réalisés à l'échelle du laboratoire, qui concernent essentiellement des études de faisabilité ou d'optimisation. Ainsi, Morgan *et al.* (1998) s'intéressent au traitement par *bioventing* de la zone insaturée d'un sol pollué par du trichloroéthylène (TCE), du dichloroéthylène et du 1,1,1-trichloroéthane. L'approche adoptée est de fournir aux micro-organismes du sol à la fois de l'oxygène mais aussi des co-substrats permettant de stimuler la biodégradation des polluants cibles (co-métabolisme). Cette étude se fait à la fois à l'échelle du laboratoire et sur le terrain (Dover Air Force Base, Delaware aux Etats-Unis), à proximité d'un bâtiment de maintenance de turboréacteurs. Des co-substrats tels que le toluène et le propane sont apportés en phase gazeuse et améliorent la biodégradation (jusqu'à 19 mg de TCE par kg de sol et par an).

Balba *et al.* (1998) comparent trois approches différentes de bioremédiation sur des sols pollués pendant l'invasion du Koweït : landfarming, compostage en andains, et *bioventing*. Sur une période de 12 mois, jusqu'à 82,5 % et 90,5 % d'abattement ont été obtenus respectivement pour les hydrocarbures totaux et les alcanes totaux. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la technique du *bioventing*.

Des expériences à l'échelle pilote ont été réalisées par Sparrevik et Breedveld (1997) sur un sol pollué par du gazole. Les expériences ont été menées sur une période d'1 an sur 1 m³ de sol excavé, à la température moyenne d'un sol scandinave de 8 °C. Les vitesses de dégradation les plus élevées sont obtenues lorsque l'aération est combinée avec la circulation d'une solution de nutriments à base de nitrate et méta-phosphate (dégradation de 4,5 mg d'hydrocarbures par kg de sol et par jour). Sans nutriments, presque aucune dégradation n'est observée.

Notons que le bioventing peut également être mis en œuvre en conditions anaérobies. Ainsi, Mihopoulos *et al.* (2000) s'intéressent au *bioventing* anaérobie afin de biodégrader le tétrachloroéthylène (PCE) de la zone insaturée d'un sol pollué. L'étude expérimentale est menée en colonne sur un sol inoculé avec des bactéries de "déchloration" réductive. Le gaz injecté est du H₂ (ce qui limite considérablement les possibilités d'application compte tenu des risques associés à l'utilisation ce gaz explosif) qui sert aussi de donneur d'électrons. Les conditions anaérobies s'établissent et le PCE est rapidement converti en chlorure de vinyle.

Un certain nombre d'études s'attachent également à modéliser le phénomène de *bioventing*. Par exemple, Schwarze *et al.* (2004) ont mis au point un modèle numérique d'une unité de *bioventing* équipée de puits horizontaux. Ce modèle est fondé sur les équations régissant les écoulements fluides en milieu poreux. Plusieurs conditions aux limites sont utilisées afin de décrire l'influence de l'injection, et des puits. Ce modèle est validé par des expériences à l'échelle du laboratoire.

1.2.2.2 Injection d'air ("air sparging")

Comme nous l'avons vu dans le volet 2, l'*air sparging* (ou "*stripping*") est un procédé *in situ* permettant de traiter localement la zone saturée. Cette technique consiste à injecter un gaz, le plus souvent de l'air, dans la formation par des puits verticaux et/ou horizontaux. Cette injection a lieu au-dessous du niveau de la nappe d'eau souterraine à traiter. Ensuite, l'air se propage à travers la zone saturée. En instaurant cette interface air/phases du sol (air/eau, air/sol, air/PLNA), l'*air sparging* favorise la volatilisation des substances volatiles présentes dans la zone saturée ainsi que celles éventuellement présentes à l'état de phase liquide non aqueuse (PLNA). En parallèle, la dissolution de l'oxygène de l'air dans la phase aqueuse permet d'augmenter la biodégradation aérobie de certains polluants (on parle alors de biosparging, alors que si la biodégradation est marginale, le terme utilisé est "*air sparging*").

L'*air sparging*, tout comme le venting, est couplé à un réseau de récupération des vapeurs installé dans la zone insaturée. Les vapeurs peuvent ensuite être traitées en surface, éventuellement par voie biologique.

L'*air sparging* permet de traiter des polluants volatils : constante de Henry supérieure à 0,01 à 20 °C et/ou pression de vapeur saturante supérieure à 0,5 mm Hg (67 Pa) à 20 °C. L'*air sparging* est couramment utilisé pour traiter des solvants chlorés et des hydrocarbures pétroliers volatils (essences, ...).

Notons que le stripping peut être utilisé en tant que pré-traitement afin d'extraire des polluants (par exemple en concentration excessive) avant un traitement biologique. Ainsi, l'azote ammoniacal (NH_4^+), présent dans les lixiviats de décharge par exemple, peut inhiber certains traitements biologiques. Il est courant de procéder à un stripping de l'ammonium afin de réduire les concentrations en azote ammoniacal avant traitement biologique. Pour Kargi et Pamukoglu (2003, 2004), dans les cas où la demande chimique en oxygène (DCO) et les concentrations en azote ammoniacal sont élevées (situations qui s'accompagnent souvent de la présence de composés toxiques tels que les métaux lourds), l'efficacité des traitements biologiques des lixiviats est faible. Des opérations de pré-traitement par précipitation avec de la chaux puis stripping de l'ammonium peuvent alors permettre de réduire les concentrations en DCO et ammonium respectivement de 26 % et 44 % (Kargi et Pamukoglu, 2003). L'ajout de charbon actif en poudre (CAP) ou de zéolite en poudre (à des concentrations allant jusqu'à 5 g.L^{-1}) lors du traitement biologique permet d'améliorer l'élimination de l'azote ammoniacal et de la DCO (le taux d'élimination augmente avec la concentration en adsorbant). Les résultats obtenus avec la zéolite sont légèrement meilleurs : une élimination de 77 % et 87 % de la DCO est obtenue respectivement avec le CAP et la zéolite à des concentrations de 2 g.L^{-1} . L'élimination de l'azote ammoniacal est de 30 % et 40 % respectivement avec le CAP et la zéolite à des concentrations de 5 g.L^{-1} après 30 h de fonctionnement (Kargi et Pamukoglu, 2004).

1.2.2.3 Désorption thermique

Bonten *et al.* (1998) rapportent des études de laboratoire visant à associer la désorption thermique (à des températures de 95 et 120 °C, pendant 1 h ou 24 h) à un traitement biologique de sol pollué par des HAP. Un inoculum est ajouté après le pré-traitement thermique qui a bien évidemment un effet létal sur les populations microbiennes du sol. La biodégradation est réalisée avec la technique du bioslurry pendant 21 jours. Les résultats montrent que la biodégradation des HAP résiduels dans le sol est améliorée grâce à la désorption thermique. Une température plus élevée (120 °C au lieu de 95 °C) donne de meilleurs résultats. De même, une durée de désorption plus élevée améliore le résultat (24h au lieu d'1 h). Comme dans le cas de l'utilisation d'un solvant organique étudié par les mêmes auteurs (cf. § 1.2.1.4), l'amélioration de la biodégradation des polluants dans le sol après le pré-traitement est attribuée à l'augmentation de leur biodisponibilité liée à leur migration vers la surface des grains ou en phase gazeuse lors du pré-traitement thermique.

1.3 Procédés réactionnels pour la modification de la structure chimique des polluants

Ce paragraphe fait lien avec la partie III du volet 2. L'étude réalisée montre que ce sont surtout les procédés d'oxydation avancée (POA) et l'ozonation qui ont été testés à l'échelle du laboratoire en tant que pré-traitement avant un traitement biologique.

I.3.1 Ozonation

L'ozonation est essentiellement utilisée en tant que **procédé chimique de pré-oxydation** en vue de transformer le polluant en une forme plus facilement assimilable par les micro-organismes. L'ozone, présent sous forme gaz, s'applique préférentiellement pour le traitement des effluents liquides (Bourgois *et al.*, 2000) mais il existe dans la littérature scientifique de nombreux exemples d'application de l'ozone sur des matrices solides.

Traitement des sols : Nam et Kukor (2000) ont travaillé sur des sols artificiellement pollués par des **HAP** (600 mg.kg⁻¹ de sol). L'ozonation seule s'est révélée efficace uniquement pour l'oxydation des molécules à 2 ou 3 cycles (naphtalène, fluorène, phénanthrène) avec un débit d'air ozoné relativement faible (équivalent à 12 mg O₃.j⁻¹ injectés par barbotage dans un flacon contenant 10 g de sol pollué et 20 mL d'eau). En revanche, la dégradation de molécules plus complexes (pyrène, chrysène...) ne s'observait pas (plus de 90% des polluants initiaux étaient toujours présents dans le sol après 2 jours d'ozonation). En utilisant un procédé de **traitement séquentiel ozonation/biodégradation** (deux jours d'ozonation, soit 2,4 g O₃.kg⁻¹ sol sec, suivi de 4 semaines de biodégradation où un inoculum bactérien capable de dégrader certains HAP est apporté après la phase d'oxydation), les auteurs ont réussi à **éliminer jusqu'à 65% de pyrène et chrysène, qui se sont avérés non biodégradables sans pré-traitement par le consortium bactérien employé.**

Stehr *et al.* (2001) ont également étudié l'ozonation comme pré-traitement avant biodégradation d'un "sol" artificiel pollué (sable dopé avec du phénanthrène à 500-700 mg.kg⁻¹). En l'absence d'un pré-traitement par ozonation, 90% du phénanthrène sont dégradés par les micro-organismes en 24 h d'incubation et en 48 h, tout le phénanthrène est dégradé. Les auteurs ont en revanche constaté que le pré-traitement par ozonation inhibait la dégradation (seulement 75 et 80% de dégradation en 48 h d'incubation après avoir appliqué respectivement 0,188 et 1,214 g O₃.kg⁻¹ sol sec), et la totalité du phénanthrène n'était dégradée qu'après 4 jours. Ceci peut s'expliquer, soit par une inadaptation des micro-organismes aux sous-produits d'oxydation (essentiellement des composés biphenyliques peu biodégradables comme le 2-2-biphényldialdéhyde mais aussi des composés aromatiques simples comme l'acide salicylique), soit à la toxicité de certains de ces sous-produits formés, soit encore à la présence toxique de O₃ résiduel. Cette étude révèle donc que **l'ozonation directe d'une matrice solide ne permet pas toujours d'améliorer la biodégradabilité des polluants qu'elle renferme.** Des études de faisabilité au cas par cas sont donc à recommander.

Traitement des sédiments : des expériences ont été menées par Cassidy *et al.* (2002) sur l'ozonation de **sédiments de rivière** artificiellement pollués par deux **PCBs**, le dichlorobiphényl (DCB) et l'hexachlorobiphényl (HCB) à une concentration globale de 1 g.kg^{-1} . Dans une colonne de 1,5 L contenant une boue de sédiments pollués, un faible débit d'air ozoné (0,5% en volume pour un débit de $0,05 \text{ L.j}^{-1}$) est envoyé pendant 55 jours. Les résultats montrent que **l'ozone permet de dégrader totalement les PCBs** en cassant à la fois les liaisons C-Cl (phénomène montré par l'observation de relargage de Cl^- en solution : 2 mol de Cl^- /mol de DCB et 6 mol de Cl^- /mol de HCB pour, respectivement, 250 et 400 g O_3 /g PCB) et en ouvrant les cycles. Les produits d'oxydation identifiés sont essentiellement les acides formique et oxalique ainsi que certains acides benzoïques. Une **augmentation de la DCO soluble** est donc observée et la phase solide ne contient donc plus de pollution organique. Après centrifugation de la boue, la phase liquide est alors placée, pendant 20 jours, dans des bouteilles contenant de la biomasse et faisant office de bioréacteurs. Les résultats obtenus montre que la DCO soluble est biodégradée totalement.

Zeng et Hong (2002) ont étudié l'ozonation d'une suspension aqueuse de **sédiments** réellement contaminés par du **goudron de houille** (30 g dans un litre de solution aqueuse). Les auteurs ont montré que le pré-traitement par ozonation améliorait la disponibilité aux micro-organismes et la biodégradabilité des polluants, malgré une légère augmentation de la toxicité dans la phase aqueuse après ozonation.

Les études publiées montrent donc qu'un pré-traitement par ozonation permet effectivement d'améliorer l'efficacité du traitement biologique de sédiments pollués par des molécules relativement récalcitrantes comme les PCB ou les HAP.

Traitement des boues résiduaires : La masse de boue produite par les stations d'épuration d'eaux usées urbaines ou industrielles est souvent volumineuse et visqueuse, contenant de nombreux composés organiques et minéraux ayant une faible capacité de déshydratation. Ces boues sont la plupart du temps mécaniquement déshydratées à l'aide de centrifugeuses ou de presses, mais ces procédés ne permettent pas d'atteindre des teneurs en matières sèches satisfaisantes. Plusieurs études font état de l'application d'un **traitement par ozonation pour réduire le volume de boues et améliorer sa déshydratation** (Sakai *et al.*, 1997 ; Kamiya et Hirotsuji, 1998 ; Deleris *et al.*, 2000 ; Yeom *et al.*, 2002 ; Lee *et al.*, 2005). L'ozonation permet d'une part de solubiliser la boue (hydrolyse partielle des solides en suspension), et d'autre part de la minéraliser partiellement (oxydation partielle de la matière organique dissoute).

Deleris *et al.* (2000) ont montré que plus de la moitié du carbone obtenu en solution après ozonation de boues se trouve dans des molécules facilement qui peuvent donc être par la suite traitées biologiquement. L'ozonation par intermittence est préférée à l'ozonation en continu car elle permet de réduire le volume de boue de 50% avec seulement 30% de la dose d'ozone nécessaire pour une ozonation en continu (Kamiya et Hirotsuji, 1998). Le coût du procédé d'ozonation a été estimé plus faible que celui des procédés classiques de traitement des boues, en tenant compte de leur déshydratation et de leur élimination (Yasui *et al.*, 1996 ; Sakai *et al.*, 1997).

I.3.2 Procédés d'oxydation avancée

I.3.2.1 Procédé Fenton

De nombreux exemples existent dans la littérature sur l'utilisation du réactif de Fenton (peroxyde d'hydrogène et ions ferreux en milieu acide, voir la fiche procédé n°11) sur des matrices solides (essentiellement sols et sédiments) en tant que pré-traitement avant un traitement biologique pour améliorer la biodégradabilité de polluants réfractaires ou toxiques. Sa mise en œuvre, lors d'un **traitement ex situ**, passe généralement par une **première étape de lavage ou d'extraction des polluants adsorbés sur la phase solide** (par solvants, tensio-actifs ou molécules cages si les polluants sont hydrophobes). La solution obtenue est alors oxydée par les radicaux OH^{*} issus de la réaction de Fenton.

Traitement des sols : les travaux couplant un procédé fenton classique avec un traitement biologique ont essentiellement porté sur un type de polluant : les **hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les HAP doivent préalablement être extraits du sol**. Ainsi, Lee et Hosomi (2001a) ont proposé de laver un sol fortement concentré en anthracène (500 mg.kg⁻¹) en utilisant de l'éthanol (1 L.kg⁻¹ de sol). L'oxydation du polluant dans la solution extraite par le réactif de Fenton produit principalement du 9-10 anthraquinone, trois fois plus biodégradable que le polluant initial.

Dans une autre étude, Lee et Hosomi (2001b) ont utilisé un sol pollué artificiel (particules d'andosol dopées avec du benzo[a]anthracène (B(a)A) à 500 mg.kg⁻¹). Par comparaison avec un pré-traitement à l'eau, ou avec une solution de surfactant (dodécylsulfate de sodium à 10⁻² mol.L⁻¹), seul le pré-traitement à l'éthanol permet de rendre le polluant disponible en le désorbant, et celui-ci est ensuite efficacement dégradé par le réactif de Fenton. Les auteurs ont de plus mis en évidence l'avantage d'associer l'oxydation chimique à une biodégradation, en raison de la formation par oxydation de composés plus biodégradables que la molécule mère (en l'occurrence ici, le produit d'oxydation majoritaire est le B(a)A-7,12-dione). Ainsi, les conditions optimales de dégradation combinent, pour 1 g de sol, 1 mL d'éthanol, 0,2 mL de solution de Fe²⁺ à 0,5 mol.L⁻¹ et 0,3 mL de H₂O₂ à 30% massique. Dans ces conditions, 98% du benzo[a]anthracène est dégradé dans une chaîne de traitement constituée de 24 h d'oxydation chimique par le réactif de Fenton suivies de 63 jours de traitement biologique, contre 12% seulement sans oxydation préalable.

Nam *et al.* (2001) comparent l'effet du **réactif de Fenton** comme procédé de pré-traitement et comme procédé de post-traitement d'un traitement biologique. Pour ce faire, un sol est pollué artificiellement avec sept HAP de 2 à 5 cycles (à une concentration totale en HAP de 600 mg.kg^{-1} de sol) et un consortium bactérien est apporté pour dégrader ces HAP. Afin de travailler à un pH proche de la neutralité, les auteurs ont modifié le réactif de Fenton en ajoutant des agents chélatants (catéchol et acide gallique) pour empêcher la précipitation de sels ferriques. Ainsi, ils ont préparé une boue en mélangeant 10 g de sol pollué dans 20 mL d'eau distillée. Cette boue est alors traitée en premier soit biologiquement, soit chimiquement. Les paramètres de la phase d'oxydation par la réaction modifiée de Fenton sont : 2 g de H_2O_2 à 30 %, 323 mg de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ correspondant à une concentration molaire de 0,07 M et une concentration identique pour les agents chélatants, la réaction se déroulant pendant 24 h. Il ressort de cette étude que **de bien meilleurs résultats sont obtenus lorsque le traitement biologique constitue la première étape du traitement** (2% de HAP à 2 ou 3 cycles et 30% de HAP à 4 ou 5 cycles restant en solution après la combinaison traitement biologique-fenton modifié contre respectivement 30% et 75% après la combinaison fenton modifié-traitement biologique). En effet, pour un sol contenant majoritairement des polluants facilement biodégradables (comme des HAP à 2 cycles ici), il est préférable de d'abord traiter biologiquement la solution pour que le réactif de Fenton n'attaque ensuite que les composés les plus récalcitrants. En revanche, pour une solution d'extrait de sol ne contenant majoritairement que des composés biorécalcitrants (tels des HAP à plus de quatre cycles), il serait plus judicieux de réaliser un pré-traitement par oxydation chimique, et notamment Fenton.

Traitement des boues résiduaires : comme pour l'ozonation (voir paragraphe précédent), le procédé Fenton est appliqué à des boues afin de réduire leur volume et d'améliorer leur déshydratation. Neyens *et al.* (2002) ont appliqué le réactif de Fenton à des boues épaissies. Les résultats montrent qu'à pH 3, l'ajout de H_2O_2 et Fe^{2+} à $1,1 \cdot 10^{-2}$ et $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement, permet de réduire la matière sèche de 20% et d'améliorer la déshydratation avec une réduction de 30% du volume total de la boue. Mustranta et Viikari (1993) ont étudié l'influence de l'oxydation par le réactif de Fenton des boues sur les caractéristiques de l'effluent obtenu. Ils ont observé une augmentation de la biodégradabilité du fait de la formation de sous-produits plus facilement oxydables et plus biodégradables tels que des acides carboxyliques simples (notamment l'acide formique), ou le formaldéhyde. Le traitement sans ajout de fer est aussi efficace en raison d'une teneur suffisante en fer dans la boue qui permet d'initier la réaction de Fenton.

I.3.2.2 Procédés de photo-oxydation sous ultraviolets

Comme indiqué au paragraphe III.3.2 du volet 2 de cette étude, la photo-oxydation sous UV associée à des oxydants ou à des photocatalyseurs est essentiellement utilisée pour le **traitement d'effluents liquides** peu colorés et peu chargés en matières en suspension. L'utilisation de ce procédé en vue d'une association avec un traitement biologique pour dépolluer un sol, un sédiment ou un déchet est donc limitée, notamment à cause de la faible pénétration des rayons UV dans des milieux troubles ou colorés, et *a fortiori* dans des milieux solides. En revanche, pour le traitement d'eaux résiduelles industrielles, cette association est tout à fait envisageable.

Aussi, bien que le traitement d'effluents liquides ne soit pas l'objet de cette étude, il nous est apparu intéressant de détailler les travaux de Pulgarin *et al.* (1999) sur la **stratégie développée** pour étudier la **faisabilité d'une association entre un procédé d'oxydation avancée et un procédé biologique**. Cette approche, claire et pédagogique, pourrait être appliquée à tout type de procédés réactionnels modifiant la structure chimique des polluants afin de les rendre biodégradables.

Pulgarin *et al.* (1999) étudient la faisabilité d'une dégradation d'une molécule particulière que l'on retrouve souvent dans les eaux résiduelles de tanneries, l'acide p-nitrotoluène-ortho-sulfonique (p-NTS). Cette dégradation est envisagée en couplant un réacteur photo-fenton de 0,4 L (voir le paragraphe III.3.2.4 du volet 2) avec un réacteur biologique à lit fixé de 1 L (voir Figure 18). Dans un premier temps, ils constatent que le p-NTS (à une concentration de 1 g.L⁻¹) est totalement non-biodégradable, même par des bactéries acclimatées pendant 35 jours.

Ils s'intéressent alors uniquement au procédé d'oxydation avancée. En travaillant en continu à différents débits d'alimentation (de 1 à 15 mL.min⁻¹ correspondant à des temps de séjour τ dans le photo-réacteur de 6,67 à 0,45 h), tout le p-NTS est dégradé à chaque expérience. En revanche, seul 60% de la DCO initiale est éliminée lorsque τ est égal à 0,45 h contre 95% pour τ égal à 6,67 h. Les derniers 35% de DCO éliminée représentent près de 90% du coût énergétique total (275 US\$ par kg de DCO éliminée contre 2500 US\$) : l'intérêt du couplage photo-fenton/traitement biologique s'avère alors évident.

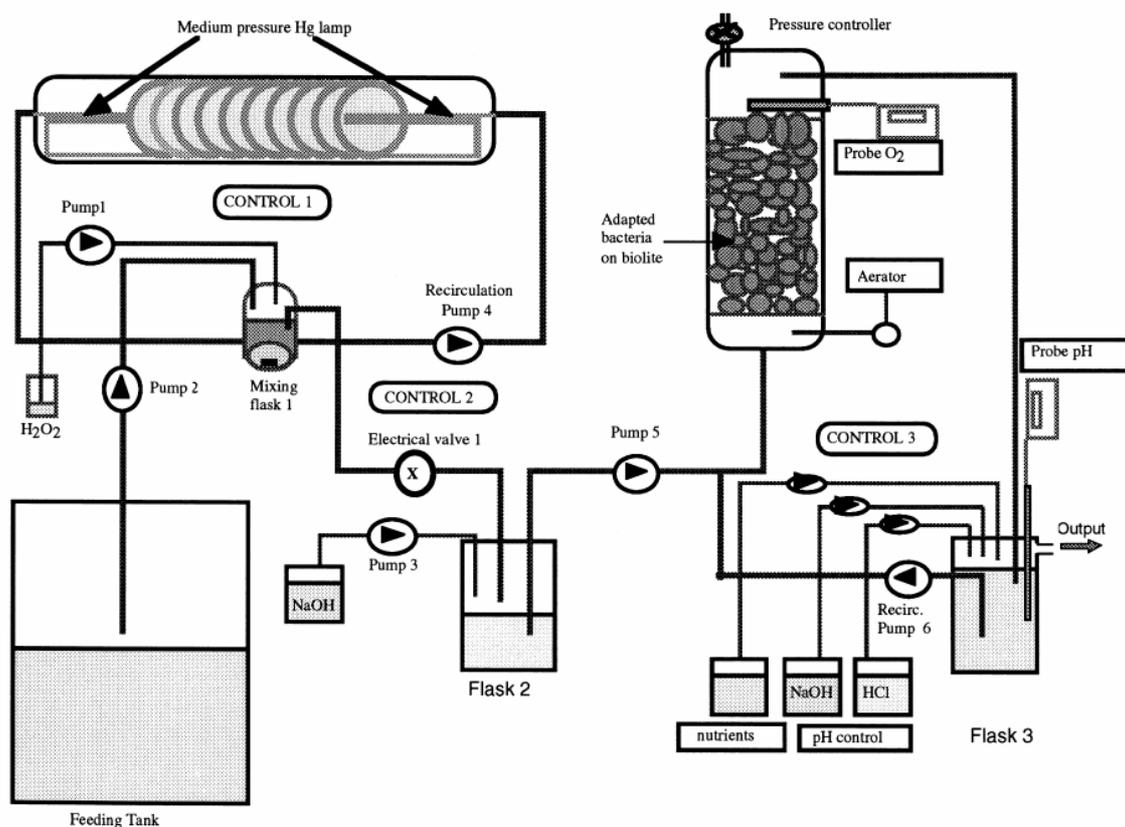


Figure 18 : Schéma de l'installation couplant photo-fenton et traitement biologique (Pulgarin *et al*, 1999)

Pulgarin *et al.* (1999) développent ensuite une **méthodologie** pour s'assurer que le **pré-traitement chimique** soit **bénéfique** à un **traitement biologique**. Les deux points essentiels de cette méthodologie sont :

1. Elimination totale du polluant non-biodégradable (vérifié dans le cas du p-NTS).
2. Suivi de la biodégradabilité des produits formés lors de l'oxydation.

Pour le second point, trois paramètres globaux sont choisis :

- **l'état d'oxydation moyen** (EOM) défini par : $EOM = 4 \frac{COT - DCO}{COT}$. L'EOM varie de -4 pour CH_4 à +4 pour le CO_2 .
- **Le rapport** $\frac{DBO_5}{DCO}$: à partir de 0,4, on considère généralement le milieu comme biodégradable.
- **La toxicité** du milieu évaluée par un test Microtox® et l'indice $\frac{1}{CE_{50}}$, où CE_{50} est la concentration en $mg.L^{-1}$ à partir de laquelle l'effet observé (ici la bioluminescence) est de 50%.

Pour l'oxydation du p-NTS, au bout de 50 min de photo-traitement en réacteur fermé (300 μL de H_2O_2 ajoutés toutes les 5 min, concentration initiale de Fe^{3+} de 75 mg.L^{-1}), l'EOM passe de -0,75 à 1,5, le rapport $\frac{\text{DBO}_5}{\text{DCO}}$ augmente de 0 à 0,5 et l'indice $\frac{1}{\text{CE}_{50}}$ diminue de 6 à près de 0 (mg.L^{-1})⁻¹: le pré-traitement par photo-fenton permet donc une biodégradation de l'effluent contenant le p-NTS. Il ne reste plus qu'à l'appliquer.

Dans un premier temps, le procédé a été testé en continu à un débit de 15 mL.min^{-1} ($\tau = 0,45 \text{ h}$) : si 53% de la DCO initiale est éliminée par photo-fenton, seule 14% est éliminée par traitement biologique. Ce faible abattement ne peut s'expliquer par le caractère bio-récalcitrant des intermédiaires réactionnels vu les résultats obtenus en batch mais plutôt par **l'effet inhibiteur du peroxyde d'hydrogène résiduel**. Aussi, les auteurs décident d'appliquer plutôt un mode semi-continu :

- Réaction en batch dans le photo-réacteur durant 70 min, temps suffisant pour rendre les produits d'oxydation biodégradables et éliminer le résiduel d' H_2O_2 .
- Neutralisation de l'effluent en sortie du photo-réacteur.
- Réaction biologique dans la colonne à lit fixé.

En appliquant ce procédé, tout le p-NTS est dégradé et 91% de la DCO initiale est éliminée en deux heures. Le coût énergétique estimé est de 420 US\$ par kg de DCO éliminée.

Cette stratégie a alors été appliquée avec succès par des membres de l'équipe de Pulgarin lors de travaux sur d'autres polluants (Sarria *et al.*, 2001, 2003). Ainsi, Parra *et al.* (2000) ont étudié la faisabilité de la dégradation de deux herbicides, l'isoproturon et le métobromuron. Ils ont constaté que le couplage photo-fenton/traitement biologique s'avère peu efficace pour le métobromuron, le rapport $\frac{\text{DBO}_5}{\text{DCO}}$ ne variant guère (passant de 0 à 0,1). La formation d'intermédiaires bromates lors de l'oxydation chimique ne permet pas une biodégradation. En revanche, l'isoproturon est totalement éliminé ainsi que 95% de la DCO initiale en 2h15 de traitement.

Traitement de lixiviats : Morais et Zamora (2005) ont testé deux procédés de photo-oxydation sous ultraviolets (UV/H₂O₂ et UV/H₂O₂/Fe²⁺) pour améliorer la biodégradabilité de lixiviats provenant de décharge d'ordures ménagères (DCO = 5200 mg.L⁻¹, $\frac{DBO_5}{DCO} = 0,13$). Les conditions optimales des deux POAs (3 g.L⁻¹ de peroxyde pour le procédé UV/H₂O₂ et 2 g.L⁻¹ de peroxyde catalysé par 10 mg de Fe²⁺ pour UV/H₂O₂/Fe²⁺) permettent d'obtenir, après 60 min de pré-traitement, un abattement de 50% de la DCO, de consommer tout le peroxyde d'hydrogène et d'augmenter le rapport $\frac{DBO_5}{DCO}$ jusqu'à 0,42. La solution ainsi pré-oxydée est alors envoyée dans un réacteur biologique séquentiel,ensemencé par des bactéries provenant d'une station d'épuration. Au bout de 72 h de traitement biologique, 90% de la DCO initiale est éliminée alors que seule 30% l'avait été sans pré-traitement chimique.

D'autres types de procédés de photo-oxydation sous ultraviolets ont été étudiés dans la littérature (par exemple : TiO₂/UV par Li et Zhang, 1996, pour traiter des effluents colorés de tanneries) tout comme des procédés électrochimiques d'oxydation avancée (Oturán *et al.*, 2001, Lin et Chang, 2000), toujours dans l'optique d'améliorer la biodégradabilité mais nous ne les détaillerons pas dans cette étude dans la mesure où il s'agit toujours d'oxydation d'effluents liquides.

II BREVETS

L'analyse des brevets déposés sur les associations entre procédés biologiques et procédés mécaniques, physico-chimiques ou thermo-chimiques montre que la plupart concerne le traitement de sols pollués, peu de brevets étant déposés pour le traitement des autres matrices solides. Après une première lecture, la majorité des brevets retenus ne sont utilisables que lors d'un traitement *in situ* des sols, domaine qui ne relève pas du champ de notre étude. Pourtant, il nous est apparu intéressant d'examiner quel type de procédés était mis en avant dans ces inventions dans la mesure où certaines approches peuvent également être applicables lors d'un traitement *ex situ*.

II.1 Optimisation des conditions du milieu

Ces brevets visent à améliorer les conditions physico-chimiques du milieu sur l'activité microbienne (voir volet 2, paragraphe I.3). Il s'agit essentiellement de formulations particulières de mélanges de nutriments (Orolin *et al.*, 1999, Lauer et Kopp, 1999) ou de la façon d'injecter ces nutriments dans le sol étudié (Graves et Leavit (1992) proposent ainsi d'injecter les nutriments en phase gazeuse dans le sol). Orolin *et al.* (1999) proposent, pour promouvoir l'activité de micro-organismes indigènes lors de la dégradation de polluants organiques (composés aliphatiques halogénés), un mélange comprenant :

- Till glaciaire : à la base, c'est un dépôt composé d'argile, de limons et de particules minérales laissés lors du retrait de glaciers. Ce matériau est disponible commercialement sous forme de poudre et fournit les éléments minéraux essentiels à la croissance des bactéries indigènes (Mg, Mn, P, Fe, ...). Les auteurs préconisent d'introduire 1 à 5 g.L⁻¹ de till glaciaire dans le mélange.
- Fer dérivé (citrate ferrique, sulfate ferreux, ...) de 30 à 100 ppm en masse.
- Sels de sulfate de 75 à 250 ppm.
- Donneurs d'électrons : benzoate de sodium, de 50 à 75 ppm.
- Extrait de levures : ils conseillent des solutions commerciales renfermant un large éventail d'acides aminés et de vitamines à une concentration variant de 1 à 5 g.L⁻¹.
- Composés phosphorés respectant le ratio 100 : 1 pour C : P.
- Composés azotés respectant le ratio 100 : 5 pour C : N. Ils préconisent l'utilisation de l'urée.

L'application d'une solution de ce mélange, dans le cas d'un traitement *ex-situ*, peut être envisagée dans un bio-slurry ou un biotertre avec possibilité d'ajouter éventuellement du compost ou des tensio-actifs selon les situations. Un des exemples donnés dans le brevet (Orolin *et al.*, 1999) sert à traiter un sol contenant du dichlorobenzène, trichloroéthane, trichloroéthène et tétrachloroéthylène.

Un autre moyen d'optimiser les conditions de développement des micro-organismes dans leur milieu est l'utilisation d'une source d'oxygène solide à diffusion lente pour les bactéries aérobies. Hoover-Davis et Vesper (2003) utilisent ainsi le percarbonate de sodium micro-encapsulé dans des billes de chlorure de polyvinylidène. Lors d'un traitement in-situ de sols pollués, après avoir fracturé le sol, les billes sont introduites en présence d'eau pour former une boue. Cet ensemble joue également le rôle d'agent de soutènement pour empêcher les fractures dans le sol de se refermer après relâchement de la pression d'injection. Ce procédé peut également permettre d'acheminer les nutriments nécessaires au développement des bactéries. Il est utilisé pour dépolluer des sols contenant des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène).

II.2 Transfert des polluants vers une phase liquide

Les brevets répertoriés dans ce domaine visent à transférer les polluants vers une phase aqueuse afin de les rendre plus accessibles aux micro-organismes (voir volet 2, paragraphe II.1). Les brevets analysés concernent essentiellement l'utilisation et la composition de tensio-actifs pour le lavage de sols pollués.

Varadaraj (1997) propose ainsi d'utiliser un tensio-actif non-ionique, l'ester de sorbitan, avec un mélange de solution hydrocarbonée contenant du menthadiène et de l'alcool de menthadiène. Selon l'auteur, ce mélange est à ajouter lorsque l'on observe un arrêt de l'activité microbienne malgré l'apport de nutriments. Une fois le mélange de tensio-actifs injecté à la boue de sol pollué (traitement en bioslurry), l'auteur préconise d'ajouter une nouvelle fois des nutriments (avec un ratio C : N : P de 100 : 2 : 0,2) pour observer une augmentation de la biodégradation.

Varadaraj et Brons (1998) continuent sur cette idée en brevetant cette fois-ci l'utilisation d'un clathrate (ou molécules cages emprisonnant d'autres molécules) mélange tensio-actif / nutriments composé principalement de 80 % en masse d'urée et 20 % d'un tensio-actif non-ionique. Cette formulation brevetée permettrait à la fois de solubiliser en phase aqueuse le polluant peu soluble, et également de fournir aux micro-organismes les nutriments susceptibles d'améliorer la biodégradation du polluant considéré.

Lajoie *et al.* (1997) ont breveté un procédé complet pour éliminer les polychlorures biphényles (PCB) présents dans les sols à une concentration comprise entre 50 et 500 ppm. Ce procédé consiste en :

- Un lavage du sol par un tensio-actif (TA) non-ionique biodégradable. Ce TA doit permettre d'augmenter la solubilité des composés hydrophobes, d'assurer le transport du polluant vers les micro-organismes, et de servir de support de croissance pour les souches microbiennes. De nombreux TA sont cités dans le brevet, notamment le Brij-30 (alkylethoxylate), le 1-dodécanol ou encore le polyéthylène glycol.

- La solution de lavage est envoyée dans un bioréacteur où des souches spécifiques à la biodégradation à la fois des PCBs et du TA sont sélectionnées (notamment *Pseudomonas putida* et *Alcaligenes eutrophus*). Les différents PCBs sont partiellement dégradés en leurs acides chlorobenzoïques correspondants. Lors de la disparition progressive du TA, due à sa biodégradation, une partie de PCB résiduel va se "désolubiliser". Il s'adsorbe alors sur un matériau inerte à la biodégradation (sable fin, particules en céramique ou plastique...).
- La troisième étape du procédé consiste ensuite en une séparation solide / liquide pour éliminer le solide où le PCB s'est déposé. Cette séparation peut se faire par décantation, flottation ou filtration selon le matériau inerte employé.

II.3 Procédés réactionnels

Très peu de brevets portent sur l'association entre procédés réactionnels et traitement biologique.

Lessard (2005) a breveté un traitement in-situ de sols ou de nappes phréatiques par traitement séquentiel :

- injection de peroxyde d'hydrogène (voir volet 2, paragraphe III.1.2) dans la zone contaminée par l'intermédiaire de points d'injection verticaux.
- suivie d'une injection, par le même canal, de micro-organismes et de nutriments pour relancer la dégradation microbienne qui aurait pu être arrêtée suite à l'introduction de l'oxydant.

Les détails du brevet portent essentiellement sur des caractéristiques propres au traitement *in situ* et ne sont donc pas développés dans cette partie.

II.4 Autres brevets

Lors de la recherche bibliographique sur les brevets couplant un traitement biologique avec un autre traitement, des procédés plus marginaux sont ressortis :

- Derk *et al.* (1998) proposent d'appliquer un courant électrique dans le sol pour chauffer le sol et le maintenir à une température améliorant les conditions de biodégradabilité des HAP (températures comprises généralement entre 25 et 40°C). *La dépense énergétique associée nous paraît probablement rédhibitoire, du fait notamment de la faible conductivité électrique de la plupart des sols.*

- Des micro-organismes peuvent s'avérer être prédateurs d'autres micro-organismes (notamment les protozoaires envers les bactéries). Tsunehiro *et al.* (1997) s'intéressent à ce problème lors du traitement biologique de sols pollués où l'activité des bactéries pouvant dégrader les polluants présents dans les sols pourrait diminuer à cause de leur prédation par des protozoaires. (*Notons que cette limitation nous paraît extrêmement improbable*). Les auteurs proposent alors d'exploiter le principe de la chimiotaxie : mouvement des cellules microbiennes vers (chimiotaxie positive) ou loin (chimiotaxie négative) d'une substance en réponse à son gradient de concentration. Dans l'exemple donné dans le brevet, le chlorure de potassium (KCl) joue un rôle de chimiotaxie négative envers les protozoaires. En disséminant le KCl dans la zone contaminée, ce dernier éloignerait les protozoaires, en permettant aux bactéries, moins sensibles, de poursuivre leur action de biodégradation. *La pertinence de ce brevet et son applicabilité nous paraissent très faibles.*
- Mueller *et al.* (1997) proposent une biodégradation en deux étapes de sols pollués par de la créosote et du pentachlorophénol. Dans le premier bioréacteur, des souches bactériennes vont s'attaquer aux HAP et aux composés phénoliques de faible poids moléculaire. Dans le second bioréacteur est alors introduit une souche bactérienne, *Pseudomonas paucimobilis*, spécifique à la dégradation des polluants de poids moléculaire plus important. Cette souche ne serait pas ainsi inhibée par les composés de faible poids moléculaire, ceux-ci étant éliminés lors de l'étape de pré-traitement. *Là aussi, la pertinence du brevet nous paraît faible au regard des difficultés de survie de souches pures exogènes introduites dans un milieu complexe comme un sol pollué.*

III EXEMPLES D'APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Les résultats de notre analyse révèlent qu'il existe très peu d'exemples industriels illustrant l'utilisation de procédés non biologiques dans l'objectif d'améliorer l'efficacité de bioprocédés de traitement *ex situ* de déchets ou sols pollués. On constate que les applications industrielles recensées concernent de manière quasi exclusive l'utilisation de procédés non réactionnels pour la préparation des milieux avant traitements biologiques. C'est le cas des procédés de pré-traitement mécano-biologique (PTMB) des déchets organiques, et des plateformes centralisées de traitement biologique de terres polluées. L'association oxydation en voie humide (OVH) et traitement biologique commence également à être utilisée industriellement pour le traitement des boues de stations d'épuration. Ce couplage est un peu à la marge de cette étude dans la mesure où l'utilisation de l'OVH ne permet pas en soi une amélioration du traitement biologique des boues mais est néanmoins présenté.

Ce paragraphe est donc divisé en 3 parties concernant successivement le traitement des déchets organiques, le traitement des sols pollués et le traitement des boues de STEP.

III.1 Traitement des déchets organiques

Concernant les déchets organiques, les applications industrielles existantes sont des installations de Pré-Traitement Mécano-Biologique (PTMB) de déchets (le plus souvent déchets des ménages) (voir § I.1.1.2 du volet 2).

PTMB est un terme générique qui désigne l'utilisation de plusieurs types de procédés mécaniques et biologiques qui peuvent être combinés avec un large éventail de possibilités afin de répondre à divers objectifs. Les quatre principaux objectifs sont les suivants (Juniper, 2005) :

- Production d'un résidu solide stabilisé biologiquement destiné à l'enfouissement ;
- Utilisation du résidu solide en tant que compost (amendement de sol),
- Utilisation du résidu solide en tant que combustible,
- Production de biogaz,

Une installation peut permettre d'atteindre plusieurs de ces objectifs. Dans la plupart des cas, des fractions de déchets potentiellement recyclables telles que le verre, les plastiques et les métaux sont aussi récupérés.

Les procédés mécaniques peuvent être associés :

- soit à un traitement aérobie (dans les cas où le résidu solide est utilisé en tant qu'amendement du sol, en tant que combustible ou destiné à l'enfouissement),
- soit à un traitement anaérobie ou mixte dans les cas où on cherche à produire du biogaz.

Plusieurs installations de PTMB sont décrites ci-après afin d'illustrer les objectifs énoncés précédemment. Les données concernant ces installations (à l'exception de l'installation de Mende) sont issues d'un rapport très complet sur les PTMB réalisé par le bureau Juniper (2005) auquel le lecteur pourra se reporter pour des informations complémentaires (performances, bilan matière et énergie, ...).

III.1.1 Pré-traitements mécano-biologiques et traitement aérobie

Deux installations de PTMB sont présentées dans cette partie :

- l'installation de Mende (France), qui a pour principal objectif la stabilisation biologique de la matière organique biodégradable avant stockage en Centre de Stockage de Déchets Ultimes (CSDU),

- l'installation de Dresden (Allemagne), dont l'objectif principal est l'obtention d'un résidu solide combustible.

III.1.1.1 Installation de PTMB de Mende

Situé à 7 km de Mende (Lozère), le site de Redounel (Figure 19), d'une superficie de 40 hectares est intégré dans un environnement forestier qui forme une barrière naturelle contre les envols. Le site, dont l'activité a démarré en juillet 2003, est le premier site en France de pré-traitement mécano-biologique de déchets ménagers et assimilés (DMA). Dimensionné pour traiter 25 000 tonnes de déchets par an, il en reçoit actuellement environ 21 900, soit une moyenne de 60 tonnes par jour.

L'installation réalise un traitement poussé des déchets pour stabilisation avant enfouissement. Elle comporte une zone de contrôle des déchets entrants (avec pont bascule et radiodétection), une plate-forme de PTMB, 12 casiers de stabilisation aérobie avec aération contrôlée, une plate-forme de maturation et un centre de stockage composé de trois alvéoles (encombrants, déchets mis en balles, déchets stabilisés) associées à trois bassins de collecte des lixiviats et un bassin de rétention des eaux pluviales. Les traitements mécaniques sont utilisés ici pour préparer le déchet afin d'améliorer l'efficacité du traitement biologique de stabilisation aérobie.

Les déchets, acheminés par tapis roulant, sont tamisés dans un trommel muni de couteaux et de deux grilles de mailles 70 et 450 mm, afin d'être séparés en trois fractions :

- la fraction **> 450 mm** est évacuée vers l'alvéole 3, réservée aux encombrants ;
- la fraction **< 70 mm** est transférée vers l'un des 6 casiers de stabilisation aérobie réservés à cette fraction, où elle subit pendant 5 à 6 semaines une aération forcée (insufflation d'air) et deux brassages par changement du casier ;
- la fraction **70 - 450 mm** est introduite (avec ajout de lixiviats ou de boues de station d'épuration) dans un BRS (Bioréacteur aérobie Rotatif Séquentiel), où elle séjourne 2 à 3 jours. En sortie du BRS, un deuxième trommel, muni d'une grille de 50 mm, effectue une nouvelle séparation granulométrique en deux fractions :
 - la fraction **> 50 mm** subit un déferrailage, puis est mise en balles. Les balles sont ensuite orientées vers l'alvéole 2 qui leur est réservée ;
 - la fraction **< 50 mm** est, comme la précédente fraction **< 70 mm**, est transférée vers l'un des 6 casiers de stabilisation aérobie réservés à cette fraction où elle subit le même traitement.

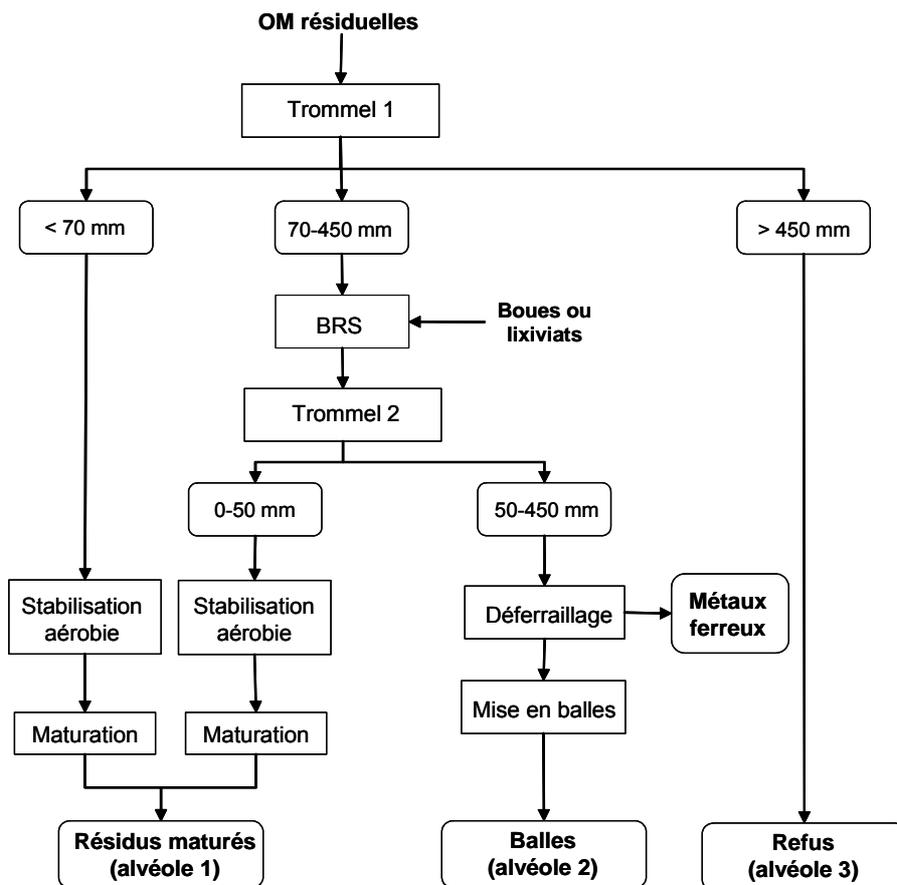


Figure 19 : Schéma de l'unité de pré-traitement mécanique et biologique de Mende (France)

Une fois stabilisées, les deux fractions fines sont disposées en andain de maturation pour 8 à 12 semaines. Après maturation, elles sont déposées dans l'alvéole 1 réservée aux déchets biologiquement stabilisés. Les déchets stockés sont régulièrement recouverts pour éviter les envols. Il n'existe pas de dispositif de récupération des gaz.

Les métaux ferreux valorisés représentent environ 2,7 % (massique) de la matière sèche (MS) entrant dans l'installation et environ 25 % de la matière sèche entrante est biodégradée.

III.1.1.2 Installation de PTMB de Dresden (Allemagne)

L'unité de Dresden permet de traiter 85000 tonnes/an d'ordures ménagères résiduelles. Elle est opérationnelle depuis 2001. Cette installation est schématisée sur la Figure 20.

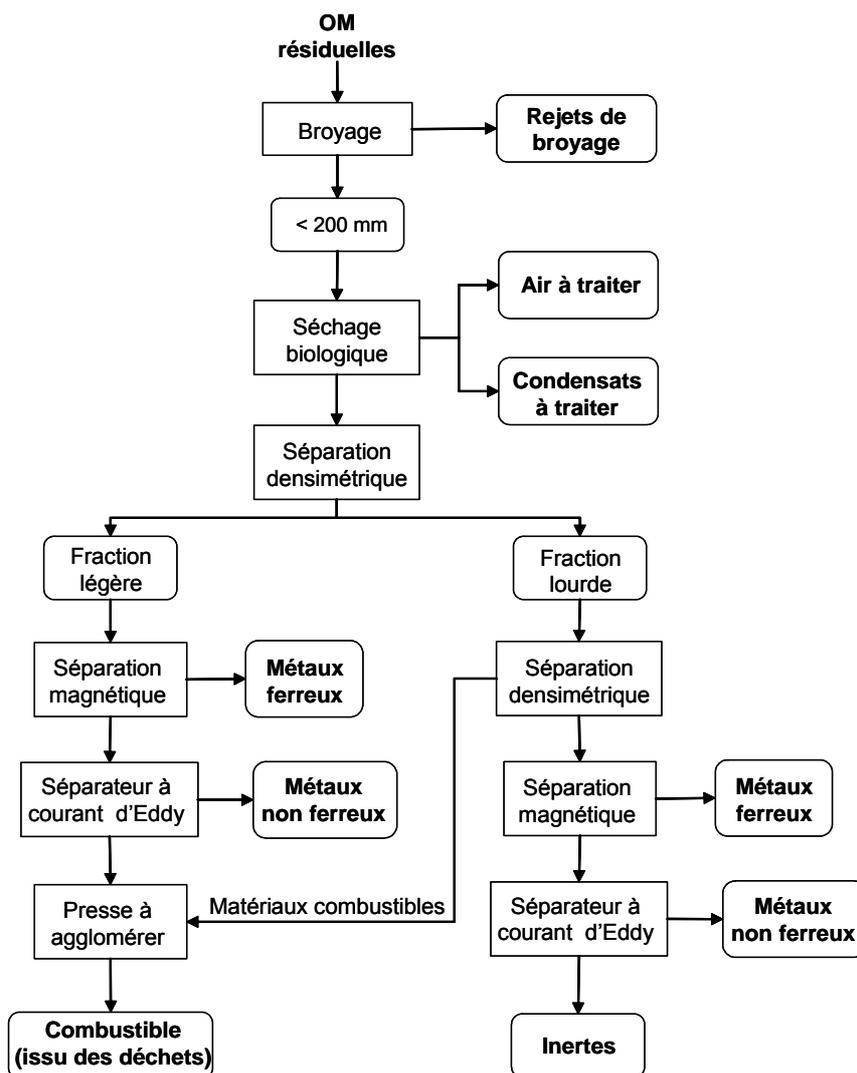


Figure 20 : Schéma de l'unité de pré-traitement mécanique et biologique de Dresden (Allemagne)

Les déchets sont chargés vers l'un des 2 broyeurs grâce à un grappin automatisé. L'opération de broyage permet de réduire la taille des particules jusqu'à moins de 200 mm. Le déchet broyé est transféré vers un réservoir de stockage après une première séparation des métaux ferreux. Ces pré-traitements mécaniques ont pour rôle d'améliorer l'efficacité du traitement biologique qui suit.

Un deuxième grappin prend le matériau pour alimenter l'un des sècheurs biologiques. L'opération de remplissage est automatisée. Le même grappin est utilisé pour enlever et remettre le couvercle du sécheur biologique et décharger le déchet séché biologiquement.

Le déchet séjourne dans les compartiments de séchage biologique pendant 7 jours en conditions aérobie, mais aucune eau n'est ajoutée au déchet de sorte que la chaleur produite par la biodégradation aérobie de la matière organique conduit à un assèchement du déchet. La perte de masse est de l'ordre de 30 % dans cette opération.

Le débit d'air introduit est ajusté en fonction des mesures en ligne du taux de dioxyde de carbone et de la température. La température dans les compartiments atteint environ 50 °C en une demi-journée et est maintenue. La plus grande partie de l'air est recirculée après avoir été refroidie dans un échangeur de chaleur. Lorsque le taux de dioxyde de carbone atteint une valeur limite, de l'air est soutiré et traité par un système d'oxydation thermique régénérative. Cette configuration permet de diminuer les volumes d'air à traiter.

Le déchet séché biologiquement est ensuite transféré vers des étapes de post-traitement où les inertes et autres polluants lourds sont enlevés. Il y a deux étapes de séparation densimétrique. La première permet de séparer la fraction légère de la fraction lourde et la deuxième permet de récupérer les matériaux combustibles de la fraction lourde. Après chaque étape de séparation densimétrique, les métaux ferreux et non ferreux sont récupérés. Le combustible récupéré est composé majoritairement de papiers, cartons, textiles, bois, plastiques et autres combustibles fossiles.

III.1.2 Pré-traitements mécano-biologique et traitement anaérobie ou mixte

Lorsque le pré-traitement mécano-biologique inclut un traitement anaérobie, l'objectif est de pouvoir produire du biogaz en vue d'une valorisation énergétique en plus de l'obtention d'un déchet stabilisé ou combustible. Les pré-traitements mécaniques ont alors pour objectif de préparer le milieu afin de faciliter la digestion anaérobie de la matière organique.

Deux installations de PTMB sont présentées dans cette partie :

- l'installation de Bassum (Allemagne) qui permet l'obtention de biogaz, de combustibles et de déchets stabilisés,
- l'installation d'Ecoparc 1 à Barcelone (Espagne) où du biogaz, des déchets combustibles et du compost sont produits.

III.1.2.1 Installation de PTMB de Bassum (Allemagne)

L'unité de Bassum en Allemagne (Figure 21) permet le traitement de déchets industriels banals et d'ordures ménagères résiduelles. Sa capacité est de 60 000 tonnes par an. Elle est opérationnelle depuis 1997.

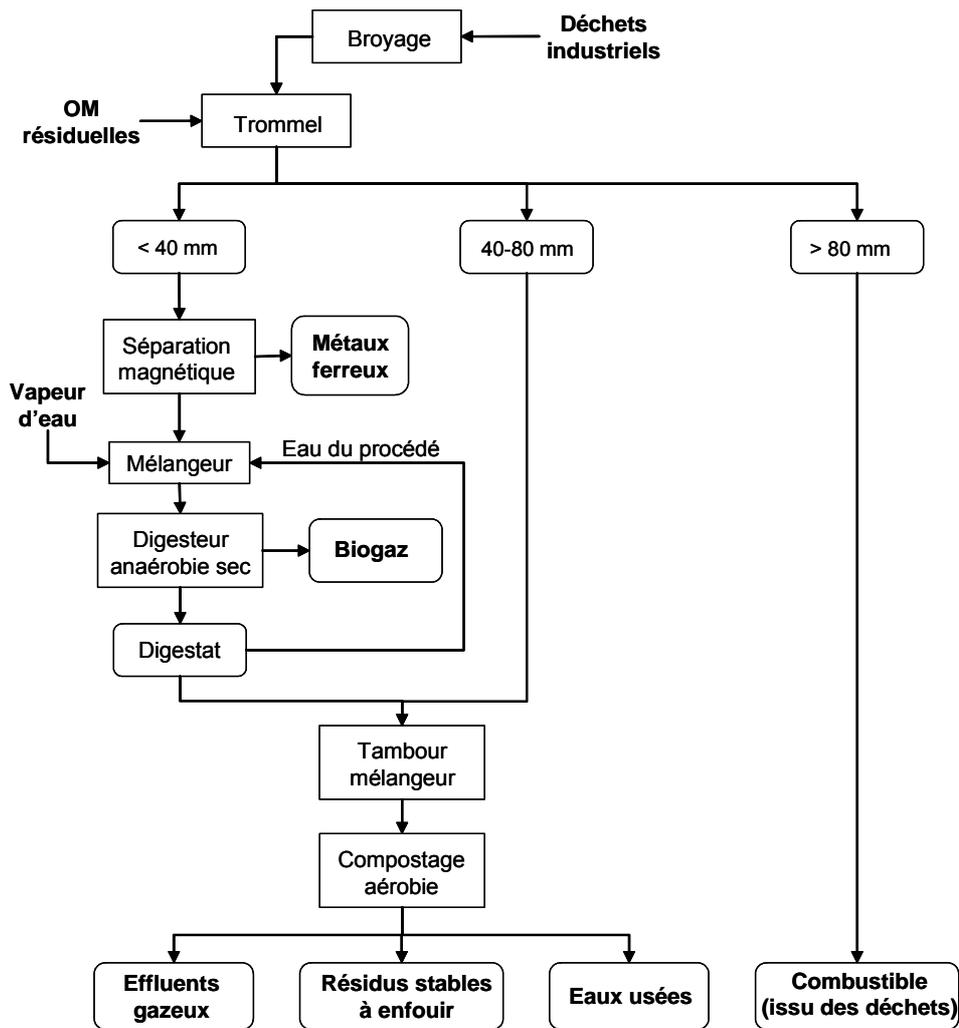


Figure 21 : Schéma de l'unité de pré-traitement mécanique et biologique de Bassum (Allemagne)

Les déchets broyés et les ordures ménagères résiduelles sont tamisés de manière à obtenir 3 fractions :

- la fraction **> 80 mm** est utilisée comme combustible (elle est transféré vers un incinérateur hors du site),
- la fraction **< 40 mm** subit une séparation magnétique puis est mélangée à de la vapeur d'eau, à des eaux de procédés et à une partie du digestat avant d'alimenter un digesteur anaérobie. La vapeur d'eau fournit la chaleur nécessaire pour maintenir des conditions thermophiles (50 à 65 °C). Le temps de séjour dans le digesteur est de l'ordre de 2 à 4 jours mais les déchets peuvent être recirculés jusqu'à 7 ou 8 fois, soit un temps de séjour moyen des solides de l'ordre de 30 jours. En tout, 11 000 tonnes par an de déchets sont traités par digestion. Du biogaz est produit. Il est mélangé au biogaz de décharge. Le biogaz est filtré et épuré de ses composés soufrés. Il est utilisé dans l'unité, principalement pour générer de

l'électricité dans des moteurs à gaz. Une partie du biogaz est également utilisée pour générer la vapeur d'eau afin de chauffer le déchet entrant dans le digesteur.

- La **fraction intermédiaire** est mélangée au digestat issu de la fraction fine et l'ensemble est stabilisé par voie aérobie. Les résidus stabilisés sont enfouis en CSDU.

D'après les données disponibles relatives au bilan matière de cette installation, jusqu'à 63 % du total des déchets entrants peuvent être détournés du CSDU.

III.1.2.2 Installation de PTMB de Barcelone (Ecoparc 1)

L'unité Ecoparc 1 à Barcelone a démarré en 2001. Elle permet le traitement de 300 000 tonnes par an de déchets (Figure 22).

Après élimination de la fraction grossière des déchets grâce à un trommel et récupération des métaux, la fraction fine des déchets ménagers est mélangée à de l'eau de façon à obtenir une pulpe à 10 % de matières en suspension, avant d'être hydrolysée biologiquement, puis traitée dans un autre digesteur anaérobie. La mise en pulpe permet un "défibrage" partiel des déchets lignocellulosiques, et améliore ainsi leur biodégradabilité en facilitant l'accessibilité des molécules aux microorganismes. Au cours de cette étape, la plupart des inertes denses sont éliminés, mais une partie est néanmoins entraînée dans les digesteurs et doit être soutirée périodiquement.

Le digesteur est donc constitué de deux réacteurs en série, dans lesquels se produisent l'hydrolyse et la méthanogenèse dans des conditions mésophiles (30 à 35 °C). Une partie du biogaz produit dans les digesteurs est comprimée pour être recirculée dans les digesteurs pour favoriser le mélange. Le biogaz restant est traité pour réduire son contenu en H₂S et condenser l'eau avant d'alimenter des moteurs à gaz pour produire de l'électricité.

De l'eau chaude produite lors du refroidissement des moteurs à gaz est utilisée pour réchauffer le contenu du digesteur.

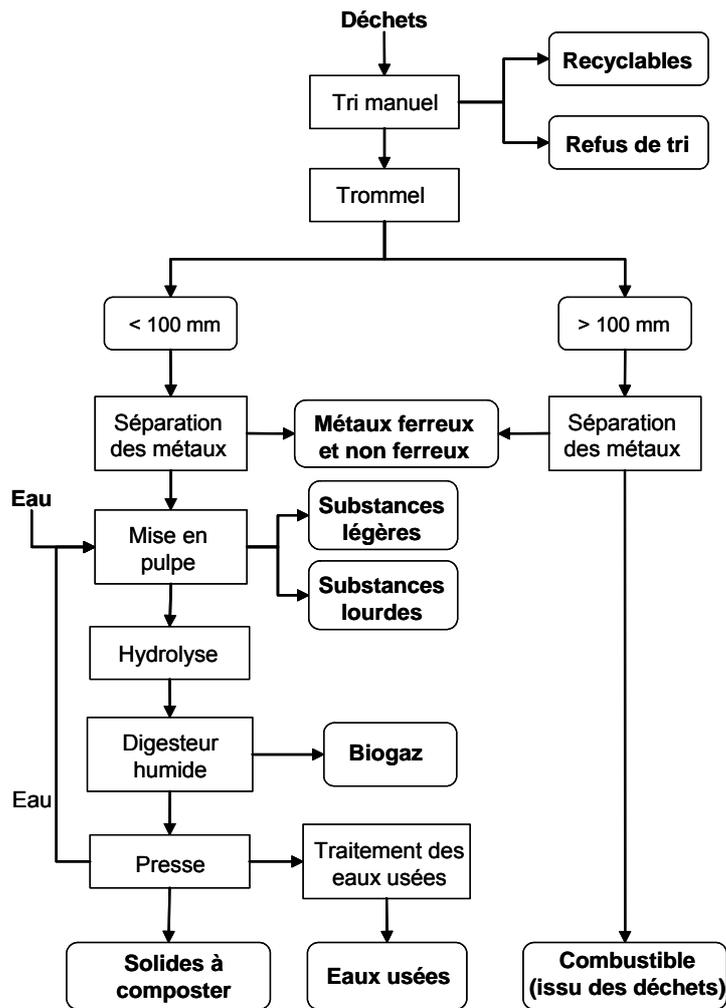


Figure 22 : Schéma de l'unité de pré-traitement mécanique et biologique Ecoparc 1 de Barcelone (Espagne)

Le digestat est partiellement déshydraté par pressage puis envoyé vers une usine de compostage pour être stabilisé biologiquement. Une partie de l'eau ainsi extraite est recirculée dans l'installation au niveau de l'étape de mise en pulpe du déchet et le reste est envoyé dans une station d'épuration.

III.2 Traitement des sols pollués

Le traitement *ex situ* (sur site ou hors site) des terres polluées est envisageable dans les situations où le traitement *in situ* ou le confinement s'avèrent impossibles, et/ou si le coût de l'excavation, du transport éventuel et du traitement *ex situ* est compétitif. Selon le type de pollution et la texture du sol considéré, deux approches sont possibles pour le traitement biologique : biotierre (ou biopile) ou bioslurry. Dans la majorité des cas, des opérations de pré-traitement sont nécessaires pour préparer le milieu en vue d'optimiser le traitement biologique.

III.2.1 Traitement en biotertre

III.2.1.1 Principe et préparation des terres avant traitement biologique

Ce type de traitement consiste à disposer le sol pollué en tas et à contrôler certains paramètres comme la concentration en oxygène, l'humidité, les nutriments minéraux et la population microbienne. Le schéma de principe du biotertre est représenté sur la Figure 23.

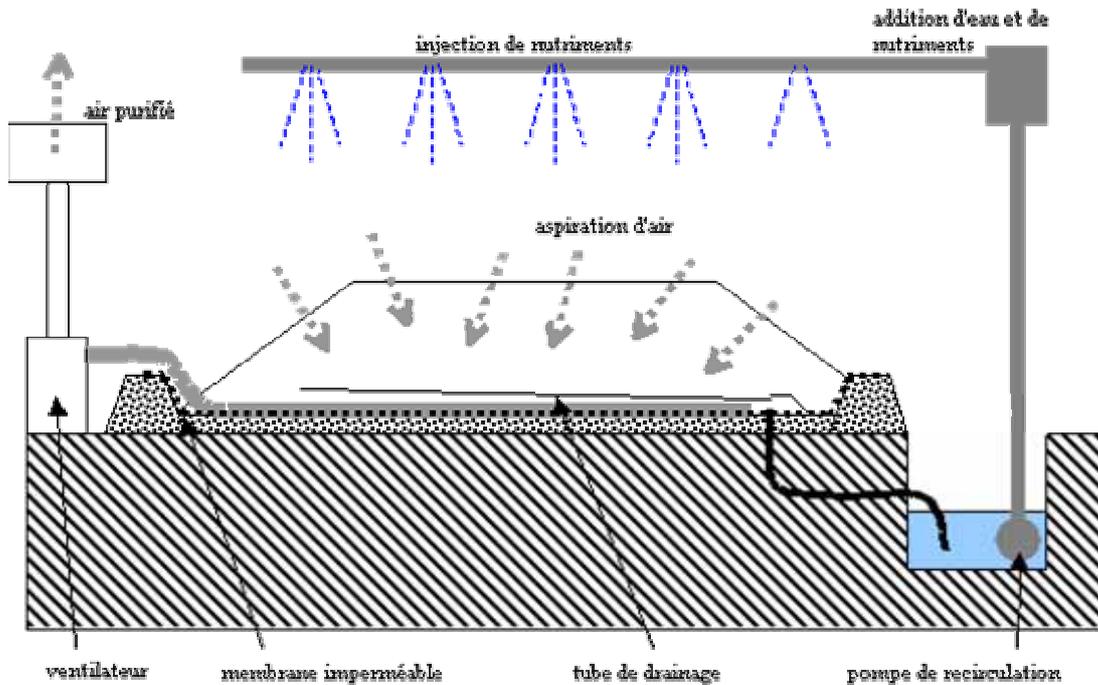


Figure 23 : Principe du biotertre (Ballerini, 1999)

Cette technologie est principalement utilisée pour la biodégradation des polluants organiques, le plus souvent en conditions aérobies. Elle vise généralement à stimuler l'activité microbienne indigène par aération, ajout de nutriments, contrôle de l'humidité et du pH (biostimulation), mais l'apport de micro-organismes exogènes (ou indigènes cultivés *ex-situ*) peut être envisagé dans certains cas (bioaugmentation).

Une fois le sol disposé sur des aires étanches, un ou plusieurs tubes de drainage permettent de récupérer les lixiviats et de les faire circuler grâce à un dispositif d'aspersion qui assure l'apport des nutriments (sel d'ammonium et phosphate généralement) et l'humidification du sol.

Pour améliorer les performances de ce type de traitement biologique dans lequel le matériau solide poreux à traiter est statique, il est très important d'avoir, sur l'ensemble du tas, une distribution granulométrique et un tassement les plus uniformes possibles afin de garantir que la circulation de l'air et des solutions de nutriments affecteront bien l'ensemble de la masse des terres à traiter. Plusieurs opérations préalables peuvent être envisagées, seules ou combinées : le criblage ou tamisage afin d'éliminer les gravats et les pierres, l'émottage et le broyage ou le concassage pour fragmenter les agrégats afin d'augmenter l'accessibilité des polluants au micro-organismes, l'homogénéisation par un mélangeur (étape durant laquelle il est possible d'ajouter des nutriments et/ou des micro-organismes, et de modifier si nécessaire le contexte physico-chimique, notamment le pH).

L'ajout de compost peut être envisagé pour fournir aux micro-organismes présents de la matière organique plus facilement assimilable que les polluants à dégrader favorisant, ainsi croissance et activité microbiennes. Le compost (ou d'autres matériaux granulaires comme des copeaux de bois) peut aussi être un élément structurant important qui permet d'assurer une meilleure circulation des flux gazeux et liquide. Le Tableau 12 résume les caractéristiques principales du traitement en biotertre.

Tableau 12 : Traitements de sols par biotertre (Ballerini, 1999).

avantages	rendement pouvant atteindre 90 % (objectif de traitement de l'ordre de 1000 mg.kg ⁻¹ pour les hydrocarbures de type fuel par exemple)
	coûts d'investissement et de fonctionnement relativement faibles
	bonne image
inconvénients	les polluants doivent être biodégradables, non-inhibiteurs et non-toxiques pour les micro-organismes. Les métabolites peuvent parfois être plus toxiques, plus mobiles et/ou plus stables que les polluants de départ.
	la durée du traitement peut être de plusieurs mois, voire plusieurs années. Elle est difficilement prévisible dans certains cas.
	applicable à des sols suffisamment perméables (i.e. ne contenant pas plus de 40 % en masse d'argiles)
remarques	hauteur de sol < à 3 m pour éviter le tassement du sol au cours du temps
	quantités traitées : de quelques m ³ à plusieurs centaines de m ³
	impermeabilisation du terrain où est installé l'andain ou le biotertre
	tamisage et homogénéisation fortement recommandée avant traitement, et parfois en cours
	apport d'oxygène par aspiration d'air ou par retournements
	apport éventuel de compost à raison de 25 à 35 % par rapport à la terre polluée
	rapport C/N/P recommandé : 100/10/1
pourcentage d'humidité compris entre 40 et 60 %	
maturité du procédé	largement utilisés, associés à des CET 1 si taux de biodégradation insuffisants
	commercialisation par Biogénie, Serpol, Sita remédiation...

III.2.1.2 Exemple de réalisation à l'échelle industrielle (NATO/CCMS, 2003)

Un site allemand de production de TNT (Clausthal-Zellerfeld) datant de la 2nd guerre mondiale sert aujourd'hui à tester différentes approches de traitement par bioremédiation. Sur ce site dont le sol contient une concentration en TNT comprise entre 1000 et 2000 mg.kg⁻¹, 2 approches ont été testées sur une trentaine de tonnes de sol par 2 sociétés différentes : Plambeck ContraCon et AWAI Umwelt. Dans les 2 cas, le pré-traitement a consisté en une phase de tamisage à 60 mm puis de mélange afin d'assurer une répartition uniforme de la pollution. L'étape de mélange a aussi permis d'ajouter différents substrats (dont la nature n'est malheureusement pas précisée dans le rapport NATO/CCMS, 2003).

La société AWAI Umwelt a testé sur 32 tonnes de terres un traitement intégralement aérobie avec un enrichissement du tas par des couches successives de champignons responsables de la pourriture blanche. Durant cette phase aérobie, le champignon prolifère dans le sol et détruit, grâce à des enzymes extra-cellulaires, les molécules nitroaromatiques. Un système d'aération et d'humidification permettent de garantir les conditions optimales de croissance. L'aération du sol est assurée par une ventilation régulière. Des analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) ont montré que les métabolites secondaires dérivant du TNT étaient liés à la matière organique du sol par le processus d'humification. Après 1 an de traitement, les concentrations mesurées en TNT étaient de l'ordre de 50 mg.kg⁻¹ pour une concentration initiale de 200 mg.kg⁻¹.

La société Plambeck ContraCon a opté, quant à elle, pour un traitement biologique avec alternance de phases aérobies et anaérobies sans ajout de microorganismes, testé sur 4x30 tonnes de terres. Les analyses effectuées ont montré que le TNT était dégradé en phase anaérobie (6 semaines environ), puis que les métabolites se liaient à la matière organique du sol. Après 12 semaines de traitement, les concentrations en molécules nitroaromatiques mesurées étaient de l'ordre de 0,5 mg.kg⁻¹ pour une concentration initiale de 1000-1200 mg.kg⁻¹.

III.2.2 Traitement en bioslurry

III.2.2.1 Principe

La technique de bioslurry (biopulpe) consiste à traiter le sol dans un réacteur agité après ajout d'une solution aqueuse en quantité suffisante pour maintenir les particules de sol en suspension (pulpe ou boue). L'emploi de cette technique peut se révéler nécessaire lorsque les sols sont difficiles à traiter dans d'autres conditions, comme par exemple lorsqu'ils contiennent une teneur trop élevée en argiles et/ou des polluants biodégradables mais peu biodisponibles.

Avant d'être introduites dans le réacteur; les terres doivent être tamisées pour éliminer les fractions les plus grossières (cailloux, débris, gravats) qui sont généralement moins polluées que les fines. Ensuite, les terres sont transférées dans le bioréacteur où elles sont mélangées avec une solution aqueuse apportant les additifs jugés nécessaires (nutriments, tensio-actifs, éventuel inoculum, etc.). Le traitement en enceinte close permet le contrôle optimal de plusieurs paramètres (pH, aération, température, concentration en nutriments, etc.) qui peuvent être ajustés en cours de traitement pour optimiser l'activité microbienne.

Pour améliorer l'accessibilité des polluants aux micro-organismes, des tensio-actifs biodégradables peuvent être introduits (voir § 1.2.1.1 page 119). Les réacteurs sont en outre agités pour optimiser les contacts des phases solides, liquides et gazeuse et ainsi accélérer les transferts entre phases. Le traitement se déroule généralement en aérobiose) mais il peut être conduit en anaérobiose ou en 2 étapes successives (anaérobiose puis aérobiose) selon la pollution considérée. Comme dans le cas des traitements en biotertres, la bioaugmentation (apport d'un inoculum exogène ou indigène enrichi) peut être envisagée.

A l'issue du traitement, qui peut durer quelques jours à quelques semaines, la suspension est décantée ou filtrée pour récupérer d'une part la fraction solide qui pourra subir des traitements complémentaires pour abaisser davantage les teneurs en polluants et d'autre part une fraction liquide dont une partie est souvent recirculée dans les réacteurs et le reste dirigé vers un post-traitement éventuel avant rejet (voir Figure 24).

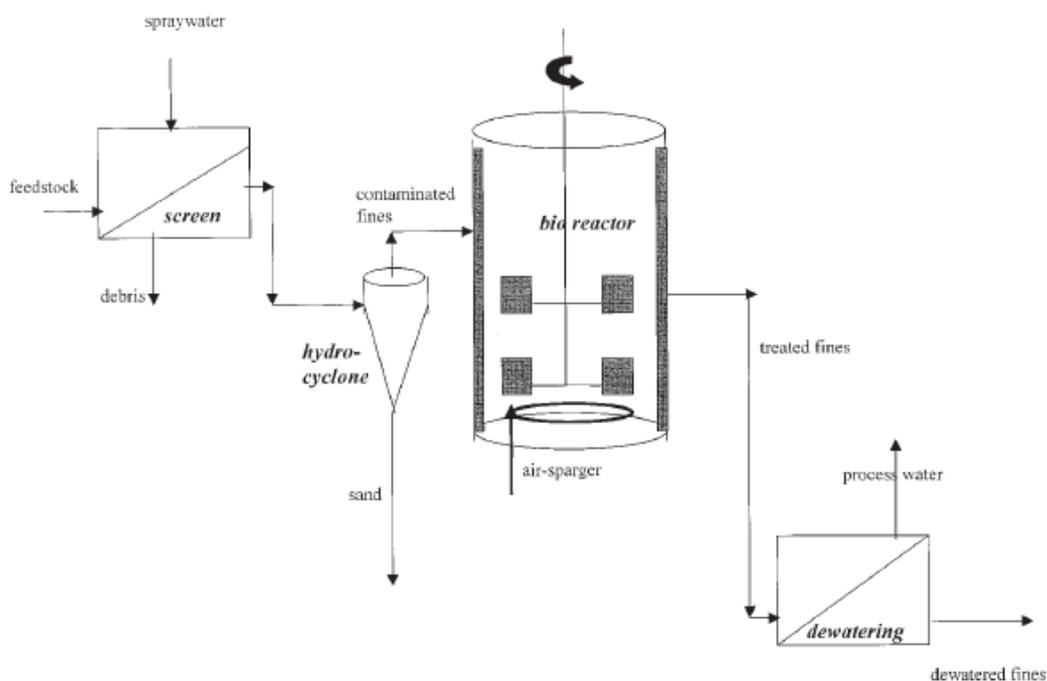


Figure 24 : Principe du bioslurry (Kleijntjens et Luyben 2004).

Le Tableau 13 résume les caractéristiques principales du traitement en bioslurry.

Tableau 13 : Traitements de sols par bioslurry (Ballerini, 1999).

polluants cibles	hydrocarbures légers et lourds, HAP, chlorophénols et autres composés organiques halogénés biodégradables
avantages	minéralisation possible des polluants organiques et solubilisation des inorganiques
	rendement de 98-99 % pour les HAP à 3 cycles
	durée de traitement aérobie de quelques mois maximum
	maintien et contrôle des paramètres facilités
	permet de traiter des pollutions relativement concentrées (jusqu'à plusieurs dizaine de g.kg ⁻¹)
	permet de contrôler l'apport éventuel de flore microbienne exogène et sa survie dans le milieu
	applicable à des sols même peu perméables
	permet de traiter en aérobie ou en anaérobie
	moins coûteux en anaérobie (mais en général beaucoup plus long)
inconvénients	les polluants doivent être biodégradables, non-inhibiteurs et non-toxiques pour les micro-organismes. Les métabolites peuvent être plus toxiques que les polluants de départ.
	si concentrations élevées en polluants (organiques ou métalliques) solubles : risques d'inhibition des activités microbiennes
remarques	taille particules inférieure à 4-5 mm en général
	Taux de matières en suspension de l'ordre de 10 à 40%
maturité du procédé	procédé commercialisé mais d'utilisation marginale (surtout en France).
	davantage utilisé en Belgique, aux Pays Bas

III.2.2.2 Exemple de réalisations industrielles

Une étude sur des sols pollués par des huiles minérales ou des HAP (NATO/CCMS, USEPA, 2003) a porté sur l'association d'un pré-traitement par hydrocyclone suivi d'un traitement photochimique (lampe à mercure UV (haute pression) + peroxyde d'hydrogène) à un bioslurry (procédé FORTEC). Le pré-traitement par une succession d'hydrocyclones permet de sélectionner la fraction du sol qui contient la majorité des polluants. Le pré-traitement photochimique est quant à lui utilisé dans le but de transformer des molécules non biodégradables en produits assimilables par les micro-organismes.

Le procédé FORTEC[®] (Fast Organic Removal Technology) développé par Arcadis Heidemij Realisatie (NL) combine plusieurs techniques de séparation à un traitement en bioslurry. Le sol est préalablement traité par hydrocyclone pour éliminer les fractions les plus grossières (les sables) et les fines (< à 20 µm) sont introduites dans le bioréacteur d'une capacité de 25 m³ avec des temps de rétention compris entre 3 et 20 jours selon le type de matrice entrante. Les fractions fines ont été ou non soumises à un traitement photochimique préalable. Des boues activées de STEP (1 m³) ont été utilisées comme inoculum. La température des expérimentations était comprise entre 10 et 25°C (organismes mésophiles).

Dans le cas des particules fines d'un sol pollué par des HAP (30 mg.kg^{-1}), le traitement photochimique (H_2O_2 sous UV) s'est révélé efficace puisque la concentration finale atteinte en 15 jours de bioslurry est de $5\text{-}10 \text{ mg.kg}^{-1}$ alors que sans pré-traitement photochimique, seule une fraction infime des HAP est biodégradée. En revanche, dans le cas d'une pollution avec des huiles minérales ($400\text{-}5000 \text{ mg.kg}^{-1}$) ou avec du lindane (concentration non précisée) ce pré-traitement photochimique n'a pas permis d'augmenter les rendements de biodégradation qui s'avèrent aussi bons (concentration finale $< 100 \text{ mg.kg}^{-1}$) avec ou sans pré-traitement photochimique. Les auteurs de cette étude ont conclu que c'était la dégradation photochimique de la matière organique du sol qui permettait d'augmenter la dégradation des molécules d'intérêt. Ils ajoutent que cette technique est limitée aux sols à teneur basse en matières organiques pour éviter une surconsommation en peroxyde d'hydrogène.

Une autre étude (NATO/CCMS, USEPA, 2003), réalisée par la société suédoise Eko Tec AB, a porté sur traitement combiné de sols pollués à la créosote associant une étape de lavage (en particulier par flottation) suivi d'un traitement biologique en bioslurry. L'étude a été menée sur plusieurs types de texture de sol : sableux, limoneux et argileux. L'ajout de surfactants anioniques ou cationiques seuls ou en association sous forme de mousse a été testé à des températures comprises entre 10 et 50°C et à des pH entre 7 et 11 . La phase de traitement biologique a permis de tester des paramètres tels que l'ajout de nutriments (azote et phosphore), le pH, l'aération, l'ajout de surfactants et la température.

Les essais de laboratoire ont montré que la combinaison la plus efficace pour l'étape de lavage permettait d'enlever $90\text{-}95\%$ des HAP du sol sableux. L'augmentation de la température et du pH n'a pas permis d'améliorer l'efficacité du lavage et s'est révélé incompatible avec le traitement biologique. Les essais pilotes ont montré que la nature argileuse d'un sol pouvait compromettre l'efficacité du traitement par lavage. Les sols lavés ont ensuite été dirigés dans un bioslurry (60 L) (la boue résultante était composée de $14\text{-}20\%$ de particules solides). Les concentrations en HAP ont diminué de 97% en 6 jours et il est apparu que la flore indigène était suffisante pour dégrader les HAP pour des concentrations initiales de 55 à 220 mg.kg^{-1} .

Pour les essais à grande échelle, le sol a été débarrassé des très grosses particules (type cailloux) puis tamisé à 10 mm . C'est la fraction inférieure à 10 mm qui a été mise en contact avec de l'eau pour la phase de lavage. La fraction supérieure à 2 mm a ensuite été enlevée par criblage humide. Après 14 jours, le procédé par bioslurry (60 m^3 en agitation continue) a atteint les objectifs de dépollution fixés à 50 mg.kg^{-1} pour une concentration initiale de 220 mg.kg^{-1} et après 27 jours, la concentration résiduelle était de 27 mg.kg^{-1} . La boue du bioslurry a ensuite été dirigée vers un bassin de décantation, où l'eau a été récupérée pour être ré-utilisée dans le process. Le sol ainsi traité a été quant à lui utilisé comme remblais.

III.3 Traitement des boues de stations d'épuration

L'association oxydation en voie humide (OVH) et traitement biologique représente une solution intéressante pour le traitement des boues de stations d'épuration (voir chapitre III.4.1 du volet 2). Ce couplage est un peu à la marge de cette étude dans la mesure où l'utilisation de l'OVH conduit à elle-seule à une oxydation de l'ordre de 85 % de la DCO des boues. La DCO résiduelle se retrouve en solution dans un effluent liquide qui est envoyé dans le bassin biologique de la STEP. Il s'agit donc plutôt ici d'une chaîne de traitement où le procédé biologique ne traite qu'une fraction minime de la charge organique des boues.

Veolia Environnement commercialise le procédé ATHOS®, associant l'OVH (procédé thermo-chimique) à un traitement biologique qui permet de minéraliser la matière organique des boues dans des conditions modérées de température et de pression en présence d'oxygène pur. La Figure 25 montre le schéma de fonctionnement du procédé. Les boues épaissies (au minimum à 4 % de matières sèches ou 40 g.L⁻¹ de DCO pour obtenir l'auto-thermie du process) passent par une pompe haute-pression et un réchauffeur avant d'entrer dans le réacteur d'oxydation où, en présence d'oxygène pur à une température de 235°C et une pression de 45 bar, elles sont oxydées durant une heure. Les produits générés par cette réaction sont :

- un gaz qui, après passage dans un réacteur catalytique, est essentiellement composé de H₂O, CO₂, O₂ et N₂. La température relativement basse empêche la formation de dioxines et d'oxydes d'azote.
- Un résidu solide essentiellement minéral (la matière organique contenue dans le résidu appelé "technosable" ne dépasse pas 5 %). Selon l'industriel, les métaux lourds ainsi que les phosphates sont immobilisés dans la matrice solide sous une forme non-lixiviable. Le bilan massique indique que 1000 kg de boues épaissies à 40 g.L⁻¹ de DCO produisent, après déshydratation par un filtre-pressé, 10 kg de "technosable" de, soit 1 % de la masse de boue initiale.
- Un liquide organique biodégradable essentiellement composé d'acides carboxyliques légers, d'azote ammoniacal, de sulfate et de chlorure. Ce rejet liquide est envoyé vers le traitement biologique de la station d'épuration. C'est donc cette étape qui permet de parler du couplage OVH / procédé biologique pour le traitement complet de boues de STEP.

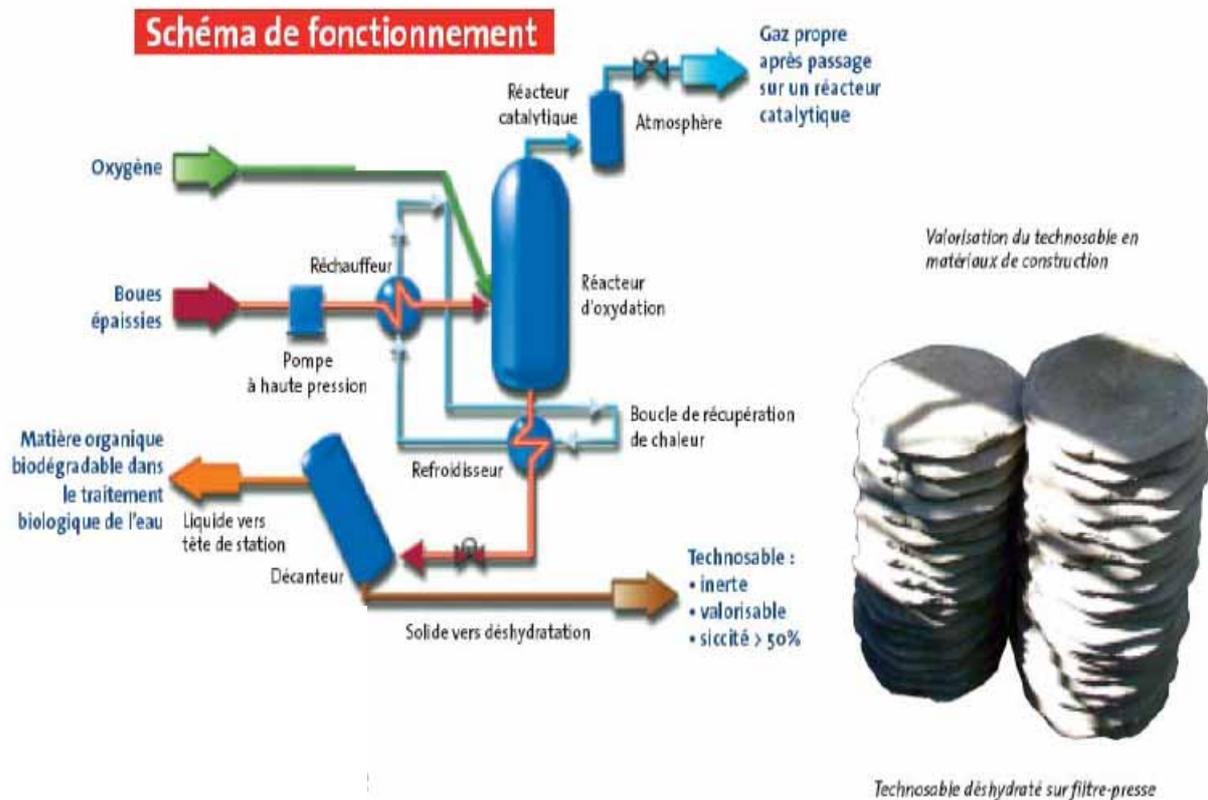


Figure 25 : Schéma de fonctionnement du procédé Athos® (www.veoliawater.com)

Le procédé ATHOS® est en fonctionnement depuis 2002 à la STEP municipale de Ginestous à Toulouse, d'une capacité de 50 000 EH. Les données présentées ci-après proviennent d'une conférence donnée à Limoges le 13 octobre 2005 au XII colloque Aquatech "séchage et procédés innovants de réduction de volume des boues" par Merzak Belhodja, de la direction technique de veoliawater (voir le site <http://aquatech.limoges.free.fr>).

Le contrat d'exploitation a démarré en 2002. L'installation occupe 500 m² au sol. Un responsable d'unité et deux opérateurs suffisent pour conduire le process. L'installation d'OVH traite 3 m³.h⁻¹ de boues épaissies, soit 1000 t de MS.an⁻¹. Le Tableau 14 montre le bilan massique de l'installation de Ginestous. La rubrique appelée "Entrée Air" correspond à l'air envoyé uniquement dans l'étape de traitement des gaz sortant du réacteur. En effet, de l'oxygène pur est utilisé dans le procédé Athos pour la réaction.

Tableau 14 : Bilan massique dans l'installation OVH de Ginestous (en kg.h⁻¹).

	Entrée Boue	Entrée gaz	Entrée Air	Sortie Gaz (après traitement catalytique)	Sortie liquide	Sortie solide
DCO	150				22	
COT	60				10	1,4
MV	108					4,6
MM	27					26,4
MS	135				2,8	32
MES	130				0,5	31
NTK	7,3				5,6	1,7
P_T	2,5				1,0	1,5
H₂O	2850			120	2700	32
N₂			250	252		
O₂		150	71	97		
CO₂			15	120		
COV				0,02		
CO				0,05		

Les principaux résultats à retenir du Tableau 14 sont :

- un abattement de DCO important (supérieur à 85 %). La pollution organique présente dans l'effluent liquide est essentiellement biodégradable et sera éliminée grâce au couplage avec le traitement biologique de la station d'épuration. L'azote se retrouve en majorité dans l'effluent liquide (77 %).
- Les concentrations en dioxines mesurées dans les effluents gazeux en sortie de process sont inférieures à 30 pg.Nm⁻³ alors que la norme européenne pour l'incinération des déchets d'ordures ménagères est de 100 pg.Nm⁻³. De plus, les NO_x ne sont pas détectés.
- La quasi-totalité des matières minérales se retrouve dans le résidu solide (appelé technosable). Sa fraction organique résiduelle est inférieure à 5 % en masse. Les résultats obtenus par lixiviation ont montré que le technosable répondait aux critères de déchets non-dangereux.

Les données économiques de la période 2002-2004 montrent que les coûts de traitement (hors amortissement) ont diminué, passant de 700 €/t de MS en 2002 à un peu moins de 500 €/t de MS en 2004. La consommation d'oxygène pur et d'électricité représente près de 35 % du coût total du traitement, le personnel 32 % et la maintenance 12 %. Ces trois parts sont les plus importantes dans la répartition des coûts.

Malgré un coût économique élevé, cette première installation du procédé Athos® en France a montré des résultats encourageants et d'autres unités Athos sont en construction en France (Epernay, 150 000 EH) et à l'étranger (Trucazzano en Italie, 300 000 EH et surtout Bruxelles en Belgique, 1 100 000 EH).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ARTICLES SCIENTIFIQUES, LIVRES...

1. ADEME (2003) Traitabilité des sols pollués – Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances, version test.
2. Alexander M (1965) Biodegradation : Problems of Molecular Recalcitrance and Microbial Fallibility. *Adv. appl. Microbiol.*, 7 : 35-80
3. Alexander M (1994) Biodegradation and Bioremediation. Academic Press San Diego, Inc.
4. Alloway BJ (1995) Soil processes and the behavior of heavy metals. In : Alloway, B. J. Ed, Heavy metals in soil. Glasgow : Wiley, 368 p.
5. Angelova B, Schmauder HP (1999) Lipophilic compounds in biotechnology-interactions with cells and technical problems. *J Biotechnol.* 67 (1) : 13-32
6. Antonini G (2003) Traitements thermiques des déchets - Processus thermochimiques , Techniques de l'ingénieur, G 2050
7. Antonini G, Gislais P (1995) Traitement thermique des déchets industriels, Paris : Technique et Documentation.
8. Aronstein BN, Alexander M (1992) Surfactants at low concentrations stimulate biodegradation of sorbed hydrocarbons in samples of aquifer sands and soil slurries, *Environ. Toxicology and Chemistry*, 11 (9) : 1227-1233
9. Arriaga S, Revah S (2005) Improving hexane removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofiltre. *Biotechnology and Bioengineering.* 90 (1) : 107-115
10. Atlas RM (1988) Microbiology : Fundamentals and applications. Eds Macmillian Publishing Company
11. Atlas RM (1994) Principles of microbiology, Ed. Mosby
12. Badr T, Hanna K, de Brauer C (2004), Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, B112 : 215-223
13. Bai G, Brusseau ML, Miller RM (1998) Influence of cation type, ionic strength and pH on solubilization and mobilization of residual hydrocarbon by a biosurfactant, *J. Contaminant Hydrol.*, 30 : 265-279
14. Baker AJM, McGrath SP, Sidoli CMD, Reeves RD (1994) The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. *Resources Conservation and Recycling*, 11 : 41-49
15. Balba MT, Al-Daher R, Al-Awadhi N (1998). Bioremediation of oil-contaminated desert soil: the Kuwaiti experience, *Environment International*, 24 : 163-173
16. Ballerini D (1999) Traitements biologiques des sols, Techniques de l'ingénieur, G 2620
17. Bardi L, Mattei A, Steffan S, Marzona M (2000). Hydrocarbon degradation by a soil microbial population with β -cyclodextrin as surfactant to enhance bioavailability, *Enzyme and Microbial Technology* 27 : 709-713
18. Bayard R (1997) Étude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 231 p.

19. Bayard R, Gourdon R, Barna L (1998) Influence of Organic Pollutants on Sorption of Naphthalene in Contaminated Soils. Contaminated soil '98 / proceedings of the 6th International FZK/TNO, 17-21 May 1998, Edinburgh, UK . Thomas Telford Publishing, 2 : 849-851
20. Bayard R, Gourdon R, Thiery L (2001) Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables. Association RE.CO.R.D. Contrat 00-0118/1A
21. Blazy P, Jdid E (1991), Fragmentation-Technologies, Techniques de l'ingénieur, A 5060
22. Blazy P, Jdid E, Yvon J (1991), Fragmentation-Applications, Techniques de l'ingénieur, A 5070
23. Blazy P, Jdid EA (2001), Flottation - Aspects pratiques, Techniques de l'ingénieur, J 3360
24. Boeglin JC (2002) Traitements physico-chimiques de la pollution soluble, Techniques de l'ingénieur, G 1271
25. Bollag JM (1974) Microbial Transformation of Pesticides. Adv. Appl. Microbiol., 18 : 75-130
26. Bonten LTC, Grotenhuis JTC, Rulkens WH (1998). Physical/Chemical treatment of contaminated soil to enhance the biological availability of hydrophobic compounds, Proceedings of Contaminated Soil '98, May 17-21, Edinburgh, Volume 2 : 789-790
27. Bougrier C, Carrere H, Delgenes JP (2005), Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment, Chemical Engineering Journal, 106 (2): 163-169
28. Bourgois J, Debray B, Laforest V (2000) Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets, Techniques de l'ingénieur, G 2070
29. Bramwell DAP, Laha S (2000) Effect of surfactant addition on the biomineralization and microbial toxicity of phenanthrene, Biodegradation, 11 (4) : 263-277
30. Brusseau ML (1995) Cooperative sorption of organic chemicals in systems composed of low organic carbon aquifer materials. Environ. Sci. Technol., 25 (10) : 1747-1752
31. Brusturean GA (2004) Dépollution des sols par venting et extraction sous pression réduite : étude expérimentale, modélisation et simulation numérique, thèse INSA de Lyon, LACE, spécialité "Sciences et Techniques du déchet".
32. Buerge IJ, Hug SL (1997) Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II). Environmental Science and Technology, 31 : 1426-1432
33. Bühler RE, Staehelin J, Hoigne J (1984), Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. I. HO₂/O₂- and HO₃/O₃- as intermediates, J. Phys. Chem., 88 (12) : 2560-2564
34. Buxton GV, Grennstock CL, Helman WP, Ross AB (1988), Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH·/O₂-) in aqueous solution, J. Phys. Chem. Reference Data, 17, 513-886
35. Cameotra SS, Bollag JM (2003) Biosurfactant-enhanced bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons, Critical Reviews in Environ. Sci. Technol., 33 (2) : 111-126
36. Carmichaël LM, Christman RF, Pfaender FK (1997) Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soils. Environ. Sci. Technol., 31 : 126-132
37. Carriere PPE, Mesania FA (1995) Enhanced biodegradation of creosote-contaminated soil, Waste Management, 15 (8) : 579-583
38. Cassidy D, Hampton D, Kohler S (2002) Combined chemical (ozone) and biological treatment of polychlorinated biphenyls (PCBs) adsorbed to sediments, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77 (6), 663-670
39. 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 (3) : 197-206
40. Chin YP, Aiken GR, Danielsen KM (1997) Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances : The role of molecular weight and aromaticity. Environ. Sci. Technol., 31 : 1630-1635
41. Connaughton DF, Stedinger JR, Lion LW, Shuler ML (1993) Description of time-varying desorption kinetics : Release of naphthalene from contaminated soils. Environ. Sci. Technol., 29 : 2397-2403

42. De Laat J, Truong LG, Legube B (2004), A comparative study of the effects of chloride, sulfate, and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, 55 (5) :715-723.
43. Dec J, Bollag JM (1997) Determination of covalent and noncovalent binding interactions between xenobiotic chemicals and soil. *Soil Sci.*, 162 : 858-874
44. Deleris S, Paul E, Audic JM, Roustan M, Debellefontaine H (2000), Effect of ozonation on activated sludge solubilization and mineralization, *Ozone Sci. Eng.*, 22, 473-486
45. Desai JD, Banat IM (1997) Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61 (1) : 47-64
46. Desjardin V, Bayard R, Lejeune P, Gourdon R (2003) Utilisation of supernatants of pure cultures of *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 to reduce chromium toxicity and mobility in contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution : Focus / Bioremediation*. 3 : 153-160
47. DeWeerd KA, Suflita JM, Linkfield T, Tiedje JM, Pritchard PH. (1986) The relationship between reductive dehalogenation and other aryl substituent removal reactions catalyzed by anaerobes. *FEMS Microbiology Letters*, 38 : 331-339
48. Dias FF, Alexander M (1971) *Applied Microbiology*, 22 : 1114-1118
49. Dommergues Y, Manganot F (1970) *Ecologie microbienne des sols*. Paris, Masson. 796 p.
50. Dua M, Singh A, Sethunathan N, Johri AK (2002) Biotechnology and bioremediation : successes and limitations. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59 : 143-152
51. Duguet JP, Anselme C, Mallevalle J (1989), New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water, *Water Nagoya, ASPAC IWSA*.
52. Dunigan EP, Mc Intosh TH. (1971) Atrazine-soil organic matter interaction. *Weed Sci.*, 19 : 279-282
53. Duperron JC (1999), Peroxyde d'hydrogène, *Techniques de l'ingénieur*, J 6485
54. Dutheil C (2003) *Dépollution des sols par extraction sous pression réduite : étude de quelques paramètres*, thèse INSA de Lyon, LAEPSI, spécialité "Sciences et Techniques du déchet".
55. Eberius M, Berns A, Schuphan I (1997), Ozonation of pyrene and benzo[a]pyrene in silica and soil-14C-mass balances and chemical analysis of oxidation products as a first step to ecotoxicological evaluation, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 359 (3) : 274-279
56. Edwards DA, Liu Z, Luthy RG (1992) Interactions between non-ionic surfactant monomers, hydrophobic organic compounds and soil, *Water Sci. and Technol.*, 16 (1-2) : 147-158
57. Edwards DA, Luthy RG, Liu Z (1991) Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 25 : 127-133
58. Farrel J, Reinhard M (1994a) Desorption of Halogenated Organics from Model Solids, Sediments and Soils under Unsaturated Conditions : 1. Isotherms. *Environ Sci. Technol.*, 28 (1) : 53-62
59. Farrel J, Reinhard M (1994b) Desorption of Halogenated Organics from Model Solids, Sediments and Soils under Unsaturated Conditions : 2. Kinetics. *Environ Sci. Technol.*, 28(1) : 63-72
60. Farrell J, Grassian D, Jones M (1999) Investigation of Mechanisms Contributing to Slow Desorption of Hydrophobic Organic Compounds from Mineral Solids. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (8) : 1237-1243
61. Fava F, Berselli S, Conte P, Piccolo A, Marchetti L (2004) Effects of humic substances and soya lecithin on the aerobic bioremediation of a soil historically contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), *Biotechnol. Bioeng.*, 88 (2) : 214-223
62. Fava F, Bertin L, Fedi S, Zannoni D (2003) Methyl-β-cyclodextrin-enhanced solubilization and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in two aged-contaminated soils, *Biotechnol. and Bioeng.*, 81 (4) : 381-390
63. Fava F, Ciccotosto VF (2002) Effects of randomly methylated-beta-cyclodextrins (RAMEB) on the bioavailability and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in three pristine soils spiked with a transformer oil. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 58 (3) : 393-399

64. Fava F, Di Gioia D, Marchetti L (1998) Cyclodextrin effects on the ex-situ bioremediation of a chronically polychlorobiphenyl-contaminated soil, *Biotechnology and Bioengineering*, 58 (4) : 345-355
65. Fava F, Di Gioia D, Marchetti L, Fenyvesi E, Szejtli J (2002) Randomly Methylated β -Cyclodextrins (RAMEB) Enhance the Aerobic Biodegradation of Polychlorinated Biphenyl in Aged-Contaminated Soils, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44 : 417-421
66. Frazer AC, Bossert I, Young LY (1986) Enzymatic Aryl-O-Methyl-C Labeling of Model Lignin Monomers. *Appl Environ Microbiol*, 51(1) : 80-83
67. Fuller ME, Kruczek J, Schuster RL, Sheehan PL, Arienti PM (2003). Bioslurry treatment for soils contaminated with very high concentrations of 2,4,6-trinitrophenylmethylnitramine (tetryl), *Journal of Hazardous Materials B100* : 245-257
68. Fuller ME, Manning Jr. JF (2004). Microbiological changes during bioremediation of explosives-contaminated soils in laboratory and pilot-scale bioslurry reactors, *Bioresource Technology*, 91 : 123-133
69. Funtowicz-Castaner N (1995) Etude de l'oxydation bactérienne de composés soufrés en vue de l'application au traitement de sols pollués par des métaux, thèse INSA de Lyon, LCPAE, spécialité "Gestion et Traitements des déchets".
70. Gabet S (2004), Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensio-actif d'origine biologique, thèse Université de Limoges, LSEE, discipline : "chimie et microbiologie de l'eau".
71. Garon D, Sage L, Seigle-Murandi F (2004) Effects of fungal bioaugmentation and cyclodextrin amendment on fluorene degradation in soil slurry, *Biodegradation*, 15 (1) : 1-8
72. Gaudy AF Jr, Gaudy ET (1980) *Microbiology for environmental scientists and engineers*. McGraw-Hill series in Water Resources and Environmental Engineering.
73. Gendebien A. et al, (1992) Landfill Gas : from Environment to Energy. Sate of the Art in the European Community Context. In *Proceedings of Sardinia 91, The Third International Landfill Symposium, 1991, Cargliari , Sardinia, Italy*, 1 : 69-75
74. Gendrault S, Bayard R, Gourdon R (2005) Biofiltration onto pine bark for the treatment of water contaminated with atrazine : influence of sorbent *Pseudomonas sp.* Strain ADP. *Agron. Sustain. Dev.*, 25 : 317-321
75. Gendrault-Derveaux S (2004) Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine, thèse INSA de Lyon, LAEPSI, spécialité "Sciences et Techniques du déchet".
76. Gianfreda L, Rao MA (2004) Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soils: a review *Enzyme and Microbial Technology*, 35 (4), 339-354
77. Gilles P (1999) Lutte contre la pollution des eaux - Finitions à haute performance, *Techniques de l'Ingénieur*, G 1330
78. Glaze WH, Kang JW (1989), Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Industrial et Engineering Chemistry Research*, 28 : 1580-1587
79. Gourdon R (2001) Traitement biologique des déchets, *Techniques de l'ingénieur*, G 2060
80. Gourdon R, Bayard R, Valla G (1996) Biodétérioration microbienne des déchets : définitions, principes et méthodes d'évaluation. *Déchets, Sciences et Techniques*, 1 : 13-21
81. Graindorge P (1990) Contribution à l'étude du traitement des déchets urbains par fermentation méthanique : a) cinétiques de la fermentation et application au contrôle d'un réacteur ouvert ; b) modélisation de l'étape acétaste du processus biologique. Thèse de Doctorat Montpellier II, Univ. des Sciences et Techniques du Languedoc. 156 p.
82. Hanna K (2004) Etude de faisabilité de l'utilisation de molécules "cages" dans la dépollution des sols : Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines, thèse INSA de Lyon, LAEPSI, spécialité "Sciences et Techniques du déchet".
83. Hatzinger PB, Alexander M (1995) Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.*, 29 : 537-545

84. Herrmann JM (1999), Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 53 : 115-129
85. Hoffman DR, Okon JL, Sandrin TR (2005) Medium composition affects the degree and pattern of cadmium inhibition of naphthalene biodegradation. *Chemosphere*, 59 (7) : 919-927
86. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW (1995), Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95 : 69-96
87. Huang W, Schlautman MA, Weber WJ (1996) A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 881-890
88. Janssen LJ, Koene L(2002), The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection, *Chem. Eng. J.*, 85 : 137-146
89. Jayr E (2001) Devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en milieu crayeux : Sorption et biodégradation. Thèse de doctorat, Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 196 p.
90. Juniper (2005), *Mechanical-Biological-Treatment: A Guide for Decision Makers - Processes, Policies and Markets*, disponible en ligne : http://www.juniper.co.uk/Publications/mbt_report.html
91. Kamiya T, Hirotsuji J (1998), New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment, *Water Sci. Technol.*, 38, 145-153
92. Kargi F, Pamukoglu MY (2003). Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation, *Enzyme and Microbial Technology*, 33 : 588-595
93. Kargi F, Pamukoglu MY (2004). Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation, *Bioresource Technology*, 94 : 285-291
94. Karickhoff SN, Brown DS, Scott TA (1979) Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils. *Wat. Res.*, 13 : 241-248
95. Karimi-Lotfabad S, Pickard MA, Gray MR (1996) Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil. *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 1145-1151
96. Kaye JK, Baross JA, (2004) Synchronous effects of temperature, hydrostatic pressure, and salinity on growth, phospholipid profiles, and proteins patterns of four *Halomonas* species isolated from deep-sea hydrothermal-vent and sea surface environments. *Applied Environmental Microbiology*, 70 (10) : 6220-6229
97. Kim IS, Park JS, Kim KW (2001) Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry, *Applied Geochemistry*, 16 (11-12) : 1419-1428
98. Kim YH, Bae B, Choung YK (2005). Optimization of biological phosphorus removal from contaminated sediments with phosphate-solubilizing microorganisms, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 99 (1) : 23-29
99. Kleijntjens, Luyben (2004) *Bioreactors PART II SOIL TREATMENT* Jördening, Hans-Joachim / Winter, Josef (eds.) *Environmental Biotechnology Concepts and Applications* 1. Edition. XXIV, 464 Pages ISBN 3-527-30585-8 - Wiley-VCH, Weinheim
100. Kördel W, Klöppel H, Hund K (1998). In-situ bioremediation: increase of effectivity by the addition of humic acids, *Proceedings of Contaminated Soil '98*, May 17-21, Edinburgh, Volume 2 : 909-910
101. Kugelman IJ, Chin KK (1971) Toxicity, synergism and antagonism in anaerobic waste treatment processes. *Anaerobic biologic treatment processes. Advances in chemistry Series 105* Goud RF Ed. American Chemical Society, Washington DC
102. Laha S, Luthy RG (1992) Effects of nonionic surfactants on the solubilization and mineralization of phenanthrene in soil-water systems, *Biotechnol. Bioeng.*, 40 (11) : 1367-1380
103. Laitinen N, Luonsi A, Vilen J (2006). Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor, *Desalination* 191 : 86-91
104. Lee BD, Hosomi M (2001a) A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene,. *Chemosphere*, 43 : 1127-1132
105. Lee BD, Hosomi M (2001b) A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene, *Chemosphere*, 43 (8) : 1127-1132

106. Lee JW, Cha HY, Park KY, Song KG, Ahn KH, (2005), Operational strategies for an activated sludge process in conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season, *Water Research*, 39 (7) : 1199-1204
107. Lendormi T (2000) Etude de l'oxydation en voie humide de boues résiduaires urbaines et intégration dans une station d'épuration, thèse INSA de Toulouse, LIPE, n° d'ordre 594
108. Li JL, Bai R (2005) Effect of a commercial alcohol ethoxylate surfactant (C₁₁₋₁₅E₇) on biodegradation of phenanthrene in a saline water medium by *Neptunomonas naphthovorans*, *Biodegradation*, 16 (1) : 57-65
109. Li XZ, Zhang M (1996) Decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂-sensitized photo-oxidation process, *Water Science and Technology*, 34 (9) : 49-55
110. Lin SH, Chang CC (2000) Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method, *Water Research*, 34 (17) : 4243-4249
111. Liu Z, Laha S, Luthy RG (1991) Surfactant solubilization of polycyclic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions, *Water Sci. and Technol.*, 23 (1-3) : 475-485
112. Lorah MM, Voytek MA (2004) Degradation of 1,1,2,2-tetrachloroethane and accumulation of vinyl chloride in wetland sediment microcosms and in situ porewater: biogeochemical controls and associations with microbial communities. *J Contam Hydrol.* 70 (1-2) : 117-145
113. Loser C, Seidel H, Hoffmann P, Zehndorf A (1999) Bioavailability of hydrocarbons during microbial remediation of a sandy soil. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 51(1) : 105-111
114. Losi ME, Amrhein C, Frankenberger Jr WT (1994). *Environmental Biochemistry of Chromium. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 136 : 91-121
115. Luck F (1999), *Wet air oxidation: Past, present and future*, *Catalysis Today*, 53 (1) : 81-91
116. Luthy RG, Aiken GR, Brusseau ML, Cunningham SC, Gschwend PM, Pignatello JJ, Reinhard M, Traina SJ, Weber JrW, Westall JC (1997) Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 31 : 3341-3347
117. Machado MC, Lopez CS, Heras H, Rivas EA, (2004) Osmotic response in *Lactobacillus casei* ATCC 393 : biochemical and biophysical characteristics of membrane. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 422 : 61-70
118. Madsen E.L (1997) Methods for determining biodegradability. In manual of environmental microbiology. Hurst CJ et al, Eds, ASM Press.
119. Mahjoub B (1999) Comportement dans le sol de polluants aromatiques issus du goudrons de houille. Étude du partage goudron/eau et de l'effet du vieillissement sur la mobilité des polluants. Thèse de doctorat. Lyon : INSA de Lyon, 262 p.
120. Mahjoub B, Jayr E, Bayard R, Goudron R, (2000) Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Wat. Res.*, 34 (14) : 3551-3560
121. Maier RM, Soberon-Chavez G (2000) *Pseudomonas aeruginosa* rhamnolipids: biosynthesis and potential applications. *Applied Microbiology and Biotechnology* 54 : 625-633
122. Manfe C (1993) Approche mycologique de la bioépuration des lixiviats de décharges de classe I. Thèse de Doctorat. INSA, 199 p.
123. Martins J (1993) Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols : Application au transfert du pentachlorophénol en colonnes. Thèse de Doctorat. Grenoble : Université J. Fourier, Grenoble I, 305 p.
124. Micales AJ, Skog KE (1997) The decomposition of forest products in landfills, *International Biodeterioration et Biodegradation*, 39 (2-3) : 145-158
125. Mihopoulos PG, Sayles GD, Suidan MT, Shah J, Bishop DP (2000). Vapor phase treatment of PCE in a soil column by lab-scale anaerobic bioventing, *Water Research*, 34 (12) : 3231-3237
126. Mikesell MD, Boyd SA, (1986) Complete reductive dechlorination and mineralization of pentachlorophenol by anaerobic microorganisms. *Appl Environ Microbiol.*, 52 (4) : 861-865

127. Miller RM, Singer GM, Rosen JD, Bartha R (1988), Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene, *Appl. Environ. Microbiol.*, 54 : 1724-1730
128. Molnar M, Fenyvesi E, Gruiz K, Leitgib L, Balogh G, Muranyi A, Szejtli J (2002) Effects of RAMEB on Bioremediation of Different Soils Contaminated with Hydrocarbins, *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44 : 447-452
129. Molnar M, Leitgib L, Gruiz K, Fenyvesi E, Szaniszló N, Szejtli J, Fava F (2005) Enhanced biodegradation of transformer oil in soils with cyclodextrin – from the laboratory to the field, *Biodegradation*, 16 : 159-168
130. Morais JL, Zamora PP (2005), Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates, *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1-3) : 181-186
131. Morgan P, Sayles GD, Moser LE, Gannon DJ, Kampbell DH, Franz T, Vogel CM, Major DW, Bell MJ, Holmes MW (1998). Laboratory and field pilot evaluation of co-metabolic bioventing for the remediation of soil contaminated with trichloroethene (TCE) and trichloroethane (TCA), *Proceedings of Contaminated Soil '98*, May 17-21, Edinburgh, Volume 2 : 1187-1188
132. Mouchet P (2000) Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes, *Techniques de l'Ingénieur*, G 1171
133. Mulligan CN (2005) Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution*. 133 (2) 183-198
134. Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF (2001) Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Engineering Geology*, 60 (1-4) : 371-380
135. Mustin M (1987) *Le Compost, gestion de la matière organique*, Ed. François Dubusc Paris, 954 p.
136. Mustranta A, Viikari L (1993), Dewatering of activated sludge by an oxidative treatment, *Wat. Sci. Technol.*, 28 : 213-221.
137. Nam K, Kukor JJ (2000) Combined ozonation and biodegradation for remediation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, *Biodegradation* 11 (1), 1-9.
138. Nam K, Rodriguez W, Kukor JJ (2001), Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction, *Chemosphere*, 45 (1): 11-20
139. Ndjou'ou AC, Cassidy D (2006), Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil, *Chemosphere*, sous presse.
140. Neu TR (1996) Significance of bacteria surface-active compounds in interaction of bacteria with surfaces. *Microbiol. Rev.* 60 (1) : 151-166
141. Neyens E, Baeyens J (2003), A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mat.*, B98, 33-50
142. Neyens E, Baeyens J, Weemaes M, De Heyder B (2002), Advanced biosolids treatment using H₂O₂-oxidation, *Environ. Eng. Sci.*, 19 : 27-35
143. Niemi GJ, Veith GD (1989) An approach for development of structure-biodegradation relationships of organic chemicals. *Aquat. Toxicol. Environ. Fate*. 11 : 459-467
144. Ollis DF, Pelizzetti E, Serpone N (1991), Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Envir. Sci. Technol.* 25 : 1522-1529
145. Oren A, 2002 Diversity of halophilic microorganisms: environments, phylogeny, physiology, and applications. *J Ind Microbiol Biotechnol.*, 1 : 56-63
146. Ota N, Galsworthy PR, Pardee AB (1971) Genetics of sulfate transport by *Salmonella typhimurium*. *J. Bacteriol.*, 105 (3) : 1053-1062
147. Oturan MA, Oturan N, Lahitte C, Trevin S (2001), Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent Application to the mineralization of an organic micropollutant : pentachlorophenol, *J. electroanal. Chem.*, 507 : 96-102
148. Oturan MA, Peiroten J, Chartrin P, Acher AJ (2000), Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Environ. Sci. Technol.*, 34 : 3474-3479

149. Oturan MA, Pinson J (1992), Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO• radicals, *New J. Chem.*, 16 : 705-710
150. Parra S, Sarria V, Malato S, Peringer P, Pulgarin C (2000), Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: Metobromuron and isoproturon, *Applied Catalysis B : Environmental*, 27(3) : 153-168
151. Pelmont J (1993) Bactéries et environnement - Adaptations physiologiques. Presses Universitaires de Grenoble, 899 p.
152. Petrovic U, Gunde-Cimerman N, Plemenitas A, (2002) A Cellular responses to environmental salinity in the halophilic black yeast *Hortaea werneckii*. *Mol Microbiol.*, 45 (3) : 665-72
153. Pettine M, D'Ottone L, Campanella L, Millero FJ, Passino R (1998) The reduction of chromium by iron (II) in aqueous solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 62(9) : 1509-1519
154. Pignatello JJ, Xing B (1996) Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 1-11
155. Pintar A, Besson M, Gallezot P (2001), Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium, *Appl. Cat. B : Environmental*, 30 : 123-139
156. Prista C, Loureiro-Dias MC, Montiel V, Garcia R, Ramos J, (2005) Mechanisms underlying the halotolerant way of *Debaryomyces hansenii*. *FEMS Yeast Res.*, 5 (8) : 693-701
157. Pulgarin C, Invernizzi M, Parra S, Sarria V, Polania R, Peringer P (1999) Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants, *Catalysis Today*, 54 (2-3) : 341-352
158. Rapp P, Gabriel-Jürgens, (2003) Degradation of alkanes and highly chlorinated benzenes, and production of biosurfactants, by psychrophilic *Rhodococcus* sp. and genetic characterization of its chlorobenzene dioxygenase. *Microbiology*, 149 : 2879-2890
159. Reid BJ, Stokes JD, Jones KC, Semple KT (2000) Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (15) : 3174-3179
160. Reid BJ, Stokes JD, Jones KC, Semple KT (2004) Influence of hydroxypropyl-β-cyclodextrin on the extraction and biodegradation of phenanthrene in soil, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (3) : 550-556
161. Robinson KG, Ghosh MM, Shi Z (1996) Mineralization enhancement of non-aqueous phase and soil-bound PCB using biosurfactant. *Water Science and Technology*. 34 (7-8) : 303-309
162. Rogers HJ (1961) The dissimilation of high molecular weight substances. in : the bacteria Tome II : Metabolism. Edited by Gunsalus IC, Stanier RY, Londres : Academic Press. 257-318
163. Roudier P (2004) Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués – Fiches de synthèse, *Techniques de l'ingénieur*, G 2670
164. Roustan M, Mallevalle J, Wable O, Laine JM, Gislette P (1995) Basic concepts for the design of ozone contactors, *Water Supply*, 13 (3-4) : 291-296
165. Sakai Y, Fukase T, Yasui H, Shibata M. (1997), An activated sludge process without excess sludge production, *Wat. Sci. Technol.*, 36, 163-170
166. Sapriel J (1994), Ultrasons, *Techniques de l'ingénieur*, E 1910
167. Sarria V, Deront M, Peringer P, Pulgarin C (2003), Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment, *Applied Catalysis B : Environmental*, 40 (3) : 231-246
168. Sarria V, Parra S, Invernizzi M, Peringer P, Pulgarin C (2001), Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone, *Water Science and Technology*, 44 (5) : 93-101
169. Schippers C, Gessner K, Muller T, Scheper T (2000) Microbial degradation of phenanthrene by addition of a sophorolipid mixture. *J. Biotechnol.*, 83 (3) : 189-198

170. Schwarze R, Mothes J, Obermeier F, Schreiber H (2004). Numerical modeling of soil bioventing processes - Fundamentals and validation, *Transport in Porous Media* 55 : 257-273
171. Scow KM, Alexander M (1992) Effect of diffusion on the kinetics of biodegradation : Experimental results with synthetic aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56 : 128-134
172. Sedlak DL, Chan PG (1997) Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 61 (11) : 2185-2192
173. SEFA (Société d'Ecotoxicologie Fondamentale et Appliquée) (1990) Évaluation de la Dégradation des Substances Organiques dans l'Environnement. Rapport et Communications du Congrès International de Paris. SEFA et Ministère de l'Environnement. 205 p.
174. Setiadi T, Fairus S (2003). Hazardous waste landfill leachate treatment using an activated sludge-membrane system, *Water Science and Technology*, 48 : 111-117
175. Singh M, Sharma R, Banerjee UC (2002) Biotechnical applications of cyclodextrins, *Biotechnology Advances*, 20 (5-6) : 341-359
176. Snape I, Harvey PM, Ferguson SH, Rayner JL, Revill AT. (2005) Investigation of evaporation and biodegradation of fuel spills in Antarctica. I. A chemical approach using GC-FID. *Chemosphere* 61 : 1485-1494
177. Sparrevik M, Breedveld GD (1997). In situ bioventing of oil contaminated soil in cold climates. *Norwegian Geotechnical Institute*, 202, 6 p.
178. Staehelin J, Hoigné J (1982), Decomposition of ozone in water ; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 16 : 676-681
179. Stehr J, Müller T, Svensson K, Kamnerdetch C, Scheper T (2001), Basic examinations on chemical pre-oxidation by ozone for enhancing bioremediation of phenanthrene contaminated soils, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 57 : 803-809
180. Steinberg SM, Pignatello JJ, Sawhney BL (1987) Persistence of 1,2-dibromomethane in soils : entrapment in intraparticles micropores. *Environ. Sci. Technol.*, 21 : 1201-1208
181. Suflita JM, Stout J, Tiedje JM (1984) *J. Agric. Food Chem.*, 32 : 218-221
182. Tang WZ, Huang CP (1996), 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Technol.*, 17 : 1371-1378
183. Tchobanoglous G, Theisen H, Virgil SA (1993) *Integrated Soil Management - Engineering Principles et Management Issues*, McGraw-Hill series in water resources et management issues, New York, McGraw-Hill Inc.
184. Tiehm A, Nickel K, Zellhorn M, Neis U (2001), Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Water Research*, 35 (8): 2003-2009
185. Tiehm A, Stieber M, Werner P, Frimmel FH (1997) Surfactant-enhanced mobilization and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soil, *Environ. Sci. Technol.* 31 (9) : 2570-2576
186. Tiruta-Barna LR (1995) Thermodynamique des mélanges composé organique - solvant supercritique. Application à la décontamination des sols pollués, thèse INSA de Lyon, LCPAE, spécialité "Sciences et Techniques du déchet".
187. Tuomela M, Vikman M, Hatakka A, Itävaara M (2000) Biodegradation of lignin in a compost environment : a review *Bioresource Technology*, 72 (2) : 169-183
188. Van Kemenade I, Anderson WA, Schärer JM, Moo-Young M, (1996), Chemical pre-oxidation for enhancing bioremediation of contaminated soils, *Process Safety and Environmental Protection Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 74, (2) : p 125-131
189. Van Olphen, H, Fripiat, JJ (1979) *Data handbook for clay minerals and other non-metallic materials*, Pergamon Press, 346 p.
190. Venkata Mohan S, Sirisha K, Chandrasekhara R, Sarma PN, Jayarama Reddy S (2004). Degradation of chlorpyrifos contaminated soil by bioslurry reactor operated in sequencing batch mode: bioprocess monitoring, *Journal of Hazardous Materials*, B116 : 39-48

191. Venkata Mohan S, Shailaja S, Rama Krishna M, Reddy KB, Sarma PN (2006). Bioslurry phase degradation of di-ethyl phthalate (DEP) contaminated soil in periodic discontinuous mode operation: Influence of bioaugmentation and substrate partition, *Process Biochemistry*, 41 : 644-652
192. Verschuere K (1993) *Handbook of Environmental Data on organic Chemicals*. Van Nostrand Reinhold, New York.
193. Verstichel S, De Wilde B, Fenyvesi E, Szejtli J (2004) Investigation of the aerobic biodegradability of several types of cyclodextrins in a laboratory-controlled composting test, *J. of Polymers and the Environment* 12 (2) : 47-55
194. Viglianti C, Hanna K, de Brauer C, Germain P (2006), Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study, *Environmental pollution*, 140 : 427-435
195. Von Sonntag C, Dowideit P, Fang X, Mertens R, Pan X, Schuchmann MN, Schuchmann HP, Vogelpohl A, Geissen SU (1997), The fate of peroxy radicals in aqueous solution, *Water science and technology*, 35 (4) : 9-15
196. Wang JM, Maier RM, Brusseau ML (2005) Influence of hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) on the bioavailability and biodegradation of pyrene, *Chemosphere*, 60 (5) : 725-728
197. Wang YS, Byrd CS, Barlaz MA (1994) Anaerobic biodegradability of cellulose and hemicellulose in excavated refuse samples using a biochemical methane potential assay. *J Ind Microbiol*, 13 (3) : 147-53
198. Water Sciences and Technology Board (1993) *In situ bioremediation*. National Academy Press.
199. Watts RJ, Udell MD, Rauch PA, Leung SW (1990), Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using Fenton's reagent; *Hazard. Waste Hazard. Matter.*, 7 : 335-345
200. Wershaw RL (1993) Model for Humus. *Environ. Sci. Technol.*, 27 : 814-817
201. White JC, Hunter M, Pignatello JJ, Alexander M (1999) Increase in bioavailability of aged phenanthrene in soils by competitive displacement with pyrene" *Environ. Toxicol. Chem.*, 18 (8) : 1728-1732
202. White JC, Kelsey JW, Hatzinger PB, Alexander M (1997) Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils *Environ. Sci. Technol.*, 16 (10) : 2040-2045
203. White JC, Pignatello JJ (1999) Influence of bisolute competition on the desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (3) : 4292-4298
204. Wichitsathian B, Sindhuja S, Visvanathan C, Ahn KH (2004). Landfill leachate treatment by yeast and bacteria based membrane bioreactors, *Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39 : 2391-2404
205. Wolfe MF, Schwartz GJB, Singaram S, Mielbrecht EE, Tjeerdema RS, Sowby ML, (1998) Influence of dispersants on the bioavailability of naphthalene from the water-accommodated fraction crude oil to the golden-brown algae, *Isochrysis galbana*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35 (2) : 274-80
206. Yasui H, Nakamura K, Sakuma S, Iwasaki M, Sakai Y (1996), A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production, *Wat. Sci. Technol.*, 34, 395-404
207. Yeom IT, Lee KR, Lee YH, Ahn KH (2002), Effects of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plants, *Water Science and Technology*, 46 (4-5), 421-425
208. Yoshida N, Moroi Y (2000) Solubilization of Polycyclic Aromatic Compounds into *n*-Decyltrimethylammonium Perfluorocarboxylate Micelles, *J. of Colloid and Interface Science*, 232 (1) : 33-38
209. You Sun-Jae, Yujun Y, Herbert AE, (1999), Partitioning of organic matter in soils: Effects of pH and water/soil ratio, *Science of the Total Environment*, 227 (2-3) : 155-160
210. Yu S, Dolan ME, Semprini L. (2005) Kinetics and inhibition of reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by two different mixed cultures. *Environ Sci Technol.*, 39 (1) : 195-205
211. Zeng Y, Hong PK (2002) Slurry-phase ozonation for remediation of sediments contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52 (1) : 58-68
212. Zhang C, Daprato RC, Nishino SF, Spain JC, Hughes JB (2001). Remediation of dinitrotoluene contaminated soils from former ammunition plants: soil washing efficiency and effective process monitoring in bioslurry reactors, *Journal of Hazardous Materials*, B87 : 139-154

213. Zilli M, Daffonchio D, Di Felice R, Giordani M, Converti A (2004) Treatment of benzene-contaminated airstreams in laboratory-scale biofilters packed with raw and sieved sugarcane bagasse and with peat. *Biodegradation*, 15 (2) : 87-96

SITES INTERNET

214. <http://cgsc.biology.yale.edu/metab.html>
215. <http://www.issx.org/>
216. http://www.juniper.co.uk/Publications/mbt_report.html
217. http://www.lgpm.ecp.fr/axes_recherche/Extraction%20liquide-liquide/index_html consulté le 30 mars 2006
218. <http://www.syrres.com/esc/>
219. <http://www.veoliawater.com>
220. <http://aquatec.limoges.free.fr>

REFERENCES BREVETS

221. Derk EG, Wilhelmus JLJ, Weultjes IJW, van der Hoek EE (1998) Process and installation for bio-dielectrically decontamination of contaminated soil, brevet européen n°EP0832699.
222. Graves DA, Leavit ME (1992) Vapor-phase nutrient delivery system for in-situ bioremediation of soil, brevet européen n°EP0519897.
223. Hoover-Davis W, Vesper SJ (2003) Process for the biodegradation of hydrocarbons and ethers in subsurface soil by introduction of a solid oxygen source by hydraulic fracturing, brevet n°WO03082489.
224. Lajoie CA, Layton AC, Sayler GS (1997) Bioremediation process design utilizing in-situ soil washing, brevet USA n°US5618727.
225. Lauer U, Kopp-Hottwiesche (1999) A process for the simplified biological rehabilitation of land polluted with long-term contamination based on mineral oil, brevet canadien n°CA2303413.
226. Lessard LH (2004) Method for the remediation of contaminated soil and/or groundwater via integrated chemical and biological treatment, brevet USA n°US2004067106.
227. Mueller JG, Pritchard PH, Lantz S (1997) Bioremediation of soil or groundwater contaminated with compounds in creosote by two-stage bio-degradation, brevet USA n°US5614410.
228. Orolin JJ, Frycek JG, Hemming BC (1999) Compositions and method for bioremediation of halogen contaminated soil, brevet n°WO9966080.
229. Varadaraj R (1997) Surfactant formulations containing menthadiene and menthadiene alcohol mixtures for enhanced soil bioremediation, brevet USA n° US5698441.
230. Varadaraj R, Brons CH (1998) Urea-surfactant clathrates and their use in bioremediation of hydrocarbon contaminated soils and water, brevet USA n°US5705690.

SOMMAIRE DES FICHES PROCÉDES

FICHE 1 : FRAGMENTATION	1
FICHE 2 : ULTRASONS	5
FICHE 3 : EXTRACTION PAR SOLVANTS – LAVAGE.....	9
FICHE 4 : UTILISATION DE TENSIOACTIFS (TA) DANS LES PROCÉDES DE LAVAGE.....	13
FICHE 5 : UTILISATION DE CYCLODEXTRINES COMME AGENT DE LAVAGE	15
FICHE 6 : DESORPTION THERMIQUE.....	17
FICHE 7 : EXTRACTION SOUS PRESSION REDUITE	21
FICHE 8 : OZONATION	23
FICHE 9 : OXYDATION PAR LE PEROXYDE D’HYDROGENE.....	27
FICHE 10 : CHLORATION.....	29
FICHE 11 : FENTON.....	33
FICHE 12 : PEROXONE	35
FICHE 13 : UV / PEROXYDE D’HYDROGENE	37
FICHE 14 : UV / DIOXYDE DE TITANE.....	39
FICHE 15 : ELECTRO FENTON.....	41
FICHE 16 : OXYDATION EN VOIE HUMIDE.....	44

Fiche 1 : Fragmentation

Ce procédé appartient à la partie I « **Procédés non réactionnels pour la préparation des milieux** ». Il permet d'améliorer l'accessibilité des micro-organismes aux substrats et aux polluants.

Principe

La **fragmentation** consiste à **réduire la taille des particules** d'un matériau solide. Les modes de fragmentation classiques consistent à soumettre le solide à fragmenter à une contrainte créée par des forces de contact. On distingue différents types de fragmentation selon la granulométrie de la matrice solide considérée :

- la **fragmentation grossière** inclut essentiellement des opérations de **concassage** mais aussi des opérations **d'émottage, tranchage et déchiquetage** pour obtenir généralement un matériau avec une granulométrie **supérieure à 10 mm**,
- la **fragmentation fine** est composée d'opérations de **broyage** pour l'obtention d'un matériau avec une granulométrie **inférieure à 10 mm**,
- la **fragmentation ultrafine** pour fournir un produit généralement issu d'un matériau déjà très élaboré ou à haute pureté et devant répondre à des exigences de finesse pour un emploi très précis (granulométrie de l'ordre de la dizaine de μm).

Domaines d'application

Les opérations de fragmentation se retrouvent dans de nombreux procédés nécessitant une réduction granulométrique du matériau entrant, et notamment dans :

- Industrie des minerais,
- Traitement des déchets solides (déchets verts, déchets ménagers...),
- Traitement des sols pollués,
- Chimie fine et lourde,
- ...

Type de pollution traitée

La fragmentation n'est pas une technique de dépollution à proprement parler mais une technique de pré-traitement de la matrice solide polluée permettant son traitement ultérieur, biologique ou non.

Moyens techniques

La fragmentation grossière

Les opérations de fragmentation sont limitées vis à vis de la granulométrie entrante et sortante et nécessitent souvent des stades successifs impliquant différents types d'appareils travaillant en série selon la granulométrie du produit sortant. On distingue ainsi les concassages primaires, secondaires et tertiaires. Il existe également d'autres équipements

spéciaux comme les émotteurs, les trommels concasseurs, les coupeuses/trancheuses et enfin les déchiqueteuses. Ces équipements sont adaptés pour des produits mous, élastiques, fibreux ou collants Le Tableau 1 reprend le principe et les caractéristiques des principaux appareils de fragmentation grossière (Blazy et Jdid, 1991). Les valeurs indiquées sont des ordres de grandeur destinés à cerner les possibilités d'emploi des appareils.

Tableau 1: Principe et caractéristiques des appareils de fragmentation grossière (d'après Blazy et Jdid, 1991)

Appareils	Dimension maximale admise (mm)	Rapport de réduction	Capacité maximale (t.h ⁻¹)	Energie consommée par tonne traitée (kWh)
Concasseur à mâchoires	<i>Principe</i> : écrasement entre 2 mâchoires, l'une fixe, l'autre mobile. <i>Matériaux</i> : durs et abrasifs. <i>Type</i> : concassage primaire.			
	2500	4:1 à 6:1	4000	0,4 à 2
Concasseur giratoire primaire	<i>Principe</i> : compression obtenue par action d'une tête tronconique mobile. <i>Matériaux</i> : durs et abrasifs. <i>Type</i> : concassage primaire			
	1600	4:1 à 5:1	7000	0,25 à 0,75
Concasseur giratoire secondaire	<i>Principe</i> : compression obtenue par action d'une tête tronconique mobile. <i>Matériaux</i> : durs et abrasifs. <i>Type</i> : concassage secondaire			
	750	5:1 à 8:1	1000	0,5 à 1
Concasseur à cylindres cannelés	<i>Principe</i> : compression entre 2 cylindres tournant en sens opposé. <i>Matériaux</i> : tendres et mi-durs. <i>Type</i> : concassage tertiaire			
	0,5 à 0,6 D _{cylindres}	3:1 à 4:1	2000	0,3 à 0,75
Concasseur à percussion	<i>Principe</i> : percussion et cisaillement de particules solides grâce à un rotor muni de battoirs. <i>Matériaux</i> : mi-durs et abrasifs. <i>Type</i> : concassage tertiaire			
	2000	8:1 à 15:1	1200	0,2 à 0,6
Emotteur	<i>Principe</i> : percussion et cisaillement de particules solides grâce à un rotor. <i>Matériaux</i> : tendre et humide. <i>Type</i> : brise-mottes			
	250	10:1 à 15:1	50	0,3 à 0,8
Déchiqueteuse	<i>Principe</i> : arrachement entre les pointes, les dents ou les couteaux d'un disque rotatif à vitesse lente et ceux d'un disque fixe placé face au précédent. <i>Matériaux</i> : élastiques, fibreux ou collants.			
	1200	2:1 à 10:1	200	0,1 à 50

La fragmentation intermédiaire (ou broyage grossier, granulométrie de sortie 2-10 mm environ)

Pour le stade intermédiaire, entre le concassage secondaire ou tertiaire et le broyage fin, on utilise les broyeurs autogènes et semi-autogènes. Le broyage autogène consiste à employer comme corps broyant le matériau lui-même. Lorsque le milieu broyant est constitué par le matériau auquel on ajoute des boulets d'acier, le broyage est dit semi-autogène.

La fragmentation fine (granulométrie inférieure ou égale au millimètre)

Pour atteindre des finesses allant du millimètre à quelques centaines, voire quelques dizaines de micromètres, des opérations de broyage fin s'imposent. Il s'agit essentiellement de broyeurs à corps broyants libres : ce sont des appareils cylindriques ou cylindroconiques tournant autour de leur axe horizontal et contenant des corps broyants qui peuvent être des boulets, des barres ou des galets (pebbles). Ces corps broyants sont en fonte, en acier, en silex ou en céramique. Ils doivent être plus lourds, plus durs et plus gros que les particules à broyer.

Il existe également des broyeurs sans corps broyants libres (broyeurs cylindriques, broyeurs à percussion...). Le Tableau 2 reprend le principe et les caractéristiques des principaux appareils de fragmentation intermédiaire et fine (Blazy et Jdid, 1991). Les valeurs indiquées sont des ordres de grandeur destinés à cerner les possibilités d'emploi des appareils.

Tableau 2 : Principe et caractéristiques des appareils de fragmentation intermédiaire et fine (d'après Blazy et Jdid, 1991)

Appareils	Granulométrie (mm)		Capacité maximale (t.h ⁻¹)	Puissance maximale (kW)
	Entrée	Sortie		
Broyeurs autogènes	<i>Principe</i> : impact et attrition, provoquée par la chute des matériaux sur eux-mêmes. <i>Matériaux</i> : durs, abrasifs et friables. <i>Type</i> : broyage grossier.		350	15 à 9600
	300	0,2		
Broyeurs semi-autogènes	<i>Principe</i> : impact et attrition, provoquée par la chute de boulets ou des matériaux sur eux-mêmes. <i>Matériaux</i> : durs, abrasifs et friables. <i>Type</i> : broyage grossier.		350	15 à 6000
	150	0,1		
Broyeurs à barres	<i>Principe</i> : attrition et impact avec des corps broyants libres (barres : L/D>1,5, D allant de 5 à 12,7 cm). <i>Matériaux</i> : tous. <i>Type</i> : broyage grossier.		350	5 à 1500
	40	0,3		
Broyeurs à boulets	<i>Principe</i> : attrition et impact avec des corps broyants libres (barres : L/D<1,5, D allant de 2,2 à 12,7 cm). <i>Matériaux</i> : tous. <i>Type</i> : broyage fin.		300	5 à 3000
	25	0,1		
Broyeurs à galets	<i>Principe</i> : attrition et impact avec des corps broyants libres (galets triés par un classement dans une fourchette granulométrique déterminée). <i>Matériaux</i> : tous. <i>Type</i> : broyage fin.		350	5 à 1800
	10	0,1		
Broyeurs à percussions	<i>Principe</i> : percussion et cisaillement de particules solides grâce à un rotor muni de battoirs. <i>Matériaux</i> : tendres et mi-durs. <i>Type</i> : broyage fin.		800	6 à 600
	20	0,2		

Mise en œuvre

Avant de choisir le type d'appareils à utiliser, il est nécessaire d'obtenir des informations sur :

- les propriétés physiques des matériaux à fragmenter : un certain nombre de tests existent (Blazy et Jdid, 1991),
- la capacité d'admission, fonction des dimensions des plus gros blocs,
- le rapport de réduction optimal souhaité, établi entre la dimension correspondant à 85 ou 80 % en masse des produits à l'entrée (D85 ou D80) et celle correspondant au même pourcentage des produits à la sortie (d85 ou d80),
- le bruit provoqué par les opérations de broyage,
- la consommation énergétique,
- le coût de la maintenance, fonction de la robustesse, de l'efficacité des dispositifs de sécurité, des facilités d'entretien et de la durée des pièces d'usure.

Performances et maturité du procédé

Les opérations de fragmentation sont utilisées depuis bien longtemps dans le domaine du traitement des déchets et sols pollués, notamment pour le compostage des déchets verts...

Limitations

- investissements souvent lourds
- **forte consommation énergétique** : la tendance actuelle est de pousser le concassage, moindre consommateur, vers une plus grande finesse, c'est-à-dire non plus vers des produits sortants de dimension égale à la dizaine de millimètres, mais vers des produits de taille millimétrique voire moindre.
- **maintenance difficile** : afin de réduire l'usure des matériaux, un effort considérable se fait sur la nature de ces derniers. Les aciers alliés sont de plus en plus utilisés ainsi que le caoutchouc. Les utilisations des broyeurs autogènes limitent aussi l'usure qui, en majorité, découle de l'impact et du frottement métal sur métal.
- **appareils encombrants** : afin de réduire l'encombrement, on favorise les technologies permettant des installations compactes. Ainsi, entre plusieurs broyeurs à boulets ou un seul gros broyeur, on préférera la seconde solution, plus économique énergétiquement ; ou encore le broyage autogène permet, dans un seul appareil, de réaliser les concassages secondaire et tertiaire et le broyage primaire.

Fournisseurs

Il existe de nombreux équipementiers et assembleurs fournissant des appareils de fragmentation. On peut citer parmi eux :

- NORDBERG
- BROYEURS POITTEMILL INGENIERIE
- KRUPP HAZEMAG SA
- KREBS SPEICHIM
- HOSOKAWA MICRON
- ...

Fiche 2 : Ultrasons

Ce procédé appartient à la partie I « **Procédés non réactionnels pour la préparation des milieux** ». Il permet d'améliorer l'accessibilité des micro-organismes aux substrats et aux polluants.

Principe

Les **ultrasons** sont des ondes de vibrations mécaniques dont la **fréquence est supérieure à 18 kHz** et peut aller jusqu'à des centaines de MHz. Ils n'ont de propriétés remarquables que par l'interaction qu'ils peuvent avoir avec les milieux dans lesquels ils se propagent (gaz, liquide ou solide).

A de fortes intensités, ces ondes peuvent entraîner dans le milieu la **formation de bulles** d'air, de vapeur de liquide ou de tout autre gaz dissous. Ces bulles enflent en subissant des cycles de compression-détente et lorsqu'elles atteignent leur taille de résonance, elles **implosent** : c'est le phénomène de **cavitation**.

Ces bulles de cavitation peuvent être considérées comme des microréacteurs chimiques. L'implosion de la bulle entraîne la **libération** d'une grande quantité **d'énergie thermique** : localement, la température peut atteindre plus de 5000 °C et la pression plusieurs centaines d'atmosphères sans modification notable de la température et de la pression de l'ensemble du milieu. Une importante **énergie mécanique** est également libérée (émission de jets de liquides se déplaçant à la vitesse d'une centaine de mètres par seconde lors de la rencontre d'une bulle de cavitation avec une surface solide).

Ces énergies libérées permettent alors de traiter les milieux pollués :

- l'énergie mécanique, susceptible de déstructurer des agrégats, améliore **l'accessibilité des polluants**, notamment dans les sols ou les sédiments ; l'agitation induite par les ultrasons favorise l'extraction des contaminants.
- l'énergie thermique permet la **dégradation partielle des polluants organiques** dissous en solution par **pyrolyse** des molécules volatiles et hydrophobes présentes dans les bulles de cavitation et par **oxydation** suite à la formation de radicaux hydroxyles OH[•] par scission homolytique de l'eau.

Domaines d'application

Les applications des ultrasons sont très étendues. Les plus importantes sont:

- les **techniques de repérage** dans les activités sous-marines (sonar, radar...),
- les **techniques de contrôle des défauts** de matériaux, de circuits intégrés...(tests non destructifs),
- la **microscopie acoustique**,
- les **applications médicales**,
- les applications des faisceaux ultrasonores intenses (cavitation) : **nettoyage**, activation de réactions chimiques (**sonochimie**), extraction de polluants pour analyse de matériaux solides, **traitement de dépollution** de l'eau, des boues d'épuration, des sols...

Type de pollution traitée

Les ultrasons s'appliquent essentiellement aux polluants organiques : HAP, PCB, TCE, PCE...

Moyens techniques de production

Aujourd'hui, les **générateurs d'ultrasons** utilisent essentiellement le phénomène de **piézoélectricité**, propriété que possèdent certains corps comme le quartz de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet indirect). Ces appareils sont des **transducteurs piézoélectriques**, dispositifs qui servent à transformer l'énergie électrique reçue en énergie ultrasonore. Ils sont constitués de matériaux (souvent en céramique) se présentant le plus souvent sous la forme d'un disque ou d'un anneau sur les faces duquel sont déposées deux électrodes métallisées. Lorsqu'une tension électrique est appliquée sur ces deux électrodes, le matériau se dilate ou se comprime selon l'orientation de la tension par rapport à la polarisation de la céramique.

Pour fournir une onde ultrasonore, le principe consiste alors à fournir au système une tension électrique dont la fréquence est égale à sa fréquence de résonance. Un générateur électrique doit être utilisé pour transformer la tension secteur (220 V - 50/60 Hz) en une tension alternative à la fréquence de résonance du système ultrasons (par exemple 20 kHz - 1000 V). Un contrôle permanent des conditions de résonance est nécessaire pour corriger les déviations entre la fréquence fournie par le générateur électronique et la fréquence de résonance ultrasons, ceci afin d'éviter une mauvaise transmission de la puissance.

Mise en œuvre

L'eau est un milieu très efficace pour la propagation des ultrasons. C'est pour cette raison que la mise en œuvre se déroule le plus souvent dans des **bacs à ultrasons**, cuves remplies d'eau dans lequel passe le milieu à traiter. Ce procédé implique donc que la matrice solide soit mise en boues très fluides (de l'ordre de 10% massique de matière en suspension).

Il est également envisageable d'appliquer directement les ultrasons dans un milieu solide poreux grâce à des **sondes à ultrasons**. Le taux d'humidité devra néanmoins être maximal pour assurer un transfert d'énergie satisfaisant à travers le milieu.

Pour le traitement d'effluents liquides (lixiviats, nappes phréatiques...), ces derniers sont introduits dans des **chambres à ultrasons**. Il est à noter qu'à l'inverse du rayonnement UV, l'opacité d'une solution à traiter ne pose pas de problème avec les ultrasons.

Pour que la cavitation acoustique ait lieu, un seuil de puissance doit être atteint. Par exemple pour l'eau, ce seuil est de l'ordre de $0,5 \text{ W.cm}^{-2}$ (surface de la source vibrante) à 20 kHz. L'amplitude de la dépression à fournir pour permettre d'atteindre le seuil de cavitation dépend de plusieurs paramètres :

- la **viscosité** : plus la viscosité du milieu (donc la cohésion interne du liquide) est élevée, plus la cavitation est difficile à obtenir,
- la **présence de microparticules ou de gaz dissous** dans le liquide : ce sont autant d'éléments d'hétérogénéité qui constituent des zones de désorganisation du milieu liquide favorisant la formation des bulles de cavitation : on parle d'abaissement du seuil de cavitation (ou seuil de Blake), c'est à dire de la puissance minimale à partir de laquelle la cavitation a lieu.

Il faut également faire attention de ne pas descendre en deçà de 18 kHz, limite entre le son et l'ultrason. Ce pourrait être très traumatisant pour l'opérateur et le voisinage vu les intensités employées.

Performances et maturité du procédé

Dans le domaine de l'environnement, le procédé en est au stade de la recherche et développement.

Limitations

- Dépense énergétique,
- Faible pénétration en milieu polyphasique.

Fournisseurs

- IMASONIC
- GEC. MARCONI Research Centre
- Thales Underwater Systems
- A.A. Opto-Électronique (A.A.S.A.)
- Gooch and Housego Plc

Fiche 3 : Extraction par solvants – Lavage

Ce procédé appartient à la partie II « **Procédés pour le transfert des polluants** ». Il permet d'améliorer la bioaccessibilité des polluants en les transférant en phase liquide.

Principe

La technique de lavage permet le **transfert des polluants** du sol, du déchet ou du sédiment **vers la phase liquide solvant** (phase aqueuse ou organique) qui sera ensuite traitée. On peut chercher à extraire soit les polluants cibles pour ensuite traiter l'extrait biologiquement, soit les constituants toxiques ou jugés indésirables (métaux, etc.) pour ensuite traiter le solide lavé.

Le transfert des polluants peut éventuellement être associé à des réactions avec un ou des additifs introduits dans le solvant généralement aqueux (acides/bases, oxydants/réducteurs, complexants).

Domaines d'application

- Principalement traitement des **milieux solides granulaires** (extraction solide-liquide).
- Extraction liquide-liquide possible pour le traitement des déchets liquides organiques, mais en général sans intérêt pratique pour le traitement.

Type de pollution traitée

La diversité des extractants potentiels permet d'envisager d'apporter une réponse technique à un très grand nombre de problématiques.

Le lavage permet de traiter *a priori* tout type de pollution organique : **hydrocarbures**, **HAP** (hydrocarbures aromatiques polycycliques), **PCB** (polychlorobiphényles), **solvants chlorés ou non chlorés**.

Il permet également de solubiliser un grand nombre de **métaux**. Des études de faisabilité sont cependant nécessaires au cas par cas.

Moyens techniques

Le sol, le sédiment ou le déchet est entraîné dans l'unité de lavage (par exemple grâce à un système de vis sans fin) et mis en contact avec le solvant d'extraction, qui circule généralement à contre-courant. Dans le cas de pollution par un mélange de polluants, différents extractants peuvent être utilisés successivement (extraction séquentielle).

Les lavages (S/L) nécessitent un contact le plus intime possible entre le solide et le solvant :

- par **percolation** : sous la forme de lessivage en tas, en stalle, en colonne,
- par **agitation** : mise en suspension dans un réacteur agité fonctionnant en discontinu (bachées successives) ou en continu, en conditions parfaitement agitées ou de préférence à contre-courant.

Le lavage peut être fait à haute pression ou pression atmosphérique et à différentes températures (à optimiser).

Intérêt du **contre-courant** : limiter le volume de la solution de lessivage. Inconvénient : nécessite une séparation entre solide et liquide à chaque étage.

Le solvant chargé en polluant est **recupéré** et dans la mesure du possible, **régénéré** (par exemple par distillation pour les solvants organiques) et **réutilisé** dans l'unité de lavage. Le polluant extrait par le solvant est orienté vers une filière de traitement appropriée.

Si le solvant est organique, le sol, le sédiment ou le déchet est, si nécessaire (par exemple si on envisage un post-traitement biologique) débarrassé des traces résiduelles de solvant par circulation de vapeur d'eau à contre-courant.

Cette technique est principalement mise en œuvre dans des centres de traitements spécialisés et autorisés pour ce type d'activité.

Essais préliminaires

Afin d'évaluer la **faisabilité** du lavage, des essais doivent être réalisés afin de sélectionner, pour un polluant donné (ou plusieurs) la méthode de lavage la plus adaptée en terme de rendement d'extraction (nature du ou des solvants, mode et temps de contact, ratio S/L, etc.). Deux approches sont alors possibles :

- tester un grand nombre d'extractants susceptibles de satisfaire *a priori* à la mobilisation du/des polluant(s) concernés, indépendamment de la compréhension des mécanismes mis en jeux,
- déterminer, avant réalisation d'essais de lavage, la spéciation du polluant, c'est-à-dire la forme sous laquelle il est présent. Cette approche est particulièrement adaptée dans le cas d'une pollution métallique.

Pour caractériser la spéciation des polluants métalliques (dans les sols), il est possible d'utiliser une approche minéralogique et physicochimique ou une méthode chimique (attaques chimiques successives = extractions séquentielles).

Choix d'un **réactif** : pour un premier choix rapide, les essais se réalisent en batch, soit en fiole (agitation le plus souvent par table à secousses), soit en réacteur agité. Chaque condition opératoire fait l'objet d'un batch, qui devrait être au moins dupliqué.

Lorsque les polluants sont présents à des teneurs élevées, le même échantillon peut être soumis successivement à **plusieurs cycles d'extraction** pour éviter la saturation de la solution de lavage.

Mise en contact déchet/solvant dans des conditions optimales afin de déterminer le rendement d'extraction maximal (rapport liquide/solide élevé pour éviter tout risque de saturation de la solution, concentration d'extractant suffisamment élevée, finesse du matériau solide pour augmenter la surface d'échange entre le solide et la solution, temps de contact suffisamment élevé pour atteindre l'équilibre de la mise en solution).

Le choix porte usuellement en priorité sur le solvant et le réactif ayant donné l'extraction maximale. Les critères à prendre en compte sont les suivants : concentrations résiduelles en polluants dans le solide, rendement d'extraction, coût du solvant et/ou du réactif, toxicité du réactif, possibilité de recyclage, possibilité de traitement des effluents et du solide résiduel.

Optimisation des conditions d'extraction :

- Optimisation du ratio solide / liquide extractant (batchs) : la ratio choisi sera celui qui nécessite le plus faible apport de solution sans pour autant que l'effet de saturation soit observé.
- Optimisation de la durée de lavage en laboratoire : conditionnera les temps de contact entre le sol, le sédiment ou le déchet et la solution extractante pour une

unité industrielle. La durée de lavage choisie correspond à l'extraction maximale du polluant, lorsqu'on a atteint un palier.

- Concentration d'extractant dans la solution : au prorata des polluants à extraire mais également vis-à-vis des éléments compétiteurs majeurs.

La proportion de fines, la quantité d'argiles, d'oxyhydroxydes métalliques et de substances humiques, le carbone organique total et la capacité d'échange cationique sont autant d'informations complémentaires permettant d'apprécier la présence de phases réactives ayant une importante capacité de piégeage et de rétention des polluants ou des solvants et réactifs utilisés pour les mobiliser.

Mise en œuvre

Dans le cas des déchets solides, sols ou sédiments, en raison du problème d'association des polluants aux particules solides, les procédés de lavage fonctionnent le mieux sous forme fluide (slurry) et nécessitent en conséquence un procédé de séparation solide-fluide et un procédé de traitement de la solution pour recyclage.

Un certain nombre d'étapes peuvent être identifiées (Figure 1) :

- **Criblage** : en préalable au traitement par lavage, les fractions les plus grossières sont enlevées pour éviter les problèmes au niveau des équipements utilisés. Le seuil d'exclusion doit être établi au cas par cas par des essais préliminaires.
- **Désagrégation** : la désagrégation consiste en une fluidification et un mélange des particules solides dans le solvant liquide en appliquant des contraintes mécaniques (laveurs à fléaux, lames, nettoyeurs/épurations à agitation basse intensité, jets d'eau à haute pression). Les forces de cisaillement entraînent une séparation des particules fines agrégées et favorisent le transfert des polluants dans le solvant. Dans le cas d'un solvant aqueux, des acides, bases, oxydants, réducteurs, agents complexants, détergents ou dispersants peuvent être ajoutés pour faciliter le transfert des polluants vers la phase liquide.
- **Séparation magnétique** éventuelle,
- **Séparation solide/liquide** : séparation gravitaire, hydrocyclonage, flottation, etc. en fonction des cas
- **Traitements de l'extract et du solide résiduel.**

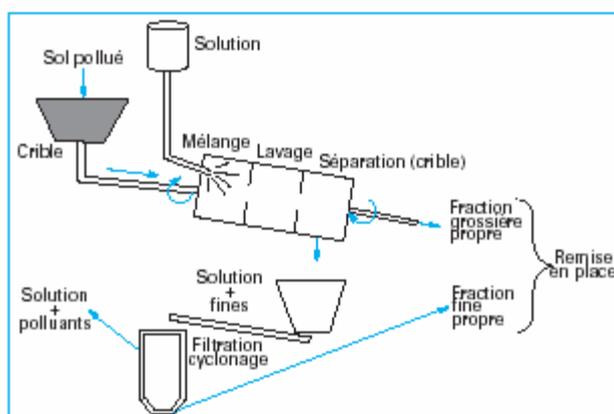


Figure 1 : Principe du lavage - cas d'un sol pollué (Roudier, 2004)

Performances et maturité du procédé

Le lavage est une technique de traitement physico-chimique particulièrement économique et efficace. Des rendements supérieurs à 95 % peuvent généralement être obtenus.

Le procédé est actuellement commercialisé. On trouve à la fois des centres fixes de lavage (dans des centres de traitements spécialisés et autorisés pour ce type d'activité) ou des unités de traitement mobiles (cas des sols).

Limitations

- L'extraction par solvant peut entraîner, outre la mobilisation souhaitée des polluants, une **transformation** de ces derniers (par exemple, modification de l'état d'oxydation du polluant et de son potentiel écotoxicologique associé). Il convient donc de contrôler la **toxicité éventuelle** des produits formés, et leur **biodégradabilité** pour l'essai à un traitement biologique.
- Le choix du solvant est conditionné par sa possibilité de régénération, par la possibilité de traitement des effluents et du solide résiduel, et par les risques que son utilisation peut présenter (toxicité, inflammabilité, explosibilité, etc..)
- Il y a généralement **entraînement de composés** autres que les polluants cibles.
- Dans le cas de mélanges complexes de polluants (par exemple métaux et composés organiques), la **formulation** d'une solution de lavage peut être difficile.
- Des traitements additionnels peuvent être requis pour éliminer les restes de solvant dans le solide lavé.
- Une partie des polluants mobilisés peut rester piégée si le **rinçage** n'est pas complet. Ils peuvent alors se redéposer (par adsorption, co-précipitation, etc.) sous des formes qui seront peut-être plus sensibles aux modifications physicochimiques ultérieures que dans les conditions initiales. Il s'avère donc essentiel de caractériser la **disponibilité des polluants** avant traitement et si possible également après traitement.
- Le lavage par percolation (lessivage en tas) n'est possible que pour les **milieux poreux pauvres en fines et suffisamment perméables** (moins de 20 % d'argile pour les sols).
- Un **prétraitement** est nécessaire dans le cas d'un sol contenant beaucoup de substances humiques.

Fournisseurs

Fournisseur d'unités de traitement mobiles :

- Sani-Terre (Canada)
- Solvis

Fiche 4 : Utilisation de tensioactifs (TA) dans les procédés de lavage

Ce procédé appartient à la partie II « **Procédés pour le transfert des polluants** ». Il permet d'améliorer la bioaccessibilité des polluants en les transférant en phase liquide.

Principe

Les **tensioactifs** sont des molécules organiques de masse relativement élevée, composées à une extrémité d'un groupement **hydrophile** et à l'autre extrémité d'un groupement **lipophile**. Grâce à cette **ambivalence**, les molécules tensioactives ont la propriété de **s'adsorber aux interfaces** (en particulier solide/liquide et liquide/liquide) et donc de **diminuer les tensions interfaciales**.

Au-delà d'un seuil de concentration, ils forment des **micelles** permettant de **solubiliser dans l'eau des molécules hydrophobes**.

Ce sont principalement des tensioactifs non ioniques, et parfois anioniques, qui sont sélectionnés pour les traitements de lavage.

Domaines d'applications

Propriétés chimiques rencontrées : émulsifiant, agent mouillant, détergent, agent solubilisant.

- stabilisation des émulsions,
- formulation de lessives,
- lavage des sols industriels pollués.

Type de pollution traitée

Les pollutions traitées concernent les **PLNA** (phases liquides non aqueuses) et les **composés hydrophobes adsorbés**.

Un très grand nombre de polluants organiques peut être traité par les tensioactifs (TA) : **hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, kérosène, huile, solvants chlorés** (TCE (trichloroéthylène), PCE (perchloroéthylène), PCB (polychlorobiphényles)), les **composés organiques hydrophobes** en général.

Moyens techniques

Unités mobiles ou fixes de traitement (cf. fiche "Extraction par solvants").

Une fois la solution de lavage récupérée, il peut être utile de **séparer les polluants, les TA et la phase aqueuse** afin de **réutiliser** les TA dans de nouveaux cycles. Diverses techniques ont été testées à cet effet. L'ultrafiltration est envisagée afin de séparer la phase aqueuse du mélange polluants/TA. L'extraction par solvant, la flottation, l'air stripping, le fractionnement à la mousse et le traitement photochimique ont été également testés pour séparer les polluants des TA.

Si les TA et les polluants sont **biodégradables**, un traitement biologique de l'extrait est cependant envisageable sans séparation.

Essais préliminaires

Choix des TA : essais de lixiviation sous agitation afin de définir le réactif le mieux adapté pour la désorption des polluants.

Afin de limiter l'évolution biologique des polluants organiques en solution et/ou des TA, les expériences sont effectuées en milieu abiotique, en présence d'un agent biocide.

A efficacité équivalente, il sera toujours préférable d'utiliser un tensioactif **restituant les polluants désorbés sous forme surnageante** plutôt qu'en émulsion.

Optimisation de la **concentration** en tensioactif (1 à 10 g.L⁻¹) et du ratio liquide/solide. On essaie de travailler avec la concentration en TA la plus faible possible.

La **température** a des effets connus sur les performances du lavage. Le plus notable est la diminution de la viscosité des hydrocarbures par élévation de température (ceci est surtout valable pour les hydrocarbures lourds), les rendant ainsi plus faciles à déplacer. Un second effet, non moins important, concerne l'abaissement des tensions interfaciales polluants organiques-sols et polluants organiques-eau qui facilite la désorption des polluants de la surface des particules.

Mise en œuvre

Cf. Fiche "Extraction par solvants".

Performances et maturité du procédé

Les performances obtenues sont très variables en fonction des agents tensioactifs utilisés, de la nature des polluants à extraire et du sol/déchets/sédiment à traiter.

Ce procédé est aujourd'hui commercialisé (unités mobiles ou fixes de traitement).

La nature des TA est en évolution permanente au gré des progrès en formulation chimique.

Limitations

- **Toxicité potentielle** des TA et **biodégradabilité** pour une association à un traitement biologique.
- **Déstructuration** possible **d'agrégats particulaires** pouvant entraîner une libération de fines.
- A concentration élevée (> concentration micellaire critique), les polluants extraits peuvent être **protégés des attaques microbiennes** à l'intérieur des micelles.

Fournisseurs

Fournisseurs de tensioactifs :

- Seppic
- DuPont de Nemours
- Sigma-Aldrich
- Safety-kleen

Fiche 5 : Utilisation de cyclodextrines comme agent de lavage

Ce procédé appartient à la partie II « **Procédés pour le transfert des polluants** ». Il permet d'améliorer la bioaccessibilité des polluants en les transférant en phase liquide.

Principe

Les cyclodextrines sont des molécules cages obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon. Elles sont reconnues pour leur aptitude à accroître la solubilité de nombreuses molécules organiques par formation de composés d'inclusion.

Domaines d'applications

- Formulation médicamenteuse (pharmacie) : vectorisation de principes actifs, amélioration de la biodisponibilité d'un principe actif,
- Cosmétique,
- Agroalimentaire : protection d'arôme contre l'oxydation,
- Agriculture : encapsulation d'insecticides,
- Analyse chimique : méthode de séparation, chromatographie,
- **Dépollution des sols, sédiments, déchets** (en émergence).

Type de pollution traitée

Les pollutions traitées concernent les **composés organiques hydrophobes** (PCP (pentachlorophénol), HAP, PCB, etc.) et éventuellement les **métaux**.

Moyens techniques de production

Les cyclodextrines sont des molécules obtenues par dégradation enzymatique (amylase de *Bacillus Macerans*) de l'amidon. Ce sont des oligomères cycliques du glucose de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ et comportant de 6 à 12 unités α -D-glucopyranose. Les trois principales **cyclodextrines naturelles** (natives), notées α -, β - et γ -cyclodextrine contiennent respectivement 6, 7 et 8 unités glucose (Figures ci-dessous).

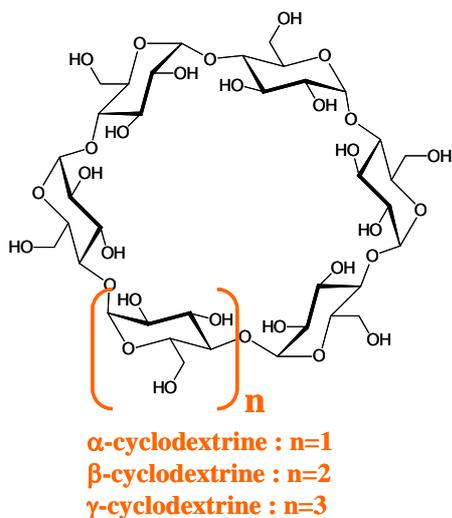


Figure 2 : Schéma des CD natives

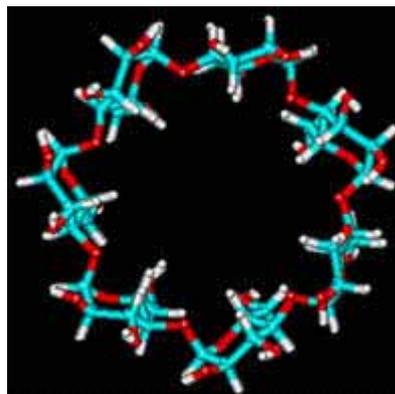


Figure 3 : Représentation en 3D de la β -CD

La **modification chimique** des CD natives permet d'obtenir des dérivés possédant des propriétés physico-chimiques différentes de celles des CD natives et d'**élargir** ainsi **leur champ d'application** : augmentation de la solubilité aqueuse, modification de la capacité de complexation, introduction de groupements à fonctions spécifiques.

Mise en œuvre

Cf. fiche "Extraction par solvants".

Performances et maturité du procédé

Etudes à l'échelle laboratoire.

Procédé en émergence (Hanna, 2004 ; Chatain *et al.*, 2004 ; Badr *et al.*, 2004).

Limitations

Coût des cyclodextrines : efficacité d'extraction assez faible pour les cyclodextrines les moins chères.

Fournisseurs

Fournisseurs de cyclodextrines :

- Roquettes-Frères
- Wacker
- Sigma-Aldrich
- Fluka

Fiche 6 : Désorption thermique

Ce procédé appartient à la partie II « **Procédés pour le transfert des polluants** ». Il permet d'améliorer la bioaccessibilité des polluants en les transférant en phase gaz.

Principe

Le procédé de **désorption thermique** est l'application de chaleur pour **extraire en phase vapeur sans réaction** les polluants volatils et semi-volatils adsorbés ou partagés dans des phases organiques condensées (Figure 4).

L'augmentation de température a deux buts :

- **favoriser la désorption des polluants** adsorbés sur des particules ou absorbés dans des phases liquides,
- **augmenter la tension de vapeur des composés** afin de les volatiliser et les extraire en phase gazeuse.

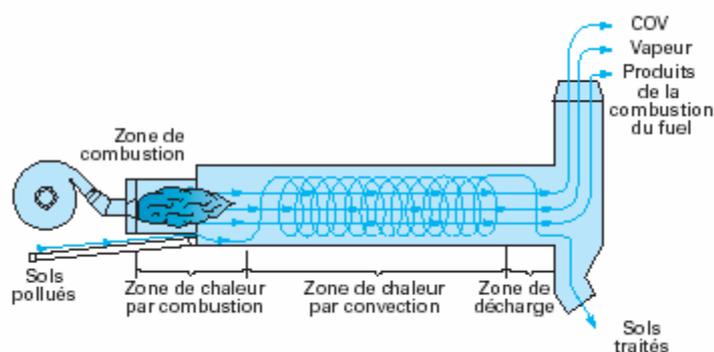


Figure 4 : Principe d'une unité de désorption thermique - Cas d'un sol pollué (Roudier, 2004)

Domaines d'applications

- **Traitement des sols ou sédiments pollués.**

Type de pollution traitée

La désorption thermique est envisagée pour le traitement des composés **semi-volatils** ou **peu volatils** : **fractions lourdes d'hydrocarbures, huiles, PCB** (polychlorobiphényles), **pesticides, dioxines, HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). En effet, ces composés ne peuvent être extraits en phase gazeuse que si leur tension de vapeur est augmentée de manière significative.

Le procédé de désorption thermique est également employé lorsque les polluants ont une **tension de vapeur adaptée** à leur extraction en phase gazeuse mais sont trop fortement **ad/absorbés** par exemple dans les agrégats d'un sol (forte teneur du sol en matière organique par exemple). Dans ce cas, la désorption thermique est efficace pour traiter les **essences, gasoils, kérosènes, solvants chlorés...**

Moyens techniques

Les unités de désorption peuvent être classées en trois grandes catégories :

- **Unité rotative**

Ce type d'unité est constitué d'un réacteur cylindrique en métal légèrement incliné par rapport à l'horizontale dans lequel les terres/déchets sont chargées. Le cylindre est en mouvement rotatif autour de son axe faisant ainsi avancer le sol/déchet/sédiment peu à peu d'une extrémité à une autre du réacteur. Un brûleur fournit la chaleur à l'intérieur du réacteur. Le mouvement du cylindre accélère le transfert thermique par brassage. Ces systèmes peuvent atteindre des capacités de traitement de 25 tonnes de sol par heure. L'air chargé de récupérer les vapeurs à l'intérieur du réacteur peut circuler à contre-courant ou dans le même sens que le sol/déchet/sédiment.

- **Unité "à vis"**

Ce type d'unité est constitué d'un réacteur cylindrique en métal dans lequel une vis sans fin fait progresser le sol/déchet/sédiment. La partie intérieure de la vis ainsi que les parois creuses du réacteur sont alimentées en fluide chaud (huile ou vapeur) afin de transmettre l'énergie au solide à traiter. Celui-ci peut atteindre des températures de 260°C avec l'huile ou 180°C avec la vapeur. Les unités à "vis" peuvent traiter de 3 à 15 tonnes par heure. Du fait que les sols/déchets/sédiments sont chauffés indirectement, les volumes de gaz à traiter représentent la moitié du volume à traiter lorsque le chauffage est direct. Le risque d'explosion est également fortement réduit. Les unités de traitement sont donc relativement réduites rendant aisée la mise en place d'unités de désorption mobiles sur ce principe.

- **Unité "à tapis"**

Ce type d'unité est constitué d'un tapis métallique souple permettant de transporter à travers le réacteur une couche de sol/déchet/sédiment d'environ 2,5 cm. Les températures généralement atteintes s'étendent de 150 à 430°C. Le tapis est régulièrement agité le long du réacteur afin de favoriser la volatilisation des polluants. Ce système peut traiter 5 à 10 tonnes de sol/déchet/sédiment par heure.

On trouve des unités fixes de traitement et également des unités mobiles (sols).

Mise en œuvre

Afin d'obtenir les concentrations finales désirées, les points suivant devront être pris en compte :

- **natures et concentrations** initiales en polluant,
- *temps de séjour* dans l'unité de désorption,
- **température maximale** pouvant être atteinte par l'unité de désorption,
- **caractéristiques physico-chimiques** du polluant,
- éventuel **brassage mécanique** à l'intérieur de l'unité de désorption,
- éventuel **pré-traitement** des sols avant le passage dans l'unité :
 - broyage ou ségrégation des fractions supérieures à 5 cm,
 - séchage pour des taux d'humidité supérieurs à 20 %,
 - pour les sols excessivement compacts (argile par exemple) : émottage, mélange avec de la chaux, du gypse ou des sols plus friables.
 - La température atteinte dans le four dépend fortement du taux d'humidité initial du matériau à traiter, du type de matériau (capacité thermique) et de l'efficacité du transfert thermique du réacteur.

Performances et maturité du procédé

Cette technique est de plus en plus concurrentielle face à l'incinération (coût inférieur à l'incinération, traitement rapide).

Le procédé est actuellement commercialisé.

Le rendement de traitement d'une unité de désorption est généralement inversement proportionnel au taux d'humidité des matériaux qui y sont introduits, et à leur compacité.

Les concentrations en hydrocarbures totaux et en benzène, toluène, éthylène, xylène peuvent être réduites, respectivement, en dessous de 10 ppm et 100 ppb. Ainsi, les rendements permettent d'atteindre des concentrations résiduelles très basses, compatibles avec une banalisation ou une mise en décharge de classe 3.

Le traitement sur site est possible grâce à des unités mobiles.

Limitations

- il arrive que certains composés soient **altérés** dans le réacteur, partiellement ou complètement, sous **l'effet de la température**, éventuellement par réaction avec l'air d'entraînement.
- la **vitesse de désorption** peut être influencée par la porosité interne du substrat, créant non seulement une résistance au transfert, mais également une réadsorption des composés dans le cas des substances à fortes surfaces spécifiques (matériaux poreux).
- nécessité d'un **traitement des fumées** performant et parfois onéreux.

Cas des sols/sédiments :

- les sols à **forte teneur en argile** seront plus difficiles à chauffer. Par ailleurs, ils relargueront un nombre plus important de particules fines dans la phase gaz à traiter. Une unité de filtration des particules devra donc être montée en amont du traitement des gaz.
- pour l'application sur site, nécessité d'une surface disponible suffisante pour l'installation de l'unité mobile.
- pour l'application hors site, nécessité d'un transport qui peut s'avérer coûteux.
- nécessité de monter un dossier d'installation classée temporaire pour effectuer un traitement sur site.

Fournisseurs

- TREDECO
- GRS Valtech
- Deep-Green
- Brezillon

Fiche 7 : Extraction sous pression réduite

Ce procédé appartient à la partie II « **Procédés pour le transfert des polluants** ». Il permet d'améliorer la bioaccessibilité des polluants en les transférant en phase gaz.

Principe

L'**extraction sous pression réduite** repose sur la **mise en dépression** du sol/déchets/sédiment par l'intermédiaire d'une pompe à vide. Il y a alors aspiration des vapeurs polluées qui peuvent être traitées.

Domaines d'applications

- **Traitement des sols** (généralement *in situ*).

Type de pollution traitée

- **Produits volatils ou semi-volatils,**
- **Certains hydrocarbures.**

Moyens techniques

Les moyens techniques se composent d'un **séparateur de condensats ou dévésiculeur**, suivi d'une **pompe à vide** (pression variant de 0 à 300 mbar) ou une turbine et d'un module de **traitement des vapeurs** qui dépend de la concentration des effluents gazeux.

Le traitement des gaz peut s'effectuer à l'aide de différentes technologies : incinération (torchère), oxydation catalytique, adsorption sur charbon actif granulaire, passage sur des biofiltres, condensation.

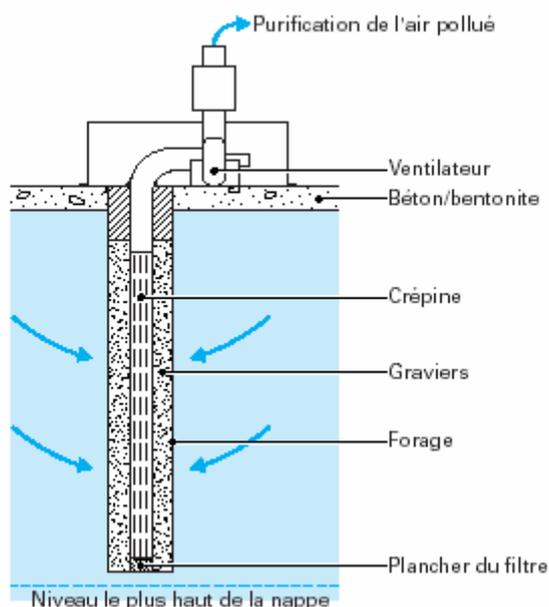


Figure 5: Principe de l'extraction sous vide - cas du traitement d'un sol pollué *in situ* (Roudier, 2004)

Mise en œuvre

Le temps de traitement dépend fortement du flux d'air pouvant être imposé et de la perméabilité à l'air du milieu poreux.

Performances et maturité du procédé

Le rendement de ce procédé peut dépasser 90 %.

Limitations

- Cette méthode ne s'applique qu'aux pollutions de **produits volatils ou semi-volatils** dont la constante de Henry est supérieure à 0,01 (à 20°C) et dont la pression de vapeur excède 67 kPa (à 20°C).
- La **présence d'hétérogénéités** entraîne des passages préférentiels à travers les zones les plus perméables à l'air. Ces zones sont alors traitées en premier lieu. Les zones environnantes sont décontaminées plus lentement à la fois par volatilisation directe (flux d'air les traversant) et diffusion des polluants jusqu'aux passages préférentiels déjà décontaminés.
- Peu recommandée pour les sols de perméabilité à l'échelle de l'agrégat insuffisante ou contenant des constituants adsorbants tels que les argiles ou les matières organiques.
- **L'âge de la pollution** peut intervenir à deux niveaux :
 - On constate une altération du polluant au cours du temps. Sa composition change et cela peut affecter l'efficacité de l'extraction.
 - L'adsorption d'un polluant (sur un sol) se fait en deux étapes : une étape rapide et une étape lente qui peut aller de quelques semaines à quelques années. Le prolongement du temps de contact (polluant/sol) entraîne une plus forte sorption (diffusion dans la microporosité interne) et ainsi une plus grande résistance à l'extraction. Les composés de faible solubilité dans l'eau restent longtemps en contact (avec le sol) et sont en général fortement adsorbés sur les particules de sol.

Fiche 8 : Ozonation

Ce procédé appartient à la partie III « **Procédés réactionnels de pré-traitement pour la modification de la structure chimique des polluants** ». L'objectif est de réduire l'écotoxicité en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par traitements micro-biologiques.

Principe

L'ozone O₃ est le seul **oxydant, gazeux** dans les conditions standards possédant l'atome oxygène dans sa composition chimique. Incolore et soluble dans l'eau, il peut à la fois agir comme **oxydant direct** (l'ozone moléculaire réagit directement avec le composé à oxyder) ou par un **mécanisme d'oxydation radicalaire** (production de radicaux OH•). De par son potentiel d'oxydation élevé, son action sur les corps minéraux oxydables et sur les matières organiques est rapide (temps de contact faible) et souvent complète.

Domaines d'application

- **Production d'eau potable** : propriétés bactéricides et antivirales.
- **Traitement d'eaux résiduaires industrielles** : réduction de la DCO et transformation des composés dissous en intermédiaires plus facilement biodégradables (pré-traitement).
- Réduction de la production de boues ultimes de station d'épuration.
- **Traitement de lixiviats** de décharges d'ordures ménagères.
- **Traitement de surface** : destruction de composés toxiques par oxydation (cyanures).
- **Industrie textile** : décoloration d'effluents (groupements chromophores facilement oxydables par l'ozone) L'ozonation intervient alors comme un traitement tertiaire suite à une épuration biologique qui a déjà éliminé la majorité de la charge organique (Demande Chimique en Oxygène).
- **Désodorisation** d'effluents industriels ou de gaz par lavage oxydant.
- **Fabrication de papiers et cartons** : blanchiment de la pâte à papier.
- **Chimie fine et lourde** : synthèse organique.

Type de pollution traitée

L'ozonation permet le traitement d'un large spectre de polluants organiques : hydrocarbures, solvants chlorés, pesticides... Toutefois, lors du traitement de molécules organiques complexes, il faut s'assurer que l'oxydation ne conduit pas à la formation de sous-produits plus toxiques que le produit de départ.

Moyens techniques de production

Etant instable, l'ozone est forcément **produit in-situ**. Dans la pratique, l'ozone est obtenu à partir de **l'oxygène de l'air sec** que l'on fait circuler entre **deux électrodes soumises à une tension alternative élevée**, créant le passage de l'effluve électrique. Une installation de production d'ozone comprend (figure 1) :

- un dispositif de production d'air parfaitement dépoussiéré et sec (dessiccation par le froid suivie d'une dessiccation sur gel d'alumine),
- un ozoneur dit, dans les débuts « à plaques », et actuellement « tubulaire ».

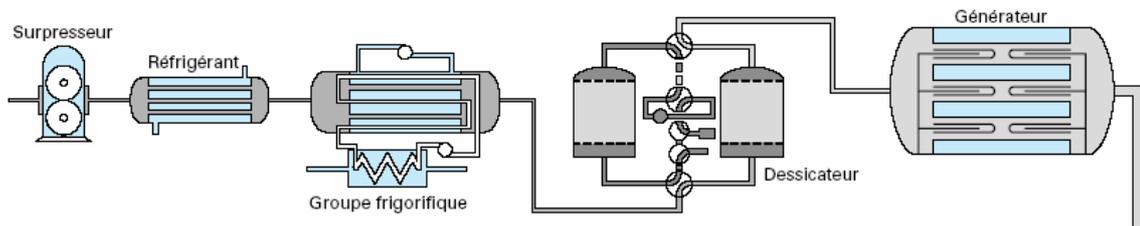


Figure 6 : Description d'une installation de production d'ozone (Godart, 2000)

L'alimentation électrique peut se faire sous des tensions industrielles de **3 000 à 20 000 V**. La fréquence initiale de **50 Hz** utilisée, évolue vers des fréquences plus élevées de **150 à plus de 1000 Hz**. L'augmentation de cette fréquence a permis une réduction de la taille des appareils, une augmentation de la concentration en ozone dans la phase gazeuse (de 10 g.m^{-3} à 30 g.m^{-3} , environ) et une réduction de la consommation d'électricité (de 25-30 à 15-20 Wh par g d' O_3).

On fait actuellement de plus en plus appel à l'**oxygène liquide** en lieu et place de l'air :

- **Simplification de la chaîne de préparation** de l'oxygène ultrasec et dépoussiéré (économie sur le prix d'investissement), qui est simplement remplacée par un évaporateur et un filtre entre le stockage d'oxygène liquide et l'ozoneur proprement dit.
- Réduction de moitié de la consommation spécifique d'énergie.
- En contrepartie, il faut tenir compte des contraintes d'approvisionnement et de stockage.

Depuis une dizaine d'années, une nouvelle génération est apparue sur le marché, principalement caractérisée par l'**utilisation d'un nouveau matériel diélectrique** (« non-verre », sorte de céramique), qui présente de nombreux avantages :

- avec une alimentation à l'air, **augmentation de la concentration** à 2-4 % en masse (environ $30\text{-}60 \text{ g.m}^{-3}$), d'où une nouvelle économie sur la ligne de production d'air ;
- avec l'oxygène, augmentation de la concentration à 10-16 % en masse (soit 150 à 240 g.m^{-3}). A consommation électrique égale par rapport à la technologie traditionnelle, la consommation d'oxygène est alors ramenée à $6\text{-}10 \text{ kg O}_2/\text{kg O}_3$;
- réduction de la consommation électrique d'un tiers à concentration égale.

Toute installation d'ozone doit être équipée d'une **unité de destruction d'ozone résiduel** (catalytique ou thermique). De plus, l'exposition prolongée à de fortes doses d'ozone est déconseillée. La valeur limite d'exposition est fixée à 0,2 ppm et la valeur limite moyenne d'exposition est de 0,1 ppm.

Mise en oeuvre

Les problèmes de mise en oeuvre concernent plus particulièrement le **transfert de l'ozone** produit de la phase gaz vers la phase liquide ou solide à traiter dans des tours de contact. Afin d'évaluer les performances de ce type de système, il faut connaître sa capacité à transférer l'ozone, caractérisée par le **coefficient de transfert global k_{La}** . Plus la réaction

chimique est rapide, meilleur devra être le $k_L a$ pour que l'étape de transfert de matière ne soit pas l'étape limitante. L'obtention du paramètre $k_L a$ doit se faire dans des conditions proches de la réalité industrielle. La **solubilité de l'ozone** dépend également du **pH**, de la **température** et de la **pression**.

Parmi les différents procédés utilisés, la réaction en colonne à bulles est la plus fréquemment rencontrée. Les différents types de réacteurs existants sont :

- réacteurs équipés de diffuseurs poreux (les colonnes à bulles, les réacteurs agités...)
- réacteurs équipés de turbines,
- réacteurs à flux piston tube en U, équipé de pompes pour vaincre les pertes de charge,
- réacteurs particuliers, calculés en fonction des cinétiques des réactions à obtenir et la nature des produits à traiter : réacteurs gaz-liquide sous pression, réacteurs gaz-solide, réacteurs triphasiques.

L'ozonation catalytique, technologie récente, peut s'avérer être une alternative économique à l'ozonation simple. Une de ses mises en œuvre s'effectue dans un réacteur à lit fluidisé (technologie TECHNAVOX) où un catalyseur en poudre est mis en suspension. Cette technique permettrait un meilleur abattement de la DCO dure et surtout, une consommation d'ozone 2 à 3 fois moins élevée.

Il est à noter que la mesure en continu de la concentration d'ozone en phase aqueuse ou en phase gaz est possible.

Performances et maturité du procédé

L'ozonation est largement utilisée et commercialisée dans tous les domaines cités précédemment. Ces performances comme procédé de dépollution dépendent essentiellement de la nature des polluants et de leurs concentrations ainsi que de la composition de la matrice à traiter (pH, température, présence d'autres substances oxydables, présence d'inhibiteurs de radicaux). Des rendements d'élimination de polluants compris entre 50 et 85% peuvent être raisonnablement obtenus.

Limitations

- Le **coût** : l'ozonation est un procédé onéreux, en termes d'investissement et de fonctionnement. Le coût d'investissement des ozoneurs industriels est de 30€ (pour des capacités supérieures à 10 kg/h) à 150€ par gramme d'ozone produit par heure (hors ingénierie). La consommation d'électricité est comprise entre 15 et 25 Wh par gramme d'ozone produit à partir d'air et de moins de 10 à 12 Wh par gramme d'ozone pour des ozoneurs alimentés en oxygène pur.
- La **solubilité** de l'ozone.
- De nombreuses réactions parasites peuvent diminuer le rendement de la réaction d'oxydation, entraînant une consommation excessive de réactif.
- **les sous-produits formés** : l'ozone ne forme pas de sous-produit halogénés lorsqu'il est impliqué dans des réaction d'oxydation avec les composés organiques naturels (sauf en présence d'ion bromure). Cela dit, l'ozonation aboutit à la formation de nombreux sous-produits organiques et inorganiques : **aldéhydes** (formaldéhyde, acétaldéhyde, ...), **acides** (oxalique, formique, acétique, pyruvique), **bromoforme** et **ion bromate** (en présence d'ion bromure).

Fournisseurs

Dans le domaine de la fabrication des ozoneurs, l'industrie française est un leader mondial aussi bien en ce qui concerne la puissance unitaire des appareillages que les capacités globales des stations de traitement en service. Il est possible de citer parmi :

- les assembleurs : **Air Liquide, Degrémont, OTV, Air Products...**
- les fournisseurs d'ozoneurs : **Trailigaz, Ozonia, Wedeco...**
- la technologie ozonation catalytique : **Technavox...**

Fiche 9 : Oxydation par le peroxyde d'hydrogène

Ce procédé appartient à la partie III « **Procédés réactionnels de pré-traitement pour la modification de la structure chimique des polluants** ». L'objectif est de réduire l'écotoxicité en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par traitements micro-biologiques.

Principe

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est un liquide incolore, miscible à l'eau et à d'autres solvants. Il est essentiellement utilisé pour ses **propriétés oxydantes** mais peut également servir de **source d'oxygène** en se décomposant dans l'eau. En technique de dépollution, on le retrouve dans de nombreux **procédés d'oxydation avancée** (POA).

Domaines d'application

- Blanchiment des fibres textiles naturelles et artificielles.
- **Intermédiaire de synthèse chimique**, en **chimie organique** (persels) et en **chimie minérale** (hydrazine, hydroquinone, produits epoxydés, peroxydes organiques)
- Traitement des eaux urbaines ou industrielles.
- Traitement des sols pollués.
- **Traitement des surfaces métalliques** (qualité ultrapure pour l'électronique).
- Traitement des odeurs.
- **Hydrométallurgie** (effluents des mines d'uranium par exemple).
- **Industrie agroalimentaire** (nettoyage, désinfection et stérilisation).
- **Pharmacie** (désinfectant).
- **Cosmétique** (lotions de décoloration ou coloration).

Type de pollution traitée

L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène permet le traitement d'un large spectre de polluants organiques (hydrocarbures, solvants chlorés, pesticides...), certains polluants minéraux (cyanure, hydrazine, sulfure d'hydrogène) et certains métaux (fer, manganèse, arsenic). Toutefois, lors du traitement de molécules organiques complexes, il faut s'assurer que l'oxydation ne conduit pas à la formation de sous-produits plus toxiques que le produit de départ.

Moyens techniques de production

Le procédé le plus utilisé pour produire du peroxyde d'hydrogène est basé sur la **réduction d'une alkylanthraquinone en anthraquinol suivie de son oxydation**. Lors de cette réaction, l'anthraquinone est régénérée et le peroxyde d'hydrogène se forme (Duperron, 1999). Par ce procédé, le peroxyde d'hydrogène produit peut atteindre une **concentration de 70% en masse**, soit 900 grammes d' H_2O_2 par litre de solution. D'autres techniques de production existent mais sont moins utilisées comme l'électrolyse sur site, procédé de réduction cathodique d'oxygène. Cependant, les concentrations obtenues sont beaucoup moins importantes (30-40 g/L).

Mise en œuvre

Les problèmes de mise en œuvre concernent plus particulièrement le **stockage des solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène**. En effet, H_2O_2 étant un **comburant**, ses solutions concentrées (concentrations supérieures à 30 %) peuvent, au contact des matières organiques facilement oxydables, provoquer des combustions spontanées, l'oxygène dégagé par la décomposition entretenant la combustion. Aussi, les **réservoirs de stockage** doivent être en **acier inoxydable** ou en **aluminium**. Au-delà de 200 tonnes d' H_2O_2 , à une concentration excédant 60 % en masse, les stockages entrent dans le cadre de la directive Seveso. Les solutions d' H_2O_2 commerciales peuvent être fournies en vrac (isoconteneurs, wagons-citernes, camions-citernes) ou au détail (bonbonnes ou jerricans, en polyéthylène, acier inoxydable ou aluminium principalement). Ces solutions sont généralement **stables** tant qu'elles restent pures, mais de nombreux facteurs agissent sur leur stabilité, notamment l'élévation de température, la lumière et des $pH > 5$.

Au sujet de son injection dans le milieu à traiter, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène ne demande pas de mise en œuvre particulière. Etant sous forme liquide, il suffit de l'introduire dans un réacteur agité. Les paramètres importants à contrôler et à ajuster sont :

- sa concentration,
- le **pH** et la **température** du milieu
- le temps de réaction.

Performances et maturité du procédé

L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène est largement utilisée et commercialisée dans tous les domaines cités précédemment. Ces performances comme procédé de dépollution dépendent essentiellement de la nature des polluants, leurs concentrations et de la composition de la matrice à traiter (pH, température, présence d'autres substances oxydables). Des rendements d'élimination de polluants compris entre 50 et 85% peuvent être raisonnablement obtenus. Pour les techniques de dépollution, son utilisation dans les technologies d'oxydation avancée tend à se généraliser. Actuellement, les industriels cherchent plus à développer l'utilisation du peroxyde d'hydrogène à travers les procédés d'oxydation avancée (POA) en le couplant à d'autres procédés (voir fiches POA).

Limitations

- **Toxique** pour les micro-organismes si la concentration est trop importante.
- **Rapide décomposition** en oxygène et eau sans pouvoir agir en tant qu'oxydant.
- Nécessité de forte concentration si la teneur en polluant est élevée.

Fournisseurs

Le **n°1 mondial** de la production de peroxyde d'hydrogène est l'entreprise belge **Solvay**, suivie de l'allemand **Degussa** et de l'américain **Food Machinery and Chemical**. En France, c'est une filiale **d'Elf Atochem**, Oxysynthèse, qui produit la plus grande quantité d' H_2O_2 , notamment à l'usine de Jarry (38).

Fiche 10 : Chloration

Ce procédé appartient à la partie III « **Procédés réactionnels de pré-traitement pour la modification de la structure chimique des polluants** ». L'objectif est de réduire l'écotoxicité en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par traitements micro-biologiques.

Principe

Le chlore est un oxydant que l'on peut retrouver dans les conditions standards sous forme **gazeuse** (Cl_2 , ClO_2), **en solution** (NaClO) et sous forme **solide** (CaClO). Ces dérivés chlorés ont un potentiel d'oxydation légèrement moins élevé que les dérivés oxygénés (1,36 V pour le couple Cl_2/Cl^- contre 2,07 pour O_3/O_2) mais possèdent en revanche un effet rémanent.

Domaines d'application

- **Production d'eau potable** : propriétés bactéricides, antivirales et rémanentes.
- **Traitement de surface** : destruction de composés toxiques par oxydation (cyanures).
- **Fabrication de papiers et cartons** : agent de blanchiment de la pâte à papier.
- **Chimie fine et lourde** : production de colorants, de plastiques (PVC), d'insecticides, de médicaments...

Type de pollution traitée

La chloration permet le traitement d'un large spectre de polluants organiques et certains polluants minéraux (fer, manganèse, cyanure...). Toutefois, lors du traitement de molécules organiques, l'oxydation conduit à la formation de sous-produits organochlorés, plus toxiques que le produit de départ.

Moyens techniques de production

Chlore gazeux

L'**électrolyse** en courant continu de solution aqueuse de **NaCl** purifiée et concentrée produit non seulement du chlore sous forme gazeuse mais également de la soude caustique et de l'hydrogène selon la réaction :



95% de la production mondiale de chlore s'effectue par trois techniques électrolytiques :

- **l'électrolyse à mercure**, essentiellement utilisée en Europe (55% de la production totale européenne) mais très polluante
- **l'électrolyse à diaphragme**, utilisée aux Etats Unis (75%)
- **l'électrolyse à membrane**, utilisée au Japon (90%), plus récente et moins polluante.

Le chlore gazeux ainsi obtenu peut être ensuite dissous dans l'eau pour donner de l'acide chlorhydrique et de l'acide hypochloreux (HClO). Le **stockage du chlore gazeux** est soumis à une **législation spécifique**. En ce qui concerne les matériaux à utiliser, l'acier, même inoxydable, est proscrit. Seuls peuvent être utilisés les aciers revêtus (époxy, polyéthylène) et les plastiques.

Hypochlorites

L'**hypochlorite de sodium** (eau de Javel, NaClO) s'obtient par **réaction directe des produits de l'électrolyse de NaCl**, à savoir Cl₂ et NaOH. Aussi, sur des sites industriels d'utilisation de l'eau de Javel, cette dernière est produite directement par électrolyse de NaCl en solution dans des cellules ne comportant pas de séparation entre les compartiments anodiques et cathodiques (électrochloration). L'eau de Javel ainsi produite est, en général, de faible concentration (< 1 % de chlore actif).

Le **conditionnement** de l'eau de Javel à 3,6 % (pH de 11,5) ou l'extrait de Javel à 12,5 % (pH de 12,5) de chlore actif s'effectue dans des **emballages en PVC ou polyéthylène**. Il est important de noter que l'hypochlorite de sodium se dégrade au cours du temps et à l'exposition à la lumière. Il doit être conservé dans un endroit sec et frais afin d'éviter les réactions dues à l'humidité et à la chaleur. Des solutions hautement concentrées en hypochlorite sont instables et génèrent la production de chlorate.

Il existe des composés renfermant des **ions hypochlorites** se présentant sous forme **solide**. Il s'agit principalement de l'**hypochlorite de calcium** : utilisé seul ou sous forme de chlorure de chaux (mélange d'hypochlorite de calcium Ca(ClO)₂ et d'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂). Il est utilisé aux Etats-Unis pour la désinfection des eaux de piscines.

Dioxyde de chlore

Enfin, le **dioxyde de chlore** (ClO₂) est **produit in-situ** par oxydation d'une solution de chlorite de sodium par du chlore ou de l'acide chlorhydrique. Peu stable, la solution de dioxyde de chlore doit être utilisée immédiatement en sortie du réacteur d'oxydation si elle n'est pas diluée. Pour des dilutions de 0,5 à 1 g.L⁻¹, elle doit être utilisée dans les 24 heures.

Mise en oeuvre

Chlore gazeux (Cl₂)

Le chlore est stocké à l'état liquide dans des bouteilles ou des réservoirs sous pression. Il sert à la production d'eau chlorée. Le dosage et la détente s'effectuent dans un chloromètre qui stoppe automatiquement l'arrivée du chlore en cas d'absence de solution liquide et évite aussi tout dégagement à l'atmosphère en cas de fuite. L'eau chlorée est ensuite introduite dans le réacteur où se trouve la solution à traiter dans un lieu à forte turbulence.

La réglementation sur les dépôts de chlore est très stricte dès 100 kg stockés. De 100 à 500 kg (ce sont des bouteilles), il faut pouvoir immerger toute bouteille fuyarde dans un bac rempli de soude. Au-delà, les vapeurs de chlore sont aspirées et neutralisées dans une tour de contact par une solution composée de soude ou d'hyposulfite de sodium.

Hypochlorites (ClO)

L'hypochlorite de sodium, livré en solution aqueuse, en bonbonne ou en camion-citerne, est injecté par pompe doseuse (éventuellement dilué au préalable pour que le débit à pomper ne soit pas trop faible). Le stockage est soumis à une stricte réglementation. Il est cependant moins dangereux que celui du chlore gazeux.

L'hypochlorite de calcium est livré sous forme de paillettes qu'il y a lieu de dissoudre au préalable. La solution prélevée dans la cuve est dosée au débit voulu et introduite au point de mélange par pompe doseuse.

Dioxyde de chlore (ClO₂)

Sa production demande le stockage de deux produits dangereux : le chlore gazeux et le chlorite de sodium. Le chlorite est livré sous forme solide en fûts. Mis en solution, il est mélangé dans un réacteur avec de l'eau de chlore concentrée provenant d'une installation classique de chloration. Le mélange, après réaction (quelques minutes), est appliqué à l'effluent à traiter.

Electrochloration

Afin d'éviter les dangers potentiels d'un gros stockage de chlore et de s'affranchir au maximum des contraintes d'exploitation liées aux hypochlorites, les usines importantes font appel à l'électrochloration. Le principe consiste à fabriquer l'hypochlorite de sodium au moyen de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (voir partie production).

Performances et maturité du procédé

La chloration étant une technique très ancienne de potabilisation de l'eau, ce procédé est assez largement connu et maîtrisé. Il est simple et peu coûteux, mais demeure peu utilisé pour le traitement des déchets et sols pollués. On le retrouve essentiellement lors du traitement de déchets spéciaux liquides (oxydation de solutions cyanurées, Bourgois *et al.*, 2000 et le traitement de nappes phréatiques.

Limitations

Le chlore, qui est un biocide très puissant utilisé dans le traitement des eaux, n'est efficace sans inconvénient que lorsqu'il s'agit d'eaux qui sont pauvres en ammoniacque et en matières organiques. Dans le cas contraire, la chloration perd alors ses vertus de simplicité et de faible coût. La tendance actuelle est en conséquence de n'appliquer le chlore qu'en fin de traitement, à titre de précaution, après un traitement complet pour éviter toute reprise de contamination microbienne grâce à ses propriétés rémanentes.

Lorsque les eaux sont chargées en ammoniacque et/ou en matières organiques, on a tendance à faire appel à la nitrification/dénitrification biologique et à l'adsorption sur charbon actif précédée d'une ozonation, de façon à éviter la formation des composés organochlorés (type trihalométhane THM). La formation de ces derniers représente la limitation majeure du procédé de chloration.

L'utilisation du dioxyde de chlore permet d'éviter la formation sous-produits halogénés si la concentration adéquate est appliquée. En effet, ClO₂ a l'avantage d'agir par oxydation destructive sur de nombreux corps organiques plutôt que de former des composés organochlorés. Il ne forme donc pas de THM. Cependant son emploi est limité par son coût plus élevé et par le fait que le chlorate formé par hydrolyse est toxique. On recommande de ne pas dépasser un taux d'application de l'ordre de 1 g.m⁻³.

Fournisseurs

Producteurs d'hypochlorite de sodium :

- Elf Atochem (Jarrie (38), capacité : 31 000 t/an),
- Rhône-Poulenc,
- Solvay.

Conditionneurs d'eau de Javel :

- Cotelte, filiale de Colgate-Palmolive dans son usine de Rillieux-la-Pape (69), 109 000 t en 1995.

Les entreprises citées ci-après fournissent des installations de chloration :

- ONDEO DEGREMONT
- VEOLIA KRUGER
- CIFEC
- KREBS SPEICHIM

Fiche 11 : Fenton

Ce procédé appartient à la partie III « **Procédés réactionnels de pré-traitement pour la modification de la structure chimique des polluants** ». L'objectif est de réduire l'écotoxicité en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par traitements micro-biologiques.

Principe

Le procédé Fenton est une technique d'oxydation avancée, basée sur la production de radicaux hydroxyles OH^\bullet extrêmement réactifs. Cette production d' OH^\bullet s'obtient simplement par le mélange de deux réactifs : **le peroxyde d'hydrogène et l'ion ferreux en milieu acide**.

Domaines d'application

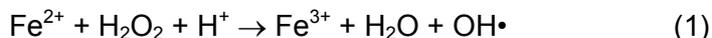
- **Production d'eau potable** : propriétés bactéricides et antivirales.
- **Traitement d'eaux résiduaires industrielles** : réduction de la DCO et transformation des composés dissous en intermédiaires plus facilement biodégradables (pré-traitement).
- **Traitement de boues** de station d'épuration.
- **Traitement de lixiviats** de décharges d'ordures ménagères.
- Traitement de sols pollués.

Type de pollution traitée

Large spectre de **polluants organiques** : hydrocarbures, solvants chlorés, pesticides, herbicides...

Moyens techniques de production

Le réactif de Fenton s'obtient assez facilement en combinant H_2O_2 et Fe^{2+} selon la réaction (1) :



Ces deux réactifs sont facilement disponibles, l'ion ferreux sous forme de sels de fer (FeSO_4 , FeCl_2 ...) et l'eau oxygénée en solution aqueuse (voir fiche peroxyde hydrogène).

La réaction de Fenton (1) s'applique de façon optimale pour un **pH compris entre 2,5 et 3,5** afin d'éviter la formation de complexes ferriques ou ferreux. De plus, le fer ferrique généré (Fe^{3+}) peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux selon la réaction (2). Cependant, cette réaction est cinétiquement beaucoup plus lente que la réaction (1). Le procédé nécessite un **apport constant en réactifs**, ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène et fer ferreux, à alourdir les coûts de traitement et engendrer ainsi une production importante de boues ferriques.



Mise en oeuvre

La réaction de Fenton a lieu en phase liquide dans un réacteur agité et s'applique de façon optimale à pH acide. Pour le traitement des déchets, sédiments ou sols pollués, un **pré-traitement** est donc nécessaire afin de :

- extraire les polluants de la matrice solide
- **acidifier** le milieu.

Le choix des **espèces inorganiques apportées** se fait, d'une part sur le choix de la nature du sel de fer(II) (chlorure, sulfate, nitrate ou perchlorate), et d'autre part sur la nature de l'acide utilisé (chlorhydrique, sulfurique, nitrique ou perchlorique). Pour éviter de complexifier le système, il paraît judicieux d'ajouter dans les deux cas les mêmes espèces inorganiques. De Laat et al. (2004) préconisent **l'utilisation de sulfates** par comparaison avec les autres ions testés (i.e. chlorures, nitrates, perchlorates).

Le **peroxyde d'hydrogène** est ajouté en **large excès** par rapport à l'ion ferrique : d'après Tang et Huang (1991), le rapport optimal $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ est compris entre **10 et 20**. Cependant, les quantités de réactifs utilisées doivent être soigneusement calculées dans la mesure où un **excès de réactifs** peut diminuer l'efficacité de la réaction, le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme un piège à radicaux.

Il est préférable d'ajouter d'abord le sel ferreux puis le peroxyde d'hydrogène pour éviter un début de consommation de H_2O_2 s'il est ajouté en premier dans le milieu à traiter.

Performances et maturité du procédé

Le procédé Fenton est utilisé industriellement pour le traitement de nombreux polluants présents en phase liquide ou solide (après extraction).

Limitations

- **Nécessité d'un pré-traitement** pour acidifier le milieu : opération délicate si le milieu possède un fort pouvoir tampon,
- **forte sensibilité à la composition du milieu** : présence d'anions organiques ou inorganiques pouvant modifier la spéciation du fer, présence d'inhibiteurs de radicaux,
- production importante de boues ferriques.

Fiche 12 : Peroxone

Ce procédé appartient à la partie III « **Procédés réactionnels de pré-traitement pour la modification de la structure chimique des polluants** ». L'objectif est de réduire l'écotoxicité en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par traitements micro-biologiques.

Principe

Le procédé peroxone est une technique d'oxydation avancée, basée sur la production de radicaux hydroxyles OH^\bullet extrêmement réactifs, par réaction entre **l'ozone et le peroxyde d'hydrogène**.

Domaines d'application

- **Production d'eau potable** : propriétés bactéricides et antivirales.
- **Traitement d'eaux résiduaires industrielles** : réduction de la DCO et transformation des composés dissous en intermédiaires plus facilement biodégradables (pré-traitement).
- **Traitement de boues** de station d'épuration.
- **Traitement de lixiviats** de décharges d'ordures ménagères.
- Traitement de sols pollués.

Type de pollution traitée

Large spectre de **polluants organiques** : hydrocarbures, solvants chlorés, pesticides, herbicides...

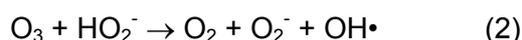
Moyens techniques de production

Les radicaux hydroxyles sont formés par **réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène** selon la réaction (1) :



Ce procédé nécessite la production *in situ* de l'ozone (voir fiche ozonation) et le stockage de solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène (voir fiche H_2O_2).

La **réaction (1)** est **lente** ($k = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, Staehelin et Hoigne, 1982) mais la réaction (2) avec HO_2^- , la base conjuguée de H_2O_2 est beaucoup plus rapide ($k = 5,5 \cdot 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, Staehelin et Hoigne, 1982). Le procédé peroxone est donc plus **efficace** pour des **pH > 8**.



Mise en oeuvre

Deux étapes principales conditionnent l'efficacité du procédé :

- la dissolution de l'ozone dans le milieu à traiter,
- l'ajout du peroxyde d'hydrogène avant, en même temps ou après l'introduction de l'ozone dissous.

En pratique, il est plus intéressant d'introduire dans un réacteur à plusieurs chambres :

- le gaz ozoné seul dans la première chambre pour qu'une oxydation par l'ozone moléculaire ait lieu,
- le gaz ozoné et le peroxyde d'hydrogène dans la seconde chambre afin de favoriser les réactions radicalaires, beaucoup moins sélectives que les précédentes.

Le ratio optimum $[H_2O_2]/[O_3]$ est de l'ordre de 0,5 (Glaze et Kang, 1988).

Performances et maturité du procédé

Le procédé peroxone est utilisé industriellement pour le traitement de nombreux polluants présents en phase liquide.

Limitations

- **coût** lié essentiellement à la production d'ozone,
- présence d'inhibiteur de radicaux, notamment les carbonates,
- vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 faible,
- faible solubilité de l'ozone.

Fiche 13 : UV / peroxyde d'hydrogène

Ce procédé appartient à la partie III « **Procédés réactionnels de pré-traitement pour la modification de la structure chimique des polluants** ». L'objectif est de réduire l'écotoxicité en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par traitements micro-biologiques.

Principe

Le procédé UV/ H₂O₂ est une technique d'oxydation avancée, basée sur la production de radicaux hydroxyles OH^{*} extrêmement réactifs, par **photolyse** du **peroxyde d'hydrogène**.

Domaines d'application

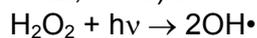
- **Traitement d'eaux de nappes phréatiques** : réduction de la DCO et transformation des composés dissous en intermédiaires plus facilement biodégradables (pré-traitement).

Type de pollution traitée

Large spectre de **polluants organiques** : hydrocarbures, solvants chlorés, pesticides, herbicides...

Moyens techniques de production

Les radicaux OH^{*} sont formés par **photolyse du peroxyde d'hydrogène** sous l'effet d'un rayonnement UV de longueur d'onde comprise entre 200 et 280 nm selon la réaction (Legrini et al., 1993) :



Une **lampe à vapeur de mercure** produit le rayonnement ultraviolet. Cette énergie est obtenue par vaporisation du mercure dans l'ampoule, sous l'effet d'un arc électrique. La lampe UV n'est pas en contact direct avec l'eau à traiter mais est contenue dans une gaine protectrice en quartz. Ce dernier assure une excellente transmission des rayons ultraviolets (95 % environ). Cette gaine en quartz a pour but de créer un matelas d'air entre la lampe UV et l'eau à traiter, le matelas d'air jouant le rôle d'écran thermique.

Voir la fiche « peroxyde d'hydrogène » pour les techniques de production de H₂O₂.

Mise en oeuvre

Les installations se présentent sous forme de **photoréacteurs** munis d'une ou de plusieurs lampes UV (souvent des lampes à mercure de pression moyenne et de longueur d'onde égale à 254 nm). Le peroxyde d'hydrogène est stocké dans une cuve et injecté en entrée de photoréacteur. La puissance des lampes UV utilisées varie de 15 à 60 kW. Les paramètres importants à prendre en compte en photolyse sont **la longueur d'onde du rayonnement** ainsi que son **intensité**.

L'application de ce procédé est moins complexe que les autres associations UV/oxydant. Son **rendement quantique global de photolyse** est important mais le **faible coefficient**

d'extinction molaire de H_2O_2 ($18,6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 254 nm) constitue un **facteur limitant**, pouvant donner lieu à une compétition d'absorption entre le peroxyde d'hydrogène et les composés organiques présents dans la solution. De plus, **H_2O_2 agit comme un piège à radicaux** : une concentration trop importante nuit à la dégradation des polluants. Il faut donc optimiser la quantité de peroxyde d'hydrogène à utiliser.

Un **pré-traitement** peut s'avérer nécessaire si l'eau à traiter contient des **particules en suspension** ou des **composés colorés** qui absorberaient les photons et diminueraient l'efficacité du procédé

Performances et maturité du procédé

Le procédé UV/ H_2O_2 est utilisé industriellement pour le traitement de nombreux polluants présents en phase liquide.

Limitations

- Inefficace si la turbidité du milieu est importante,
- nécessité d'un **pré-traitement**,
- faible coefficient d'extinction molaire de H_2O_2 ,
- **coût** de fonctionnement **élevé**,
- efficacité et durée de vie des lampes UV limitées,
- présence d'inhibiteur de radicaux, notamment les carbonates.

Fiche 14 : UV / dioxyde de titane

Ce procédé appartient à la partie III « **Procédés réactionnels de pré-traitement pour la modification de la structure chimique des polluants** ». L'objectif est de réduire l'écotoxicité en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par traitements micro-biologiques.

Principe

Le procédé UV/ TiO₂ est une technique d'oxydation avancée, basée sur la production de radicaux hydroxyles OH• extrêmement réactifs, par **l'excitation de la surface d'un semi-conducteur par les photons d'un rayonnement ultra-violet**.

Domaines d'application

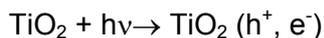
- **Production d'eau potable** : propriétés bactéricides et antivirales.
- **Traitement d'eaux de nappes phréatiques** : réduction de la DCO et transformation des composés dissous en intermédiaires plus facilement biodégradables (pré-traitement),
- Purification de l'air,
- Récupération de métaux.

Type de pollution traitée

Large spectre de **polluants organiques** : hydrocarbures, solvants chlorés, pesticides, herbicides...

Moyens techniques de production

La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, un **électron de la bande de valence** passe dans la bande de conduction (noté e⁻), laissant un **trou dans la bande de valence** (noté h⁺). L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des polluants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour TiO₂, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ (Herrmann, 1999) :



Les entités h⁺ et e⁻ peuvent :

- soit se recombiner en libérant de l'énergie,
- soit être piégés par des sites Ti (IV),
- soit réagir à la surface du catalyseur avec un accepteur d'électrons (i.e. oxydant, généralement O₂ dissous dans la phase liquide) : $\text{TiO}_2 (e^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2^{\cdot -}$

- soit réagir à la surface du catalyseur avec un donneur d'électrons (i.e. réducteur, généralement H₂O) : $\text{TiO}_2 (h^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$

Ainsi, le rayonnement UV permet la formation d'espèces radicalaires qui vont oxyder les contaminants présents en solution.

Le dioxyde de titane (TiO₂) est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène car il est :

- biologiquement et chimiquement **inerte**,
- insoluble,
- non-toxique,
- **moins coûteux** que d'autres semi-conducteurs, notamment ZnO, Fe₂O₃, CdS ou ZnS.

Mise en oeuvre

Les installations se présentent sous forme de **photoréacteurs** munis d'une ou de plusieurs lampes UV (souvent des lampes à mercure de pression moyenne et de longueur d'onde égale à 254 nm). Le dioxyde de titane est fixé sur un support approprié à l'intérieur du photoréacteur.

Les paramètres importants à prendre en compte en photocatalyse hétérogène sont :

- la nature du semi-conducteur et sa concentration,
- la **porosité** à la surface du semi-conducteur,
- la présence **d'oxygène dissous** et **d'eau** dans le milieu, essentielle pour l'oxydation des contaminants,
- **la longueur d'onde du rayonnement** ainsi que son **intensité**, propre au semi-conducteur utilisé et non au polluant à dégrader.

Performances et maturité du procédé

Le procédé UV/ TiO₂ est utilisé industriellement pour le traitement de nombreux polluants présents en phase liquide.

Limitations

- rapide recombinaison de la paire h⁺/e⁻, ce qui implique un faible rendement quantique (de l'ordre de 0,04-0,05 uniquement),
- **turbidité** de la solution à traiter,
- nécessité d'un **pré-traitement**,
- **coût** de fonctionnement **élevé**,
- efficacité et durée de vie des lampes UV limitées,
- présence d'inhibiteur de radicaux, notamment les carbonates.

Fiche 15 : Electro Fenton

Ce procédé appartient à la partie III « **Procédés réactionnels de pré-traitement pour la modification de la structure chimique des polluants** ». L'objectif est de réduire l'écotoxicité en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par traitements micro-biologiques.

Principe

Le procédé **Electro-Fenton** est une technique d'oxydation avancée, basée sur la production de radicaux hydroxyles OH^\bullet extrêmement réactifs. Il se démarque des procédés électrochimiques et des autres POA en **générant les réactifs** nécessaires à la production des radicaux hydroxyles (H_2O_2 et Fe^{2+}) **directement dans le milieu à traiter**.

Domaines d'application

- **Production d'eau potable** : propriétés bactéricides et antivirales.
- **Traitement d'eaux résiduaires industrielles** : réduction de la DCO et transformation des composés dissous en intermédiaires plus facilement biodégradables (pré-traitement).
- **Traitement de boues** de station d'épuration.
- **Traitement de lixiviats** de décharges d'ordures ménagères.

Type de pollution traitée

Large spectre de **polluants organiques** : hydrocarbures, solvants chlorés, pesticides, herbicides...

Moyens techniques de production

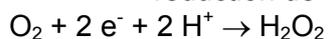
L'intérêt principal du procédé Electro-Fenton repose sur la **faible quantité de réactifs chimiques** employés. Il suffit :

- d'introduire une petite quantité d'ions ferreux Fe^{3+} , utilisé comme **catalyseur** : la **réduction de Fe^{3+}** à la **cathode** permet de générer continuellement Fe^{2+} selon :

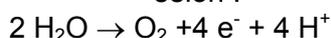


La réaction de Fenton (voir fiche procédé Fenton) produisant Fe^{3+} , le cycle peut ainsi continuer.

- de faire buller de l'air dans la solution : le peroxyde d'hydrogène est obtenu par réduction de O_2 à la cathode en milieu acide selon :



- **l'oxygène** peut également être produit lors de **l'oxydation de l'eau à l'anode** selon :



Les réactifs de la réaction de Fenton sont donc produits *in situ* électrochimiquement. La réaction peut ensuite se dérouler pour former les radicaux hydroxyles, comme vu précédemment dans un milieu homogène. L'équation-bilan chimique correspondant au procédé Electro-Fenton peut ainsi se résumer par la réaction :



Mise en oeuvre

Les installations se présentent sous forme de réacteurs dans lesquels sont placés **trois électrodes** :

- Une **cathode** chimiquement stable avec un rendement important de transformation de O_2 en H_2O_2 . Les **matériaux carbonés** (feutre de carbone, carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) sont très répandus dans les différentes équipes de recherche travaillant sur le procédé électro-Fenton car simples d'utilisation, moins onéreux et surtout moins polluants que ses les autres types de cathodes, notamment celles au mercure.
- Une **anode** en **platine** en raison de sa résistance aux conditions sévères d'oxydation.
- Une **électrode de référence** (généralement en calomel saturé).

Ces électrodes sont reliées à un potentiostat ou un galvanostat. Oturan (1992) a montré qu'un **potentiel de travail de -0,5 V/ECS** permettait d'obtenir la réduction simultanée de l'oxygène et des ions ferriques à la cathode.

La formation de H_2O_2 constitue l'étape limitante du procédé, due à la fois à la faible solubilité de l'oxygène en phase aqueuse et au transfert de masse de l'oxygène dissous jusqu'à la cathode. Il est donc nécessaire de saturer la solution par bullage d'air (permettant également l'homogénéisation du milieu) et de produire de l'oxygène par oxydation de H_2O à l'anode.

Les paramètres expérimentaux importants à prendre en compte pour le procédé Electro-Fenton sont :

- la nature des électrodes, leur surface,
- le pH : comme pour le procédé Fenton, un **pH de l'ordre de 3** est fortement conseillé pour un rendement de dépollution maximal : H_2SO_4 est conseillé plutôt que HCl pour éviter la formation de trichlorométhane en présence de polluants organiques,
- la **concentration initiale en ions ferriques** (sel de fer (III)), plutôt **faible**, de l'ordre de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ (Oturan, 2000),
- utilisation ou non d'électrolyte selon la conductivité du milieu : Na_2SO_4 est le plus couramment utilisé,
- **l'intensité du courant d'électrolyse** : une hausse de courant augmenterait le pouvoir oxydant (plus de OH^\bullet formés) mais diminuerait le rendement de la réaction (plus de réactions parasites). Des courants assez faibles de l'ordre de 200-300 mA sont préconisés (Oturan, 2000).

Performances et maturité du procédé

Le procédé Electro-Fenton est utilisé à l'échelle du laboratoire pour le traitement de nombreux polluants présents en solution aqueuse.

Limitations

- **Nécessité d'un pré-traitement** pour acidifier le milieu : opération délicate si le milieu possède un fort pouvoir tampon,
- Présence de réactions parasites lors de l'électrolyse selon la composition du milieu.

Fiche 16 : Oxydation en Voie Humide

Ce procédé appartient à la partie III « **Procédés réactionnels de pré-traitement pour la modification de la structure chimique des polluants** ». L'objectif est de réduire l'écotoxicité en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par traitements micro-biologiques.

Principe

L'**Oxydation en Voie Humide** (OVH) est une technique de destruction qui consiste à chauffer à **haute température** un milieu liquide **sous pression** en présence d'une **source d'oxygène** (air, oxygène pur ou peroxyde d'hydrogène). L'objectif est d'obtenir des cinétiques acceptables de dégradation de la fraction organique et minérale sans vaporisation de l'eau, processus coûteux en énergie.

Domaines d'application

- **Traitement d'eaux résiduelles industrielles** : effluents de papeterie, déchets de peinture,
- **Traitement de boues** de station d'épuration.

Type de pollution traitée

L'OVH permet le traitement d'un large spectre de polluants : cyanures organiques, sulfures, hydrocarbures aliphatiques, aliphatiques chlorés, phénols aromatiques... Ce procédé est adapté pour des **effluents** possédant une **charge organique entre 10 et 150 g.L⁻¹ de DCO** : effluents trop concentrés en matières organiques pour être traités par des procédés conventionnels (traitement biologique et procédés d'adsorption en particulier) ou trop dilués pour être incinérés.

Moyens techniques de production

L'oxydation en voie humide peut être réalisée pour deux types de conditions :

- En **condition sous-critique** ($p < 150$ bar, $T < 300^{\circ}\text{C}$) : le mélange réactionnel est diphasique, l'oxygène et la fraction organique étant peu solubles dans le milieu réactionnel. Ceci impose des temps de séjour élevés (15-60 min) pour une conversion à 99 % de la fraction organique. Le mécanisme réactionnel de l'oxydation en milieu aqueux conduit à la formation d'acides organiques légers (Antonini, 2000).
- En **condition super-critique** ($p \approx 250$ bar, $375^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$) : le mélange réactionnel est monophasique, l'oxygène et la fraction organique étant entièrement dissous, conduisant ainsi à des temps de séjour de l'ordre de quelques dizaines de secondes.

Dans cette étude, nous ne nous intéresserons qu'à l'OVH en condition sous-critique.

Mise en oeuvre

L'OVH est applicable pour des **déchets liquides pompables**, ayant un taux de matières sèches compris entre 1 et 15 %, avec une fraction minérale inerte comprise entre 1 et 40 g.L⁻¹, la taille des particules incluses n'excédant pas 500 µm. La figure 1 montre le schéma de principe de procédés OVH. Les principales étapes du procédé sont les suivantes :

- **Pressurisation** du milieu liquide ou pâteux par pompe haute pression, ainsi que de l'agent gazeux oxydant (air ou oxygène), à l'aide d'un compresseur. Aujourd'hui, dans de nombreux cas, on préfère utiliser de l'oxygène cryogénique, stocké à l'état liquide sur le site.
- **Préchauffage** du mélange gaz-liquide par un réchauffeur sur source externe, ou par un échangeur placé sur la sortie des effluents oxydés. En effet, la réaction est **exothermique** et la chaleur dégagée sert généralement à chauffer l'influent : le procédé devient auto-thermique à partir de concentration de 15 à 20 g.L⁻¹ de DCO. Il est cependant nécessaire de préchauffer avec une source extérieure pendant la phase de démarrage.
- **Introduction** dans un réacteur pressurisé, avec élévation de la température du mélange réactionnel par oxydation de sa fraction organique. Un des verrous technologiques est lié à la **corrosion** et l'**entartrage** dans le réacteur : un strict contrôle du pH et de la concentration en chlorure est nécessaire. De plus, des matériaux résistants sont utilisés (Hastelloy C276 ou Inconel 625).
- **Refroidissement** du mélange dans un échangeur,
- **Dépressurisation** du mélange liquide-gaz et séparation du mélange,
- Post-traitement des gaz et du liquide oxydé.

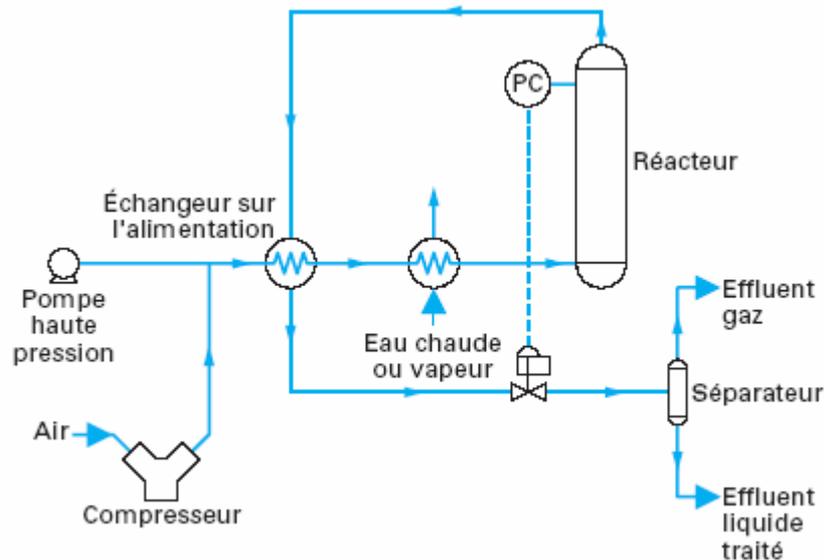


Figure 7 : Schéma de principe des procédés OVH (Antonini, 2003).

Les **paramètres clés** de la conduite du procédé sont :

- le couple température/pression,
- le taux d'agent oxydant introduit,
- le transfert d'oxygène de la phase gaz vers la phase liquide,
- le temps de réaction.

Pour accélérer le transfert et diminuer la température ou les temps de séjour dans le réacteur, des catalyseurs sont également utilisés. Il s'agit de l'**Oxydation en Voie Humide Catalytique OVHC** (Pintar et al., 2003). On distingue :

- la **catalyse homogène** utilisant des ions métalliques en solution, généralement CuSO_4 . L'inconvénient réside dans la récupération des sels en fin de réaction,
- la **catalyse hétérogène** où des métaux nobles (Ru, Rh, Pt, Ti, Pd, Co, Mn, Ce...) sont déposés sur des supports solides appropriés (Luck, 1999).

Il existe différents types de procédés à l'échelle industrielle, selon le réacteur utilisé :

Réacteur de type colonne à bulle, ayant un comportement de réacteur infiniment mélangé :

- le procédé **ZIMPRO** (US FILTER), le plus largement utilisé dans le domaine,
- le procédé **LOPROX** (Bayer) pour le pré-traitement d'effluents chimiques et pharmaceutiques,
- les procédés **ATHOS** (OTV) et **MINERALIS** (Degremont), dérivés du procédé Zimpro pour le traitement des boues de stations d'épuration.

Réacteur tubulaire ayant un comportement de réacteur piston :

- le procédé VERTECH utilise la technique des réacteurs en puits de forage. Ce sont des réacteurs verticaux enterrés, formés de trois tubes coaxiaux très longs (jusqu'à 1500 m) où sont injectés l'air en haut et l'effluent en bas, la pression y étant créée naturellement par la hauteur de la colonne de liquide à traiter.

Performances et maturité du procédé

L'OVH est utilisé industriellement depuis près d'un demi-siècle, initialement pour traiter des boues de papeterie. Aujourd'hui, on le retrouve essentiellement dans le traitement des boues de stations d'épuration.

Limitations

- coût de l'investissement,
- corrosion et entartrage du matériel,
- danger lié à une unité industrielle sous pression,
- faible solubilité de l'oxygène.

Fournisseurs

- AIR LIQUIDE
- BERTRAMS
- HPD S.A. (procédé ZIMPRO)
- KREBS SPEICHIM
- OTV (procédé ATHOS)
- DEGREMONT (procédé MINERALIS).