



ETUDE N° 04-0416/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**ASSOCIATION DE BIOPROCÉDÉS À D'AUTRES
PROCÉDÉS DANS LE TRAITEMENT EX SITU DE
DÉCHETS ET SOLS POLLUÉS**

novembre 2006

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

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 bioremédiation est une technique de dépollution attractive pour traiter divers types de pollution contenue dans des matrices variées (ordures ménagères, sols, sédiments...). L'utilisation d'organismes vivants (ou des extraits de ceux-ci) permet de dégrader ou de transformer une grande variété de polluants grâce principalement à des enzymes. Mais cette approche a des limites. La remédiation par voie biologique est parfois impossible, incomplète, ou nécessite souvent beaucoup de temps de manière parfois difficilement prévisible. Si un polluant n'est pas dégradé par une microflore, il peut y avoir deux causes majeures : soit le polluant n'est pas disponible pour les organismes, soit il n'est pas dégradable.

Le volet 1 est composé de 3 parties :

- La première partie aborde quelques notions de biologie en présentant les différents types de micro-organismes que l'on peut être amené à rencontrer dans les procédés de bioremédiation, notamment les bactéries et les champignons.

- La deuxième partie s'intéresse aux paramètres qui peuvent conditionner la disponibilité d'une ou plusieurs molécules pour les organismes vivants. Si le polluant n'est pas en concentration suffisante dans la phase aqueuse, les organismes et leurs enzymes ne pourront pas être en contact avec la molécule d'intérêt qui par conséquent ne pourra pas être transformée. La nature chimique du polluant est déterminante. Elle conditionne le partage de la molécule avec les différentes phases du système : une molécule pourra être très volatile (et donc préférentiellement en phase gazeuse), plus soluble dans des solvants organiques que dans une phase aqueuse ou encore fortement adsorbée sur une matrice solide. La nature et la structure de la matrice (microporosité, ...) peut encore accentuer les phénomènes d'adsorption. Les conditions physico-chimiques telles que la température et le pH peuvent également modifier la disponibilité d'une molécule. Enfin, il faut aussi que la microflore soit en contact de la pollution. La probabilité de contact polluant-organisme est réduite si les concentrations en microorganismes et/ou substrats sont faibles.

- La troisième partie de ce volet s'intéresse à la notion de biodégradabilité et de biotransformation. La structure chimique du polluant est ici capitale. Plus une molécule sera de grande taille et complexe (présence de cycles, ramifications, substitutions de groupements chimiques), plus celle-ci sera difficile à dégrader biologiquement. Certains polluants sont des molécules à groupements xénophores, c'est à dire non physiologiques, qui n'entrent pas dans une voie métabolique. Les enzymes capables de s'attaquer à ce type de motifs peuvent ne pas exister ou ne pas être suffisamment efficaces.

Comme pour la biodisponibilité, les conditions physico-chimiques peuvent affecter la biodégradabilité d'un polluant : la présence de nutriments, le pH, la salinité, la concentration en polluants et autres substances toxiques, le taux d'oxygène..., sont autant de paramètres qui conditionnent la présence d'une microflore abondante et active.

Ce volet 1 a permis de définir 3 types de limitations :

- **type 1 : Conditions de milieux défavorables** : pour qu'une ou des molécules puissent être métabolisées, il faut que la microflore dispose de conditions favorables à sa croissance et à son métabolisme. Les accepteurs d'électrons et les nutriments doivent être présents et accessibles à des concentrations suffisantes. Le pH, la température, la salinité, le potentiel redox doivent être dans une gamme qui permette 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.

- **type 2 : biodisponibilité insuffisante** : les contacts polluant-microflore doivent être optimisés et le transfert du polluant vers la phase liquide aqueuse peut permettre d'augmenter la biodisponibilité du polluant.

- **type 3 : non existence ou inactivité des enzymes ou microorganismes nécessaires**. La taille du substrat est un point critique mais aussi la nature des substituants sur le squelette carboné. Il est possible qu'une enzyme ne puisse pas catalyser une réaction à cause d'un masquage de la cible par un substituant adjacent. 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, un pré-traitement des molécules dans le but de modifier leurs structures peut être envisagé.

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 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.

Le volet 2 de l'étude s'articule donc selon 3 parties :

- La première partie du volet 2 s'intéresse aux procédés non réactionnels pour la préparation des milieux. L'objectif de ces procédés 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. Trois types de procédés sont envisagés : les procédés de classification visant uniquement à séparer d'un déchet complexe la ou les fractions traitables biologiquement (tri granulométrique, tri mécanique des déchets, séparation membranaire, flottation), les procédés améliorant l'accessibilité des polluants et en particulier les procédés de désagrégation agissant mécaniquement sur la fraction à traiter en diminuant la taille des particules

(fragmentation, ultrasons), les procédés d'optimisation des conditions d'incubation modifiant les caractéristiques chimiques et/ou thermiques du milieu.

- La deuxième partie considère les procédés pour le transfert des polluants. Les transferts des polluants vers une phase aqueuse ou une phase gazeuse sont considérés.

Le transfert des polluants vers une phase aqueuse a pour but essentiel de rendre les polluants plus accessibles aux micro-organismes avant traitement biologique de la phase aqueuse. Il peut également permettre d'extraire des composés indésirables avant traitement biologique du sol, du déchet ou du sédiment. Ce transfert correspond à une extraction par solvant adéquat (eau ou solvant aqueux). 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, complexation, etc.). Dans le cas d'un transfert non réactif, le solvant aqueux peut contenir des agents mobilisateurs qui auront pour action de solubiliser des polluants hydrophobes et contribuer ainsi à rendre ces polluants plus accessibles aux micro-organismes. Ces agents mobilisateurs doivent avoir une faible toxicité et être biodégradables. Ainsi, deux types d'agents mobilisateurs ont été identifiés et semblent prometteurs : les tensioactifs et les molécules cages de type cyclodextrine.

Le transfert des polluants vers une phase gazeuse permet 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. 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. Plusieurs procédés ont été envisagés : la désorption thermique, l'entraînement à la vapeur, l'extraction sous pression réduite, l'injection d'air, la distillation et certains procédés membranaires.

Dans cette partie, plusieurs procédés de concentration des polluants par transfert de phase ou migration en phase solide sont évoqués : adsorption sur sorbants granulaires et utilisation en biofiltration, électroremédiation, concentration par évaporation. Ces procédés ont pour objectif de concentrer les polluants avant leur traitement biologique.

Enfin, plusieurs types d'extractions un peu particulières sont envisagés : transfert vers une phase liquide organique, salting out, extraction liquide-liquide par émulsion et extraction par un fluide supercritique.

- La troisième partie s'intéresse aux procédés réactionnels pour la modification de la structure chimique des polluants.

L'objectif des procédés réactionnels étudiés est de modifier la structure chimique des polluants présents dans les sols, les sédiments ou les déchets. La plupart de ces procédés peuvent permettre de minéraliser la matière organique ou 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.

Les procédés envisagés sont essentiellement des procédés d'oxydation chimique, photochimique, électrochimique et thermochimique. Ils concernent les procédés d'oxydation chimique utilisant des dérivés

oxygénés (ozonation, oxydation par le peroxyde d'hydrogène, oxydation par le permanganate), les procédés d'oxydation chimique utilisant des dérivés chlorés, les procédés d'oxydation avancée (procédé Fenton, procédé Peroxone, procédé UV / H₂O₂, procédé UV / O₃, procédé UV / TiO₂, procédés électrochimiques d'oxydation avancée) et les procédés thermo-chimiques (oxydation en voie humide).

Ces procédés nécessitent 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...

Les techniques d'oxydation chimique de la matière organique par des dérivés oxygénés sont plus appropriées et plus efficaces que les techniques par des dérivés chlorés. L'association procédés d'oxydation avancée (POA) / procédés biologiques semble prometteuse. 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).

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.

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

Il ne s'agit 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.

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 ;

Brevets.

Sur la base des résultats collectés, le volet 3 a été structuré en trois parties :

- La première partie du volet 3 analyse les travaux les plus illustratifs réalisés à l'échelle du laboratoire ou du pilote de paillasse. 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. On retrouve ainsi de nombreux travaux sur les procédés visant à accélérer le transfert des polluants vers une phase aqueuse (par des tensioactifs ou par des molécules cages comme les cyclodextrines) ou vers une phase gazeuse pour le traitement de la zone insaturée de sols pollués (bioventing, désorption thermique). L'ozonation et les procédés d'oxydation avancée (POA) sont les procédés réactionnels les plus souvent testés avec succès à l'échelle du laboratoire en tant que pré-traitement avant un traitement biologique de sols, sédiments ou

boues de station d'épuration. Ils permettent essentiellement d'améliorer la biodégradabilité des polluants bioréfractaires.

- La deuxième partie porte sur les brevets. L'analyse des brevets déposés sur les associations entre procédés biologiques et procédés mécaniques, physico-chimiques ou thermochimiques montre que la plupart de ces traitements concernent 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. Certains brevets sont néanmoins détaillés dans cette étude, essentiellement sur l'optimisation des conditions du milieu par des formulations particulières de mélange de nutriments ou l'utilisation de tensioactif pour le lavage de sols pollués. Cependant, 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.

- La troisième partie du volet 3 concerne les exemples d'applications industrielles 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. Les résultats de cette analyse révèlent qu'il existe peu d'exemples industriels. La plupart des applications disponibles concernent l'utilisation de 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 que les applications industrielles recensées concernent de manière quasi exclusive l'utilisation de procédés non réactionnels pour la préparation des milieux avant traitements biologiques. Dans cette troisième partie sont détaillées trois applications industrielles :

Le traitement des déchets organiques par un pré-traitement mécano-biologique (PTMB) associé soit à un traitement aérobique dans les cas où le résidu est utilisé en tant qu'amendement dans le sol, combustible ou destiné à l'enfouissement (exemple de l'installation de Mende en France et Dresden en Allemagne), soit à un traitement anaérobique dans les cas où on cherche à produire du biogaz (exemple de Bassum en Allemagne et Barcelone en Espagne).

Le traitement des sols pollués par biotertre (sol disposé en tas où sont contrôlés de nombreux paramètres comme la concentration en oxygène, l'humidité...) et par bioslurry (sol introduit dans un réacteur agité en présence de solution aqueuse pour obtenir une boue).

Le traitement des boues de station d'épuration par association oxydation voie humide (OVH) et traitement biologique. 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. Le procédé Athos® de Véolia Environnement est présenté.

ASSOCIATION OF BIOPROCESSES TO OTHER PROCESSES FOR *EX SITU* TREATMENT OF WASTE AND CONTAMINATED SOILS

This review investigates the possibilities offered by various types of non-biological processes to improve the efficiency of bioprocesses in the treatment of waste and contaminated soils and sediments. It is based on the recommendations by a group of experts (RECORD 02-04110 coordinated by R. Gourdon, July 2003) who identified this approach as one of the 2 major possible orientations to improve the efficiency of bioprocesses.

The present study is divided into 3 parts:

1-Identification of phenomena reducing bioavailability and/or biodegradability of contaminants

Although bioprocesses may be attractive for the treatment of organic waste and contaminated soils or sediments when the materials to be treated and/or the contaminants they contain may be biodegraded (organics) or bio-transformed (inorganic substances), they show some limitations which in many cases reduce their efficiency and reliability.

Three types of limitations have been identified:

Unfavorable medium conditions (pH, salinity, etc.)

poor bioavailability ;

inactivity of required enzymes and/or microorganisms.

Bioavailability of contaminants, nutrients and/or electron acceptors depends on physico-chemical characteristics of the considered medium. This factor has a major influence in the treatment of solid porous media such as waste or contaminated soils and sediments.

This first part of the report is divided into 3 chapters:

In the first chapter, general information on micro-organisms and their metabolisms is provided in a synthetic manner.

The second chapter investigates the factors influencing the bioavailability of substrates, contaminants and electron acceptors in a porous medium such as solid waste and contaminated soils or sediments. These factors include physical characteristics of the medium, chemical characteristics of the molecules, and physical-chemical conditions prevailing in the medium.

The last chapter presents considerations on biodegradability and biotransformation mechanisms, and the major factors affecting these parameters. The chemical structures of the molecules are discussed with regards to their resulting biodegradability, as also the influence of physical-chemical conditions.

2-Review of mechanical and/or physical-chemical processes to potentially overcome the limitations

The technical solutions to overcome the limitations of bioprocesses mostly aim at i) modifying the physical characteristics of the medium (porosity, particle size distribution, etc.), ii) transfer contaminants into aqueous phase where they are more bioavailable, and iii) modify the chemical structure of contaminants to make them more bioavailable or more biodegradable.

Available processes are presented as synthetic forms to facilitate their reading.

This part of the report is also divided into 3 chapters:

The first chapter investigates the use of non-reactional processes for the preparation of the media to be treated. The objective of these processes is to modify the physical and/or chemical conditions to make them more favourable to the development of microbial activities. Three types of processes are presented, namely i) classification processes (mechanical sorting, ...), ii) desegregation processes (crushing, ...), and iii) optimization processes (pH adjustment, ...).

In the second chapter, phase transfer processes are discussed. The use of surfactants or other agents such as cage molecules is particularly investigated in the objective to improve bioavailability of hydrophobic contaminants.

The third chapter presents the use of reactional processes in the objective to modify the chemical structures of organic contaminants to improve their biodegradability. Oxidation processes are discussed in details as potential pre-treatment operations, including Fenton, Peroxone, photo-chemical processes (UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/TiO₂ processes), electrochemical processes, and thermo-chemical processes.

3-Examples of process associations

The objective in this last part of the report is not to present all possible configurations of treatment chains where bioprocesses may be used at one step or another, but to focus on most illustrative examples where non-biological processes are specifically used with the objective to improve the efficiency of a bioprocess.

This part is again divided into 3 chapters:

Chapter 1 investigates most relevant example of laboratory-scale studies. Many lab-scale examples were found dealing with the transfer of hydrophobic contaminants into an aqueous phase to improve their bioavailability, or the use of ozone and advanced oxidation processes as pre-treatments to improve the biodegradability of recalcitrant organic contaminants.

Chapter 2 focuses on patented processes. Most of them deal with in situ contaminated soils treatments, which is out of the scope of the study. However, the information found in patents is very difficult to exploit usefully as the real application of the process, and therefore its efficiency, is not presented.

Finally, the 3rd chapter presents the most illustrative examples found at the industrial scale where non-biological processes have been used with the objective to improve the efficiency of biological processes. The review shows that there are relatively few industrial documented examples. Major examples are the use of mechanical processes for the "preparation" of solid waste or contaminated soils, and the use of "wet oxidation" for the treatment of sludge.

Key words: Bioprocess, efficiency, limitation, bioavailability, biodegradability, pre-treatment.