



**EEIGM** ÉCOLE EUROPÉENNE D'INGÉNIEURS  
EN GÉNIE DES MATÉRIAUX

# Projet ATI

*Evaluation des moyens pour la  
réduction du taux de HAP dans un  
stock de matériaux*

2014/2015

**Réalisé par :**

- **GARCIA Oriane**
- **KASMI Samir**
- **PIERRON Olivier**
- **PEREZ DURAN Enrique**

**Encadré par :**

- ✓ **Marie-Odile SIMONNOT**

# Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier tout particulièrement Madame Marie-Odile Simonnot tuteure de notre projet ATI, pour leur aide essentielle et le temps qu'elle nous a accordé tout au long de ce projet. De plus, sa grande pédagogie, sa patience, et ses nombreux conseils nous ont été d'une aide précieuse dans la résolution de notre problématique. Merci également pour votre intérêt certain qui nous a motivés pendant l'année.

Merci aussi à Madame Rachel Altmeyer pour ses conseils lors des rendez-vous Gestion de Projet.

Nous remercions la direction de l'EEIGM, et tout particulièrement l'équipe des Relations Industrielles, sans qui les projets ATI ne seraient pas proposés aux étudiants de troisième année de l'EEIGM. Ces projets permettent de se rapprocher au plus près des entreprises, ce qui est essentiel pour notre futur métier d'ingénieur !

Enfin merci à l'équipe pédagogique de l'EEIGM, sans qui ces projets ne seraient pas au programme de troisième année.

## Résumé

Lors de ce projet, nous nous sommes intéressés à la revalorisation de déchets de l'industrie pour reconstruire des routes. Ces matériaux ont été démontés et peuvent être utilisés pour faire d'autres choses telles que des bâtiments. Un problème se pose alors lorsque ces déchets sont pollués. Dans certains cas, on sait déjà qu'ils sont pollués, comme par exemple les déchets issus des industries chimiques. Mais dans d'autres cas, nous n'en n'avons pas connaissance. C'est d'ailleurs la difficulté qu'une entreprise peut rencontrer, en acceptant de prendre en charge un camion de déchets qui étaient en réalité pollué par des HAP, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, issus de l'industrie du charbon. Il existe plusieurs classes de décharges, la classe 1 qualifiés de dangereux, la classe 2 qualifiés de non dangereux et la classe 3 qualifiés d'inertes. Les matériaux fortement chargés en HAP relèvent de la classe 1, de ce fait ils sont soumis à la législation pour être réutilisés. Pour être réutilisés, les taux limites sont fixés à 50mg/kg de HAP pour une utilisation à chaud et 500mg/kg de HAP pour une utilisation à froid. L'entreprise se retrouve donc avec un tas de déchets pollués, ne pouvant pas être traités ni mis en décharge car la mise en décharge coûterait environ 15 millions d'euros pour un tas de 20 000 tonnes de déchets.

Deux options sont alors possibles : on peut soit éliminer les HAP du tas avec une technique de traitement appropriée, soit diminuer la classe des déchets en dégradant les HAP afin de payer moins cher la mise en décharge.

Afin de déterminer une technique de traitement adaptée, il faut d'abord identifier où se situent les HAP dans le tas ainsi que la concentration. Nous nous sommes donc intéressés aux techniques d'échantillonnage afin de doser les HAP dans le tas grâce aux méthodes analyses fines. Une fois cette étape réalisée, nous nous sommes attardés sur les voies de traitement physiques, chimiques et biologiques des HAP. Notre problème était que les techniques s'appliquaient à des sols pollués et non à des tas, nous avons donc dû isoler certaines techniques susceptibles de fonctionner dans notre cas. Certaines permettent de détruire les HAP, et d'autres les dégradent en des sous-produits moins dangereux, ce qui permet de descendre d'une classe de déchets pour la mise en décharge. Enfin, afin de parer à un éventuel achat de camion pollué, nous avons également réfléchi à des méthodes de terrain permettant de déterminer rapidement la présence ou pas des HAP dans un tas de déchets.

Ainsi nous avons isolé des méthodes rapides de terrain pour détecter les HAP, telles que le PAK MARKER, qui est la méthode la plus utilisée aujourd'hui. Mais aussi les méthodes de la tâche au toluène, la spectroscopie infra-rouge ou le nez électronique qui existent également. Pour échantillonner notre tas, il semblerait que le concassage suivi de la méthode des quarts ou l'échantillonneur rotatif soient les méthodes les plus adaptées. Et enfin grâce au site du BRGM, nous pouvons proposer quelques techniques de traitement physiques telles que le traitement thermique continu, mais aussi les traitements chimiques comme le lavage ou l'oxydation chimique, et enfin des traitements biologiques, le biotertre et le bioréacteur, qui nécessitent encore quelques améliorations.

## Summary

During this project, we had the opportunity to work upon the rehabilitation of materials such as industrial waste in the construction of roads in general. Those materials come from the dismantling of roads and buildings and can be reused in construction again. But those materials can be polluted and therefore not proper to construction. Sometimes we can easily know if the materials that are brought to the company contain pollutants. The real problem is when we are not able to detect directly the presence of such pollutants in the batch bought and find out later that it contains an amount higher than what the legislation authorized. This is one of the problems that might face a company. In that case the cost to get rid of those materials legally the company has to spend a lot of money, the exact some depending of the class of the waste. Based on the concentration of pollutants there is 3 different class of waste in France. Class 1 is considered dangerous, class 2 is non-dangerous, and finally class 3 stains for non-reactive waste. For the pollutants, the PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbure), that concern us the amount authorized is really thin (500mg/kg) so assuming that the pile of materials is polluted, it is highly likely that it would be classed as 1. The company could have to spend approximately 15 million € for a pile of 20 000 tons of polluted waste, which represent 4 or 5 years of benefits for a society that counts 3500 employees.

Two options are therefore envisaged: we can either treat the whole pile to reach the authorized level or lower the concentration to lower also the cost for stocking it in a landfill site. But in both case we have to applicate a treatment to the pile.

In order to determine the right treatment to apply in such a configuration we firstly have to determine and isolate the source and the exact concentration of pollutants inside our pile. So we investigated on technics of sampling to obtain the most accurate result during the thin characterization of the materials. Once this step done we axed ourselves on the different kinds of treatments, physical, chemical and biological. Our first problem was that the technics found were all concerning soil or water which are significantly different from our range of materials. Therefor we had to isolate the ones that were to envisage in our case. Some allow us to destruct the PAHs completely and some can degrade them in other products that are not considered dangerous just yet or at least less dangerous which could lower the cost for the landfill site. We did also some research of the ways we could rapidly determine if a batch that comes to us is polluted.

The result is that we were able to determine that the better instantaneous test would be the use of a PAK MARKER spray can, which is today the most commonly used. For a more fine determination we envisaged several possibilities but the one that seems the most reliable is the gaseous spectrophotometry. Finally thanks to the site of the BRGM “selecdepol”, we were able to present you different technics of treatment of different kind. We recommend principally a continuous heat treatment for the physical ones, oxidation or soaping for the chemicals and finally bioreactor for the biologicals

## Resumen

Este proyecto ha sido focalizado en la revalorización de desechos industriales para la reconstrucción de carreteras. Dichos materiales han sido deconstruidos y pueden también ser reutilizados para reconstruir otras cosas como por ejemplo edificios. La problemática se halla pues cuando dichos desechos están contaminados. En algunos casos, como los que provienen de la industria química, tenemos la certeza que están contaminados. Sin embargo en la mayoría de las situaciones no disponemos de tal conocimiento. Esta es la situación con la que tiene que poder tener que hacer frente una empresa, al hacerse cargo de camiones provenientes de la industria del carbón, que en ocasiones recurrentes están contaminados por el contaminante orgánico Hidrocarburos Aromáticos poli cíclicos (HAP). Existen distintas clases de contaminantes, la clase 1 reagrupa aquellos considerados peligrosos, la clase 2 los considerados no peligrosos y la clase 3 los considerados inertes. Los HAP están categorizados dentro de la primera clase y deben consecuentemente respetar la legislación vigente para poder ser reutilizados. La tasa límite permitida para su reutilización es de 50 mg de contaminante/kg de desechos calientes o 500 mg /kg de desecho frío. La empresa se encuentra entonces con una montaña de desechos contaminados que no pueden ser ni tratados ni enviados a un vertedero ya que dicho vertido acarrearía un coste aproximado de 115 millones de euros (aproximadamente 4 o 5 años del beneficio de una empresa de 3500 trabajadores) por cada 20000 toneladas de desechos.

Dos opciones de actuación son pues contempladas : eliminar los HAP presentes mediante un tratamiento de descontaminación apropiado o disminuir la clase de dichos desechos para que pasen a ser considerados desechos de clase 2 (gracias a esta devaluación su vertido pasaría a ser una solución económicamente viable).

Con el fin de encontrar una técnica de tratamiento apropiada a dicha problemática es necesario empezar por la detección de dicho contaminante dentro de la montaña de desechos y por su concentración. En consecuencia varias técnicas distintas de muestreo han sido estudiadas para poder dosificar la presencia de dichos contaminantes para su posterior análisis. A continuación cabe centrarse en el estudio de las técnicas físicas químicas y biológicas de tratamiento conocidas para descontaminar des HAP. Una de las problemáticas encontradas en este sentido ha sido que la mayoría de técnicas encontradas se aplican a suelos contaminados no a montañas de desechos. Con lo cual hemos tenido que seleccionar aquellas técnicas que también podían aplicarse a nuestra problemática particular. Algunas de estas técnicas eliminan los HAP mientras que otras los degradan en subproductos menos dañinos ambientalmente (factor que permite descender de clase de desecho y proceder a su vertido). Hemos estudiado también métodos de tratamiento en terreno para poder intentar detectar la presencia de HAP de manera precoz.

En consecuencia hemos analizado métodos de detección rápida de HAP como por ejemplo el PAK Marker, que es el más utilizado para este fin hoy en día. En cuanto a las técnicas de muestreo, todo hace indicar que el concasado seguido del método de los cuartos o el muestreo rotativo sería la técnica más adecuada. En cuanto a las técnicas de tratamiento podemos recomendar, gracias a la información facilitada por el BRGM, técnicas físicas como el tratamiento térmico en continuo. También son recomendables el tratamiento químico de lavado o la oxidación y los tratamientos biológicos llamados biodegradación y biotertre. Sin embargo los tratamientos biológicos a día de hoy aún necesitan algunas mejoras.

## Contenu

|  |    |
|--|----|
| I) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques : .....                       | 9  |
| 2.1) Définitions et propriétés : .....                                       | 9  |
| A) Définition : .....  | 9  |
| B) Origine : .....   | 10 |
| C) Principales propriétés physico-chimiques : .....                          | 11 |
| 2.2) Impact et toxicité des HAP : .....                                      | 11 |
| II) Détection des HAP : .....  | 14 |
| III) Echantillonnage : .....   | 20 |
| 4.1) Principe de l'échantillonnage : .....                                   | 20 |
| 4.2) Comment prélever ? .....  | 21 |
| A) Concassage : .....  | 21 |
| B) Quartage: .....   | 22 |
| C) Echantillonneur rotatif : .....   | 22 |
| D) Echantillonneur sur bande de convoyage : .....                            | 22 |
| E) Echantillonneur à cuillère : .....  | 22 |
| 4.3) Erreurs d'échantillonnage : .....                                       | 24 |
| IV) Techniques de traitement : .....   | 24 |
| V) Conclusion générale du projet : .....                                     | 34 |
| VI) Sources : .....  | 36 |
| Annexes .....  | 39 |
| I. Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques des 16 HAP : ..... | 40 |
| II. Caractérisation : .....  | 41 |
| 2.1 Chromatographie : .....  | 41 |
| A) Extraction des HAP par ASE : .....  | 41 |
| B) La chromatographie en phase gazeuse : .....                               | 41 |
| C) Nez électronique : .....  | 43 |
| III. Les traitements : .....   | 46 |
| 3.1 Physiques : .....  | 46 |
| A) Thermiques : .....  | 46 |
| B) Séparation gravimétrique centrifuge (SGC) : .....                         | 49 |
| 1.2 Chimiques : .....  | 52 |
| A) Oxydation : .....   | 52 |
| B) Les traitements par extraction : .....                                    | 59 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 3.3 | Biologiques : .....   | 64 |
| A)  | Généralités sur la biodégradabilité des HAP : .....                 | 64 |
| B)  | Les différentes techniques retenues dans le cadre du projet : ..... | 65 |

# Introduction générale

Au cours de la première année d'étude en cycle ingénieur à l'EEIGM, nous avons été amenés à choisir un projet parmi trois catégories. GAIA, PDE et ATI. Soucieux de nous familiariser avec le monde de l'entreprise et de l'industrie, et de réaliser un projet au plus proche de notre futur travail d'ingénieur, nous avons choisi un projet ATI.

Les vœux pour les différents sujets étant individuels, les groupes formés ne furent pas par affinité mais par intérêt commun pour le sujet. Après l'annonce du sujet nous avons donc dut apprendre à nous connaître et à travailler ensemble. Chose que nous avons, heureusement, réussi avec brio et sans accro.

Notre projet consistait à étudier, pour une entreprise quelconque, le problème des HAPs (Hydrocarbures aromatiques polycycliques) dans les déchets routiers et plus généralement dans les matériaux de déconstruction afin de pouvoir revaloriser ces déchets dans la construction de route.

On nous a demandé de traiter le sujet dans sa totalité. C'est-à-dire de nous renseigner sur la nature et les propriétés des HAPs mais aussi sur la caractérisation de ces polluants en passant par l'échantillonnage, les procédés de quantification et bien sur les méthodes de traitement pour les éliminer. L'entreprise acceptant des déchets par camion entier elle se doit de posséder des moyens de tester directement si un camion contient un chargement fortement pollué ou non pour ne pas se retrouver avec un stock couteux et impossible à revaloriser. Ensuite elle se doit d'être en connaissance du taux exact de ces produits dans ces tas, ce qui demande une approche logique et systémique résumée par le MindMap ci-dessous.

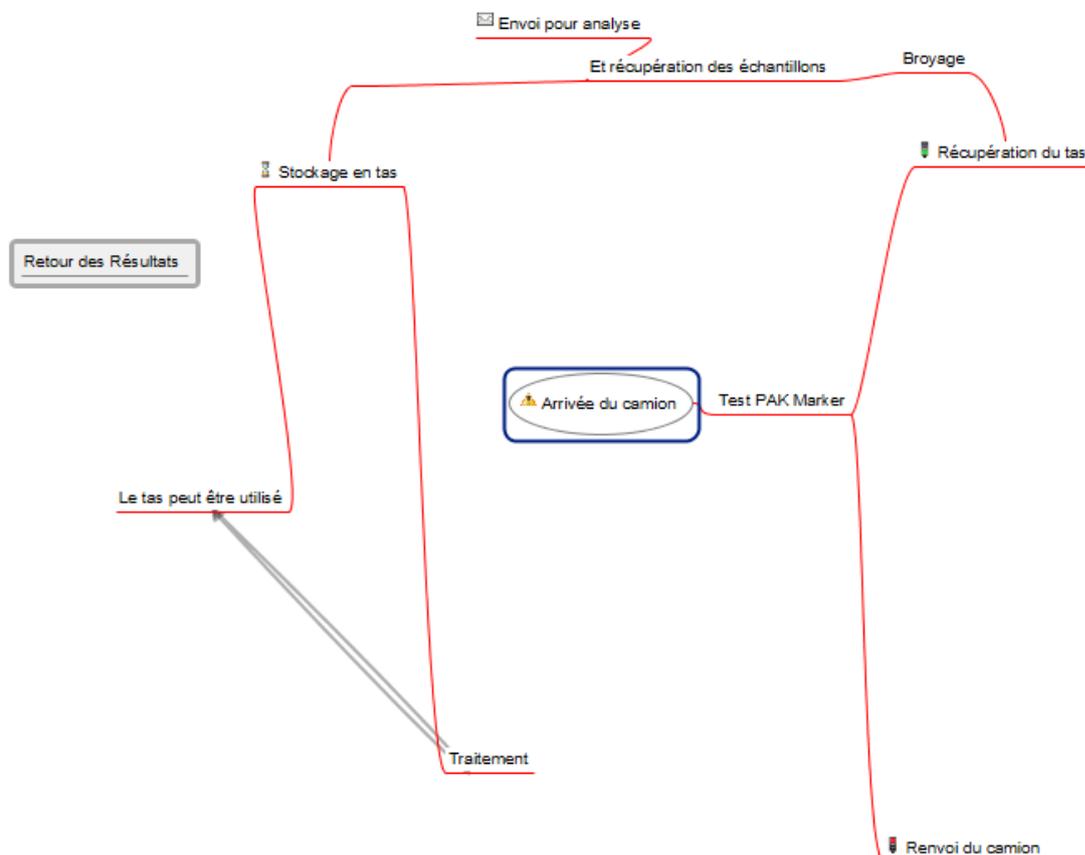


Fig. 1 MindMap

Nous expliquerons donc ce que sont les HAP, quels sont leurs propriétés et leurs impacts possibles sur l'Homme et son environnement. Nous exposerons ensuite les méthodes actuelles de détection de ce polluant. Afin d'obtenir de bon résultats nous nous pencherons aussi sur les méthodes d'échantillonnage. Enfin nous dresserons la liste complète des méthodes de dégradation de ces polluants.

Le sujet étant très vaste et la taille du rapport limitée vous pourrez trouver de plus amples informations en annexe (notamment sur les techniques de caractérisation et de traitement).

## I) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques :

### 2.1) Définitions et propriétés :

#### A) Définition :

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques (2 à 16) non substitués et condensés (Fig. 2) <sup>(2)</sup>. Au sens strict, ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cependant, certains hétérocycles contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène leur sont parfois associés. Ce sont des molécules planes dont la structure se rapproche de celle en feuillet du graphite pour les hauts poids moléculaires<sup>(3)</sup>. La condensation de plusieurs cycles benzéniques implique qu'il existe une liaison commune entre chaque cycle et que le rapport H/C de la molécule diminue avec le poids moléculaire. Les HAP sont donc des molécules neutres et très réduites<sup>(4)</sup>.

Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130. Parmi ceux-ci, une liste restreinte de 16 est généralement considérée pour les études environnementales. Ce sont les polluants retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA<sup>1</sup>). Elle contient les HAP les plus étudiés et posant des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité. Ces polluants figurent ci-dessous (Figure 2).

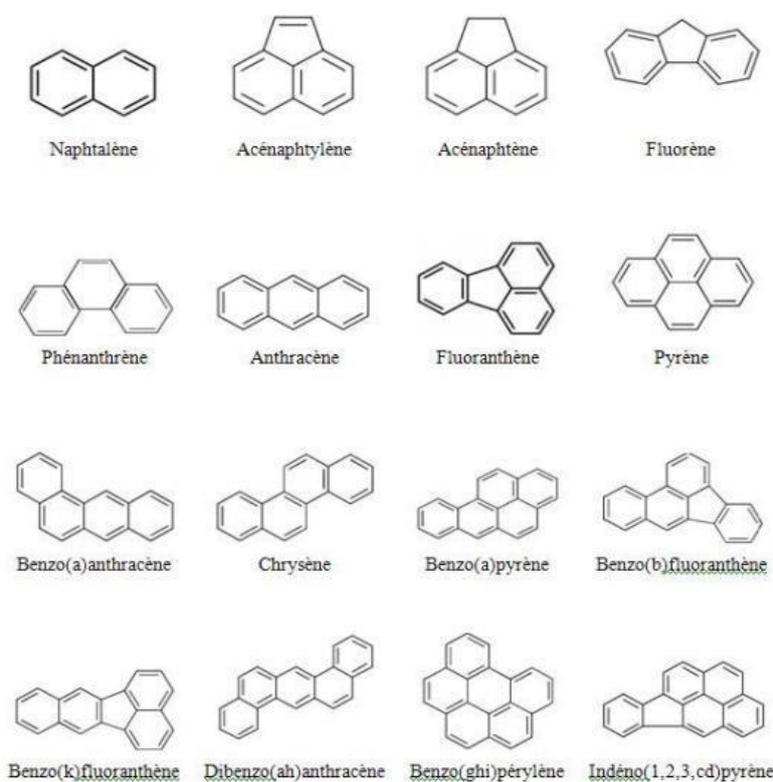


Figure 2: Formules semi-développées des 16 HAP prioritaires selon l'US EPA

<sup>1</sup>L'US-EPA (United States Environmental Protection Agency ou « Agence américaine de protection de l'environnement ») est une agence indépendante du gouvernement américain créée le 2 décembre 1970 avec la mission de protéger la santé humaine et de sauvegarder les éléments naturels — l'air, l'eau et la terre — essentiels à la vie.

## B) Origine :

Les HAP sont souvent présents dans l'environnement sous forme de mélanges. Ils sont généralement produits lors de la combustion incomplète des matières organiques ou des processus de pyrolyse. Ils peuvent être d'origine naturelle et sont notamment produits lors des feux de forêts et des éruptions volcaniques. Mais les principales sources de pollution par les HAP sont anthropiques : combustion des matières fossiles (charbon, fuel, pétrole), transport routier et fluvial, certaines activités industrielles, fuites de produits pétroliers, fumée de cigarette, produits alimentaires fumés (poissons, viandes)...<sup>(3)</sup> Ces origines différentes multiplient la variabilité de leurs compositions chimiques, leurs formes (soluble, adsorbé, séquestré, etc.)<sup>(2)</sup> et par conséquent leur comportement (mobilité et stabilité) dans les différents compartiments environnementaux. Par forme soluble, on comprend tout HAP qui est dissous dans un solvant comme par exemple l'eau. Par forme adsorbée on considère tout HAP fixés sur une surface solide (particule de sol par exemple). Par forme séquestrée, on comprend tout HAP qui est retenu par une particule, généralement dans une phase organique, et ne peut pas être désorbé.

Les HAP peuvent aussi être classés en fonction du composé dont ils proviennent. On trouve alors trois catégories: les HAP d'origine pyrolytique, diagénétique et pétrogénique<sup>(1)</sup>.

- **Pyrolytique organique** : formation par combustion incomplète (par conditions déficientes d'oxygène) de matière organique d'origine naturelle (feux, volcanisme)
- **Pyrolytique anthropique** : formation par combustion incomplète dû à activité domestique ou industrielle, en particulier les anciennes cokeries et usines à gaz, qui ont laissé des résidus de goudron de houille, et les sites de traitement du bois à la créosote. Cette source est responsable de la majorité des émissions de HAP dans l'atmosphère.
- **Pétrogénique**: formation à partir des produits pétroliers ou des dérivés des produits pétroliers. Cette source est responsable d'émissions plus localisées chroniques (activité portuaire, raffinerie, lessivage des infrastructures routières) ou accidentelle (marée noire).
- **Diagénétique**(ou biogéniques) : formation par transformation par les organismes vivants.

Les origines pyrolytiques et pétrogéniques constituent les deux sources majeures d'émission dans l'environnement. Les HAP d'origine pyrolytique, émis dans l'atmosphère, peuvent être dispersés parfois loin de leur point d'émission. Ils finissent par retomber sur terre, sur la végétation ou dans l'eau avec les précipitations.

De même que pour les HAP d'origine pétrogénique, on ne les retrouve pas en solution dans l'eau en raison de leur très faible solubilité, mais accumulés dans les sédiments ou associés à des particules en suspension. Ils sont parfois piégés à long terme, ou séquestrés. Ils ne sont alors pas « disponibles » pour être transférés vers l'eau ou les organismes.

Dans tous les cas, il s'agit d'un mélange d'une multitude de HAP. La composition des mélanges varie en fonction de leur origine. Ainsi, le mélange donne une « signature » et on peut souvent remonter à l'origine de la pollution (cokerie, usine à gaz etc.).

Une dernière façon de classer les HAP est le classement en fonction de leur nombre de cycles. On différencie les HAP légers (3 cycles ou moins) et les HAP lourds (plus de 3 cycles)<sup>(3)</sup>.

### C) Principales propriétés physico-chimiques :

Les HAP sont des molécules neutres, hydrophobes apolaires et très réduites<sup>(2)</sup>. Leur masse molaire varie de 128 à plus de 300 g mol<sup>-1</sup>. A la pression atmosphérique, leur point de fusion est supérieur à 100 °C et ils présentent un point d'ébullition élevé (> 300 °C). Excepté le naphthalène, les HAP sont peu volatils et se présentent à l'état pur sous forme de solide ou de liquide plus ou moins visqueux. Leur solubilité dans l'eau est faible, et d'autant plus faible que la masse molaire est élevée. Les HAP présentent également des coefficients de partage octanol/eau<sup>(4)</sup> (rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau  $\text{LogP} = \text{Log}(C_{\text{oct}}/C_{\text{eau}})$  qui permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule) très élevés. Leur coefficient de partage eau-carbone organique (rapport des concentrations de la substance étudiée dans le carbone organique et dans l'eau ( $\text{log Koc}$ ) donne une indication sur l'aptitude de la molécule à être adsorbée ou désorbée sur la matière organique) indique une forte propension des HAP à se lier à la matière organique du sol ou des sédiments. Ces composés sont donc lipophiles et solubles dans de nombreux solvants organiques. Ainsi, ils sont potentiellement bioaccumulés et concentrés dans les sédiments et les sols.

La persistance<sup>(13)</sup> (capacité d'une molécule à résister aux dégradations biologiques naturelles) des HAP augmente avec le nombre de cycles de la molécule. Ces molécules sont assez stables chimiquement et leur biodégradation est généralement lente. C'est pourquoi, ils appartiennent à la classe des Polluants Organiques Persistants ou POP.

Le Tableau donné en annexe 1 présente les principales propriétés physico-chimiques des 16 HAP US EPA.

### 2.2) Impact et toxicité des HAP :

En raison de la bioaccumulation et des effets que cette bioaccumulation a sur les êtres vivants, on doit connaître et étudier les effets toxicologiques des HAP. Ces effets toxicologiques sont, actuellement, imparfaitement connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets nocifs sur la santé: des effets systémiques (hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athéroscléroses), des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes<sup>(4)</sup>.

La toxicité aiguë n'est pas le problème majeur posé par les HAP car les concentrations à atteindre sont très élevées et rarement rencontrées dans l'environnement. Par contre, leur toxicité chronique, suite à l'exposition à de faibles doses sur une longue période, est beaucoup plus problématique.

Le principal risque que présentent ces composés sur la santé, est leur capacité à induire le développement de cancer dans les organismes exposés<sup>(14)</sup>. L'induction du cancer chez les mammifères par les HAP passe par la participation d'un groupe d'enzymes capables de transformer les composés xénobiotiques en produits solubles dans l'eau<sup>(3)</sup>. Ces enzymes sont des mono oxygénases qui appartiennent au groupe cytochrome P450 (voire figure B2). Les HAP sont transformés en HAP diol-époxyde qui sont alors particulièrement réactifs avec l'ADN, l'ARN et les protéines cellulaires, créant ainsi de nombreuses mutations irréversibles et induisant la formation de tumeur.

Ce système enzymatique est stimulé dans un organisme par exposition aux composés lipophiles persistants.

Les expositions répétées à ces composés induisent de grandes quantités d'enzymes. La capacité d'induction de ces enzymes dépend de chaque organisme<sup>(9)</sup>. Les mammifères par exemple, ont une grande capacité d'adaptation à ces agents mutagènes et une exposition chronique aux HAP provoque à terme la production d'anticorps dégradant les composés lipophiles persistants. Par contre, les poissons ont une capacité limitée de dégradation.

L'Homme est principalement exposé aux HAP par voie orale, plus précisément par la voie digestive via son alimentation (eaux, céréales, fruits et légumes contaminés par des dépôts atmosphériques) ou bien par la voie pulmonaire (pollution atmosphérique).

Le Tableau 1 présente un résumé des principaux risques toxicologiques des 16 HAP US EPA<sup>(14)</sup>.

Tableau 1 : Toxicité des 16 HAP prioritaires selon l'US EPA

| COMPOSES              | Toxicité | Cancérigène | Mutagène              | Rapporté dans  |
|-----------------------|----------|-------------|-----------------------|----------------|
| Naphtalène            | Modérée  | Présumé     |                       | EPA-TSCA       |
| Acénaphène            | Modérée  |             | Constaté              | EPA-TSCA       |
| Acénaphthylène        | Modérée  |             | Constaté              | EPA-TSCA       |
| Fluorène              | Faible   |             | Constaté              | EPA-TSCA, IARC |
| Phénanthrène          | Modérée  |             | Constaté              | EPA-TSCA, IARC |
| Anthracène            | Modérée  |             | Constaté              | EPA-TSCA, IARC |
| Fluoranthène          | Modérée  | Présumé     | Constaté pour l'homme | EPA-TSCA, IARC |
| Pyrène                | Modérée  | Présumé     | Constaté pour l'homme | EPA-TSCA, IARC |
| Benzo[a]anthracène    | Elevée   | Confirmé    | Constaté pour l'homme | EPA-TSCA, IARC |
| Chrysène              |          | Confirmé    | Constaté pour l'homme | EPA-TSCA, IARC |
| Benzo[b]fluoranthène  |          | Confirmé    | Constaté              | IARC           |
| Benzo[k]fluoranthène  |          | Confirmé    | Constaté              | IARC           |
| Benzo[a]pyrène        | Elevée   | Présumé     | Constaté pour l'homme | EPA-TSCA, IARC |
| Dibenzo[ah]anthracène | Elevée   | Confirmé    | Constaté pour l'homme | EPA-TSCA, IARC |
| Benzo[ghi]pérylène    |          | Présumé     | Constaté              | IARC           |
| Indéno[123cd]pyrène   |          | Confirmé    | Constaté              | EPA-TSCA, IARC |

IARC : Centre International de Recherche sur le Cancer

EPA-TSCA<sup>(11)</sup> : Environmental Protection Agency-Toxic Substances Control Act

Le CIRC est une agence de recherche sur le cancer de l'OMS, basée à Lyon. En anglais, on l'appelle International Agency for Research on Cancer (IARC). Ses missions sont de coordonner et mener des recherches sur les causes du cancer chez l'être humain, sur les mécanismes de la cancérogenèse et d'élaborer des stratégies scientifiques de lutte contre le cancer.

Le CIRC examine la cancérogénicité éventuelle de produits chimiques, de mélanges complexes de substances, d'expositions professionnelles, d'agents physiques et biologiques et de facteurs comportementaux. On utilise le terme d'agent pour désigner l'ensemble.

Depuis 1971, plus de 900 agents ont ainsi été évalués parmi lesquels 400 ont été classés comme étant cancérigènes ou potentiellement cancérigènes pour l'être humain.

Il s'agit de produits chimiques, de mélanges complexes, d'expositions professionnelles, d'agents physiques et biologiques, et de facteurs comportementaux.

Le CIRC<sup>(15)</sup> définit 4 groupes (de 1 à 4) correspondant à des degrés d'indication de cancérigénicité pour l'être humain. Le deuxième est subdivisé en groupe 2A et 2B.

Ces groupes sont les suivants :

- Groupe 1 : agent cancérigène (parfois appelé cancérigène avéré ou cancérigène certain),
- Groupe 2A : agent probablement cancérigène,
- Groupe 2B : agent peut-être cancérigène (parfois appelé cancérigène possible),
- Groupe 3 : agent inclassable quant à sa cancérigénicité,
- Groupe 4 : agent probablement pas cancérigène.

Dans ce classement les HAP sont classées dans les groupes 2A et 2B. Plus concrètement, ceux qui ont un caractère mutagène constaté pour l'homme sont classés dans le groupe 2A et les autres dans le groupe 2B.

#### Description détaillée du groupe 2A

- Principe général : Indications limitées de cancérigénicité chez l'homme et suffisantes chez l'animal.
- Cas particulier : Indications insuffisantes pour l'homme et suffisantes pour l'animal associés à de fortes présomptions pour une cancérigénèse selon un mécanisme identique chez l'homme.
- Exceptions :
  - Seule base des indications limitées de cancérigénicité pour l'homme.
  - Appartenance de l'agent à une catégorie d'agents dont un ou plusieurs membres ont été classés dans le groupe 1 ou 2A.

#### Description détaillée du groupe 2B

- Principe général (2 formes) :
  - Forme 1 : Indications limitées de cancérigénicité chez l'homme et insuffisantes chez l'animal.
  - Forme 2 : Indications insuffisantes chez l'homme et suffisantes chez l'animal.
- Cas particuliers :
  - Indications insuffisantes pour l'homme et insuffisantes pour l'animal cependant corroborées par des données sur les mécanismes notamment.
  - Seule base d'indications solides provenant de données sur les mécanismes.

## II) Détection des HAP :

Tout d'abord il faut bien discerner entre les concepts de quantitatif et qualitatif. On entend par quantitative<sup>(27)</sup> toute variable que reflète une notion de grandeur, c'est-à-dire, si les valeurs qu'elle peut prendre sont des nombres (elle est souvent exprimée avec une unité de mesure). Par contre on comprend par qualitative<sup>(26)</sup> toute variable pour laquelle la valeur mesurée sur chaque individu ne représente pas une quantité. Les différentes valeurs que peuvent prendre ces variables sont appelées catégories, modalités ou niveaux. Par exemple, le nombre d'individus que participent dans un sondage est une variable quantitative mais leur appréciation sur un produit, qu'on peut noter de -2 (très mauvais) à +2 (excellent), en passant par zéro (indifférent) est une variable qualitative.

On connaît plusieurs méthodes pour quantifier la présence des HAP sur un échantillon. Chaque méthode a ses particularités, avantages et inconvénients. Les méthodes principales potentielles pour pouvoir détecter la présence de ces composés organiques toxiques en considérant notre problématique en particulier sont :

- Le PAK Marker<sup>(16) (20)</sup>
- La spectroscopie infra-rouge (IR)<sup>(18) (23)</sup>
- Les tests organoleptiques<sup>(17)</sup>
- La chromatographie liquide haute performance (HPLC)
- La chromatographie gazeuse (GC)
- La méthode à la tâche au toluène<sup>(16)</sup>
- L'appareil TSE (Teerschnellerkennungs-Prüfgerät)<sup>(21)</sup>
- La méthode par sublimation<sup>(16)</sup>

Pour bien comprendre la comparaison entre les différentes méthodes il faut introduire les définitions des limites de détection et de quantification. La limite de détection<sup>(28)</sup> (notée LD) d'une méthode est la plus basse concentration du composé cherché pour laquelle on obtient un signal différent du blanc. A partir de la LD, on est donc sûr, pour un niveau de risque donné, de la présence de la grandeur analysée. Cependant, l'exactitude de la méthode ne permet pas de donner un résultat fiable. Le résultat n'est donc pas quantifiable. Ce n'est qu'à partir de la Limite de Quantification (notée LQ) que l'on peut rendre un résultat chiffré avec une confiance acceptable.

Dans la suite, on détaille les différentes méthodes mentionnées ci-dessus sous forme d'un tableau récapitulatif, qui contient leur principe fonctionnement ainsi que leurs limitations et leur coût (Tableau 2).

### **Est-ce qu'il existe aujourd'hui une méthode de détection rapide des HAP plus efficace que le PAK Marker ?**

D'après le tableau 2, et après consultation d'un spécialiste du BRGM (M. Colombano) et le Centre de Recherches Routières Belges, on peut affirmer qu'il n'existe pas encore de méthode de détection rapide plus efficace pour la détection des HAP que le PAK Marker.

La méthode à la tâche au toluène a la même limite de détection que le PAK Marker mais demande d'être en un environnement contrôlée et protégée des intempéries. Pour cette raison on ne peut pas le considérer comme une méthode de détection rapide plus efficace que le PAK Marker.

L'Appareil TSE (entreprise InfratestPrüftechnikGmbH), est selon eux surtout conçu pour la détection de xylol ou phénol. Dans notre cas il pourrait fonctionner mais seulement si la quantité de PAH dans notre enrobé<sup>2</sup> est vraiment haute. En conséquence, le TSE n'est pas une méthode valable de détection rapide des HAP.

La méthode par sublimation a besoin pour être mis en place toute une installation que puisse soumettre l'échantillon à une température élevée et une pression déterminée. Une fois ces conditions sont acquises l'analyse est plutôt rapide (10 min). En raison de ça on peut conclure que le PAK marker est un système plus rapide est plus facile à opérer. En outre, la limite de détection de la méthode de sublimation est plus élevée que celle du PAK Marker.

La spectroscopie infrarouge IR offre une limite de détection plus haute que celle du PAK marker, elle n'est donc pas meilleure que PAK Marker.

---

<sup>2</sup>Un enrobé est un mélange de graviers, sable et de liant hydrocarboné (appelé couramment goudron ou bitume) appliqué en une ou plusieurs couches pour constituer la chaussée des routes.

Tableau 2 : Les méthodes de détection rapide des HAP

| <b><u>Méthodes de détection rapides</u></b>   | <b><u>Description</u></b>   | <b><u>Limitations</u></b>  | <b><u>Prix</u></b>        |
|---|---|--|---------------------------|
| PAK Marker                                    | Le principe consiste en une base de peinture blanche contenant un solvant déterminé pulvérisé en brume sur l'échantillon d'enrobé. Ce solvant dissout les HAP et au séchage, par réaction, fait virer la couleur de la peinture au jaune. Si la couleur de la peinture change, l'enrobé est pollué aux HAP, sinon il y a de forte chance pour qu'il ne le soit pas.   | boite de 400 ml<br><br>Des colorations faibles doivent être observées avec une lampe UV<br><br>Limite de détection 100 mg HAP/kg de déchet   | 29,50 € une "1 spray-can" |
| Spectroscopie IR<br>( <i>microPHAZIR GP</i> ) | La spectroscopie IR exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. | C'est une méthode basée sur la réflexion de la lumière alors avec des échantillons de déchets routiers qui sont principalement noirs, elle n'est pas applicable car le noir absorbe toute la lumière.<br><br>C'est une méthode de laboratoire.<br><br>Limite de détection environ 1% | 30 000€                   |
| Test organoleptiques<br>(nez électronique)    | Les HAP ont une odeur prononcée détectable par le nez humain à faible teneur. La méthode consiste alors en composer un jury qui différencie les échantillons avec et sans HAP.<br><br>La même méthode peut être mise en place mais avec un nez électronique substituant le jury.  | Les HAP légers (volatils) vont dégager une odeur que l'on peut percevoir, mais les plus lourds ne sentent rien.  |                           |

|                                       |   |  |  |
|---------------------------------------|---|--|--|
| <p>Chromatographie liquide (HPLC)</p> | <p>Les HAP sont extraits de l'échantillon solide (environ 1 g) à analyser par du cyclohexane (ou hexane). Cette étape d'extraction est menée généralement dans un extracteur.</p> <p>L'extrait est concentré par évaporation et le résidu est repris dans un solvant approprié pour l'analyse HPLC.</p> <p>L'échantillon (quelques <math>\mu\text{L}</math>) est injecté dans un chromatographe, et entraîné par un solvant vecteur dans la colonne chromatographique. Les HAP sont alors plus ou moins retenus selon leur affinité avec le matériau de la colonne et sortent séparés. Ils sont détectés en sortie à l'aide d'un détecteur (spectromètre UV ou fluorimètre). Le signal est interprété à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement mesurée.</p> | <p>Cette technique donne des résultats précis, (donner des limites si possible) quoique relatifs à un échantillon très petit (donc la représentativité peut être discutée). Pour augmenter la précision, il faut procéder à plusieurs extractions et analyses sur plusieurs échantillons.</p> <p>Cette technique nécessite un appareil de laboratoire qui demande un savoir-faire.</p> <p>Les analyses peuvent être sous-traitées. (Al Control, Eurofins etc.)..</p> | <p>16 500 € pour du matériel de base</p> |
| <p>Chromatographie gazeuse (GC)</p>   | <p>Comme la technique précédente, la première étape est l'extraction des HAP dans un solvant.</p> <p>L'échantillon est ensuite injecté dans un chromatographe en phase gazeuse. Il est vaporisé dans l'injecteur puis entraîné dans la colonne par un gaz vecteur (généralement l'hélium). Les HAP sont retenus différemment dans la colonne et sortent séparés. Ils sont détectés par un spectromètre de masse couplé au chromatographe.</p>   | <p>Mêmes remarques que la technique précédente.</p>  | <p>14700 €</p>                           |

|  |   |   |                             |
|--|---|---|-----------------------------|
|  |   |   |                             |
| Méthode à la tâche au toluène                  | Le principe consiste à laisser tomber quelques gouttes de toluène sur le bord d'un morceau de matériaux bitumineux (granulats ou débris centimétrique) prélevés sur un échantillon homogène, et placés sur un papier filtre. Le toluène dissout le liant qui s'écoule avec lui sur le papier filtre et forme une tache en auréole orange sur le papier filtre autour du morceau s'il y a des HAP.   | <p>Limite de détection 100 mg HAP/kg de déchet</p> <p>Demande à être protégée des intempéries (donc pas directement sur chantier) et demande aussi une ventilation car le toluène est toxique.</p> <p>Demande un utilisateur avec certaine expérience pour opérer et analyser.</p> <p>La coloration orange est parfois difficile à apprécier.</p> | 10 €/litre de toluène       |
| Appareil TSE (Teerschnellerkennungs-Prüfgerät) | L'appareil chauffe par de l'air chaud à 530 °C les déchets routiers, dont s'échappent les vapeurs de composés organiques volatils. Celles-ci sont captées à l'aide d'une pompe à vide fixée sur l'appareil et traversent un tube réactif au xylène. Pour éviter d'être exposés aux vapeurs toxiques des composés volatils émanant des déchets, il est important de se trouver dans un endroit très aéré, et de porter un masque protecteur. | <p>Demande branchement sur le secteur électrique ainsi qu'une protection contre les vapeurs de HAP volatilisées.</p> <p>La quantité de HAP présents dans l'enrobé doit être vraiment élevée (1200 mg HAP/kg) à fin de pouvoir détecter sa présence due à le fait que l'appareil n'est pas spécifiquement conçu pour analyser des HAP.</p>         | Infratest les offre à 510 € |

|                         |  |  |  |
|-------------------------|--|--|--|
|                         |  |  |  |
| Méthode par sublimation | <p>Les HAP solides peuvent s'évaporer par chauffage, sans fondre, et précipiter à nouveau sous forme de cristaux, au contact d'une surface plus froide. Ce phénomène est appelé sublimation.</p> <p>La sublimation permet de distinguer des substances contenant des HAP, que les HAP soient présents seuls ou en tant que composants d'autres mélanges, par exemple de liant.</p> | <p>A besoin d'un local et du matériel.</p> <p>A température de 150°C et une pression de 500 hPa, 10 minutes suffisent pour mettre en évidence des taux d'HAP-EPA de 400 mg/kg dans du liant ou de 20 mg/kg dans un matériau de démolition routière.</p> <p>La distinction des taux d'HAP-EPA supérieurs ou inférieurs à 25 mg/kg est très nette.</p> |  |

### **III) Echantillonnage :**

Suite aux méthodes d'analyse rapide que nous avons présentées précédemment, nous devons réaliser une analyse fine, afin de rendre compte de la proportion réelle des polluants dans notre tas de déchets. Cependant nous ne pouvons pas analyser tous nos déchets (plusieurs centaines de tonnes), car cela coûterait beaucoup trop d'énergie, de temps et d'argent. Nous allons donc procéder à un échantillonnage, c'est-à-dire un prélèvement représentatif du tas dans sa globalité. L'échantillon étant représentatif de tout le tas de déchets, on considérera que les résultats d'analyse fine de ce dernier, s'appliquent au tas dans sa globalité. En fonction de ces résultats, nous choisirons une technique de traitement adaptée, d'où l'intérêt d'avoir un échantillon représentatif de tout le tas de déchets.

#### **4.1) Principe de l'échantillonnage :**

Pour étudier les caractéristiques d'une population, dans notre cas, un tas de déchets pollués par des HAP, on utilise un échantillon<sup>(40)</sup>. C'est-à-dire un sous ensemble qui représente le plus fidèlement possible les caractéristiques de la population dans sa globalité. Le but de l'échantillonnage est de fournir des informations sur la population globale avec un niveau de fiabilité connu et acceptable. Ce n'est pas l'échantillon en lui-même qui est intéressant, mais plutôt les conclusions que l'on peut en tirer sur toute la population.

Deux propriétés sont essentielles lors de l'échantillonnage à savoir la reproductibilité de la prise d'échantillonnage et la représentativité du lot initial<sup>(2)</sup>. La reproductibilité de l'échantillonnage est importante car plusieurs analyses fines sont en général nécessaires avant de déterminer une technique de traitement. Si nous ne sommes plus en mesure de prélever ce même échantillon, alors les analyses déjà effectuées ne pourront pas être validées ou invalidées, elles ne permettront pas de déterminer une technique de traitement adaptée<sup>(42)</sup>. Il faudra alors recommencer en lançant de nouvelles analyses avec de nouveaux échantillons.

Enfin la représentativité du lot initial présente un problème majeur dans notre cas. En effet, nous avons un tas de déchets très hétérogènes, tels que des enrobés pollués au goudron, des déchets du bâtiment,... de tailles et d'origines différentes. La question de l'échantillonnage est alors vite devenue très compliquée. Comment prélever un échantillon représentatif de ce tas hétérogène ? Fallait-il prélever dans un coin uniquement ou un peu partout dans le tas ? Fallait-il concasser pour mélanger les déchets et prélever ensuite ?

## 4.2) Comment prélever ?

L'hétérogénéité est bien souvent un problème lors de la détermination d'une technique de prélèvement d'échantillons. On rencontre cette hétérogénéité dans le cas des produits recyclés où l'on n'a aucune uniformité des éléments constitutifs de la population étudiée. Il est donc important de déterminer la population étudiée et la précision de la mesure attendue. Il faut en effet trouver un compromis entre le degré d'incertitude et le budget mis en place pour l'enquête. La taille de l'échantillon dépend aussi du degré d'incertitude et du budget.

On distingue en général deux types d'hétérogénéité<sup>(41)</sup> : l'hétérogénéité de constitution et l'hétérogénéité de distribution. L'hétérogénéité de constitution est liée aux propriétés intrinsèques (composition chimique, masse, taille) de chaque élément et elle est indépendante de leur disposition spatiale. L'hétérogénéité de distribution quant à elle, résulte de la distribution spatiale ou temporelle. Dans notre cas, nous ne retrouvons face à une hétérogénéité de constitution et de distribution. Nous avons en effet des déchets d'origines diverses, répartis spatialement et temporellement de manière aléatoire dans le tas.

Pour échantillonner notre tas de déchets, plusieurs méthodes sont possibles. Tout d'abord, nous avons éliminé le prélèvement aléatoire dans le tas de déchets (« un peu en haut, un peu à droite,... ») à cause de « l'effet pépite ». L'effet pépite désigne le risque de tomber sur un polluant lors d'un prélèvement aléatoire. Cela oblige alors à effectuer des analyses plus poussées sur le tas dans sa globalité pour déterminer s'il y a des polluants ailleurs dans le tas, ce qui coûte du temps et surtout de l'argent.

Nous avons donc opté pour d'autres techniques d'échantillonnage telles que le quartage ou encore l'échantillonneur rotatif ou à cuillère. Mais avant d'échantillonner, nous avons dû trouver un moyen de rendre notre tas plus homogène afin que cela soit plus facile. Nous avons donc décidé qu'une étape de concassage était nécessaire au préalable.

### A) Concassage :

Cette étape va permettre de réduire la taille de nos déchets de manière significative afin de pouvoir prélever plus facilement nos échantillons. Nous aurions pu faire suivre cette étape par une étape de broyage, mais cette dernière étant trop énergivore, nous avons décidé de nous contenter du concassage. De plus, nos déchets étant de grande taille, nous aurions eu beaucoup de difficultés pratiques et budgétaires pour obtenir des particules fines.

Un concasseur est une machine conçue pour réduire les grosses pièces en petites ou en poussières. Il est largement utilisé pour réduire la taille ou changer de forme des déchets afin qu'ils puissent être facilement éliminés ou recyclés. Le concassage consiste en l'application d'une force amplifiée grâce à un effort mécanique. Le concasseur est composé d'un matériau (généralement un métal) dont les molécules sont liées plus solidement que celles du matériau que l'on cherche à concasser, ainsi elles résistent mieux à la déformation. Il retient le matériau entre deux surfaces solides parallèles ou tangentes, et applique une force suffisante pour rapprocher ces surfaces, générant suffisamment d'énergie dans le matériau pour que les molécules se séparent (fracturation), ou se déforment.(Figure 3)

Il existe plusieurs types de concasseurs. On passe les déchets dans un premier concasseur, appelé concasseur primaire, puis le second concassage sera appelé concasseur secondaire, etc. Chaque concasseur est conçu pour une taille maximale des déchets en sortie.

On distingue les concasseurs à mâchoires dans lequel on associe deux mouvements. Un mouvement de compression (de gauche à droite) afin de concasser le granulat et un mouvement de friction (du haut vers le bas) afin de faire descendre les matériaux vers le convoyeur de réception des matériaux broyés. Ce type de concasseur est le plus utilisé aujourd'hui grâce à son principe simple, sa fiabilité et sa maintenance peu coûteuse. Mais il y a aussi des concasseurs à cône, à percussions et giratoires que nous détaillerons plus en détails en annexe.

Suite à cette étape de concassage, nous aurons pu réduire la taille de nos déchets jusqu'à quelques centimètres voire millimètres. A ce moment-là, nous serons à même de prélever des échantillons. En effet, nos déchets étant réduits à la même taille environ, il sera beaucoup plus facile d'avoir un échantillon représentatif de notre tas de déchets. Pour échantillonner nous avons retenu plusieurs techniques à savoir le quartage, l'échantillonneur rotatif, l'échantillonneur sur bande de convoyage, ou encore l'échantillonneur à cuillère.

### **B) Quartage:**

Le quartage est une opération d'échantillonnage permettant de diviser un tas de granulats en parties égales afin de sélectionner un échantillon représentatif de notre tas. En fait cet appareil de laboratoire divise l'échantillon initial en quatre parties égales, que l'on récupère dans quatre pots différents (Figure 4). La répétition en cascade de cette opération, en retenant à chaque opération le contenu de l'un des bacs, permet d'obtenir l'échantillon nécessaire, après plusieurs (3 ou 4) opérations identiques.

### **C) Echantillonneur rotatif :**

Nous pouvons aussi opter pour un échantillonneur rotatif en sortie du concasseur pour échantillonner notre tas. Ce type d'échantillonneur consiste en un corps métallique positionné entre deux brides dans sous une chute verticale des déchets. Une cuillère pivotante de prélèvement coupe la totalité du flux (au repos, cette cuillère est hors du flux). (Figure 5)

### **D) Echantillonneur sur bande de convoyage :**

Le préleveur sur convoyeur à bande est positionné sur le dessus du convoyeur et ne nécessite aucune modification du transporteur (Figure 6). Une cuillère en général en acier vient par rotation prélever de la matière transportée sur la bande de convoyage. Ce lot est ensuite projeté dans une trémie de réception puis récupéré. Nous avons choisi de ne pas opter pour cette méthode car l'installation serait trop encombrante étant donnée la taille du tas.

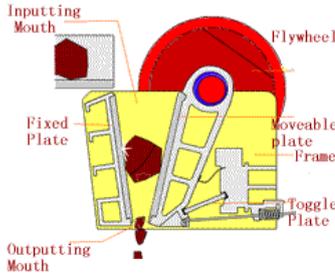
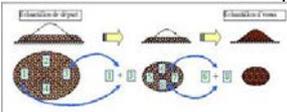
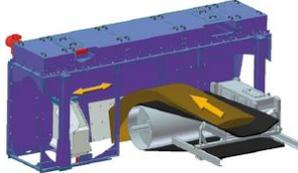
### **E) Echantillonneur à cuillère :**

En sortie du concasseur nous pouvons aussi utiliser un échantillonneur à cuillère qui permet de ne récupérer que 10% du tas initial en sortie de l'échantillonneur. Le prélèvement se fait par une cuillère sur un chariot mobile équipée d'une fente de largeur prédéfinie selon la caractéristique recherchée. Située à la verticale du flux de produit, le prélèvement se fait à vitesse constante sur toute la largeur du flux de produit. (Figure 7)

Nous retiendrons notamment les échantillonneurs rotatifs et à cuillère pour notre cas.

Enfin, pour accroître les chances de déterminer à partir d'un échantillon, la composition en polluant, il faut augmenter les prélèvements. Le prélèvement est un processus aléatoire qui peut engendrer des erreurs d'échantillonnage.

Tableau 3 : Récapitulatif des figures 3 à 7

| Figure 3 <sup>(43)</sup>   | Figure 4 <sup>(44)</sup>   | Figure 5 <sup>(45)</sup>  | Figure 6 <sup>(46)</sup>  | Figure 7 <sup>(47)</sup>   |
|--|--|---|---|--|
|  <p>Inputting Mouth<br/>Flywheel<br/>Fixed Plate<br/>Moveable plate<br/>Frame<br/>Toggle Plate<br/>Outputting Mouth</p> <p>Schéma de principe d'un concasseur à mâchoires</p> |  <p>Principe du quartage</p> |  <p>Echantillonneur rotatif</p> |  <p>Méthode de prélèvement sur bande de convoyage</p> |  <p>Echantillonneur à cuillère</p> |

### **4.3) Erreurs d'échantillonnage :**

Tout d'abord les erreurs de préparation et de prélèvements peuvent être dues à la perte ou à l'apport de matière (contamination de l'appareillage,..), erreurs de manipulation (mélanges accidentels, oublis,..). Il y a aussi des erreurs de ségrégation dues à l'hétérogénéité des déchets. Dans notre cas, nous nous sommes en partie affranchis de cette erreur grâce à l'étape de concassage qui a permis d'homogénéiser notre tas. Pour finir, lorsque l'hétérogénéité de constitution est très importante, nous pourrions faire face à l'erreur fondamentale de l'échantillonnage qui correspond à un seuil au-delà duquel il est illusoire d'obtenir un échantillon représentatif de notre tas dans sa globalité.

L'échantillonnage est donc une étape très importante dans un processus d'analyse. Elle permet si elle est bien réalisée, de déterminer le procédé de traitement le plus adapté puisqu'elle permet de rendre compte avec précision de la quantité de polluants présents dans le tas suite à l'analyse fine.

### **IV) Techniques de traitement :**

Dans cette partie nous ferons la liste des traitements possibles sous forme d'un tableau (Tableau 4) contenant les caractéristiques et les coûts de chaque traitement. Les techniques viables actuellement ou qui, selon nous, sont susceptibles d'être améliorées seront détaillées en annexes.

Tableau 4 : Techniques de traitement

| <b>Méthode</b>          | <b>Description</b>   | <b>Coût</b>              | <b>Avantages</b>   | <b>Inconvénients</b>   | <b>Efficacité</b> | <b>Adaptable ou pas?</b>                                  |
|-------------------------|--|--------------------------|--|--|-------------------|---|
| <b>Pyrolyse</b>         | Lapyrolyse consiste à chauffer les sols en l'absence d'oxygène pour en extraire les polluants volatils et semi-volatils.   | 75 - 150 €/t             | Permet de traiter les sols fortement pollués.<br>Rapide.<br>Particulièrement adaptée pour le traitement des sols riches en matière organique.<br>Revalorisation énergétique possible des sous-produits solides.<br>Moins onéreuse que l'incinération et la vitrification.<br>Efficace même pour des sols argileux et hétérogènes | Nécessite un transport coûteux.<br>Haut niveau de technicité et installations de traitement très lourdes.<br>Particules d'une taille supérieure à 5 cm ne sont pas admises.<br>L'hétérogénéité des sols peut impacter sur le rendement   | > 90 %            | Pas valable car la méthode est très coûteuse et difficile |
| <b>Phytoremédiation</b> | Les phytotechnologies regroupent un ensemble de techniques qui utilisent des espèces végétales, pour extraire, immobiliser ou dégrader des polluants organiques ou inorganiques. | 18 - 40 €/m <sup>3</sup> | Génère peu d'impacts.<br>Applicable sur une grande superficie.<br>Résultats extrêmement significatifs lorsque les conditions optimales sont réunies.<br>Technique à une large variété de sols pollués.<br>Transferts de polluants limités  | Efficacité du traitement dépend de la répartition des polluants<br>Longue durée de traitement<br>Procédés s'appliquant rarement sur les composés organiques.<br>Procédé influencé par la météorologie, la fertilité des sols, les attaques des insectes, les micro-organismes et les substances phytopathogènes. | 1 - 3 %           | Pas valable car notre tas est hétérogène et pas fertile   |

|                                     |   |  |   |  |                  |  |
|-------------------------------------|---|--|---|--|------------------|--|
| <p><b>Vitrification in situ</b></p> | <p>Ce procédé consiste à stabiliser les sols par élévation de la température afin de le transformer en un matériau fondu qui se vitrifie en se refroidissant.</p>   | <p>Coût d'opération: 380 - 760 €/m3<br/>+ Coût d'immobilisation: 34000 - 68000 €</p> | <p>Applicabilité à de très nombreux produits, Technique efficace et éprouvée même pour des sols argileux et hétérogènes.</p>  | <p>Consommation énergétique très élevée.<br/>La proportion des contaminants organiques présents doit être inférieure à 5-10%.<br/>Nécessite le contrôle des produits pouvant générer des risques d'explosions.<br/>Les émissions atmosphériques nécessitent un traitement d'air.</p> | <p>&gt; 95 %</p> | <p>Pas valable car il n'y a pas de recyclage possible.</p>       |
| <p><b>Tri Granulométrique</b></p>   | <p>Le tri granulométrique permet de séparer les différentes fractions des sols. Les fractions fines qui représentent les fractions les plus polluées sont ainsi isolées avant traitement. Cela ne constitue donc qu'une phase préliminaire de traitement.</p> | <p>8 - 80 €/tonne</p>  | <p>Le procédé et les moyens techniques sont éprouvés. Facilement adapté pour toute sorte de granulométrie. Facilite les traitements ultérieurs. La réutilisation des fractions grossières non polluées permet d'économiser des coûts de fourniture.</p> | <p>Ne permet pas de détruire les polluants.. Les émissions atmosphériques (poussières..) et les nuisances sonores peuvent être importantes. Risque de contamination des sols. Grande consommation d'eau.</p>   | <p>95 - 98 %</p> | <p>Pas valable car on a un tas pas une pollution sur le sol.</p> |

|                            |  |  |  |   |   |   |
|----------------------------|--|--|--|---|---|---|
| <b>Excavation des sols</b> | Ce procédé doit être accompagné d'actions complémentaires afin de traiter et/ou stocker les terres excavées. Il ne constitue donc qu'une phase préliminaire de traitement. Les sols pollués excavés devront faire alors l'objet d'un traitement/ confinement sur ou hors site.                       | 1000 €/jour  | Simple et rapide<br>Fiable et éprouvée<br>Applicable à des nombreux composés | Ne permet pas de détruire les polluants.<br>Peut dans certains cas favoriser la migration des polluants.<br>Les risques typiques des terrassements doivent être considérés.               | Présente une garantie de résultats.                           | Pas valable car on a déjà un tas et pas un sol pollué |
| <b>Bioterre</b>            | Le bioterre consiste à mettre des sols pollués en tas dans une cuve en vue d'un traitement biologique. Les paramètres tels que l'aération, l'ajout de nutriment, oxygène, bactéries... sont contrôlés.   | 30€/t de sol traité sur site<br>60€/t de sol traité en hors site | Grande fiabilité   | Pollutions inférieures à 15-20 000 mg/kg de d'hydrocarbures.<br>Granulométrie de 60mm maximum.<br>Le tas doit être homogène et biodégradable.<br>Durée du processus longue (18 à 24 mois) | >90% si temps long.   | Méthode très lente mais peut-être valable             |
| <b>Bioréacteur</b>         | On mélange les sols pollués avec de l'eau et divers additifs afin de mettre les particules de sols en suspension dans l'eau. En mettant le sol en suspension, on augmente le contact entre les micro-organismes et les polluants. Les boues sont traitées par voie biologique dans des bioréacteurs. | 50-120€/t de sol traité  | Fiable<br>Adapté aux sols hétérogènes  | Emissions atmosphériques à traiter par la suite.<br>Granulométrie <4-5 mm   | 98-99% si temps long et conditions favorables (T, pH, taille) | Pourrait être valable                                 |

|                                 |  |                          |   |  |      |             |
|---------------------------------|--|--------------------------|---|--|------|-------------|
| <b>Compostage</b>               | Le compostage consiste à mélanger des sols excavés avec du compost (animal ou végétal) et à les disposer en tas trapézoïdaux régulièrement espacés afin de favoriser la biodégradation.  | 15 à 40€/t de sol traité | Faible maintenance  | Besoin de mélanger les tas régulièrement.<br>Le tas peut être hétérogène mais biodégradable.<br>Dégradation lente  | 95%  | Pas valable |
| <b>Landfarming</b>              | Consiste à étaler des sols pollués (sur site ou ex situ) sur une faible épaisseur (30 cm) et de grandes surfaces, ce qui permet une interaction entre la matrice polluée et l'atmosphère. Le but est de favoriser l'aération et donc la dégradation aérobie. | 12-35€/t de sol traité   | Simple et fiable.<br>Ne s'applique qu'à des sols hétérogènes.   | Cinétique de dégradation lente.<br>Excavation des sols au préalable.<br>Rejets dans l'atmosphère.<br>Granulométrie <60mm seulement.<br>Pas compatible avec des métaux. | <90% | Pas valable |
| <b>Biodégradation dynamisée</b> | La biodégradation dynamisée nécessite l'ajout de composés spécifiques dans les sols ou les eaux souterraines afin de créer les conditions favorables à l'activité des microorganismes responsables de la biodégradation des contaminants.                    | 10€/t de sol traité      | Fiable.<br>Détruit les polluants.<br>S'utilise en complément des méthodes physiques quand elles ont atteint leurs limites | Milieu homogène recommandé.<br>Emissions atmosphériques et aqueuses à traiter (surcout)<br>Vérifier la toxicité des sous-produits de dégradation.<br>Long procédé.     | >90% | Valable     |

|  |  |                     |   |  |                          |   |
|--|--|---------------------|---|--|--------------------------|---|
| <b><i>Oxydation chimique in situ</i></b>       | L'oxydation chimique in situ consiste à injecter un oxydant dans les déchets pollués. Cet oxydant va détruire totalement ou partiellement les polluants. Ce procédé permet donc d'aboutir à la destruction des ou à la formation de sous-produits de dégradation généralement plus biodégradables. | Entre 40 à 95 €/t   | Procédé destructif car la technique peut s'attaquer à un large spectre de polluants organiques. Réactions rapides. Applicable à de fortes concentrations de contaminants. | Les oxydants sont peu sélectifs et réagissent avec de nombreuses espèces oxydables. Emploi de solutions parfois toxiques pour l'environnement Si l'oxydation n'est pas totale, les sous-produits de dégradation générés peuvent être parfois plus toxiques, d'où un traitement secondaire des sous produits. | Entre 50 et 95%          | Pourrait être valable, mais nécessiterait des quantités d'oxydants colossales |
| <b><i>Oxydation et réduction chimiques</i></b> | Les procédés d'oxydation/réduction permettent de transformer les polluants contenus dans les sols pollués excavés en polluants non toxiques. Le procédé repose donc sur un mélange entre les oxydants/réducteurs et les sols homogénéisés.   | Entre 40 et 120 €/t | Destruction des polluants. Possibilité de traiter une grande quantité de polluants. Rapide. Adaptable à diverses granulométries. Les rendements sont élevés.              | Le procédé est onéreux en termes d'investissement et de fonctionnement. Le procédé est d'autant plus coûteux que les concentrations sont importantes   | Entre 60 à plus de 99 %. | Pas valable   |

|   |   |                    |  |  |           |             |
|---|---|--------------------|--|--|-----------|-------------|
| <b>Mise en solution et extraction chimiques</b> | Méthode basée sur l'extraction des contaminants adsorbés sur les sols par des agents chimiques adaptés. On distingue deux techniques différentes : l'extraction chimique par l'eau, et l'extraction à l'aide des solvants | 120€               | Permet de traiter une grande quantité de polluants. Adaptable à des granulométries différentes. Permet de traiter l'ensemble des terres contaminées et de s'affranchir des problèmes d'hétérogénéité des sols. | Ne détruit pas les polluants. Ecombrant. Consommation en eau est parfois importante. Besoin d'un contact important entre l'eau et les particules.  | 95%       | Pas valable |
| <b>Lavage in situ</b>                           | Ce procédé consiste à lessiver les sols par injection d'eau. Les eaux polluées sont pompées, traitées en surface puis rejetées dans les réseaux d'eaux pluviales  | Entre 20 à 120 €/t | Facilement applicable aux sols homogènes. Peu de perturbation des sols. Possibilité d'utilisation en combinaison avec d'autres procédés.   | Faible perméabilité du sol à l'eau. Emploi de solutions parfois toxiques pour l'environnement. Estimation difficile du temps de traitement. Inefficace pour les contaminants fortement adsorbés. | >50- 80%. | Pas valable |
| <b>Lavage à l'eau</b>                           | Procédé couramment employé après le tri granulométrique. Les contaminants adsorbés sur les particules fines, préalablement séparés des particules grossières, sont transférés vers la phase aqueuse.                      | De 35 à 100 €/t    | Permet de traiter l'ensemble des terres contaminées et de s'affranchir partiellement des problèmes d'hétérogénéité des sols.   | Ne détruit pas les polluants. N'est pas rentable économiquement pour des petites quantités. la consommation en eau est importante  | 95%       | Valable     |

|  |   |                        |  |   |            |  |
|--|---|------------------------|--|---|------------|--|
| <p><b>Traitement thermique continu</b></p> | <p>Ce procédé consiste à envoyer la matière dans des échangeurs puis chauffer à 160°C pour la déshydrater. La matière déshydratée est ensuite passée dans un four au-dessus de la température d'ébullition des HAP à éliminer. On utilise ensuite une colonne à fractionnement pour fractionner, séparer et trier les différentes huiles vaporisées en fonction de leur température d'ébullition.</p> | <p>De 100 à 500€/t</p> | <p>Permet de traiter l'ensemble des HAP et permet un traitement industriel complet. Plus les quantités sont importantes plus les prix sont réduits</p> | <p>Procédé très cher. Pas rentable pour de petites quantités. Très énergivore</p> | <p>99%</p> | <p>Valable</p>   |
| <p><b>Désorption thermique</b></p>         | <p>La méthode consiste à chauffer directement les tas. On installe une unité de production thermique à côté du tas. On chauffe le tas en faisant passer la chaleur dans le tas au moyen de puits d'injection. Les polluants une fois vaporisés sont aspirés par d'autres puits et retraités par une installation semblable à celle décrite précédemment.</p>  | <p>De 70 à 155€/t</p>  | <p>Pas besoin de grosses infrastructures.</p>  | <p>Risque de pollution des sols. Ne détruit pas forcément tous les HAP</p>        | <p>70%</p> | <p>Pas valable in situ. Mais peut être valable hors situ (au Pays-Bas)</p> |

|   |   |   |  |   |             |  |
|---|---|---|--|---|-------------|--|
| <p><b><i>Incinération</i></b></p>                                   | <p>Commeson nom l'indique il s'agit d'une technique destructive visant à réduire les polluants à un état des plus simples: CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O. Le principe permettrait ainsi d'éviter d'avoir à utiliser des colonnes de séparation gazeuse ou des méthodes de spectrophotométrie puisque les polluants vaporisés seraient détruits.</p> | <p>De 40 à 50 €/t</p>                                   | <p>Peu coûteux. Permet de traiter la totalité des HAP</p>                                    | <p>Procédé destructif et non sélectif.</p>                | <p>100%</p> | <p>Pas valable.</p>  |
| <p><b><i>Confinement par couverture et étanchéification</i></b></p> | <p>Ce procédé consiste à créer un bassin avec un fond très peu perméable et à stocker les déchets pollués à l'intérieur. Le tout est placé sous couverture, elle aussi, imperméable. Cela revient à un dépôt en décharge.</p>   | <p>Le coût dépend de la classe de déchet à stocker.</p> | <p>En accord avec la législation. C'est la technique de mise en décharge par excellence.</p> | <p>Très couteux. Pas de revalorisation de la matière.</p> | <p>0%</p>   | <p>Possible solution en attendant une autre alternative.</p> |

|            |  |                                       |  |  |            |                    |
|------------|--|---------------------------------------|--|--|------------|--------------------|
| <b>SGC</b> | <p>Le traitement de Séparation Gravimétrique Centrifuge est une technique comparable à la flottaison. Au sens où le principe de la technique se base sur la différence de masse volumique des matériaux pour les trier. L'innovation consiste à coupler la force centrifuge avec les procédés de flottaison afin d'en améliorer l'efficacité, sur des particules inférieures à la centaine de microns.</p> | <p>De 15 à 30€/tonne sans broyage</p> | <p>Permet de séparer près de 95% des HAP.<br/>Peu coûteuse. Nécessite une centrifugeuse et de l'eau.</p> | <p>Besoin d'un broyage très onéreux des matériaux.</p> | <p>95%</p> | <p>Pas valable</p> |
|------------|--|---------------------------------------|--|--|------------|--------------------|

## v) Conclusion générale du projet :

Ce projet ATI a été l'occasion de travailler en équipe afin de trouver une solution à un problème concret ayant des répercussions économiques et environnementales. Nous nous sommes alors répartis les tâches afin de déterminer des solutions alternatives à la mise en décharge du tas pollué par des HAP, qui aurait coûté beaucoup trop cher à l'entreprise.

Ainsi, nous avons isolé des techniques de détection rapide des HAP, afin d'éviter de réitérer cette mauvaise expérience. Plusieurs options sont possibles comme le PAK MARKER qui semble être à ce jour, la solution la plus fiable, mais encore la méthode à la tâche au toluène, l'appareil TSE et la spectroscopie infra-rouge. Ensuite il a fallu trouver une solution afin d'échantillonner le tas et déterminer par la suite la concentration et la localisation des HAP dans le tas. Pour cela, la méthode des quarts ou l'échantillonneur semblent être les solutions les mieux adaptées en sortie de concasseur. Et enfin, une fois la concentration de HAP déterminée, plusieurs techniques de traitement étaient envisageables. Cependant, notre plus grande difficulté dans ce projet était que les techniques proposées s'appliquaient à des sols pollués et pas à des tas de déchets. Après avoir réfléchi à comment adapter ces techniques à un tas de déchets, nous avons isolé des traitements physiques (le traitement thermique continu), des traitements chimiques (lavage, oxydation chimique) et des traitements biologiques nécessitant encore quelques améliorations (biotertre et bioréacteur). La technique restant à déterminer par l'entreprise pour des raisons évidentes, notamment de coûts, le schéma reste simple. Une fois le tas en possession de l'entreprise, c'est-à-dire ayant passé le test au PAK MARKER, il faut l'analyser plus finement par chromatographie gazeuse sous forme d'échantillon. Si les résultats ne sont pas satisfaisants il faut alors appliquer le traitement choisi au tas entier avant de pouvoir le revaloriser, sinon la matière peut directement être réutilisée (Figure 8).

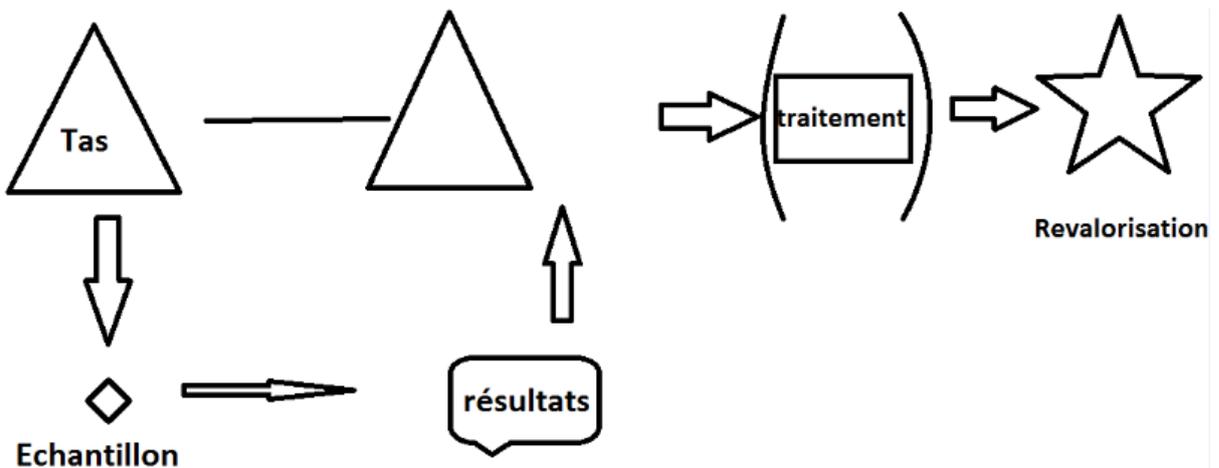


Fig 8 : Schéma bilan

Après plusieurs mois de recherches, nous sommes parvenues à proposer plusieurs techniques de traitement susceptibles de traiter les HAP contenus dans le tas de déchets. Pour que ces propositions soient validées, le test en laboratoire est nécessaire et pourrait être réalisé ultérieurement. Nous avons bien saisi l'importance et l'enjeu de ce projet.

Les projets ATI mettent en évidence toutes les interactions entre les différents acteurs d'une entreprise tels que les aspects législatifs, économiques, contraintes budgétaires, environnementales,... Cela nous a donné une ouverture d'esprit sur le monde l'entreprise auquel nous sommes destinés dans notre futur métier d'ingénieur.

## VI) Sources :

1. IFREMER (Plateforme écophysiologie des poissons). HAP [en ligne]. <http://wwz.ifremer.fr/pep/Projets/Projet-acheve-Conphypop/Grand-public/HAP>[consulté le 19/01/15]
2. LEMAIRE, J. Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, 2011.
3. WIKIPEDIA. Hydrocarbure aromatique polycyclique [en ligne]. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrocarbure\\_aromatique\\_polycyclique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrocarbure_aromatique_polycyclique)[consulté le 19/01/15]
4. BERNAL-MARTINEZ, A. Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie. Thèse de doctorat. Université Montpellier II, 2005. [http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/2005\\_Boues\\_d\\_epuration\\_hap\\_th\\_Bernal.Martinez.pdf](http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/2005_Boues_d_epuration_hap_th_Bernal.Martinez.pdf)
5. WIKIPEDIA. Acénaphène [en ligne]. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9naph%C3%A8ne>[consulté le 30/01/15]
6. WIKIPEDIA. Acénaphylène [en ligne]. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9naphyl%C3%A8ne>[consulté le 30/01/15]
7. WIKIPEDIA. Benzo(k)fluoranthène [en ligne]. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Benzo%28k%29fluoranth%C3%A8ne>[consulté le 30/01/15]
8. SCRIBD. Acénaphène. <http://fr.scribd.com/doc/254019919/Acenaphtene> [consulté le 30/01/15]
9. GOOGLE DOCS. Ineris, Hydrocarbures aromatiques polycycliques [en ligne]. [http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CCgQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.ineris.fr%2Fcentredoc%2F66244-DESP-R022\\_.pdf&ei=QFHLVKe2NIH1Uq2ogvAF&usq=AFQjCNEv86mD2iBYFKqYfb6gBtA2-eQc3A&sig2=IOS6XpQp8lb\\_7-Ahrx2Clw](http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CCgQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.ineris.fr%2Fcentredoc%2F66244-DESP-R022_.pdf&ei=QFHLVKe2NIH1Uq2ogvAF&usq=AFQjCNEv86mD2iBYFKqYfb6gBtA2-eQc3A&sig2=IOS6XpQp8lb_7-Ahrx2Clw)[consulté le 30/01/2015]
10. WIKIPEDIA. LogP[en ligne]. <http://fr.wikipedia.org/wiki/LogP>[consulté le 30/01/2015]
11. EPA. United States Environmental Protection Agency [en ligne]. <http://www.epa.gov/>[consulté le 15/04/2015]
12. INERIS [en ligne]. [http://www.ineris.fr/centredoc/66244-DESP-R01\\_.pdf](http://www.ineris.fr/centredoc/66244-DESP-R01_.pdf)[consulté le 15/04/2015]
13. WIKIPEDIA Polluant organique persistant [en ligne]. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Polluant\\_organique\\_persistant](http://fr.wikipedia.org/wiki/Polluant_organique_persistant)[consulté le 15/04/2015]
14. INERIS. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP) [en ligne]. <http://www.lcsga.org/system/files/rapfin00hapvfinale.pdf>[consulté le 15/04/2015]
15. CANCER ENVIRONNEMENT. Classification des substances cancérogènes par le CIRC [en ligne]. <http://www.cancer-environnement.fr/213-Classification-du-CIRC.ce.aspx>[consulté le 15/04/2015]
16. INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques). Caractérisation des déchets [en ligne]. <http://www.ineris.fr/centredoc/goudron.pdf> [consulté le 11/02/15]
17. IFREMER. Tests organoleptiques [en ligne]. [http://envlit.ifremer.fr/surveillance/pollutions\\_accidentelles/erika/fr/surveillance/tests\\_organoleptiques](http://envlit.ifremer.fr/surveillance/pollutions_accidentelles/erika/fr/surveillance/tests_organoleptiques)[consulté le 11/12/14]

18. WIKIPEDIA. Spectroscopie infrarouge [en ligne].  
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_infrarouge](http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge) [consulté le 15/01/15]
19. WIKIPEDIA. Nez électronique [en ligne].  
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Nez\\_%C3%A9lectronique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Nez_%C3%A9lectronique)[consulté le 12/02/15]
20. INTERLAB. PAK Marker [en ligne]. <http://www.interlab-bv.nl/en/shop/product/interlab-pak-marker-en/>[consulté le 15/01/15]
21. RECORD. Problématique de l'attribution du caractère dangereux pour certains des déchets à entrées conditionnelles de la liste européenne [en ligne]. Disponible sur [http://www.record-net.org/storage/etudes/03-0126-2A/rapport/Rapport\\_record03-0126\\_2A.pdf](http://www.record-net.org/storage/etudes/03-0126-2A/rapport/Rapport_record03-0126_2A.pdf)[consulté le 21/01/15]
22. P2000. Dionex ASE200 AcceleratedSolvent Extractor [en ligne].  
[http://www.p2000.umich.edu/chemical\\_waste/cw13.htm](http://www.p2000.umich.edu/chemical_waste/cw13.htm)[consulté le 23/01/15]
23. FONDIS BIORITECH. Microphazir GP [en ligne].<http://www.fondis-bioritech.com/node/380> [consulté le 11/12/14]
24. ALPHA MOS. Solutions laboratoire et terrain pour l'analyse environnementale [en ligne].<http://www.alpha-mos.com/fr/industries/environnement.php>[consulté le 01/05/15]
25. ALPHA MOS .Ultra fast Analysis with E-Nose [en ligne].  
<http://www.alpha-mos.com/pdf/en/application-notes/environment-industry/Rapid-detection-of-low-concentrations-of-BTEX-and-HAP.pdf> [consulté le 01/05/15]
26. WIKIPEDIA. Variable qualitative [en ligne].  
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Variable\\_cat%C3%A9gorielle](http://fr.wikipedia.org/wiki/Variable_cat%C3%A9gorielle)[consulté le 15/04/15]
27. WIKIPEDIA. Variable quantitative[en ligne].  
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Variable\\_quantitative](http://fr.wikipedia.org/wiki/Variable_quantitative)[consulté le 15/04/15]
28. CT2M. La lettre du CT2M [en ligne].  
<http://ct2m.fr/87/Ndeg28++Limite+de+Detection+et+Limite+de+Quantification.pdf>  
[consulté le 15/04/15]
29. SBSSA AC-AMIENS. Structure d'un tensioactif[en ligne]. [sbssa.ac-amiens.fr/sites/sbssa.ac-amiens.fr/IMG/pdf/les\\_tensioactifs](http://sbssa.ac-amiens.fr/sites/sbssa.ac-amiens.fr/IMG/pdf/les_tensioactifs). [consulté le 26/03/15]
30. UNIVERSITE D'ANGERS. Application des molécules biologiques et des enzymes dans l'industrie - Biochimie et enzymologie industrielle [en ligne].  
<http://biochimej.univ-angers.fr/Page2/COURS/3CoursdeBiochSTRUCT/4BiochimieIndustrielle/1BiochIndust.htm>  
consulté le 26/03/15].
31. SELECDEPOL.Oxydation chimique in situ [en ligne]. <http://www.selecdepol.fr/fiches-techniques/oxydation-chimique-in-situ>[consulté le 12/03/15]
32. SELECDEPOL.Oxydation et réduction chimiques [en ligne].  
<http://www.selecdepol.fr/fiches-techniques/oxydation-et-reduction-chimiques>[consulté le 12/03/15]
33. SELECDEPOL.Mise en solution et extraction chimiques [en ligne].  
<http://www.selecdepol.fr/fiches-techniques/mise-en-solution-et-extraction-chimiques>[consulté le 12/03/15]
34. SELECDEPOL.Lavage in situ [en ligne]. <http://www.selecdepol.fr/fiches-techniques/lavage-in-situ>[consulté le 12/03/15]
35. SELECDEPOL.Lavage à l'eau [en ligne]. <http://www.selecdepol.fr/fiches-techniques/lavage-a-l-eau>[consulté le 12/03/15]
36. FUTURA SCIENCES. Chromatographie en phase gazeuse [en ligne].  
[http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCEQfjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.futura-sciences.com%2Fgetpdf%2Fglossaire%2F11186%2F1a664cff7e988e81057962cb2996836b&ei=\\_uTuVJ2TM8PzavjhgugI&usq=AFQjCNHu3sxHQKaBQwXJTquZSCD4KmG5gQ&bv m=bv.86956481,d.d2s](http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCEQfjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.futura-sciences.com%2Fgetpdf%2Fglossaire%2F11186%2F1a664cff7e988e81057962cb2996836b&ei=_uTuVJ2TM8PzavjhgugI&usq=AFQjCNHu3sxHQKaBQwXJTquZSCD4KmG5gQ&bv m=bv.86956481,d.d2s)[consulté le 05/02/15]

37. CENTRE HOSPITALIER UNIVERSITAIRE VAUDOIS. La chromatographie aspects généraux [en ligne]. [www.doping.chuv.ch/files/presentation-gc-fr.pdf](http://www.doping.chuv.ch/files/presentation-gc-fr.pdf)[consulté le 06/02/15]
38. TECHNIQUES DE L'INGENIEUR. Extraction de produits aromatiques des goudrons de houille – Techniques utilisées[en ligne]<http://www.techniques-ingenieur.fr/bases-doc.univ-lorraine.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/extraction-de-produits-aromatiques-des-goudrons-de-houille-j5925/techniques-utilisees-j5925niv10003.html> [consulté le 30/01/15]
39. SELECDEPOL [en ligne] [www.selecdepol.fr](http://www.selecdepol.fr)[consulté le 05/02/15]
40. UNIVERSITE PARIS 5. Echantillonnage [en ligne]<http://www.uvp5.univ-paris5.fr/staticmed/E-STAT/statistiques/echantillonnage.ppt>[consulté le 22/04/15]
41. ALIAPUR. Prélèvement et échantillonnage des granulats. [en ligne][http://www.aliapur.fr/pdf/files/RetD/Aliapur\\_-\\_Prelevement\\_et\\_echantillonnage\\_des\\_granulats.pdf](http://www.aliapur.fr/pdf/files/RetD/Aliapur_-_Prelevement_et_echantillonnage_des_granulats.pdf)[consulté le 22/04/15]
42. ITECA. Echantillon [en ligne] <http://www.iteca.fr/index.php/fr/echantillon>[consulté le 22/04/15]
43. MACHINES DE CONSTRUCTION. Comment fonctionne la machine broyeur [en ligne] <http://machinesdeconstruction.blogspot.fr/2010/08/comment-fonctionne-la-machoire-broyeur.html>[consulté le 26/04/15]
44. BTP. Les granulats [en ligne]<http://coursembtp.blogspot.fr/>[consulté le 26/04/15]
45. ITECA SOCADEI. Rotating cup sampler type PGR [en ligne] [http://www.iteca.fr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=78&Itemid=79&lang=fr](http://www.iteca.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=78&Itemid=79&lang=fr)[consulté le 26/04/15]
46. ITECA SOCADEI. Sampling fom conveyor belt type PBA [en ligne] [http://www.iteca.fr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=77&Itemid=84&lang=fr](http://www.iteca.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=77&Itemid=84&lang=fr)[consulté le 26/04/15]
47. TELEMATRIX. Echantillonneur à cuillère. [en ligne] <http://www.telematrix.fr/echantillonneur-a-cuillere-serie-si-c2x12400339>[consulté le 26/04/15]
48. SELECDEPOL. Bioreacteur [en ligne]. <http://www.selecdepol.fr/fiches-techniques/bioreacteur>[consulté le 12/03/15]
49. SELECDEPOL. Biotertre [en ligne]. <http://www.selecdepol.fr/fiches-techniques/iotertre>[consulté le 12/03/15]

# Annexes

\*

On présente ici une analyse plus détaillée des méthodes décrites dans le rapport. Il s'agit des méthodes qui seraient, selon nous les plus applicables à notre problématique particulière. Les informations trouvées ci-dessous sont complémentaires des informations déjà fournies.

## I. Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques des 16 HAP :

| COMPOSES <sup>(2)(4)</sup>          | Nombre de cycles | Masse Molaire (g/mol) | Densité (g/cm <sup>3</sup> ) | Point fusion (°C) | Point ébullition (°C) | Solubilité dans l'eau 25°C (mg/l) | Coef. partage octanol /eau (log Kow) <sup>(10)</sup> | Coef. Partage eau-carbone organique (log Koc) | Constante de Henry (Pa*m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | Demi-vie dans les sols |
|-------------------------------------|------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------------|--|---|---|------------------------|
| Naphtalène                          | 2                | 128                   | 1,02                         | 80                | 218                   | 31,7                              | 3,37   | 3,15  | 48,9  | 20-50 j                |
| Acénaphylène <sup>(6)</sup>         | 3                | 152                   | 1,194                        | 91,8              | 280                   | 3,93                              | 4,07   | 1,4   | 11,5  | 30-60 j                |
| Acénaphène <sup>(5)(8)</sup>        | 3                | 154                   | 1,024                        | 93,4              | 279                   | 3,42                              | 3,98   | 3,66  | 14,7  | 30-60 j                |
| Fluorène                            | 3                | 166                   | 1,2                          | 114               | 298                   | 1,68                              | 4,18   | 6,2   | 9,2   | 30-60 j                |
| Phénanthrène                        | 3                | 178                   | 1,18                         | 101               | 338                   | 1                                 | 4,46   | 4,15  | 3,98  | 2-200 j                |
| Anthracène                          | 3                | 178                   | 1,25                         | 215               | 340                   | 0,045                             | 4,5  | 4,15  | 5,04  | 2-20 m                 |
| Fluoranthène                        | 4                | 202                   | 1,2                          | 107               | 384                   | 0,206                             | 4,9  | 4,58  | 1,5   | 30-60 j                |
| Pyrène                              | 4                | 202                   | 1,27                         | 151               | 396                   | 0,132                             | 4,88   | 4,58  | 1,25  | 1-5 a                  |
| Benzo[a]anthracène                  | 4                | 228                   | 1,27                         | 435               | 438                   | 0,0094                            | 5,63   | 5,3   | 0,76  | 1-3 a                  |
| Chrysène                            | 4                | 228                   | 1,27                         | 258               | 441                   | 0,0018                            | 5,63   | 5,3   | 0,26  | 1-3 a                  |
| Benzo[b]fluoranthène                | 5                | 252                   | 1,27                         | 167               | 487                   | 0,0015                            | 6,04   | 5,74  | 0,069   | 1-2 a                  |
| Benzo[k]fluoranthène <sup>(7)</sup> | 5                | 252                   | 1,287                        | 217               | 481                   | 0,008                             | 6,21   | 5,74  | 0,04  | 2-6 a                  |
| Benzo[a]pyrène                      | 5                | 252                   | 1,35                         | 178               | 496                   | 0,0016                            | 6,06   | 6,74  | 0,051   | 2-20 m                 |
| Dibenzo[ah]anthracène               | 5                | 278                   | 1,28                         | 263               | 498                   | 0,005                             | 6,86   | 6,52  | 0,0048  | 1-2 a                  |
| Benzo[ghi]pérylène                  | 6                | 276                   | 1,3                          | 278               | 500                   | 0,0007                            | 6,78   | 6,2   | 0,014   | 1-2 a                  |
| Indéno[123cd]pyrène                 | 6                | 276                   | 1,07                         | 164               | 505                   | 0,0002                            | 6,58   | 6,2   | 0,029   | 1-2 a                  |

## II. Caractérisation :

### 2.1 Chromatographie :

#### A) Extraction des HAP par ASE :

La première étape de toute chromatographie soit liquide ou gazeuse est appelée extraction par solvant. Cette étape consiste à extraire les HAP contenus dans un échantillon de quelques grammes par un mélange de solvant comme le dichlorométhane (DCM) ou l'acétone (ACE)<sup>(22)</sup>. Pour cela, on utilise un ASE (Accelerated Solvent Extractor). Cet appareil permet d'atteindre des rendements d'extraction supérieurs à 90 % et d'effectuer environ 3 extractions par heure en travaillant à haute température (100 °C) et haute pression (120 bar).

Son principe de fonctionnement est le suivant. Tout d'abord, une masse déterminée de solide est introduite dans une cellule d'extraction avec 1 g d'agent desséchant (sulfate de sodium anhydre, habituellement) et 1 g d'agent retenant les composés organiques polaires (Florisil). Ensuite, elle est disposée dans l'ASE. Au démarrage, la cellule est remplie d'un mélange équimoléculaire DCM/ACE, chauffée à 100 °C et maintenue sous une pression de 120 bars pendant 5 min, une fois le régime stationnaire atteint (température et pression constante). A la fin de l'extraction, les HAP sont extraits dans le mélange DCM/ACE qui est récupéré dans un flacon en verre de 60 mL par la purge de la cellule avec un mélange DCM/ACE puis avec de l'azote.

#### B) La chromatographie en phase gazeuse :

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation des molécules. Elle est utilisée pour repérer les substances qui composent un mélange gazeux ou susceptibles de le devenir sans décomposition par chauffage

##### Principe :

Les éléments gazeux ou volatils d'un échantillon sont placés dans un injecteur<sup>(36)</sup> (Figure 9). Ils vont ensuite être emportés (phase mobile) par un gaz porteur qui va les amener dans la phase stationnaire pour qu'ils y soient séparés. Il s'agit bien souvent d'un liquide ou d'un solide. Plus un élément a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il prendra de temps pour sortir de la colonne de chromatographie. Les éléments peuvent être identifiés mais aussi quantifiés.

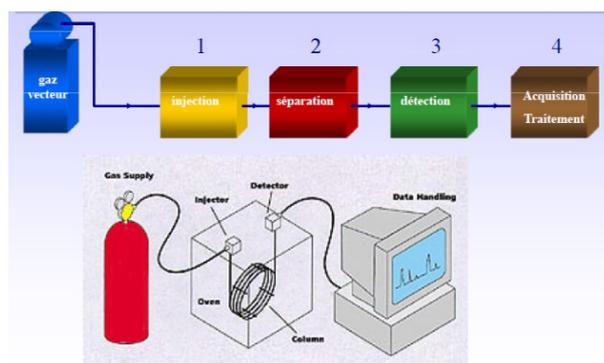


Fig 9. Schéma chromatographie gazeuse

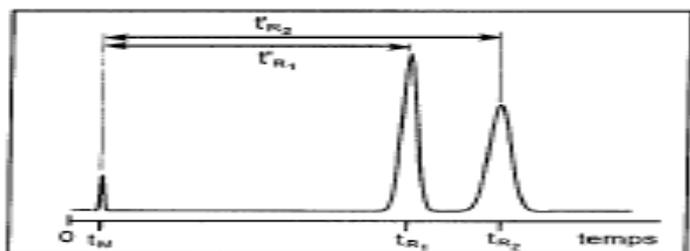


Fig 10. Gaz vecteur

Gaz vecteur<sup>(36)</sup> (Figure 9) est généralement hélium (He), hydrogène (H<sub>2</sub>), azote (N<sub>2</sub>), argon (Ar).

## Séparation des HAP par la chromatographie GPC :

Les HAP sont des molécules relativement stables que l'on retrouve dans tous les compartiments de l'environnement, très hydrophobes et apolaires cela les rend très persistants. Les HAP présentent un risque toxicologique important même à faibles concentrations, notamment par leurs propriétés cancérigènes et/ou mutagènes.

La détermination de la concentration des HAP s'effectue principalement en trois étapes.

- La première étape consiste à extraire les HAP à l'aide de dichlorométhane.
- Dans la seconde étape, il y a transfert de solvant du dichlorométhane à l'hexane
- Finalement, dans la troisième étape, l'extrait est concentré puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS).

Les étapes les plus importantes sont :

### **ÉTALONNAGE<sup>(37)</sup> :**

- Préparer les solutions étalon à partir d'une solution mère, achetée dans le commerce, et comportant les différents HAP en mélange à des concentrations.
- injecter une quantité aliquote connue sur la colonne chromatographique.
- Identifier les différents HAP à l'aide de leur temps de rétention et tracer, si nécessaire, les courbes d'étalonnage correspondant à chacun d'entre eux (Figure 11).

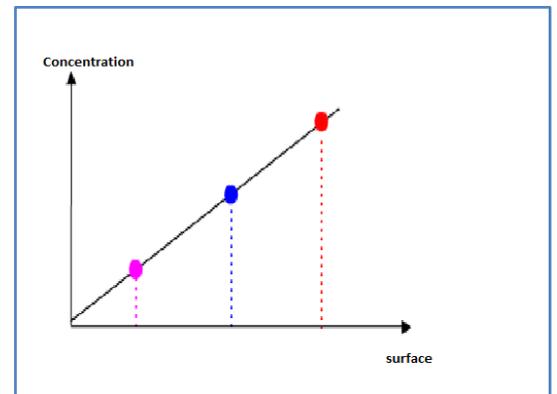


Fig 11. Concentration = f(surface)

### **DOSAGE :**

- Injecter ensuite les témoins et les échantillons suivant les mêmes conditions analytiques.
- Repérer, grâce à leur temps de rétention, les HAP à doser et les estimer à partir des courbes d'étalonnages déjà établies.
- Si les concentrations en HAP obtenues pour les échantillons "sortent" de la gamme d'étalonnage, procéder aux dilutions nécessaires et injecter de nouveau

Les avantages de séparation des HAP par GC par rapport à l'HPLC (high performance liquide chromatographie), sont la bonne résolution des pics, et le couplage avec la spectrométrie de masse qui donne des confirmations précises sur la nature des composés analysés.

### C) Nez électronique :

Un nez électronique<sup>(19)</sup> est un appareil permettant de détecter et d'analyser des odeurs et des parfums. Ces instruments, sont conçus pour l'analyse par empreinte chimique ou par empreinte d'odeurs.

De façon simplifiée, les analyseurs nez électroniques se composent de trois parties principales : un système d'échantillonnage, un système de détection et un système de traitement des données. Logiquement, ils peuvent être couplés à des passeurs automatiques d'échantillons pour par exemple, le stockage, l'incubation, ou l'agitation, gagnant ainsi un quatrième composé.

Par contre, au niveau de la détection, ce système peut utiliser plusieurs techniques différentes:

- les capteurs à oxydes métalliques
- les polymères conducteurs
- les capteurs à quartz piézoélectrique (CQP, SAW)
- les capteurs à effet de champ (MOSFET)
- la spectrométrie de masse par empreinte
- la chromatographie gazeuse ultra rapide
- les cellules électrochimiques pour l'analyse de gaz cibles (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, RSH, CO<sub>2</sub>, etc.) sur le terrain
- le détecteur à photo-ionisation (PID) pour l'analyse et la quantification des Composés Organiques Volatils (COV) sur le terrain.

De plus, l'utilisation d'un logiciel d'analyse statistique permet de traiter et interpréter les mesures des nez électroniques et de construire des modèles qualitatifs (Analyse en Composantes Principales, Analyse Factorielle Discriminante), des cartes de contrôle qualité (modèles Statistical Quality Control et Soft Independent Modeling by Class Analogy), des modèles quantitatifs (modèle de régression linéaire Partial Least Square) et des modèles de suivi de vieillissement.

A niveau industriel, l'odeur, le goût et les caractéristiques chimiques sont des paramètres clés dans de nombreux domaines puisqu'ils déterminent directement la qualité et le succès des produits. C'est la raison pour laquelle, les nez électroniques sont utilisés dans plusieurs industries comme l'agro-alimentaire, les polymères, plastiques et emballages alimentaires, l'industrie pharmaceutique, l'environnement, la chimie / pétrochimie, les cosmétiques et parfums et la santé. Dans toutes ces industries, on mesure l'une des étapes du cycle de vie d'un produit comme le développement de nouveaux produits, l'industrialisation, la commercialisation et l'amélioration de produits ou de procédés.

### **Nez électronique appliquée à la détection des 16 HAP**

Dans le marché il y a plusieurs appareils nommées « nez électronique ». Cependant celle qui est plus adaptée à notre problématique, c'est-à-dire, à la détection des HAP est l'HeraclesElectronicNose de l'entreprise Alpha-MOS<sup>(24)</sup>. Le système d'analyse employé par l'Heracles E-Nose est similaire à une chromatographie gazeuse traditionnelle basée en l'analyse de la teneur des HAP en l'air après chauffage des échantillons (il n'y a pas une étape d'extraction par solvant comme pour la chromatographie gazeuse traditionnelle). Pour bien s'adapter à la détection des HAP cet appareil utilise les colonnes appelées MXT 5 et MXT 1701 fournies par Alpha MOS. Ce système offre deux possibilités différentes au moment d'analyser la teneur en HAP<sup>(25)</sup>.

**i. Méthode par utilisation avec passeur d'échantillon headspace :**

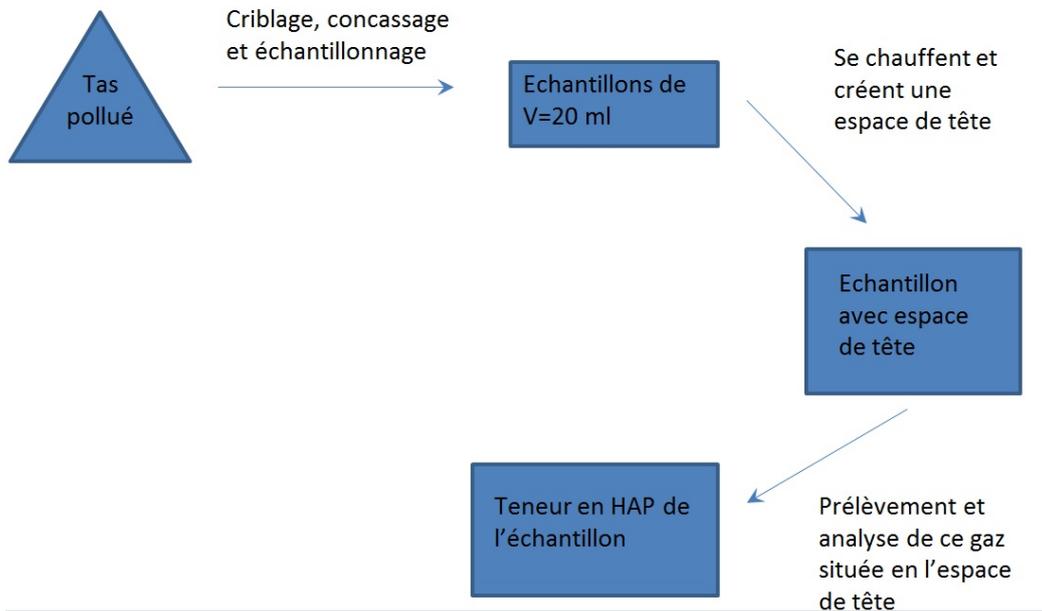


Fig 12. Schéma headspace

Cette méthode (Figure 12) suit la démarche détaillée ci-dessus et est caractérisée par sa grande reproductibilité. L'Heracles E-Nose réaliserait toute la démarche une fois que l'on aurait obtenu nos échantillons de  $V=20$  ml (le concassage et criblage sont des opérations que l'on devrait lui ajouter pour adapter notre problématique particulière à cet appareil de mesure). En conséquence, le système complet aurait un coût de 85 000 € (inclus installation, PC training, source de gaz mais sans inclure concassage et échantillonnage).

**ii. Méthode par utilisation de sac tedlar pour échantillonner de large volume :**

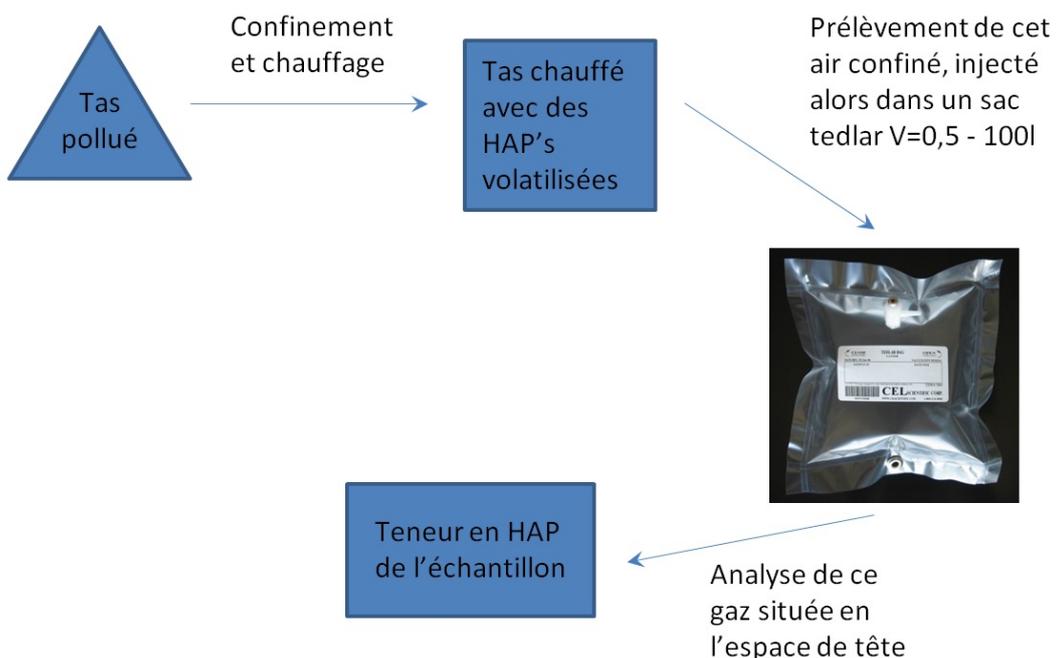


Fig 13. Schéma Sac tedlar

Cette méthode (Figure 13) suit la démarche détaillée ci-dessus et est caractérisée par la possibilité qu'il offre d'échantillonner en larges volumes. Un sac tedlar est un sac qui se remplit d'air. Cela permet d'échantillonner un large volume d'air pour l'analyser ultérieurement, similairement à un éthylotest. L'Heracles E-Nose réaliserait toute la démarche une fois que l'on aurait obtenu nos échantillons de large volume d'air (le confinement et chauffage sont des opérations que l'on devrait lui ajouter pour adapter notre problématique particulière à cet appareil de mesure). En conséquence, le système complet aurait un coût de 65 000 €(inclus installation, PC training, source de gaz mais sans inclure le confinement et chauffage).

### III. Les traitements :

#### 3.1 Physiques :

##### A) Thermiques :

###### i. Procédé discontinu

L'ancienne méthode, encore assez répandue aujourd'hui est d'utiliser un four industriel afin de sublimer les HAPs contenus dans nos matériaux à revaloriser.

Celle-ci consiste à chauffer pendant 20 min entre 300 et 550 °C, afin d'amener l'ensemble de la matière à haute température suivit d'un cycle de 3 minutes au-dessus de la température d'ébullition afin d'être sûr d'éliminer tous les polluants.

La température d'ébullition des HAPs variant de 300 à 550°C, il est important d'avoir fait une étude au préalable de caractérisation des HAPs présentes dans notre tas.

Le traitement fini, on récupère notre fournée et les vapeurs doivent être récupérées, re-condensées et stockées.

###### ii. Procédés continus :

La production de goudron de houille étant la principale source de polluants HAPs dans les matériaux de construction routière, des procédés d'élimination des HAPs par voie thermiques plus efficaces ont été mis au point.

Ce sont des procédés continus qui permettent d'optimiser le traitement thermique à échelle industrielle.

Il existe 2 différents traitements de ce type :

##### Procédé en colonne unique (Ab-der-Halden) :

La matière brute est envoyée dans des échangeurs puis chauffée à 160°C pour la déshydrater. On injecte lors de ce préchauffage une petite quantité de soude pour éviter les phénomènes de corrosion.

La matière déshydratée est ensuite passée dans un four au-dessus de la température d'ébullition des HAPs à éliminer. Et donc à pression et température contrôlées. Toutes les huiles contenues dans nos matériaux sont ainsi vaporisés. Cette vaporisation se fait dans un ballon de « flash » qui sépare la vapeur de la matière résiduelle dépolluée.

On utilise ensuite une colonne à fractionnement pour fractionner, séparer et trier les différentes huiles vaporisées en fonction de leur température d'ébullition (Figure 14).

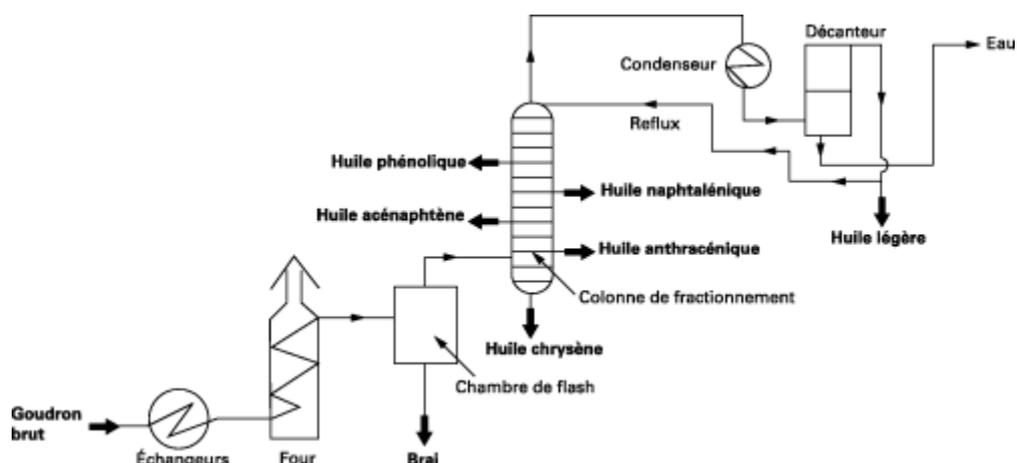


Fig 14. Schéma Ab der Halden

### Procédé en colonne multiples (Koopers) :

Ce procédé diffère (Figure 15) très peu du précédent mais permet de faire tourner les fours à des pressions et températures différentes afin de mieux différencier la séparation de la partie lourde et de la partie légère. Ainsi on peut mieux ajuster l'élimination en fonction de la concentration en huile voulue (ou plutôt ici tolérée). Les parties servant au traitement des fractions lourdes doivent fonctionner à pression réduite.

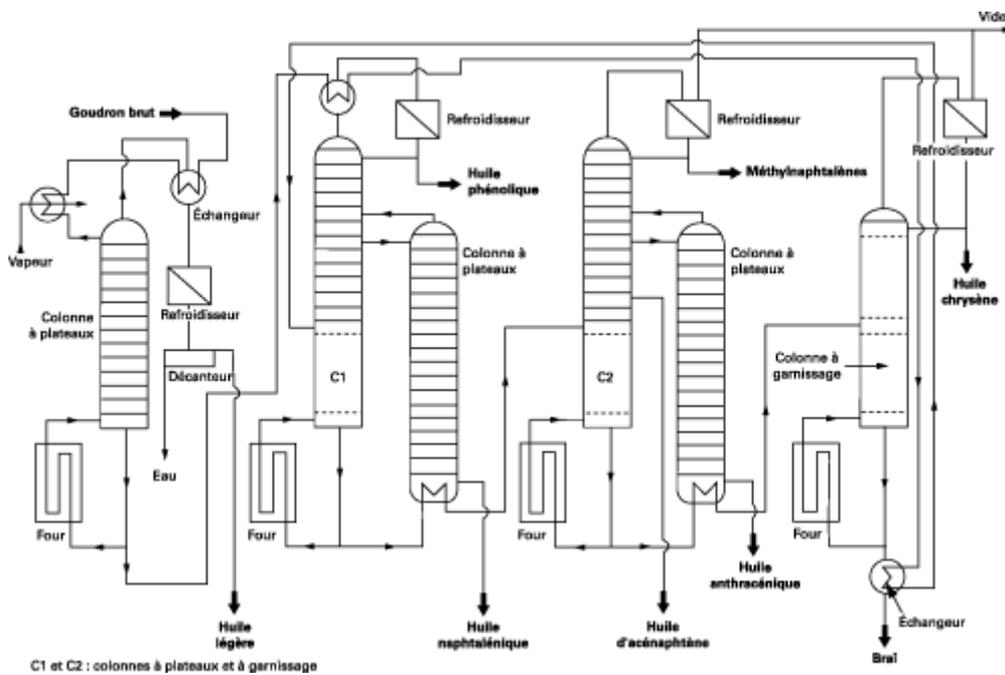


Fig 15. Schéma Koopers

Les coûts de ces procédés hors sites, conformément à notre cas d'étude, sont de 60 à 110€ la tonne. L'installation d'une unité mobile de traitement sur site n'étant rentable qu'à partir de 25000 tonnes il paraîtrait raisonnable si cette technique était retenue de construire une unité fixe.

Mais il existe encore au moins deux méthodes de traitement thermique. Le traitement sur tas et l'incinération. Mais celles-ci possèdent des inconvénients notables dans notre domaine d'application.

### iii. Désorption thermique sur tas :

La méthode consiste à chauffer directement les tas (figure 16). On installe une unité de production thermique à côté du tas. On chauffe le tas en faisant passer la chaleur dans le tas au moyen de puits d'injection. Les polluants une fois vaporisés sont aspirés par d'autres puits et retraités par une installation semblable à celle décrite précédemment.

Bien que cela permette de traiter tout le tas d'un coup cette technique pose plusieurs problèmes. Tout d'abord les coûts sont plus élevés que pour les procédés précédents environ 70 à 125€ la tonne. De plus on risque d'avoir des échappements d'HAPs sous forme vaporisée et donc de polluer l'air. Enfin

il paraît très difficile de chauffer un tas à une température suffisante pour vaporiser la totalité des HAPs. En effet cette technique, massivement appliquée en Amérique pour la dépollution des sols permet de chauffer ceux-ci à des températures légèrement supérieurs à 100°C et ne serait donc pas suffisante pour garantir la vaporisation de la totalité des polluants.

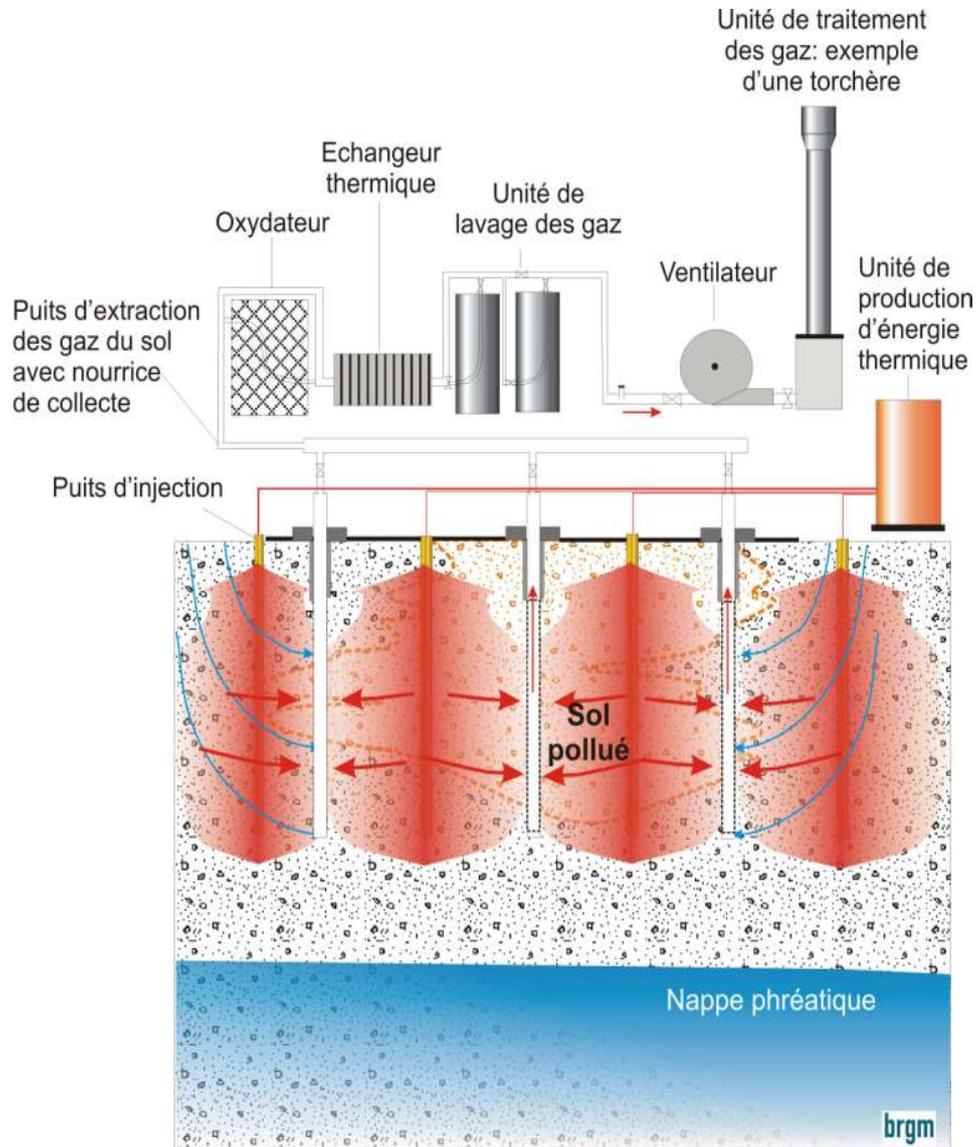


Fig 16. Schéma desorption thermique

#### iv. L'Incineration :

Comme son nom l'indique il s'agit d'une technique destructive visant à réduire les polluants à un état des plus simples :  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Le principe permettrait ainsi d'éviter d'avoir à utiliser des colonnes de séparation gazeuse ou des méthodes de spectrophotométrie puisque les polluants vaporisés seraient détruits.

La matière passe dans un four chauffé à 400°C. Les HAPs sont alors désorbés et volatilisés comme dans les autres méthodes on récupère donc cette même matière dépolluée. Les polluants vaporisés sont aspirés puis filtrés pour les séparer des poussières.

Enfin ces gaz passent par une chambre de post combustion chauffée à 1000°C. À cette température les

HAPs sont totalement détruites (figure 17).

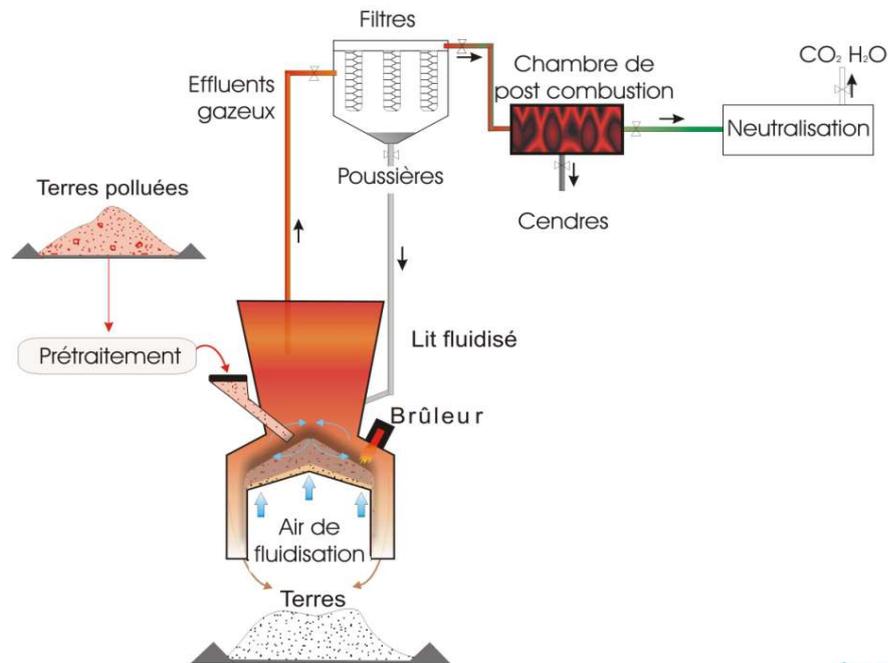


Fig 17. Schéma incinération

L'inconvénient bien sûr, est que cette technique de dépollution est en elle-même polluante puisque elle produit de grandes quantités de CO<sub>2</sub>. Et bien sûr elle n'est pas vraiment sélective.

Le coût aussi est le gros point faible de cette méthode. Il est non seulement élevé mais variable allant de 120 à 455€ la tonne. Il faut néanmoins noter que ces coûts en cimenterie (sous certains cas stricts) sont réduits à 40 à 55€ la tonne.

## **B) Séparation gravimétrique centrifuge (SGC) :**

Les HAP sont des déchets durs à retraiter. On applique généralement un traitement thermique à ces composés afin de les volatiliser. Le problème est que cela coûte extrêmement cher! Des traitements classiques tels que la flottaison ou des techniques de rayonnement ne peuvent être envisagés sur des matériaux de routes. En effet, ceux-ci ayant subi les intempéries, les HAP intrinsèques présentent un caractère sorbé, c'est à dire qu'ils forment une couche fine à la surface des matériaux. Ceci pourrait être un avantage si on ne prenait pas en compte le problème des couches successives qui caractérisent la plupart des routes.

Nous avons donc des polluants potentiels dans toutes nos matières à revaloriser, sous formes microscopiques et dispersés.

Le traitement de séparation gravimétrique centrifuge est une technique comparable à la flottaison. Au sens où le principe de la technique se base sur la différence de masse volumique des matériaux pour les trier. Cette technique a été développée pour les sédiments mais est, à mon avis, tout à fait applicable pour le domaine routier. Elle permettrait de séparer 95% des composés aromatiques sorbés.

L'innovation consiste à coupler la force centrifuge avec les procédés de flottaison afin d'en

améliorer l'efficacité, sur des particules inférieurs à la centaine de microns. C'est-à-dire sur la partie fine du criblage. (Figure 18)

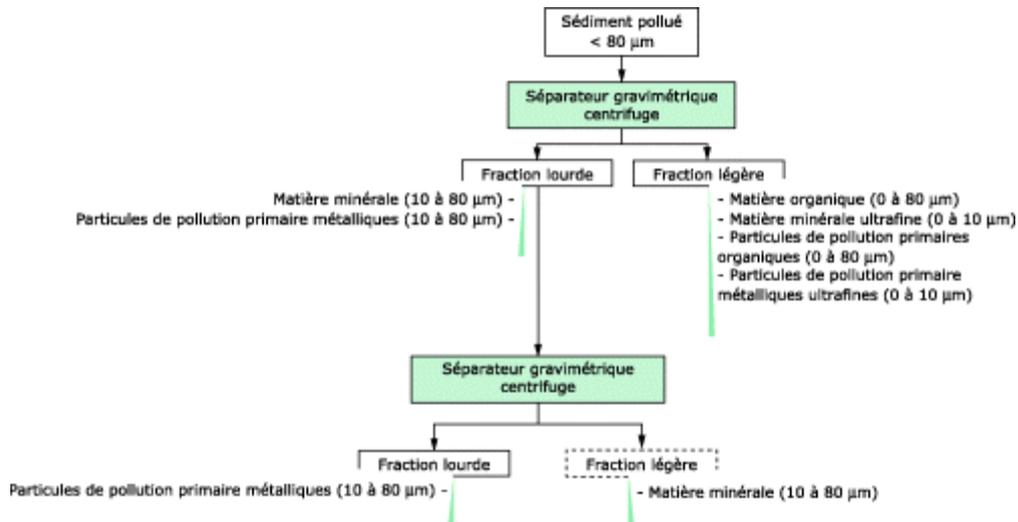


Fig 18. Schéma SGC

Il existe aujourd'hui deux appareils permettant de réaliser cette technique.

✓ **Le MGS :**

Le MGS (Figure 19) consiste en un cylindre horizontal légèrement conique. Ce cylindre tourne autour de lui-même et est soumis à des secousses sinusoïdales dans le sens de son axe de rotation. La fraction fine de la matière à dépolluée est déposée dans le premier tiers du cylindre, contre sa paroi. Parallèlement le système est aussi alimenté en eau de lavage.

Un système de racleur permet ensuite à la fraction lourde de la matière de sortir par le haut du cylindre et la légère par le bas.

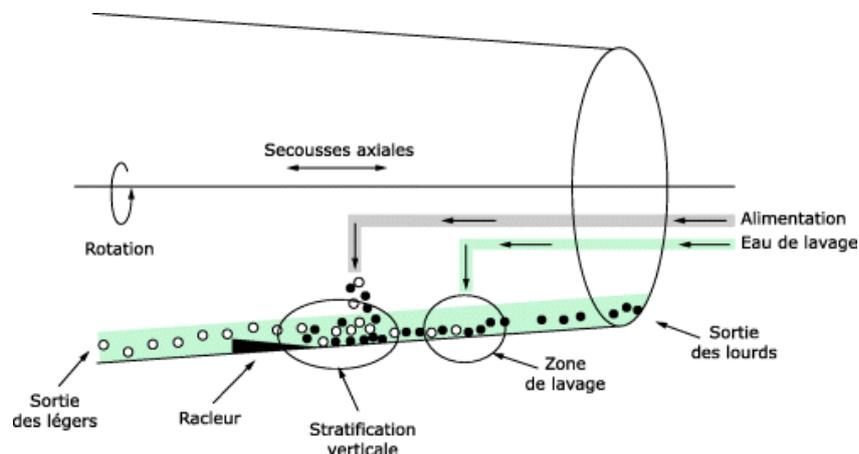


Fig 19. Schéma MGS

✓ **Le Falcon :**

Il s'agit d'un bol conique qui tourne autour d'un axe vertical avec une force centrifuge de l'ordre de 300 G (Figure 20). L'alimentation en matière et en eau de la vage se fait en bas et au centre du bol où une hélice projette la matière sur la paroi.

La partie lourde se retrouve piégée contre les murs de la paroi tandis que les légers sont envoyés par-dessus, ils débordent.

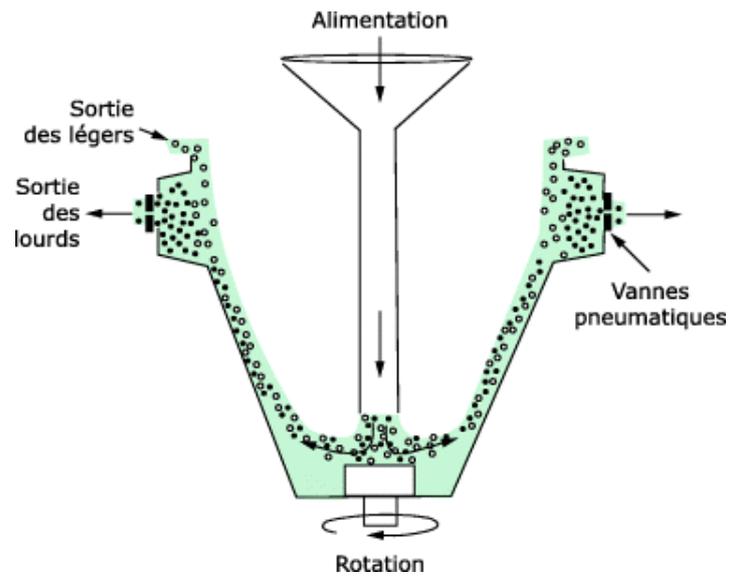
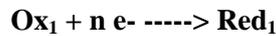


Fig 20. Schéma falcon

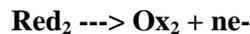
## 1.2 Chimiques :

### A) Oxydation :

L'oxydation est une réaction chimique<sup>(2)(4)</sup> durant laquelle un composé cède un ou plusieurs électrons à un autre composé. L'oxydant est le composé accepteur d'électron(s)



et le réducteur est le composé donneur d'électron(s)



La réaction générale d'oxydo-réduction est :  $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$

Les oxydants usuels ont des potentiels d'oxydoréduction suffisamment élevés pour oxyder la plupart des polluants organiques, dont les HAP. Cependant, ils reflètent leur capacité à oxyder au sein d'un milieu aqueux simple dans des conditions bien définies (température, pH, composition, etc...) très différentes du milieu naturel, beaucoup plus complexe. De plus, les oxydants peuvent agir également par mécanisme radicalaire. C'est le cas avec le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le persulfate.

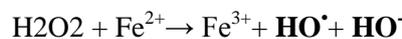
L'oxydation chimique est de préférence utilisée pour traiter des polluants organiques aliphatiques insaturés ou aromatiques. En effet, elle est moins efficace sur les hydrocarbures aliphatiques saturés.

#### *i. Réaction de Fenton-Peroxyde d'hydrogène :*

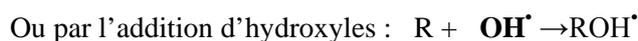
Utilisation de peroxyde d'hydrogène, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tout seul n'est généralement pas assez efficace pour dégrader les polluants organiques. De plus, il se décompose relativement vite. C'est pourquoi, il est habituellement couplé à des catalyseurs métalliques afin de produire des radicaux hydroxyles beaucoup plus puissants. Le catalyseur, le plus courant, est l'ion ferreux Fe<sup>2+</sup> et son association avec le peroxyde d'hydrogène s'appelle « réactif de Fenton »<sup>(4)</sup>.

Le peroxyde d'hydrogène est disponible sous forme de solution, le plus souvent à 35 ou 50% en masse. La solution de Fe<sup>2+</sup> est généralement préparée par dissolution de sulfate de fer II heptahydraté.

Le réactif de Fenton agit par mécanisme radicalaire, La réaction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe<sup>2+</sup> produit des radicaux hydroxyles HO• et des ions Fe<sup>3+</sup> :



Les radicaux hydroxyles formés oxydent les composés organiques soit par l'élimination d'hydrogène :



Le réactif de Fenton doit son efficacité à la grande réactivité des radicaux HO• qui possèdent un électron non-apparié, responsable de son puissant caractère oxydant et non-spécifique. Cependant, selon l'approximation des états quasi-stationnaires, la concentration de HO• lors de la réaction de Fenton reste très faible (10<sup>-14</sup> à 10<sup>-16</sup> mol L<sup>-1</sup>).

Un des inconvénients du peroxyde d'hydrogène est sa décomposition rapide par dismutation ( $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) car le peroxyde d'hydrogène est également un réducteur. Celle-ci est favorisée en milieu basique et à concentration élevée en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La réaction de Fenton dans un sol est en réalité beaucoup plus complexe. En effet, d'une part,  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut aussi réagir directement avec de nombreuses espèces chimiques présentes dans le sol sans produire les radicaux  $\text{HO}\cdot$  nécessaires. D'autre part, les espèces radicalaires et les sous-produits intermédiaires sont très nombreux.

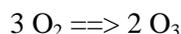
**Tableau 5 : Paramètres influençant la dégradation des HAP:**

|  |   |
|--|---|
| Influence de la matrice                              | Le réactif de Fenton est efficace pour dégrader les HAP en solution aqueuse                       |
| Influence des concentrations en peroxyde d'hydrogène | Nécessite de plus fortes concentrations de réactifs lorsque les HAP sont adsorbés sur des sols,   |
| Influence du pH                                      | Généralement, la réaction doit être contrôlée à un pH de 2-3 pour éviter la précipitation de sels |

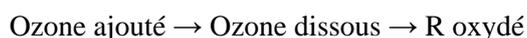
**ii. Ozonation :**

L'ozone<sup>(4)</sup> est un oxydant gazeux, peu soluble dans l'eau, qui a un potentiel d'oxydation élevé,  $\text{O}_3$  est un produit peu stable fortement corrosif et il se décompose rapidement en Oxygène (temps de demi-vie de 30 s dans les conditions standards), Il n'est donc pas possible de le stocker et il doit être fabriqué sur place, Il est introduit sous forme gazeuse dans les sols via des puits d'injection.

A l'échelle industrielle, l'ozone est produit par décharges électriques dans des générateurs tubulaires. Cette production est due à un générateur d'ozone, qui est essentiellement composé de deux électrodes conductrices maintenues en regard l'une de l'autre. L'air ou l'oxygène est comprimé, puis séché, et passe entre ces deux électrodes où il est soumis à un effluve électrique dans un champ de courant alternatif à haute tension. Une partie de l'oxygène se transforme en ozone.



L'oxydation de la matière se fait suivant la réaction :



**Tableau 6 : Paramètres influençant la dégradation des HAP:**

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Effet de la matrice     | La plupart des études sur la dégradation des HAP par ozonation sont réalisées en milieu <b>liquide</b>   |
| Effet de la température | La plupart des études sur l'oxydation des HAP sont réalisées à des températures comprises entre 20-25°C  |
| La dose d'ozone         | utilisée dans toutes les études est différente et varie principalement en fonction de la concentration initiale du composé et de la matrice dans laquelle il se trouve. En solution, les doses appliquées sont de l'ordre du milligramme d'ozone par litre |

**iii. Permanganate :**

Le permanganate<sup>(4)</sup> est disponible sous deux formes de réactivité équivalente : le permanganate de potassium KMnO<sub>4</sub> et de sodium NaMnO<sub>4</sub>. KMnO<sub>4</sub> est généralement fourni sous forme de poudre ou de granules, tandis que NaMnO<sub>4</sub> est vendu sous forme de solution aqueuse.

Le permanganate implique seulement des transferts d'électrons. Il agit préférentiellement sur les doubles liaisons carbone-carbone (alcène et cycle aromatique), Il est donc efficace pour le traitement de nombreux polluants tel que les HAP

En fonction du pH, le permanganate réagit selon différentes demi-équations électroniques (Tableau 7) :

*Tableau 7 : Réactions du permanganate en fonction de son pH*

|               |  |
|---------------|--|
| pH < 3,5      | $MnO_4^- + 8 H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$  |
| 3,5 < pH < 12 | $MnO_4^- + 4 H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2 H_2O$ |
| pH > 12       | $MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$                 |

La dégradation des HAP est généralement moins rapide avec le permanganate cependant sa vitesse de décomposition est extrêmement lente.

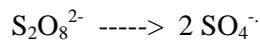
L'oxydation complète des polluants produit du dioxyde de carbone, de l'eau, du dioxyde de manganèse (3,5 < pH < 12) et éventuellement du dichlore dans le cas des solvants chlorés. Les produits intermédiaires, issus du polluant, sont en général de moins en moins récalcitrants et rapidement oxydés jusqu'à leur minéralisation complète.

#### iv. Persulfate:

Le persulfate<sup>(4)</sup> est un oxydant puissant capable de dégrader de nombreux composés organiques. Il peut être activé par l'ajout d'ions métalliques (généralement Fe<sup>2+</sup>) ou de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, par l'augmentation de la température (> 45 °C), du pH (> 10) ou bien par des UV. Activation provoque la formation de radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> qui sont des oxydants plus puissants, pouvant dégrader davantage de composés.

Le persulfate peut donc réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire.

- Réaction d'oxydo-réduction :  $S_2O_8^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 SO_4^{2-}$
- Réactions radicalaires :



L'injection de Fe<sup>2+</sup> ou de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus appropriée, pour activer le persulfate. L'activation augmente la vitesse de dégradation des HAP mais également la vitesse de décomposition du persulfate. La quantité de Fe<sup>2+</sup> ou de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doit donc être ajustée pour optimiser les performances du persulfate et ne pas conduire à sa décomposition trop rapide.

**Résumé:**

Tableau 8 : Résumé des traitements chimiques

|                                | <b>Permanganate<br/>Potassiumoude<br/>sodium</b>   | <b>Fenton(Peroxyde d'hydr<br/>ogène)</b>   | <b>Ozone</b>   | <b>Persulfate</b>   |
|--------------------------------|--|--|--|---|
| <b>Mécanisme réactionnel</b>   | Transfert d'électrons  | Chaînes de réactions faisant intervenir des radicaux libres  | Chaînes de réactions faisant intervenir des Radicaux libres  | Chaînes de réactions faisant intervenir des Radicaux libres                                       |
| <b>Cinétique</b>               | Rapide   | Trèsrapide   | Trèsrapide   | Rapide  |
| <b>Conditions pH optimal</b>   | Basique - acide  | Acide  | Acide  | Basique   |
| <b>Sous-produits</b>           | MnO <sub>2</sub>   | H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , ion ferrique  | O <sub>2</sub>   | Sulfate   |
| <b>Polluants récalcitrants</b> | Acide trichloracétique, chloroforme, PCBs  | CHCl <sub>3</sub> , pesticides   | Acide trichloracétique tétrachlorure<br>CHCl <sub>3</sub> , pesticides, PCBs   | PCBs  |
| <b>Avantages</b>               | Plus stable ⇒ plus de chance de dégrader les polluants non touchés lors de la phase d'injection.<br>Large gamme de pH<br>Beaucoup de retour d'expérience | Beaucoup de retour d'expérience  | Production d'O <sub>2</sub> , stimule l'activité biologique et aide à la volatilisation des polluants<br>Facilité d'application dans la zone non saturée | Moins d'interaction avec la matière organique<br>Stable<br>Peut être combiné avec le permanganate |
| <b>Inconvénients</b>           | Production de MnO <sub>2</sub> dans le sol ⇒ perte de perméabilité<br>Trace de métaux dans le produit industriel   | Non efficace dans des environnements alcalins<br>Peu stable ⇒ difficulté de mise en place<br>Peu stable ⇒ problème de sécurité<br>Emissions gazeuses en surface. | Peu stable ⇒ difficulté de mise en place<br>Peu stable ⇒ problème de sécurité<br>Emissions gazeuses en surface   | Localement conditions fortement acides<br>Peu de retour d'expérience                              |

|                    |  |              |  |   |
|--------------------|--|--------------|--|---|
| <b>Catalyseurs</b> |  | ions ferreux |  | ions ferreux,<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,<br>température<br>élevée |
|--------------------|--|--------------|--|---|

Il existe plusieurs méthodes industrielles basées sur l'oxydation et qui pourraient être applicable

### Oxydation chimique in situ :

L'oxydation chimique in situ<sup>(31)</sup> consiste à injecter un oxydant dans les sans excavation. Cet oxydant va détruire totalement ou partiellement les polluants. Ce procédé (Figure 21) permet donc d'aboutir à la destruction des ou à la formation de sous-produits de dégradation généralement plus biodégradables. L'oxydation est une réaction électrochimique, dans laquelle un composé perd un ou plusieurs électrons. L'oxydant est le composé accepteur d'électron(s), qui devient après réaction un composé réduit.

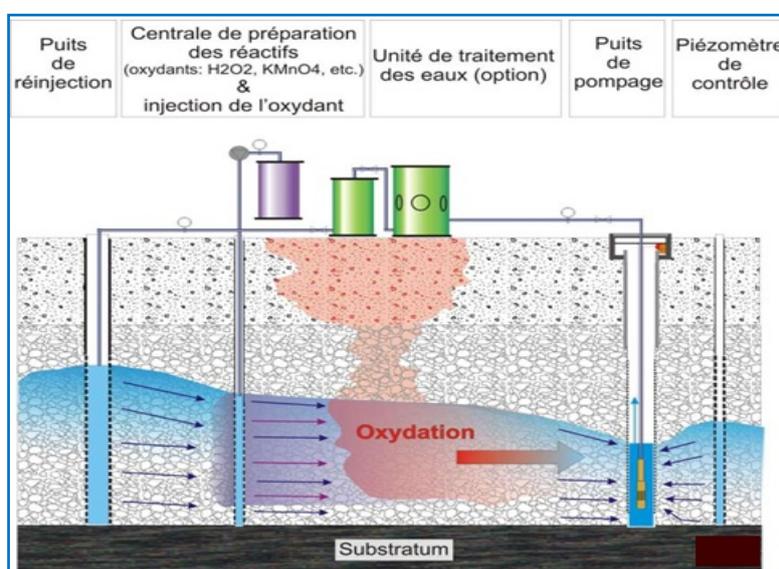


Fig 21. Schéma oxydation

Les performances de l'opération sont étroitement liées au mode d'application, aux caractéristiques de la source de pollution (hétérogénéité ...) ainsi qu'aux contextes géologiques et hydrogéologiques (perméabilité, hétérogénéité...).

Il est admis que les coûts varient entre 40 à 95 €/t de sols traités.

L'oxydation chimique in situ présente les avantages suivants :

- procédé destructif,
- la technique peut s'attaquer à un large spectre de polluants organiques,
- les réactions sont rapides,
- le procédé peut même être appliqué sur des fortes concentrations de contaminants,
- l'oxydation peut être complète

Ses inconvénients et ses facteurs limitant sont les suivants :

- Les oxydants sont peu sélectifs et réagissent avec de nombreuses espèces oxydables, ce qui entraîne une consommation plus importante d'oxydants,

- L'emploi de solutions parfois toxiques pour l'environnement,
- Si l'oxydation n'est pas totale, les sous-produits de dégradation générés peuvent être parfois plus toxiques que les polluants initiaux.

### **Oxydation et réduction chimiques :**

Les procédés d'oxydation/réduction<sup>(32)</sup> permettent de transformer les polluants contenus dans les sols pollués excavés en polluants non toxiques (plus stables, moins mobiles ou inertes). Le procédé (figure 22) repose donc sur un mélange intime entre les oxydants/réducteurs et les sols homogénéisés.

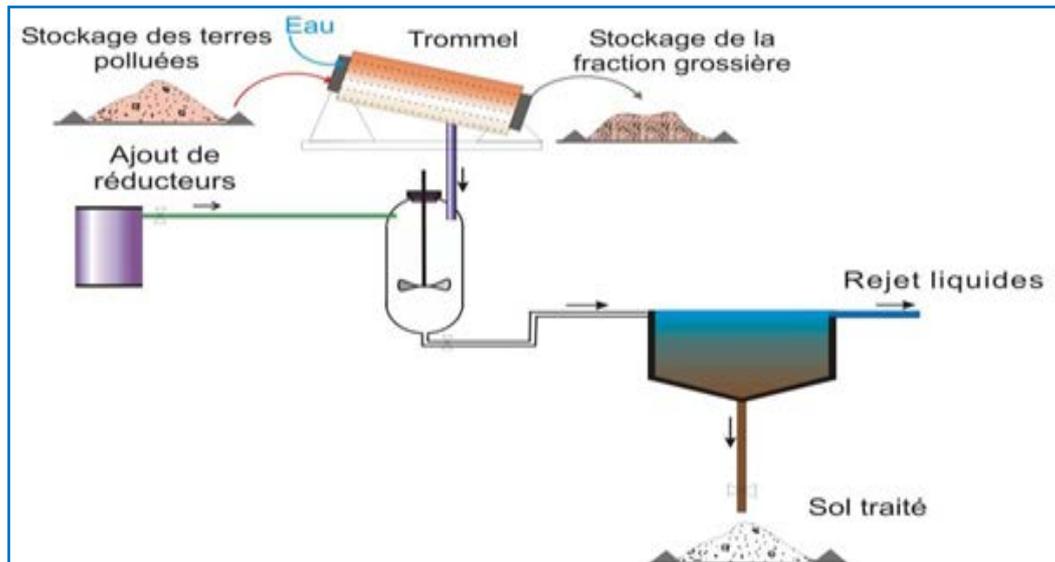


Fig 22. Schéma oxydation et réduction

Les coûts varient entre 40 et 120 €/t de sols traités.

L'hétérogénéité des processus et l'état de maturité des techniques, les rendements épuratoires varient de 60 à plus de 99 %.

Les avantages du traitement par oxydation/réduction chimiques sont les suivants :

- destruction des polluants ;
- possibilité de traiter une grande quantité de polluants
- relative rapidité ;
- adaptation possible à diverses granulométries ;
- les rendements épuratoires sont plus élevés que ceux rencontrés dans l'oxydation/la réduction in situ.

Ses inconvénients et facteurs limitant sont les suivants :

- le procédé est onéreux en termes d'investissement et de fonctionnement ;
- des études poussées d'applicabilité sont nécessaires ;
- le procédé est d'autant plus coûteux que les concentrations sont importantes et que la consommation d'oxydants et de réducteurs est élevée.

## B) Les traitements par extraction :

**Extraction par un solvant**, qui peut être de l'eau (traitement par lavage) : on « lave » les sols avec de l'eau ou avec un solvant. Les polluants sont entraînés dans le liquide, et les sols propres peuvent être réutilisés.

### *i. Lavage de sol :*

Le lavage de sol est un procédé basé sur l'idée d'un rinçage à l'eau pour enlever des contaminants de la matrice sol et les transférer à une phase concentrée. C'est un procédé chimique toujours associé à des procédés de séparation et d'extraction,

Le lavage des sols à l'aide de surfactants a été suggéré comme une méthode d'avenir pour le traitement des contaminants organiques des sols et des eaux souterraines

La décontamination des HAP dans les sols par lavage de sol soit jeune, Le pouvoir de lavage de l'eau est augmenté par l'ajout d'agents tensioactifs, d'agents de surface.

### Définitions des agents de surface :

Les agents de surface sont des composés chimiques amphiphiles constitués d'une longue chaîne carbonée aux propriétés lipophiles (queue) et d'un groupement polaire (tête)<sup>(29)</sup>. Les agents de surfaces (Figure 23) sont également communément désignés sous les noms de : surfactants, agents tensioactifs, détergents, etc. Cette structure donne au tensioactif un caractère particulier qui le rend hydrophobe (la queue) et hydrophile (la tête). La tête hydrophile est un groupe ionique ou un groupe fortement polaire.

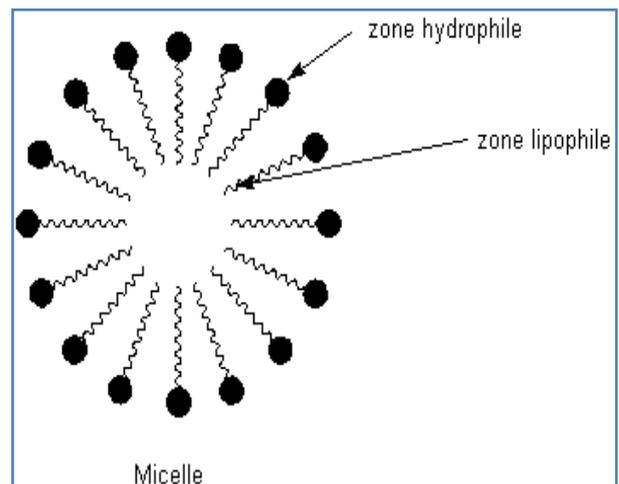


Fig 23. Agent de surface

### Les types des tensio-actifs :

On distingue quatre types de composés tensioactifs<sup>(30)</sup>, (Figure 24) regroupés selon la nature de la partie hydrophile :

- tensioactifs anioniques : leur partie hydrophile est chargée négativement ;
- tensioactifs cationiques : leur partie hydrophile est chargée positivement ;
- tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : leur partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle ;
- tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.

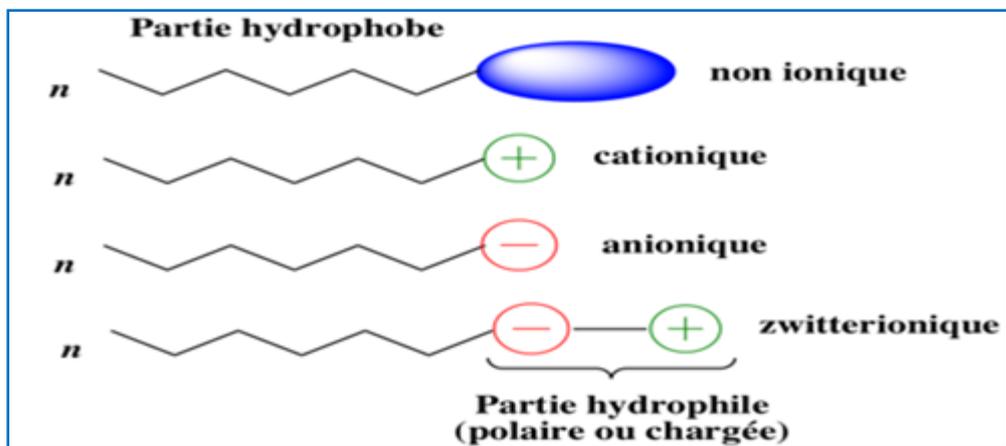


Fig 24. Tensioactif

Voilà des exemples (Tableau 9) des tensio-actifs utilisés dans l'industrie :

Tableau 9 : Types de tensioactifs

| Types de tensioactif | Anionique                                   | Cationique   | Amphotère ou zwitterionique   | Non ionique  |
|----------------------|---|--|---|--|
| Charge               | -   | +  | +, -  | O  |
| Exemple              | RSO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>Sulfonates | RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup><br>Amines, ammonium quaternaires | RN <sup>+</sup> NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup><br>Bétaïne | RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> OH<br>Polyoxyéthylène alkyl phénol |

Le lavage des sols à l'aide de surfactants résulte de deux mécanismes: le premier intervient à des concentrations inférieures à la CMC et consiste en une concentration des tensioactifs à l'interface solide/liquide, alors que le deuxième mécanisme intervient au-delà de la CMC et se définit comme une solubilisation des contaminants au sein des micelles.

Dans la première étape du mécanisme, les tensioactifs sous forme de monomères se concentrent à l'interface et modifient l'angle de contact entre sol et contaminants. Ces surfactants adsorbés à la surface des contaminants entraînent une répulsion entre la tête des tensioactifs et les particules de sol, facilitant ainsi la séparation des contaminants organiques de la matrice sol.

A ce stade, des courants convectifs assurent une agitation qui fournit l'énergie nécessaire à la création de surface additionnelle au sein de la phase organique et qui permet de déplacer les contaminants organiques du sol en solution. La deuxième étape, appelée solubilisation, résulte du fractionnement des contaminants dans la zone centrale hydrophobe des micelles.

Les tensio-actifs les plus utilisés pour les traitements des hydrocarbures aromatiques polycycliques sont les tensio-actifs anioniques comme sulfonates RSO<sub>3</sub><sup>-</sup> avec un prix de 0.5-2 euros/kg.

## ii. Mise en solution et extraction chimiques :

Cette technique est basée sur l'extraction des contaminants adsorbés sur les sols par des agents chimiques adaptés<sup>(33)</sup>. On distingue deux techniques différentes :

- l'extraction chimique qui a pour but de dissoudre les polluants métalliques dans l'eau.
- l'extraction à l'aide de solvants plus spécifiquement adaptée aux polluants organiques.

La filière de traitement est très proche de celle du lavage à l'eau. Les étapes de traitement reposent donc sur un mélange intime entre la solution extractante et les sols homogénéisés puis une séparation de la solution extractante et des polluants.

Le procédé (Figure 25) est actuellement commercialisé mais représente une très faible part du marché de la dépollution.

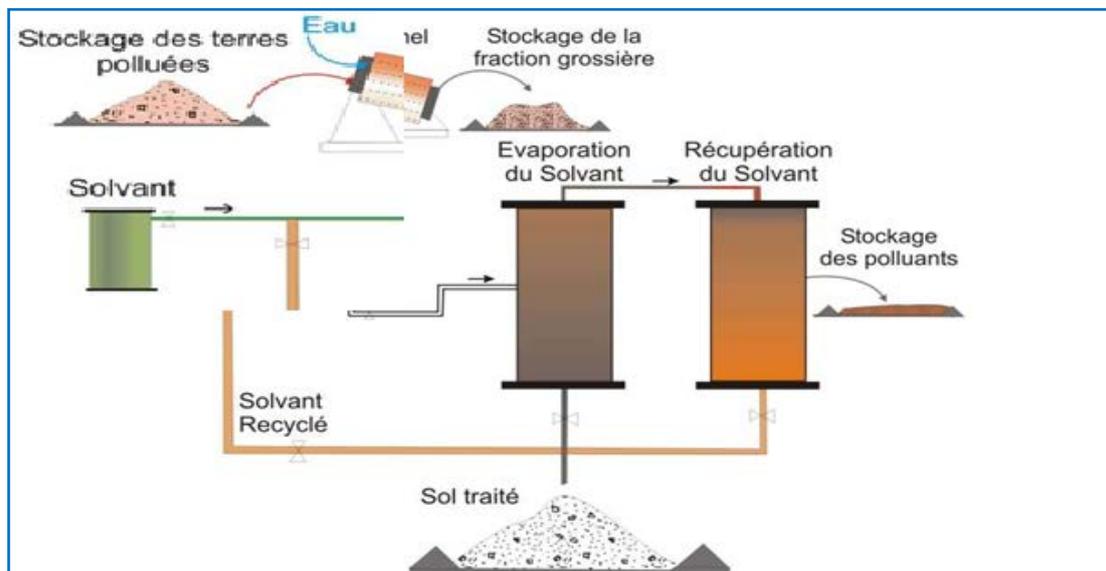


Fig 25. Schéma mise en solution chimique

Des rendements épuratoires de l'ordre de 95 % peuvent être obtenus dans des conditions optimales

Le coût total de traitement sur site peut être réparti selon trois types de charges : Charges exceptionnelles correspondant au coût de la phase, Charges récurrentes et Charges liées aux études et suivi de la dépollution correspondant aux coûts des analyses et prestations intellectuelles.

La mise en solution et l'extraction chimiques présentent les avantages suivants :

- le procédé permet de traiter une grande quantité de polluants notamment des produits considérés comme récalcitrants,
- le procédé peut être adapté à des granulométries différentes,
- la technique permet de traiter l'ensemble des terres contaminées et de s'affranchir partiellement des problèmes d'hétérogénéité des sols,

La mise en solution et l'extraction chimiques présentent les inconvénients et facteurs limitant suivants :

- le procédé ne permet pas de détruire les polluants,
- le procédé présente un encombrement important quand il est utilisé sur le site,
- la consommation en eau est parfois importante, il est donc d'usage de pratiquer la recirculation des eaux,

- le contact entre l'eau/les particules fines (argiles) polluées doit être important pour que le traitement soit efficace,

### iii. Lavage in situ :

Ce procédé (Figure 26) consiste à lessiver les sols sans excavation par injection d'eau en amont ou au droit de la source de pollution<sup>(34)</sup>. Par la suite, les eaux polluées sont pompées, traitées en surface puis rejetées dans les réseaux d'eaux usées/eaux pluviales, les eaux superficielles ou dans certains cas réinjectées dans la nappe.

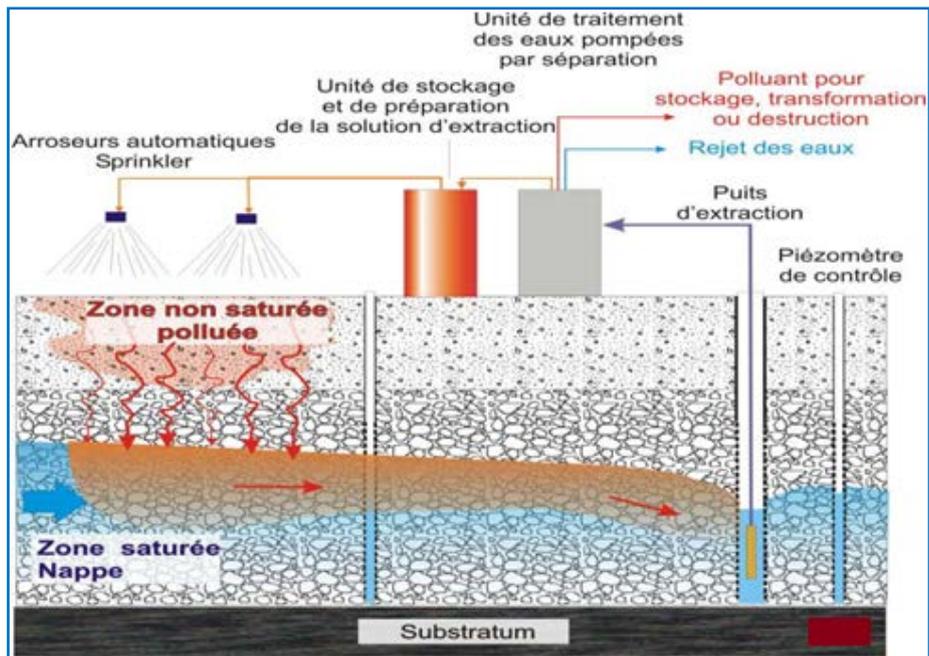


Fig 26. Schéma lavage

Le coût d'un lavage in situ, varie entre 20 à 120 €/t de sols traités,

Le rendement de ce procédé peut dépasser les 50 à 80%. Néanmoins, ce rendement peut être sensiblement affecté par l'hétérogénéité du milieu

Le lavage in situ présente les avantages suivants :

- grande facilité d'application sur les sols perméables et homogènes,
- peu de perturbation des sols,
- technique également efficace pour les contaminants qui sont physiquement suspendus
- possibilité d'utilisation en combinaison avec d'autres procédés

Ses inconvénients et ses facteurs limitant sont les suivants :

- une faible perméabilité du sol à l'eau aurait pour effet de limiter le contact entre les agents chimiques ou tensio-actifs et la matrice et de limiter ainsi l'extraction des polluants.
- le lavage chimique par des solutions acides, utilisé pour la solubilisation de certains métaux, n'est pas possible dans un sol présentant des teneurs importantes en carbonates, du fait de la neutralisation des solutions acides par ces carbonates.
- emploi de solutions parfois toxiques pour l'environnement,

- estimation difficile du temps de traitement,
- inefficace pour les contaminants fortement adsorbés,

**iv. Lavage à l'eau :**

Le lavage à l'eau<sup>(35)</sup> est un procédé (Figure 27) couramment employé après le tri granulométrique. Les contaminants adsorbés sur les particules fines, préalablement séparés des particules grossières, sont transférés vers la phase aqueuse. Cette solution polluée est par la suite traitée.

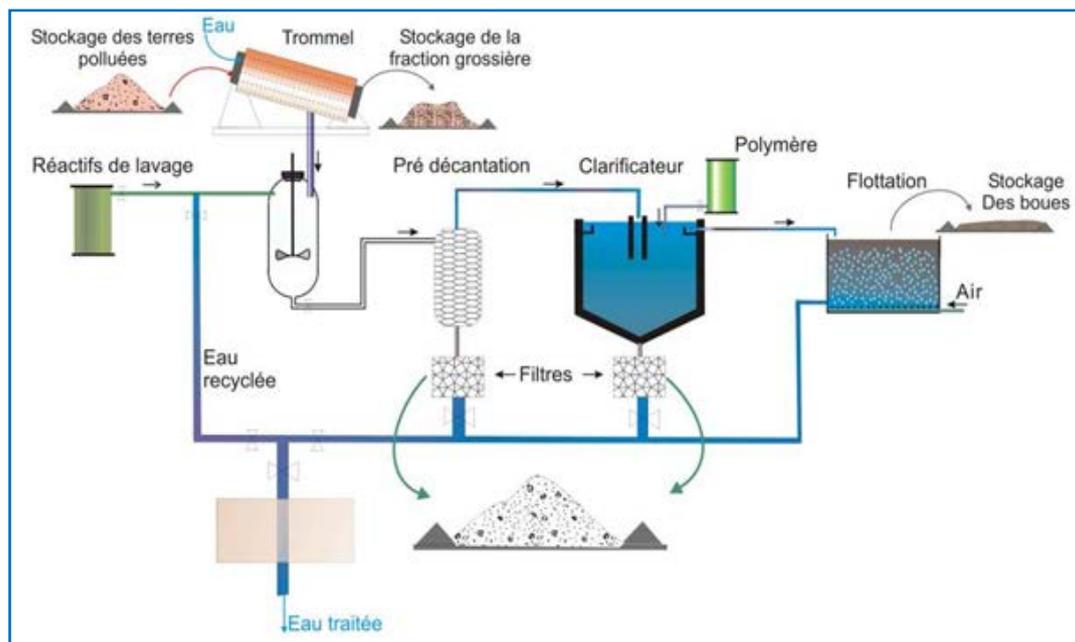


Fig 27. Schéma lavage à l'eau

Les coûts de traitement vont de 35 à 100 €/t de sols traités en fonction de la complexité et de la quantité de matériaux à traiter.

Des rendements épuratoires de l'ordre de 95 % peuvent être obtenus dans des conditions optimales.

Tableau 10 : Coûts du lavage à l'eau

| Traitement     | Unité                                | Coûts (fourchette inférieure) | Coûts (moyenne basse) | Coûts (moyenne haute) | Coûts (fourchette supérieure) |
|----------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Lavage à l'eau | €/t de sols traités après excavation | 35                            | 45                    | 55                    | 100                           |

### 3.3 Biologiques :

#### A) Généralités sur la biodégradabilité des HAP :

Grâce au site du BRGM (Bureau de recherches géologiques et minières) nous avons pu mettre en évidence des voies biologiques de traitement des HAP en plus des méthodes physiques et chimiques que nous avons déjà évoquées.

En effet, la dégradation microbienne peut être un moyen de dégrader les HAP, selon plusieurs processus et microorganismes (Figure 28). Deux types de microorganismes sont responsables de la dégradation de ces polluants : certaines espèces bactériennes appartenant à des groupes taxonomiques limités (*Shingomonas Pseudomas*, *Burkholderia Mycobacterium*), ainsi que des champignons (Figure 29).

(Cerciglia).

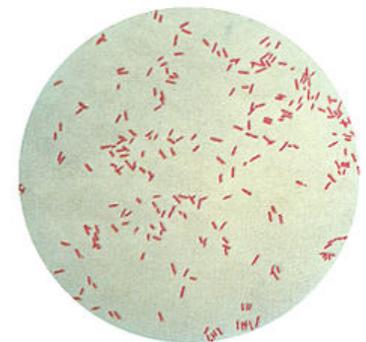


Fig 28. Espèces bactériennes en charge de la dégradation des HAP

Fig. 29 : Champignons capables de dégrader les HAP

La dégradation par les espèces bactériennes ne peut se faire que suite à une absorption des HAP (dégradation intracellulaire) tandis que certains champignons peuvent dégrader les HAP à distance (dégradation extracellulaire) en libérant des enzymes non spécifiques. Ces deux voies de dégradation nécessitent un environnement aérobie (c'est-à-dire avec présence d'oxygène). Les hydrocarbures peuvent être traités par traitement biologiques car ils sont uniquement composés de C et H ce qui leur permet de se dégrader au contact de microorganismes.

En fonction des microorganismes présents, des propriétés du sol et de la structure des HAP, la dégradation peut être complète (minéralisation en CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O) ou partielle (on a alors des formes oxydées intermédiaires qui sont moins toxiques que les HAP).

Tableau 11 : Degré de biodégradabilité de certains polluants

| Type de contaminants              | Degré de biodégradabilité |
|-----------------------------------|---------------------------|
| Hydrocarbures pétroliers C6-C15   | Très facile               |
| Alcools, phénols, amines          | Très facile               |
| Acides, esters, amides            | Très facile               |
| Hydrocarbures pétroliers C12-C20  | Modérément facile         |
| Ethers, hydrocarbures monochlorés | Modérément facile         |
| Hydrocarbures pétroliers (<C20)   | Modérément difficile      |
| Hydrocarbures polychlorés         | Modérément difficile      |
| HAP, PCB, pesticides              | Très difficile            |

Les techniques de traitement biologiques sont très fiables puisqu'elles ont déjà montré un rendement supérieur à 90% dans des conditions optimales. De plus elles présentent de faibles répercussions sur l'environnement, sur les travailleurs et la population et leur coût est nettement inférieur aux autres voies de traitement.

L'efficacité des traitements biologiques peut atteindre 90 % dans les meilleures conditions. Ce pourcentage, même s'il est grandement acceptable, est le plus faible des solutions thermiques, chimiques (lavage), excavation,.... Toutefois, il est toujours possible de combiner quelques traitements différents afin de compléter la réhabilitation sur l'ensemble des sols contaminés.

Le soucis majeur des procédés de traitement biologiques est la durée de traitement car la mise en place du procédé prend beaucoup de temps (obtenir les conditions les plus favorables possible pour les microorganismes, puis la durée de la dégradation par les microorganismes dépend du suivi des conditions environnementales,...) et le fait que les composés organiques soient susceptibles de se transformer en produits intermédiaires plus toxiques que les composés d'origine.

Il faut aussi prêter attention à l'environnement pour s'assurer que les microorganismes soient opérationnels. En effet, ces organismes vivants évoluent dans des milieux particuliers. Les caractéristiques du milieu idéal pour les microorganismes doivent donc être reproduites le mieux possible dans les sols contaminés. Ceci nécessite des connaissances particulières sur la vie des bactéries.

## **B) Les différentes techniques retenues dans le cadre du projet :**

Nous retenons plusieurs techniques de traitement biologiques dans le cadre du traitement des HAP notamment les bioréacteurs, la biodégradation dynamisée, le biotertre, le compostage et le landfarming.

Cependant nous ne retiendrons que les techniques, bioréacteur et biotertre, car lors du traitement des HAP par *compostage*, on a dilution des déchets et donc des polluants avec l'ajout de compost : or la dilution des polluants est strictement interdit par la réglementation.

Ensuite on ne retiendra pas le *landfarming*, car cela ne peut s'appliquer qu'à un sol pollué que l'on labours à plusieurs reprises et que l'on traite avec ou sans adjonction de nutriments ou de bactéries. Enfin la *biodégradation dynamisée*, est une technique encore en voie de développement qui consiste en l'adjonction de bactéries dans les déchets. Cette technique est applicable pour les sols (circulation d'oxygène,...), mais nous n'avons pas encore d'informations concernant des tas des déchets de bâtiments et/ou de routes.

### i. Bioréacteur<sup>(48)</sup>

La technique consiste à mélanger les sols pollués avec de l'eau et divers additifs afin de mettre les particules de sols en suspension dans l'eau et de former un mélange boueux. Les boues sont traitées par voie biologique dans des bioréacteurs puis sont déshydratées.

Ce procédé biologique (Figure 30) est très utilisé dans de nombreux pays mais son coût est cependant beaucoup plus élevé que les autres traitements. Les coûts s'élèvent de 50 à 120€ par tonne de sol traité. Cette technique est plus adaptée que les autres technologies biologiques pour le traitement des polluants peu biodégradables et à des concentrations importantes. Le rendement de ce procédé varie fortement en fonction des conditions du milieu ; il peut dans certains cas atteindre plus de 98-99% si le temps de traitement est suffisamment long et si les conditions sont favorables.

Le principe est le suivant :

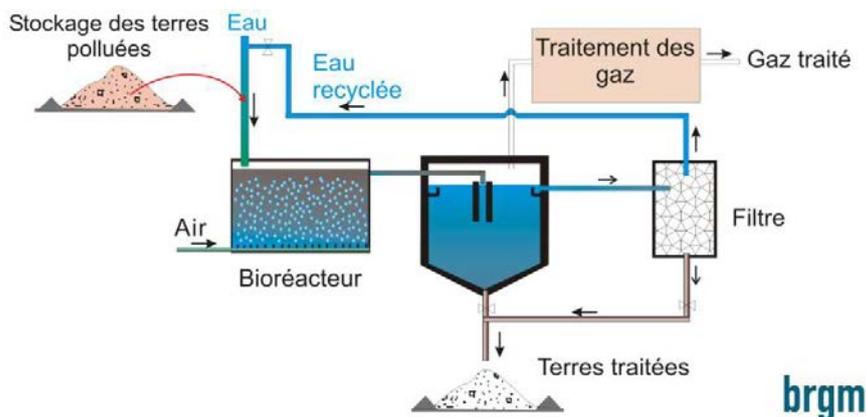


Fig.30 Principe de fonctionnement du bioréacteur

Les tas sont triés, émottés, criblés avant traitement ; d'une manière générale, ne sont conservées que les particules de sols de granulométrie très fine. Si nécessaire, un lavage peut être réalisé.

Par la suite, les grains sont mélangés avec de l'eau en quantité suffisante pour maintenir les matières solides en suspension (typiquement 10 à 40% (m/m) de solides) ; ce qui permet donc un meilleur contact polluants/micro-organismes et facilite aussi le fonctionnement enzymatique. Parfois, divers additifs sont ajoutés afin de favoriser la biodégradation (tensioactifs afin de rendre les polluants plus biodisponibles, nutriments, acides ou bases afin de maîtriser le pH ...).

Ensuite, les grains en suspension sont mélangés dans le bioréacteur ; de l'oxygène est ajouté par simple brassage ou si nécessaire par bullage (la majorité des bioréacteurs est aérobie). Les bioréacteurs sont de divers types : alimentation en continu ou en batch, procédés à cultures libres ou fixes, procédés aérobies ou anaérobies, procédés extensifs ou intensifs.

Des microorganismes sont ajoutés à ce stade si nécessaire.

Les matières solides et les eaux sont séparées une fois que la dégradation biologique est finalisée. Les résidus sont déshydratés dans des unités similaires à celle du traitement des boues classiques.

Si nécessaire les rejets gazeux devront être traités.

L'avantage de cette technique est qu'elle est applicable à des milieux hétérogènes et la durée de traitement (1 à 9 mois) est plus courte que les autres traitements biologiques. Cependant les moyens mis en œuvre sont plus conséquents donc cette technique est plus onéreuse. Et enfin la granulométrie est un facteur limitant puisque que les grains dont la taille est supérieure à 4/5mm sont en général exclues du procédé.

## ii. Bioterre<sup>(49)</sup> :

Le biotierre consiste à mettre des sols pollués en tas en vue d'un traitement biologique. Pour cela, les sols pollués font généralement l'objet de réglementation et les conditions dans le biotierre sont contrôlées. Par exemple l'aération, ajouts de nutriment,...

Cette technique (Figure 31) est couramment employée sur les sites présentant des hydrocarbures volatils à semi-volatils biodégradables. Le biotierre est très utilisé pour les dépollutions sur site. Il existe environ vingt biocentres en France.

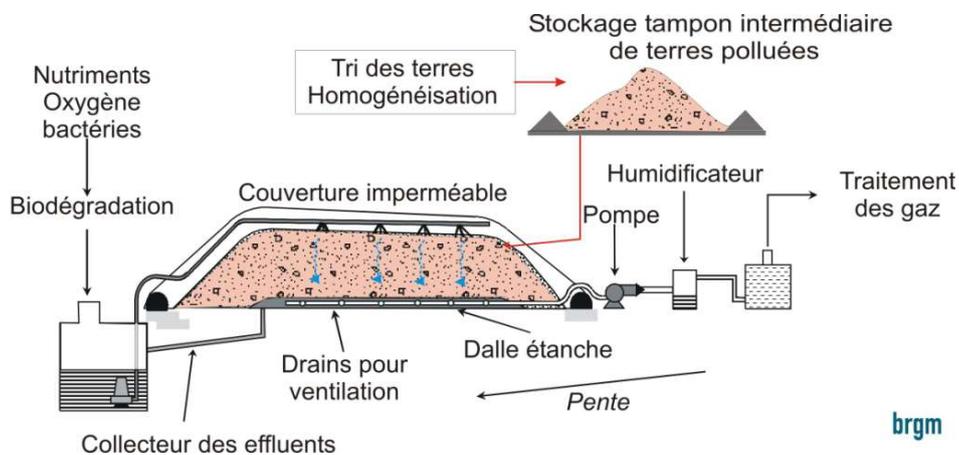


Figure 31 Principe de fonctionnement du biotierre

Le biotierre s'applique à des sols pollués par les produits pétroliers de type gasoils ou fuels. Les HAP et d'autres espèces organiques peuvent aussi, dans certaines conditions, être traités mais avec des rendements plus faibles. Les traitements en biotierre s'appliquent seulement à des pollutions inférieures à 15-20 000 mg/kg de d'hydrocarbures.

Cette technique est couramment employée sur les sites présentant des hydrocarbures volatils à semi-volatils biodégradables. Le biotierre est très largement utilisé pour les dépollutions in situ.

Les sols pollués sont mélangés avec un amendement (agent structurant) et sont ensuite dirigés vers une aire de traitement contenant des unités d'aération (extraction ou insufflation d'air) afin d'optimiser le transfert de l'oxygène et la stimulation de la biodégradation. La biodégradation est contrôlée (température, taux d'humidité, nutriments, oxygène, pH).

Les biotertres sont le plus souvent recouverts par une géomembrane imperméable afin de limiter les échanges avec le milieu extérieur. Les rejets atmosphériques sont traités si nécessaire (présence de COV notamment).

Le biotertre est mis en oeuvre à partir des éléments suivants :

- plateforme de prétraitement (homogénéisation, criblage, amendement de matière organique ou structurante si nécessaire ...),
- plateforme de traitement fixe ou mobile sur des alvéoles imperméabilisées (béton ou PEHD-polyéthylène haute densité),
- matériel relatif à l'ajout de nutriments : cuve de stockage, système de mélange avec l'eau, réseau de récupération et de recirculation des lixiviats,
- matériel relatif à l'ajustement de l'humidité (drain, sprinkler, pompes ...),
- matériel nécessaire à l'aération (drain, pompes ...),
- si nécessaire, filière de traitement des gaz (traitement biologique ou biofiltre le plus souvent),
- matériel de contrôle de conditions du milieu : oxygénation du milieu, humidité, concentration des nutriments, température, densité de la population microbienne en place, stockage des déchets solides et liquides issus du traitement.

Les variantes résident dans le mode d'apport d'air (extraction ou insufflation) et le type de dégradation (bioaugmentation ou biostimulation).

Le rendement de ce procédé varie fortement en fonction des conditions du milieu ; il peut dans certains cas atteindre plus de 90% si le temps de traitement est suffisamment long.

L'avantage de cette technique est sa grande fiabilité

*Et les inconvénients sont le traitement pour les pollutions inférieures à 15-20 000 mg/kg de d'hydrocarbures uniquement, une granulométrie de 60mm minimum. On a aussi besoin que le tas soit homogène et biodégradable. Et finalement la durée du processus est très longue (18-24 mois).*

Enfin les coûts sont de l'ordre de 30€t de sol traité sur site et 60€t de sol traité en hors site.

Comme dans le cas du bioréacteur, la granulométrie présente un problème pour notre cas, car ses granulométries de notre tas sont en général largement supérieures à 60mm. Il faudrait donc concasser et/ou broyer le tas avant d'effectuer ce traitement, ce qui coûte de l'énergie, du temps et de l'argent. De plus la durée des traitements est beaucoup trop longue pour que l'on envisage un traitement biologique des HAP contenus dans notre tas. C'est la raison pour laquelle, nous pensons que les traitements biologiques ne seront pas applicables à notre cas. Cependant nous pouvons supposer qu'avec les études qui sont actuellement faites sur le sujet, ces techniques biologiques seront améliorées et présenteront alors une très bonne alternative au traitement des HAP grâce à leur coût et leurs performances remarquables.