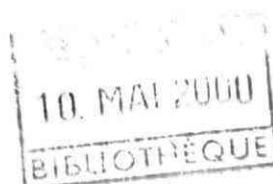




Direction de l'Eau

document public



Contamination du milieu naturel par des polychlorobiphényles (PCB) : connaissance du polluant et techniques de dépollution

**M. Pellet
P. Baranger
C. Mouvet**

**Septembre 1993
R 37798**



Étude réalisée dans le cadre des
actions de service public du BRGM

1992 - 12 - 92

**BRGM
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL**
B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS Cedex - France - Tél. (33) 38 64 34 34

**CONTAMINATION DU MILIEU NATUREL
PAR DES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB) :
CONNAISSANCE DU POLLUANT ET TECHNIQUES
DE DÉPOLLUTION**

M. PELLET, P. BARANGER, C. MOUVET

RÉSUMÉ

Les biphényles polychlorés ou PCB (abréviation de polychlorinated biphenyls) sont des composés organiques faisant partie de la famille des hydrocarbures aromatiques halogénés. Leur structure moléculaire est constituée d'un noyau biphenyle ($C_6H_5 - C_6H_5$), substitué par 1 à 10 atomes de chlore, d'où leur formule générale (pour x substitutions) du type $C_{12} H_{10-x} Cl_x$. Compte tenu du nombre variable de substitution et des différents isomères de position pour chaque nombre d'atome de chlore, 209 molécules différentes de PCB sont théoriquement possibles.

Le nombre d'atomes de chlore et leur position sur le biphenyle induisent des caractéristiques propres à chacun d'entre eux et constituent des éléments essentiels d'appréciation (stabilité, toxicologie, résistance à la biodégradation, ...).

Les PCB sont produits en mettant en présence du biphenyle et du chlore anhydre. En faisant varier le pourcentage de chlore, on obtient non pas un composé défini, mais un mélange pouvant comporter 60 à 80 molécules de degré de chloration proche, auxquels s'ajoutent parfois d'autres produits. Compte tenu de cette variabilité, l'appellation commerciale des mélanges varie en fonction des pays et des firmes de fabrication, et fait référence au degré moyen de chloration du mélange (ex : mélanges Aroclor 1232, 1260 aux USA, Phénochlor DP5 en France, ...).

La grande stabilité chimique et thermique des PCB, leur pouvoir diélectrique important, ajoutés à un faible coût de production, les ont conduit à un large domaine d'applications industrielles, depuis 1930 et surtout au cours des années 1960 et 1970, principalement comme fluide diélectrique ou comme vecteur de calories dans les circuits à haute température.

En 1966, ils ont été déclarés comme toxiques pour la première fois par le suédois Jensen. Leurs effets toxicologiques se manifestent, d'une part par des signes cutanés (de type chloracnés), des troubles hépatiques (nausée, jaunisse, vomissement) et nerveux. Les intoxications plus importantes et prolongées -notamment pour les PCB les plus toxiques- sont soupçonnées d'être cancérogènes et d'entraîner des troubles au niveau de la reproduction.

Le degré de toxicité des PCB augmente avec le taux de chloration du mélange et varie avec la position des atomes de chlore sur le biphenyle.

D'autre part, la combustion des PCB peut entraîner le dégagement de fumées chlorées hautement toxiques de la famille des polychlorodibenzofurannes (PCDF) et, à un degré moindre, de polychlorodibenzodioxines (PCDD), appelées communément "furannes" et "dioxines", à partir de températures de l'ordre de 500°C (surtout vers 675°C).

En cas de dispersion accidentelle dans l'environnement, la stabilité physique et chimique des PCB singularise à part entière ce type de contamination. En alternative aux solutions les plus couramment adoptées dans le cadre de réhabilitation de site, qui sont le confinement des sols pollués au moyen de barrières étanches, ou leur élimination par incinération, plusieurs techniques de substitution sont en cours de développement, dont les plus prometteuses sont le traitement par voie biologique et l'extraction chimique.

La réhabilitation par biodégradation est un procédé très intéressant car il est basé sur un processus naturel, pour lequel les produits ultimes sont inoffensifs, si la dégradation est totale : masse cellulaire bactérienne (ou biomasse), dioxyde de carbone et eau. De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine, notamment aux Etats-Unis, qui confirment la faisabilité d'un traitement par voie biologique. Cependant, un grand nombre de paramètres de réussite et d'insuccès difficiles à maîtriser persistent, et chaque cas de décontamination nécessite d'être préalablement testé à petite échelle.

L'extraction chimique, qui consiste à isoler les composés polluants du sol sous une forme liquide propice à un retraitement ultérieur, a donné lieu à la mise au point de nombreux procédés, plus ou moins expérimentés, et dans un cadre là aussi trop spécifique.

D'autres techniques (destruction thermique, immobilisation physique, ...) voient également le jour et peuvent contribuer à la réhabilitation d'un site contaminé, mais sont encore très marginales.

En conclusion, compte tenu des niveaux d'expérimentation très variables selon les techniques, de l'hétérogénéité bibliographique et de la complexité des processus mis en jeu, la comparaison des différents types de techniques est rendue très difficile et délicate. Chaque cas de contamination est un cas particulier qui nécessite une étude de réhabilitation qui lui est propre, et pour lequel chaque technique sera plus ou moins adéquate. C'est la raison pour laquelle ce document a été réalisé sous forme de dossiers thématiques indépendants, dont l'essentiel est rapporté en début ou en fin de chaque partie, permettant ainsi la synthèse du tout.

Ce rapport a été réalisé sur crédits du Ministère de l'Environnement, dans le cadre de la convention 1992 - 12 - 92.

Rapport BRGM n° R 37798
Auteurs : M. PELLET, P. BARANGER, C. MOUVET
Programme Service Public : 1992-1993
Financement : Ministère de l'Environnement
Nombre de pages : 81 (+ annexes)
Nombre de figures : 16
Nombre de tableaux : 9

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
1. DONNÉES GÉNÉRALES CONCERNANT LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES.....	8
1.1. DÉFINITION ET APPELLATION	8
1.2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES	10
1.3. UTILISATION INDUSTRIELLES.....	11
1.4. RISQUES TOXICOLOGIQUES	12
1.5. REVUE SOMMAIRE DE LA RÉGLEMENTATION	13
2. COMPORTEMENT DES PCB DANS LE MILIEU NATUREL.....	15
2.1. PHÉNOMÈNES LIÉS AU COMPORTEMENT DES PCB	15
2.1.1. Phénomène de sorption	15
2.1.2. Migration de la phase immiscible libre	17
2.1.3. Phénomène de solubilisation	17
2.1.4. Phénomène de lixiviation	19
2.1.5. Phénomène de volatilisation	20
2.1.6. Dégradation	20
2.2. SYNTHÈSE ET TENEURS DE RÉFÉRENCE	21
3. TECHNIQUES DE TRAITEMENT ET RÉHABILITATION DE SITE.....	22
3.1. GÉNÉRALITÉS.....	22
3.2. DÉGRADATION BIOLOGIQUE.....	23
3.2.1. État de l'art.....	23
3.2.2. Applicabilité	31
3.3. EXTRACTION PAR SOLVANT	34
3.3.1. Principes et état de l'art.....	34
3.3.2. Revue des différents types de procédés	41
3.4. AUTRES TECHNIQUES	60
3.4.1. Techniques thermiques.....	60

3.4.2. Techniques physiques	65
3.4.3. Déchloration chimique	69
3.4.4. Ajout de chaux	71
3.4.5. Absorption sur charbon actif (eaux).....	71
3.4.6. Bains de sels fondus	71
3.4.7. Synthèse des procédés existants et état de l'art.....	71
CONCLUSION.....	74
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	75
ANNEXES	

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 - Structure générale des PCB
Figure 2 - Courbes schématiques des cinétiques d'adsorption des PCB
a. en fonction de la nature du sol
b. en fonction du type de mélange
Figure 3 - Influence du taux de chloration sur la solubilité du biphenyle
Figure 4 - Taux de dégradation de différentes molécules PCB par les bactéries identifiées
a. classification selon Bédard et al.
b. classification selon McDermott et al.
Figure 5 - Dégradation de l'Aroclor 1248 et de deux mixtures définies, par les bactéries H337, MB1 et LB405
Figure 6 - Voies métaboliques de dégradation des PCB
a. Métabolisme des PCB en acides chlorobenzoïques
b. Voies métaboliques de dégradation des acides chlorobenzoïques
Figure 7 - Evolution de la concentration en 4-CBA au cours de la dégradation du 4-CB
Figure 8 - Processus de biodégradation du 4,4'-CB par la culture mixte P6 et 4CB1
Figure 9 - Chromatogrammes de l'A 1242 et du résultat d'une incubation de 16 semaines avec des bactéries anaérobies de l'Hudson River
Figure 10 - Combinaison des traitements anaérobie et aérobie pour biodégrader les PCB
Figure 11 - Schéma du procédé à technologie Plasma développé par Pyrolysis Systems Inc.
Figure 12 - Schéma du procédé de vapocraquage à haute température
Figure 13 - Séquence du procédé de vitrification in-situ
Figure 14 - Schéma de principe du procédé HWT
Figure 15 - Schéma de principe du procédé SMW
Figure 16 - Réaction du procédé de déchloration APEG-PLUS

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1 - Principaux fabricants et noms usuels de produits contenant des PCB
Tableau 2 - Composition de quelques mélanges commerciaux de PCB
Tableau 3 - Caractéristiques de certains mélanges commerciaux
Tableau 4 - Types de PCB utilisés en fonction des différentes applications
Tableau 5 - Aperçu historique de la législation relative aux PCB
Tableau 6 - Solubilité dans l'eau de plusieurs PCB (isomères et mélanges commerciaux)
Tableau 7 - Critères de faisabilité et facteurs limitatifs d'une réhabilitation par voie biologique
Tableau 8 - Procédés d'extraction examinés
Tableau 9 - Autres procédés de traitement cités dans la littérature

INTRODUCTION

Les biphényles polychlorés, ou polychlorobiphényles, ou PCB (abréviation de polychlorinated biphenyls) sont des composés organiques faisant partie de la famille des hydrocarbures aromatiques halogénés. Ils constituent un groupe de 209 molécules (les congénères) formés d'un double noyau phényl substitué d'un nombre variable d'atomes de chlore. Les mélanges commerciaux comportent un grand nombre de congénères et se caractérisent par un degré moyen de chloration ; leur appellation varie selon les pays, la plus courante étant celle d'"Aroclor" employée aux Etats-Unis.

La large utilisation des PCB dans l'industrie pendant plusieurs décennies (produits employés comme fluides caloporteurs, isolants, ... dans différentes installations telles que les transformateurs, ...) a conduit à un grand nombre de contaminations du milieu naturel. Les qualités physico-chimiques remarquables des PCB, notamment leur grande stabilité chimique et thermique, associées à un phénomène prépondérant de sorption dans la matière organique, singularisent à part entière ce type de contamination.

Les solutions de réhabilitation les plus couramment adoptées sont le confinement des sols pollués au moyen de barrières étanches, ou leur élimination par incinération. L'incinération des sols imprégnés par des PCB, dont le coût est très élevé, n'est pas toujours envisageable comme moyen de traitement généralisé d'un site. Le confinement d'une pollution, en raison d'une mise en oeuvre quasi-immédiate, techniquement simple et relativement économique, constitue une solution provisoire intéressante mais ne peut être considéré comme un traitement à part entière, puisqu'il se limite à isoler la contamination. Parmi les techniques de substitution possibles, la réhabilitation de sites par voie biologique ou l'extraction chimique apparaissent prometteuses.

L'objectif de ce rapport est de réaliser la synthèse des connaissances concernant les contaminations par des PCB en vue de leur réhabilitation. Basé sur une recherche bibliographique réalisée au début de l'année 1993, ce document est le reflet de la littérature des dix dernières années. Il s'articule autour de trois modules, qui sont :

- les connaissances générales de ce type de polluants (définition, appellation, fabrication, utilisation, toxicité, réglementation, ...) ;
- le comportement des PCB dans le milieu naturel ;
- l'état de l'art concernant les techniques de traitement applicables à la réhabilitation de sites contaminés, les techniques biologiques et d'extraction par solvant étant tout particulièrement développées ; des cas d'expérimentations en laboratoire sont par ailleurs développés en annexe.

Compte tenu du volume d'informations, ces trois modules sont indépendants et le rapport a été conçu de manière à faciliter l'accès au type d'information dont on a besoin.

1. DONNEES GÉNÉRALES CONCERNANT LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES

1.1. DÉFINITION ET APPELLATION

Les PCB sont des composés organiques faisant partie de la famille des hydrocarbures aromatiques halogénés. Leur structure moléculaire est constituée d'un noyau biphenyle ($C_6H_5C_6H_5$), substitué par 1 à 10 atomes de chlore, d'où leur formule générale (pour x substitutions) du type $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ (Fig. 1).

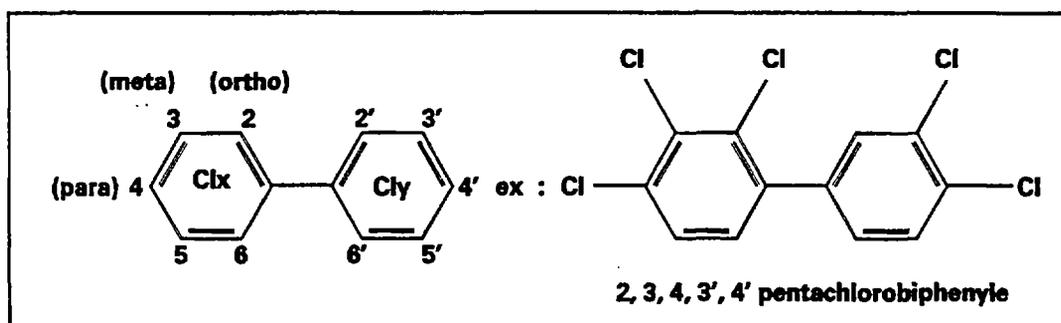


Figure 1 - Structure générale des PCB

Compte tenu du nombre variable de substitution et des différents isomères de position pour chaque nombre d'atome de chlore, 209 molécules de PCB sont théoriquement possibles. On référence sous le terme de congénères, d'une part les homologues -différant par le nombre de substitution de chlore-, d'autre part les isomères -différant dans la distribution du même nombre d'atomes de chlore-. Le tableau 1 en annexe 1 rapporte la liste des 209 congénères PCB possibles.

Les PCB sont obtenus par chlorations successives du biphenyle en présence de divers catalyseurs. Selon la température, la nature et la quantité de catalyseur employées, ainsi que le mode d'introduction dans la chambre réactionnelle, on aboutit à la formation d'un mélange de congénères possédant un nombre voisin d'atomes de chlore, et comportant différents isomères de position. L'utilisation des PCB dans l'industrie fait référence à des mélanges commerciaux, caractérisés par un pourcentage de chlore, et pouvant comporter 60 à 80 congénères différents, auxquels s'ajoutent parfois d'autres produits. Par exemple, les "transformateurs aux PCB" contiennent en fait un mélange de PCB et de trichlorobenzène. Pour le pyralène, la proportion est de 30 à 50 % de trichlorobenzène pour 70 à 50 % de PCB (réf. 23).

La dénomination commerciale des PCB varie d'un pays à l'autre et suivant les firmes de fabrication. Le tableau 1 en rappelle les principales en fonction des pays où ils étaient fabriqués.

PAYS	NOMS COMMERCIAUX	FIRMES
U.S.A.	Asbestol Chlorextol Diaclor Dykanol Elemex Hyvol Inerteen No-Flamol Pyranol Saf-T-Kuhl Therminol Aroclor	American Corporation Allis Chlammers Sangamo Electric Cornell Dubilier Mac Graw Edison Aerovox Westinghouse Electric Wagner Electric General Electric Kuhlman Electric Monsanto Monsanto
G.B.	Aroclor	Monsanto
R.F.A	Clophen	Farbenfabriken Bayer
France	Phenoclor Pyralène Electrophényle	Rhône-Poulenc Prodélec Ugine-Kuhlman
U.R.S.S.	Soval	Sovol
Tchécoslovaquie	Delor	Chemko
Japon	Santotherm Kanechlor	Mitsubishi-Monsanto Kanegafuchi Chem. Co.
Italie	Fenclor D.K.	Caffaro Caffaro

(réf. 35)

Tableau 1 - Principaux fabricants et noms usuels de produits contenant des PCB

A ces appellations sont associés des codes, relatifs au degré de chloration du mélange. Dans le cas des Aroclor, les différents mélanges sont référencés par deux nombres, où le premier fait référence au nombre d'atomes de carbone du biphenyle (12 pour les PCB), et le second représente le pourcentage, en poids de chlore, du mélange (ex : les Aroclor 1221, 1242, 1260 contiennent respectivement 21 %, 42 % et 60 % de chlore). Pour d'autres marques commerciales, les chiffres associés à l'appellation des différents mélanges indiquent le nombre moyen d'atomes de chlore par molécule (ex : le Phénoclor DP 6 en France, le Clophen A 60 en Allemagne ou le Kanechlor 600 au Japon sont des mélanges dont les noyaux biphenyles sont substitués par 6 atomes de chlore en moyenne).

Le tableau 2 décrit la composition de quelques mélanges commerciaux de PCB.

PCB	AROCLOR				KANECHLOR		
	1221	1242	1254	1260	300	400	500
Biphényle	11	0.1	0.1	-	-	-	-
Monochlorés	51	8	0.1	-	-	-	-
Dichlorés	32	16	0.5	-	17	3	-
Trichlorés	4	49	1	-	60	33	5
Tétrachlorés	2	25	32	-	23	44	27
Pentachlorés	0.5	8	48	12	0.6	16	55
Hexachlorés	-	1	23	38	-	-	13
Heptachlorés	-	0.1	6	41	-	-	-
Octochlorés	-	-	-	8	-	-	-
Nonachlorés	-	-	-	1	-	-	-

(réf. 35)

Tableau 2 - Composition de quelques mélanges commerciaux de PCB
(en pourcentage de poids)

1.2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Les PCB se présentent généralement sous forme de liquide huileux, dont la viscosité et la teinte s'intensifient avec le degré de chloration ; mais les plus légers sont liquides et incolores alors que les plus chlorés sont des solides blancs opaques (Tab. 3).

Leur densité est supérieure à celle de l'eau, et varie avec le taux de chloration.

Ils sont solubles dans la plupart des solvants organiques (ex : acétone, hexane, ether de pétrole, ...), ainsi que dans les graisses, mais très peu solubles dans l'eau et dans les glycols. Leur solubilité dans l'eau est de l'ordre de quelques μg à quelques dizaines de μg par litre selon les congénères et les mélanges considérés (réf. 35, p. 16).

Selon le taux de chloration, le point d'ébullition des PCB varie de 250 à 480°C et leur stabilité thermique est voisine de 300°C (réf. 35). Leur destruction est assurée à partir de 1 400°C.

Ininflammables, bons conducteurs thermiques, résistants aux agents oxydants, aux bases et acides forts et sans action sur les métaux courants, les PCB sont remarquablement stables et inertes.

La grande stabilité chimique et thermique des PCB, leur pouvoir diélectrique important, ajouté à un faible coût de production, les ont conduit à un large domaine d'application.

Produit	Forme et couleur	Densité	Domaine de distillation	Point éclair °C	Point d'inflammation	Ecoulement	Point de ramollissement (°C)	Viscosité/sec	
								37,8°	98°C
Aroclor 1221	incolore huile mobile	1,182-1,192 (25/15,5°C)	275-320	141-150	176	cristaux 1°C	1,617-1,618	38-41	30-31
Aroclor 1232	quasi incolore huile mobile	1,270-1,280 (25/15,5°C)	290-325	152-154	238	- 35,5	1,620-1,622	44-51	31-32
Aroclor 1242	quasi incolore huile mobile	1,381-1,392 (25/15,5°C)	325-366	176-180		- 19	1,627-1,629	82-92	34-35
Aroclor 1248	teinte jaune-vert huile mobile	1,405-1,415 (65/15,5°C)	340-375	193-196		- 7	1,630-1,631	181-240	36-37
Aroclor 1254	jaune clair huile visqueuse	1,495-1,505 (65/15,5°C)	365-390			10	1,639-1,641	1800-2500	44-48
Aroclor 1260	jaune clair résine molle collante	1,555-1,566 (90/15,5°C)	385-420			31	1,647-1,649		72-78
Aroclor 1262	jaune clair résine translucide collante	1,572-1,583 (90/15,5°C)	395-425			35-38	1,6501-1,6517		86-100
Aroclor 1268	poudre blanchâtre	1,804-1,811 (25/25°C)	435-450				150-170		

Tableau 3 - Caractéristiques de certains mélanges commerciaux

1.3. UTILISATION INDUSTRIELLES

Les molécules de PCB ont été synthétisées pour la première fois en 1881 par SCHMIDT et SCHLUM, et leur production industrielle a débuté en 1929 aux Etats-Unis. Destinée à un vaste domaine d'applications, elle s'est poursuivie pendant plusieurs décennies dans le monde (Tab. 1), principalement au cours des années 1960 et 1970.

Principales filières d'applications des PCB :

- ❖ *Matériels électriques* : les PCB sont utilisés comme fluides isolants dans les transformateurs et les gros condensateurs, en raison de leurs propriétés diélectriques et de leur stabilité aussi bien thermique que chimique.
- ❖ *Echangeurs thermiques et hydrauliques* : les PCB sont utilisés comme fluide caloporteur dans des circuits à haute température, notamment dans l'industrie agro-alimentaire.

- ❖ *Matières plastiques* : les PCB peuvent être utilisés comme agent plastifiant et liant.
- ❖ *Revêtements* : les PCB ont servi d'anti-corrosifs dans la formulation des peintures et vernis puisqu'ils résistent bien aux agents oxydants.
- ❖ *Industrie mécaniques* : dans les huiles de coupe, de lubrification et de moulage.
- ❖ *Traitements phyto-sanitaires* : les PCB ont été utilisés comme adjuvants dans certaines préparations phyto-sanitaires pour limiter la volatisation des principes actifs (réf. 2).

Le tableau 4 donne les types de mélanges PCB utilisés en fonction des différentes applications (mélanges Aroclors).

UTILISATION	TYPE D'AROCLOR
SYSTEMES CLOS	
Transformateurs électriques	1242, 1254, 1260
Condensateurs électriques	1221, 1254, 1016
SYSTEMES SEMI-CLOS	
Fluides caloporteurs	1242
Fluides hydrauliques	1232, 1242, 1248, 1254, 1260
SYSTEMES OUVERTS	
Adhésif	1221, 1232, 1242, 1248, 1254
Plastifiant des caoutchoucs	1231, 1232, 1242, 1248, 1254, 1264
Plastifiant pour encaustiques	1242, 1254, 1268
Anti-poussières, antistatiques	1242, 1254, 1268
Adjuvant des encres	1254
Adjuvant des huiles de coupe	1254
Adjuvant des huiles de moteur	1260
Adjuvant de produits phyto-sanitaires	1254, 1260
Photocopies au carbone	1242
Huile à immersion pour microscopes	1260
Plastifiant de résine synthétique	1248, 1254, 1260, 1262, 1268

(réf. 35)

Tableau 4 - Types de PCB utilisés en fonction des différentes applications

1.4. RISQUES TOXICOLOGIQUES

Malgré une recherche expérimentale qui s'est largement développée concernant la toxicité des PCB, un certain nombre d'inconnues subsistent tant en ce qui concerne la toxicité expérimentale

de certains isomères que la toxicité appliquée à l'homme de produits expérimentés sur le rat ou le cobaye (réf. 53). Notamment, les effets toxiques qui sont observés lors d'expositions accidentelles, à haut niveau de teneur, ne peuvent être extrapolés aux cas d'intoxication chronique qu'entraîne un environnement contaminé (réf. 60). Par conséquent, les affirmations reportées ici, et issues de la littérature, doivent être considérées avec prudence dans leur interprétation et leur extrapolation.

Le problème posé par les PCB n'est pas un problème de toxicité aiguë ; en effet, la DL 50 (Dose Létale pour 50 % de la population) par voie orale chez le rat est comprise entre 4 000 et 19 000 mg/kg. En ce qui concerne la toxicité par administration répétée, la situation est plus complexe car les PCB sont bio-accumulables et se stockent dans les graisses, ce qui entraîne un effet toxique cumulatif (réf. 23).

Les propriétés toxicologiques des PCB sont qualitativement semblables d'un isomère à l'autre (réf. 23). Par contre, le degré de toxicité des PCB augmente avec le taux de chloration du mélange et la position des atomes de chlore sur le biphenyle (réf. 18). Ainsi, les congénères substitués aux positions *para*, et possédant au moins deux atomes de chlore en position *mé*ta, sont les congénères les plus toxiques, alors que des substitutions aux positions *ortho* diminuent leur toxicité (réf. 18).

Les effets toxicologiques imputables aux PCB se manifestent, d'une part par des signes cutanés (de type chloracnés), d'autre part par des troubles hépatiques (nausée, jaunisse, vomissement) et nerveux. Les intoxications plus importantes et prolongées -notamment pour les PCB les plus toxiques- sont soupçonnées d'être cancérogènes et d'entraîner des troubles au niveau de la reproduction (réf. 39). Cependant, la gravité de ces troubles est encore très contestée selon les auteurs.

D'après SAX et al., les produits d'oxydation des PCB sont plus toxiques que les PCB eux-mêmes, et l'association, en cas d'intoxication, de tétrachlorure de carbone et de PCB, en aggrave les conséquences toxicologiques (réf. 39). Enfin, la combustion des PCB est à l'origine de dégagement de fumées chlorées hautement toxiques de la famille des polychlorodibenzofurannes (PCDF) et, à un degré moindre, de polychlorodibenzodioxines (PCDD), appelées communément "furannes" et "dioxines", à partir de températures de l'ordre de 500°C (surtout vers 675°C) (réf. 23).

Suite à des expérimentations menées sur le singe et aux estimations effectuées dans le cas d'intoxication humaine, la quantité de 0,1 mg par kg de poids corporel peut être considérée comme une dose quotidienne limite qui n'entraîne pas d'effet sur l'homme (Food & Drug Administration, 1972 ; réf. 23).

1.5. REVUE SOMMAIRE DE LA RÉGLEMENTATION

Le tableau 5 relate brièvement l'historique de la législation relative à l'utilisation des PCB. Ils ont été signalés comme contaminants dans l'environnement pour la première fois en 1966 par Jensen, à l'occasion de recherches concernant l'adsorption de pesticides organo-chlorés sur la graisse de brochets (réf. 5).

1966	Découverte par JENSEN de la contamination de l'environnement par des PCB.
1968	Epidémie de Yusho au Japon, plus de 1 000 cas d'intoxication.
1970	Suppression en Finlande de l'emploi des PCB dans les peintures anticorrosives, les laques, et les colles.
1972	En Suède, réglementation très stricte concernant l'importation, la fabrication, la vente et l'utilisation des PCB. Arrêt de la production au Japon.
1973	L'OCDE recommande à ses membres de s'assurer que les PCB ne soient utilisés que dans les transformateurs, les fluides caloporteurs, les fluides hydrauliques du matériel minier et les petits condensateurs. Le Canada adhère immédiatement à cette proposition.
1975	En France, arrêté du 8 juillet (paru au J.O. du 26 juillet 1975). Limitation de l'emploi et de la commercialisation des PCB (inscription des PCB et des PCT à la section 1 du tableau C des substances vénéneuses).
1977	Arrêt de la fabrication aux U.S.A.
1983	L'arrêté du 10 octobre 1983 réglemente l'étiquetage et l'emballage des substances dangereuses, les PCB sont classés parmi les substances nocives.
1985	Circulaire du 30 septembre 1985 (parue au J.O. du 6 février 86) : - seuil de rejet des eaux résiduaires inférieur à 0.5 µg/l ; - déchets solides de 10 à 100 ppm : justification de la filière d'élimination ; - déchets solides supérieurs à 100 ppm : élimination assurant la destruction des molécules. Directive européenne 85/467/CEE du 1 ^{er} octobre 1985 (parue au J.O.C.E. du 11 octobre 85) interdisant l'implantation de nouveaux appareils contenant plus de 100 ppm de PCB.
1986	Le décret n° 86.188 du 6 février (paru au J.O. du 8 février 86) modifie la nomenclature des installations classées pour y introduire une rubrique 355 relative aux PCB. La directive européenne 87/101/CE du 22 décembre 1986 (parue au J.O.C.E. du 12 février 1987) ramène la limite en teneur de PCB et PCT au seuil maximal de 50 ppm, pour l'application de la directive du 1 ^{er} octobre 1985.
1987	Le décret n° 87.59 du 2 février (paru au J.O. du 4 février 87) interdit la vente et l'acquisition de PCB ou d'appareils en contenant. La mise en service d'appareils neufs est désormais interdite. L'arrêté du 9 septembre 1987 (paru au J.O. du 29 décembre 87), réglemente la fabrication, l'importation et la vente de PCB et d'appareils en utilisant.
1989	Décret n° 89.3 du 3 janvier 1989 (paru au J.O. du 4 janvier 89), relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles (teneur maximale en PCB : 0.1 µg/l).

Tableau 5 - Aperçu historique de la législation relative aux PCB (réf. 22, 35)

2. COMPORTEMENT DES PCB DANS LE MILIEU NATUREL

Le comportement des PCB dans le sol répond à la combinaison de plusieurs mécanismes physiques liés aux phénomènes d'adsorption, de solubilisation, de volatilisation et de migration du polluant.

Ces phénomènes sont plus ou moins prépondérants l'un par rapport à l'autre, selon le type de mélange de PCB, la nature du sol et les conditions environnementales.

2.1. PHÉNOMÈNES LIÉS AU COMPORTEMENT DES PCB

2.1.1. Phénomène de sorption

Lorsqu'ils se répandent dans le milieu naturel, les PCB ont une affinité particulière pour la matrice solide et ont tendance à s'adsorber sur les particules de sol ou celles en suspension dans l'eau.

Ainsi, des quantités considérables de PCB ont été redistribuées dans l'environnement par les écoulements d'eau de surface contenant des particules contaminées par des PCB. D'autre part, la sorption des PCB sur les matières en suspension et leur incorporation dans les sédiments constitue le principal mécanisme conduisant à leur immobilisation dans le système aquatique. Ils peuvent être ainsi immobilisés pendant des années avant d'être désorbés (*réf. 40*). Par ailleurs, l'adsorption des PCB sur les plantes existe mais représente des quantités relativement faibles, les conséquences observées sur leur croissance n'intervenant qu'à des niveaux d'adsorption très élevés (*réf. 44*).

Le phénomène d'adsorption est directement lié à la nature de la matrice solide et au type de mélange de PCB.

Un sol riche en matière organique aura un pouvoir adsorbant très élevé, caractérisé par une adsorption au sein de la matière organique, au détriment de l'adsorption sur les surfaces minérales (*réf. 40, 44*). Pour un sol pauvre en matière organique, un sable par exemple, le pouvoir adsorbant sera moindre et principalement lié à l'adsorption sur les surfaces minérales (*réf. 41, 42*).

La distribution des PCB entre les phases aqueuses et solides, et relative au pouvoir adsorbant du sol, est définie par un coefficient de partage (K_p ou coefficient de partage). Ce paramètre essentiel exprime le transfert des éléments hydrophobes depuis le sol vers l'eau, et correspond au ratio des concentrations de l'élément dans le sol et dans l'eau (*réf. 14*). Ce coefficient est notamment très bien corrélé avec la teneur en matière organique du sol (f_{oc} , en %), par le biais d'une constante (K_{oc}) propre à chaque élément, qui exprime son affinité pour la matière organique. Ce K_{oc} peut être assimilé à un coefficient de partage du polluant entre la matière organique et l'eau (avec $K_{oc} = K_p/f_{oc}$). Par exemple, le coefficient de partage du 2-

chlorobiphényle entre la matière organique du sol et l'eau est 1 700 (réf. 13,14), ce qui témoigne de l'affinité préférentielle des PCB pour la matière organique, au détriment de celle de l'eau. Une formulation plus générale introduit une constante liée à l'adsorption de surface notée K° ($K_p = K^{\circ} + K_{oc} \times f_{oc}$), qui peut devenir significative pour des sols pauvres en matière organique, et tout particulièrement pour les composés les plus hydrophobes (réf. 14).

Concernant l'adsorption des PCB sur les matières organiques dissoutes, certains paramètres environnementaux jouent un rôle déterminant ; notamment la solubilité des PCB dans les matières organiques diminue avec le pH et augmente avec la force ionique du milieu aqueux (réf. 12).

Outre le fait que le coefficient de partage des PCB entre le sol et l'eau soit directement lié à la teneur en matière organique du sol, leur rétention par adsorption est favorisée par un haut degré de chloration des congénères du mélange et l'absence de substitution de chlore en position *ortho* (réf. 14, 40).

L'ensemble de ces paramètres se traduit au niveau de la cinétique d'adsorption des PCB, qui est constituée de deux phases :

- une première phase, liée à l'adsorption de surface, est relativement rapide,
- une deuxième phase, plus lente, correspond à la diffusion du polluant dans la matière organique (réf. 14).

Les courbes schématiques présentées en figure 2 rendent compte de ces deux phases et montrent l'incidence du type de sol (Fig. 2a) et du type de mélange de PCB (Fig. 2b) sur la cinétique d'adsorption.

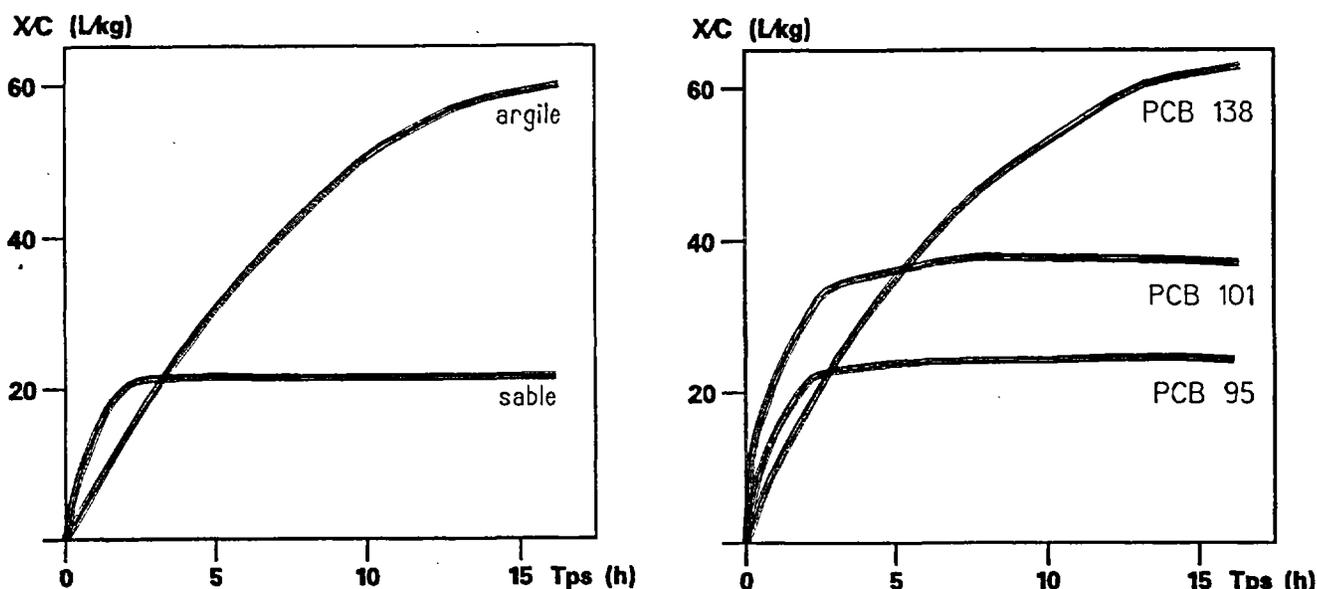


Fig. 2a - En fonction de la nature du sol

Fig. 2b - En fonction du type de mélange

avec X : concentration dans la phase solide (mg/kg)
C : concentration dans la phase liquide (mg/L)

Figure 2 - Courbes schématiques des cinétiques d'adsorption des PCB (réf. 14 et 12)

Les coefficients de partage des PCB entre la matière organique et l'eau étant très élevés, c'est la teneur en matière organique qui régule la distribution des PCB contenus dans le sol, en favorisant plus ou moins leur adsorption. Cependant, au-delà d'un certain seuil de concentration en PCB, la matière organique se sature et une phase libre de PCB se forme. Par exemple, pour un sol contenant 1,5 % (en poids) de matière organique, pour laquelle la solubilité des PCB est estimée de l'ordre de 6 à 7 % (en poids), le seuil d'adsorption des PCB dans le sol, au-delà duquel une phase libre de PCB apparaît, est de 0,1 % en poids (réf. 13).

La formation d'une phase huileuse immiscible est d'autant plus retardée que le sol est adsorbant et le coefficient de partage élevé : des essais réalisés par Booth ont montré que pour un coefficient de partage $K_p = 1$, il suffit de 0,05 mg/kg pour créer une phase huileuse de PCB, alors qu'il en faut 50 mg/kg pour un coefficient de partage $K_p = 800$ (réf. 29).

Cette frange de PCB résiduels va alors suppléer à la matière organique du sol en tant qu'adsorbant, et jouer un rôle prédominant dans la distribution des PCB dans le sol, favorisant notamment l'adsorption des congénères les plus chlorés ($K_p = f_{oc} \times K_{oc} + f_{pcb} \times K_{pcb}$, f_{pcb} et K_{pcb} représentant respectivement la teneur en PCB en % et le coefficient de partage PCB-eau). Pour le 2-chlorobiphényle, Sun et Boyd estiment K_{pcb} à 114 000, soit 67 fois supérieur à celui de la matière organique (= 1 700) et 3,5 fois celui de l'octanol (= 32 400) (réf. 13).

Ainsi, en fonction de la teneur en matière organique dans le sol et de la concentration en PCB, une part plus ou moins importante de la pollution reste piégée dans la phase solide, par les phénomènes d'adsorption et de rétention et, outre la fraction (faible mais pouvant être supérieure à 0,1 µg/l) de PCB dissous ou associés aux colloïdes, une part forme une phase liquide libre, soumise aux phénomènes de migration.

Les caractéristiques hydrodynamiques du milieu modifient le comportement des différentes phases par le biais de nouveaux mécanismes ; une porosité et une perméabilité faible augmentent l'intensité des forces capillaires, et contribuent à diminuer la migration de la phase huileuse de PCB ; à l'inverse, la présence de fractures augmente la perméabilité et diminue la rétention capillaire, facilitant ainsi la mobilité de la phase huileuse.

2.1.2. Migration de la phase immiscible libre

La migration de la phase immiscible libre de PCB est directement liée à la perméabilité du milieu. Une étude liée au comportement d'un panache de PCB (Regina, Canada) a montré qu'une couche de limon d'une dizaine de mètres, située à environ 10 mètres de profondeur, constituait une barrière efficace à la migration verticale des PCB (réf. 43).

2.1.3. Phénomène de solubilisation

La solubilité des PCB dans l'eau, faible à très faible, varie en fonction du type de mélange. Le tableau 6 donne la solubilité de certains congénères et mélanges commerciaux.

<i>Composé</i>	<i>Solubilité en ppb</i>
Biphényle	7 500
Monochlorobiphényles	
2 -	5 900
3 -	3 500
4 -	1 190
Dichlorobiphényles	
2,4 -	1 400
2,2' -	1 500
2,4' -	1 260
4,4' -	80
Trichlorobiphényles	
2,4,4' -	85
2',3,4 -	78
Tétrachlorobiphényles	
2,2',5,5' -	36
2,2',3,3' -	34
2,2',3,5' -	170
2,2',4,4' -	66
2,3',4,4' -	58
2,3',4,5' -	41
3,3',4,4' -	180
Pentachlorobiphényles	
2,2',3,4,5' -	22
2,2',4,5,5' -	31
Hexachlorobiphényles	
2,4,5,2',4',5' -	0.95
Aroclors	
1221	3 500
1232	1 450
1254	56
1260	2.7

(réf. 40 et 25)

Tableau 6 - Solubilité dans l'eau de plusieurs PCB (isomères et mélanges commerciaux)

Aux différences de solubilité d'un mélange de PCB à l'autre, s'ajoutent également des variations de solubilisation entre les congénères d'un même mélange, les moins chlorés se solubilisant de façon préférentielle (réf. 40,25). L'influence du taux de chloration sur la solubilité des congénères est illustrée sur la figure 3.

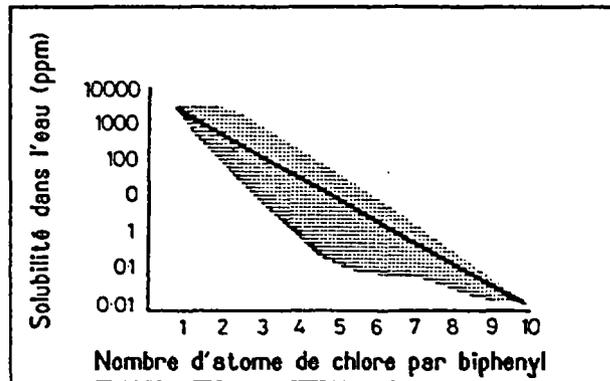


Figure 3 - Influence du taux de chloration sur la solubilité du biphenyle (réf. 44)

En outre, la solubilité des isomères pris individuellement est considérablement diminuée lorsqu'ils sont en mélange avec d'autres isomères (réf. 25). Notamment, le processus de solubilisation des isomères les moins chlorés est d'autant plus long que le mélange comporte également des isomères à haut taux de chloration (réf. 25).

Compte tenu de la complexité des mélanges, de leur évolution dans le temps et des interférences entre congénères qui le constituent, le phénomène de solubilisation peut être un procédé lent et évolutif (réf. 41,25).

2.1.4. Phénomène de lixiviation

Les PCB sont peu lixiviables à l'eau (cas des décharges par exemple), mais ils atteignent une grande mobilité lorsqu'ils sont lixiviés par des solvants organiques. La mobilité des PCB est proportionnelle à leur solubilité dans le solvant mis en jeu ("l'extracteur") et à la teneur du sol en matière organique ("l'adsorbant") (réf. 40). Lorsqu'ils sont associés à des solvants (cas de transformateurs par exemple), leur migration peut alors être importante.

La lixiviation des PCB par percolation d'eau est donc un phénomène très réduit, fonction du degré de chloration (les moins chlorés étant lixiviés de façon préférentielle) et du type de sol (la lixiviation étant facilitée dans le cas de sols sableux par rapport à des sols limoneux et argileux (réf. 47).

2.1.5. Phénomène de volatilisation

D'une manière générale, les PCB présentent une volatilité relativement faible. Cependant, les PCB peuvent être libérés du sol et de l'eau par volatilisation, avec des taux supérieurs à ce que leur tension de vapeur pourrait suggérer (réf. 44,46). Notamment, le caractère hydrophobe des PCB favorise leur tendance à la volatilisation, par effet d'accumulation des PCB à l'interface eau-air (réf. 44).

En outre, d'après Mackay et Wolkoff, les "demi-vies" des PCB en solution dans l'eau peuvent être de l'ordre de quelques minutes à quelques heures, par effet d'évaporation (réf. 46). Liée aux phénomènes de diffusion et de désorption, l'évaporation constitue un des phénomènes principaux de propagation des PCB dans l'environnement (réf. 46) ; notons que l'inhalation d'aérosols ou de particules en suspension est indiscutablement le chemin de transfert et de contamination le plus court et le plus dangereux pour l'homme (réf. 53).

Plusieurs paramètres conditionnent la volatilité des PCB :

- les congénères les moins chlorés sont plus volatils (réf. 35, 41, 42, 44), et la position des atomes de chlore sur le biphenyle influence la volatilité des isomères (réf. 46).
- la volatilisation des PCB augmente avec la température (réf. 41, 42, 44) ; par exemple, la volatilisation de l'Aroclor 1254, faible à température ambiante, peut augmenter d'un facteur 40 si la température est doublée (réf. 41). Ainsi, l'injection d'air chaud pourra contribuer à la volatilisation des PCB contenus dans les particules solides ; notons qu'entre 200 et 250°C, la tension de vapeur de l'Aroclor 1254 est de 10 à 60 mm Hg (réf. 29).
- la nature du sol contribue à favoriser ou non la volatilisation des PCB, selon s'il est plus ou moins perméable à l'air. Notamment, à l'inverse du processus d'adsorption, un sol plus sableux facilite le phénomène de volatilisation (réf. 41).

2.1.6. Dégradation

A travers la littérature, il apparaît que plusieurs processus de dégradation des molécules de PCB s'initient spontanément dans le milieu naturel, en agissant soit par déchloration des congénères les plus chlorés, soit par dégradation du noyau biphenyle.

Bien que ces phénomènes soient très secondaires et montrent des taux de dégradation faibles, ils contribuent à l'évolution de la pollution de PCB au cours du temps, et sont intéressants de par leur application potentielle à la mise au point de techniques de réhabilitation.

Notamment, les PCB sont sensibles aux rayons UV qui, par effet d'excitation des molécules, favorisent la substitution d'atomes d'hydrogène aux atomes de chlore (réf. 35, 18, 25) ; ce phénomène de photo-décomposition s'observe naturellement sur des PCB exposés à la lumière, et peut être employé comme moyen de déchloration en bioréacteur, en présence d'un agent sensibilisateur (réf. 17).

Par ailleurs, dans les sédiments aquatiques accumulés au fond des lacs et des rivières, l'activité anaérobie de micro-organismes agissant par déchloration des congénères les plus chlorés a été observée dans le milieu naturel, et simulée en laboratoire (réf. 6, 18, 25, 7).

D'autre part, sous des conditions aérobies, un processus biologique, même infime, s'initie naturellement et conduit à la dégradation des molécules PCB par scission du noyau biphenyle et minéralisation progressive (réf. 6, 7, 10, 11, 12, 16, 62).

Le chapitre 3 de ce document dresse un état de l'art concernant la connaissance de ces processus biologiques aérobie et anaérobie, en discutant de leur applicabilité pour la décontamination de sols pollués par des PCB.

2.2. SYNTHÈSE ET TENEURS DE RÉFÉRENCE

Le comportement des PCB dans le sol est lié à une combinaison de phénomènes, complémentaires entre eux et plus ou moins prioritaires l'un par rapport à l'autre, en fonction de la nature du milieu et du type de mélange de PCB. Il en résulte que les processus de rétention et de dispersion de la pollution sont lents, évolutifs et complexes, et que le comportement d'un congénère pris individuellement peut être très différent de celui de ce même congénère au sein d'un mélange. En règle générale, il semble que le phénomène de sorption des PCB dans le sol contrôle l'ensemble des mécanismes de migration de la pollution en déterminant la quantité et le type de PCB soumis aux autres phénomènes de type diffusion, lixiviation et vaporisation. La sorption des PCB est d'autant plus importante, et les mécanismes cités ci-avant diminués, que la teneur en matière organique est importante, et le degré de chloration élevé. Au-delà d'un certain seuil de concentration en PCB, la phase solide est saturée et une phase libre de PCB se forme. Cette frange de PCB résiduels supplée alors à la matière organique du sol en tant qu'adsorbant, et joue un rôle prédominant dans la distribution des PCB dans le sol, en favorisant notamment l'adsorption des congénères les plus chlorés et en constituant un pool de dissolution très lente mais de longue durée. A ces phénomènes s'associent d'autres phénomènes mineurs mais non négligeables de solubilisation et de volatilisation, qui contribuent à la dispersion et à l'évolution de la pollution. Au fur et à mesure, les différents congénères qui constituent le mélange de PCB ont tendance à s'individualiser, tout en restant intimement liés et influencés entre eux. Peu à peu, les congénères les plus chlorés sont adsorbés de façon préférentielle alors que les moins chlorés sont davantage mobilisables par lixiviation et par vaporisation.

Pour mémoire, rappelons quelques valeurs de référence applicables à l'appréciation d'une contamination par des PCB :

EAUX :

- eau destinée à la consommation humaine : 0,1 µg/l (Décret n° 89.3 du 03.01.89)
- rejets des eaux résiduaires : 0,5 µg/l (Circulaire du 30.09.85)

DÉCHETS SOLIDES (Circulaire du 30.09.85) :

- de 10 à 100 ppm : justification de la filière d'élimination
- au-delà de 100 ppm : élimination assurant la destruction des molécules

3. TECHNIQUES DE TRAITEMENT ET RÉHABILITATION DE SITE

3.1. GÉNÉRALITÉS

Plusieurs techniques et procédés ont été développées dans le domaine du traitement des PCB ; cependant, un grand nombre concerne le traitement de déchets ou de matériels souillés, et ne s'applique que partiellement au traitement de sols contaminés, à l'échelle d'un site. Dans ce cas, l'interférence des paramètres environnementaux, la complexité du milieu (notamment en terme de disponibilité des polluants), et les volumes concernés différencient à part entière la problématique de décontamination.

A l'échelle de tout un site, les solutions les plus couramment adoptées dans le cas de contamination de sols par des PCB sont le confinement des sols pollués au moyen de barrières étanches, leur élimination par incinération, ou leur mise en décharge.

La solution de confinement présente l'avantage de supprimer, au moins temporairement, le risque de contamination de l'environnement ; cependant, elle ne constitue pas un traitement de la contamination et l'évolution des PCB au sein d'un confinement reste à déterminer. L'incinération assure la destruction totale des PCB ; cependant, c'est une technique très onéreuse, qui entraîne la destruction de la matrice (le sol), et qui est plus appropriée au traitement des déchets ultimes ou excessivement contaminés (coeur de la contamination, extrait, ...). D'une manière générale, l'incinération, comme la mise en décharge, sont peu appropriées à la réhabilitation de tout un site, compte tenu des volumes concernés et de la grande hétérogénéité des concentrations.

Ce chapitre expose les principales techniques citées dans la littérature et utilisables dans le cadre d'une réhabilitation de site contaminé par des PCB, en alternative aux solutions d'incinération dans un centre agréé et de confinement des terrains. Les techniques de dégradation biologique et d'extraction du polluant, voies de réhabilitation les plus prometteuses, y sont tout particulièrement développées, et font chacune l'objet d'un dossier dressant l'état de l'art de la technique et son applicabilité sur site (chapitres 3.2. et 3.3.).

Il est à noter que la recherche bibliographique a révélé des différences notables dans le type d'information recueillie selon les techniques. Le degré d'expérimentation de chacune est très variable, et il est possible que l'inventaire rapporté ici ne soit pas exhaustif, notamment en ce qui concerne les techniques thermiques et physiques.

D'autre part, les articles concernant les techniques d'extraction sont principalement issus de publications technico-commerciales ; les données y sont appliquées mais très peu développées en ce qui concerne les mécanismes mis en jeu, l'applicabilité de la méthode, les facteurs de limitation ou, au contraire, de succès. Par contre, l'état de l'art concernant la biodégradation des PCB fait référence à des publications scientifiques issues de recherches expérimentales très spécifiques : les processus mis en jeu, les cinétiques de dégradation et les facteurs de limitation y sont analysés de façon très précise, mais aucun résultat ne concerne réellement d'application "sur" site à grande échelle.

Cette hétérogénéité bibliographique subsiste dans ce document, et témoigne de l'état inégal de l'art des techniques de réhabilitation de sites contaminés par des PCB.

3.2. DÉGRADATION BIOLOGIQUE

La biodégradation est un phénomène biologique de décomposition, ou de transformation, des molécules par des organismes vivants, tels que bactéries, champignons ou levures. La structure moléculaire est consommée, sert de source de carbone et d'énergie aux micro-organismes via des réactions d'oxydo-réduction, et entre donc ainsi dans le métabolisme cellulaire.

La biodégradation est dite aérobie en présence d'oxygène, et anaérobie en absence d'oxygène. En conditions aérobies, elle aboutit à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et de matière cellulaire. En conditions anaérobies, elle résulte en la formation de méthane, de dioxyde de carbone et de matière cellulaire.

La biodégradation est un processus qui s'initie spontanément dans le milieu naturel, avec évolution et croissance de bactéries adaptées aux composés organiques présents ; seul le taux de dégradation varie en fonction des composés en présence, certains étant plus facilement biodégradables (cas des hydrocarbures), d'autres plus réfractaires (cas des composés chlorés notamment).

Les techniques de réhabilitation par biodégradation reposent sur l'optimisation de ce processus naturel, par activation de la flore indigène et éventuellement par inoculation avec des souches microbiennes sélectionnées. La biotechnologie s'est révélée efficace pour un grand nombre de contaminants et potentiellement adaptée à la réhabilitation de sites contaminés par des PCB (réf. 51). Ils font partie des composés a priori les plus difficiles à biodégrader (réf. 34) ; cependant, leur dégradation biologique s'observe dans le milieu naturel, et a été vérifiée en laboratoire par de nombreux travaux.

3.2.1. État de l'art

Les dossiers 2.2., 2.3. et 2.4. en annexe 2 sont des exemples de travaux réalisés en laboratoire et sur site, qui témoignent du type de réflexion et de l'état de l'art dans le domaine de la biodégradation des PCB. Ce chapitre expose les principaux résultats de la littérature traitant de ce sujet.

3.2.1.1. Biodégradation aérobie

La biodégradabilité d'un mélange de PCB est directement liée à la biodégradabilité des molécules qui le constituent, et aux interférences éventuelles entre le métabolisme de chacune. Pour une molécule particulière de PCB, les principaux facteurs de résistance aux biodégradations sont le nombre d'atomes de chlore substitués, leur position sur le noyau biphenyle et leur répartition relative (réf. 63).

Les biphenyles les plus chlorés (au-delà des tétrachlorobiphenyles) sont, d'une manière générale, moins biodégradables. La présence de carbones adjacents non substitués facilite la dégradation de la structure biphenyle, notamment lorsqu'il s'agit des positions *ortho* et *méta* (réf. 63).

D'autres relations, plus spécifiques encore, ont été observées ; notamment, Bédard fait observer que la biodégradation du 2,4,4'-trichlorobiphenyle est plus aisée que celle du 4,4'-dichlorobiphenyle, pourtant moins chloré, grâce à l'atome de chlore en position *ortho* qui facilite l'ouverture du noyau aromatique substitué deux fois (réf. 63).

Bactéries appropriées :

Plusieurs types d'organismes bactériens aérobies (une trentaine) ont été sélectionnés et identifiés comme dégradant plus ou moins divers PCB (réf. 52, 62, 63).

Les travaux menés par Bédard et al., portant sur 25 bactéries et 18 molécules PCB, ont permis de caractériser le type d'attaque de chaque bactérie, et de les comparer entre elles. Les résultats de cette étude, exprimés en pourcentage de dégradation par bactérie et par molécule, sont rapportés sur la figure 4, selon deux modes de représentation :

- la figure 4a correspond à la représentation donnée par Bédard et al. : les molécules y sont regroupées selon quatre catégories liées à la position des atomes de chlore sur le noyau bipényle et classées, au sein de chaque catégorie, par ordre décroissant de dégradabilité, en fonction des différentes bactéries ;
- la figure 4b, inspirée de McDermott et al., fait apparaître les spectres de dégradation de chaque bactérie par rapport aux molécules étudiées, et les classe par ordre croissant.

Il apparaît qu'un grand nombre de bactéries ont un taux de dégradation intéressant mais limité à un type restreint de molécules, et que seules quelques-unes se distinguent par un large spectre de dégradation. Ces figures montrent également que plusieurs paramètres conditionnent la biodégradabilité d'une molécule particulière de PCB, outre le degré de chloration.

Les bactéries sont chacune très spécifiques à un type d'attaque, ce qui limite leur capacité de dégradation à certains chlorobiphényles, et sont complémentaires entre elles (réf. 62, 63).

Pour exemple, les travaux menés par General Electric ont mis en évidence la capacité de la bactérie MB1 (*Corynebacterium sp.*) à dégrader les PCB substitués en position 4, 4', alors que la bactérie LB400 (*Pseudomonas putida*) dégrade difficilement ce type de molécules. A l'inverse, LB400 peut métaboliser le 2,5,2',5'-tétrachlorobiphényle, que MB1 ne peut pas dégrader (réf. 62).

La spécificité de chaque bactérie est d'autant plus déterminante que le substrat est réticent à la biodégradation, et l'obtention d'un taux de biodégradation satisfaisant nécessite alors une population bactérienne très spécifique, limitée à deux ou trois espèces de bactéries.

Il en résulte que si l'ensemble des bactéries identifiées sont capables de dégrader les molécules PCB les plus biodégradables, les espèces se raréfient lorsque la complexité des molécules augmente (réf. 62, 63).

Quatre souches bactériennes de différentes espèces apparaissent comme particulièrement remarquables pour leur capacité à dégrader un large spectre de PCB : LB400 (*Pseudomonas putida*, réf. 16, 62), H850 (*Alcaligenes eutrophus*, réf. 16, 62), MB1 (*Corynebacterium sp.*, réf. 16, 62) et P6 (*Acinetobacter sp.*, réf. 16). Elles font partie des espèces bactériennes régulièrement rencontrées dans les études de biodégradation de composés aromatiques chlorés.

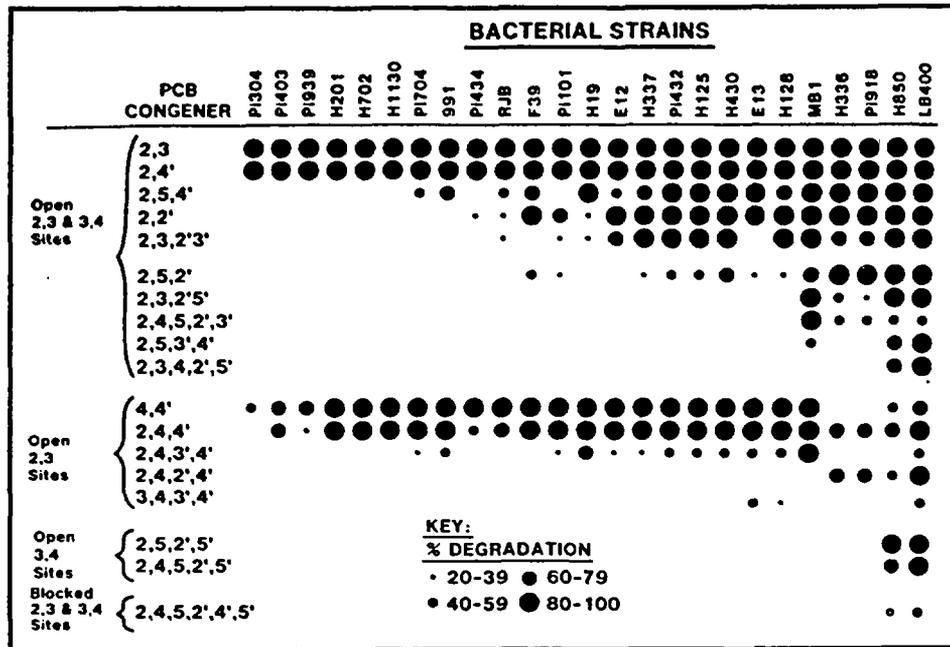


Fig. 4a - Classification selon Bédard et al. (réf. 63)

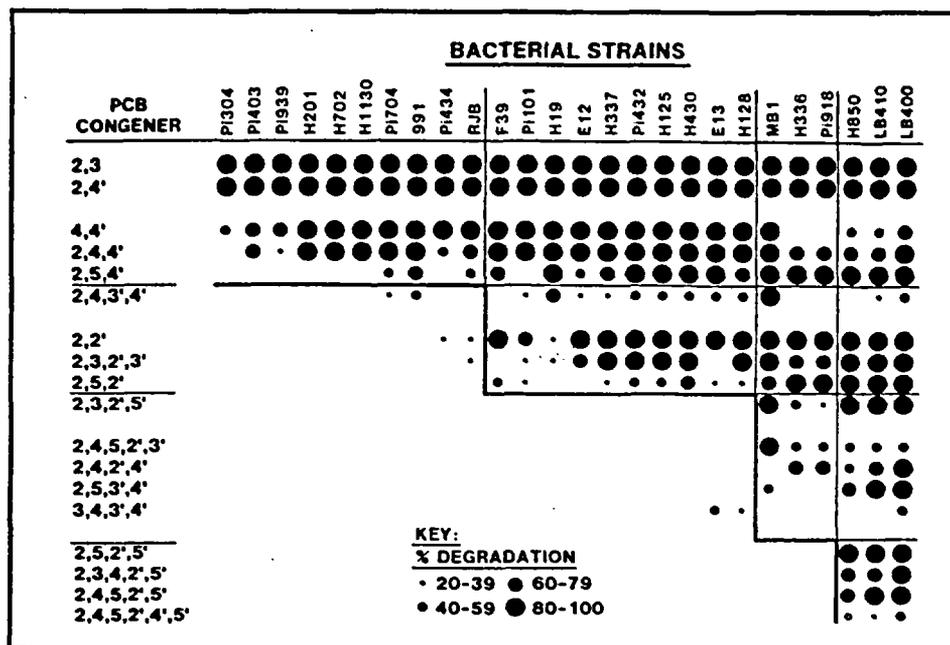


Fig. 4b - Classification selon McDermott et al. (réf. 62)

Figure 4 - Taux de dégradation de différentes molécules PCB par les bactéries identifiées

D'autre part, le déficit d'énergie occasionné auprès des bactéries par les substrats les plus résistants à la biodégradation peut être compensé par l'apport de nutriments ou de biphényle (réf. 18, 16).

L'activation des bactéries sur du biphényle se traduit par une meilleure efficacité, en terme de quantité totale dégradée et de diversité des composés dégradés. Un essai de dégradation d'A 1254 (à 10 ppm), avec et sans activation au biphényle, s'est traduit par un taux de déchloration de 32 % à 17 % respectivement ; 25 pics de produits sont détectés dans le chromatogramme d'analyse dans le premier cas au lieu de 19 pics dans le second (réf. 16).

La biodégradabilité d'un chlorobiphényle particulier se complique encore lorsqu'il s'agit d'un mélange pouvant en comporter 40 à 80, où les interférences entre molécule conditionnent la biodégradabilité de chacune.

Bédard et al. se sont également intéressés à ce problème en comparant l'impact de trois bactéries "complémentaires" sur un mélange commercial du type Aroclor 1248 d'une part, et sur deux mixtures de congénères bien définies d'autre part. Les trois bactéries utilisées sont la MB1 (*Corynebacterium sp.*), issue d'un site à Wisconsin, la H337 (non identifiée), issue de l'Hudson River à New-York, et la LB405 (*Pseudomonas putida*) d'origine non précisée. Les chromatogrammes des différents mélanges avant et après traitement, reportés sur la figure 5, mettent en évidence la variation des taux de dégradation des différentes molécules selon leur appartenance à un mélange ou à un autre.

Métabolisme :

La biodégradation aérobie des PCB est réalisée via une réaction de dioxygénation, puis de dihydrogénation des carbones en position 2 et 3 (*ortho* et *méta*) et coupure du noyau aromatique entre les carbones 1 et 2, avec formation d'acide chlorobenzoïque (réf. 18, 16, 52).

Les auteurs s'accordent sur ce processus, dont une illustration schématique est donnée sur la figure 6a. Parsons et al. citent également la possibilité de dérivés nitrés comme autres métabolites (réf. 67).

Le devenir des métabolites de dégradation est peu développé dans la littérature. Cependant, les composés du type acide chlorobenzoïque sont eux-mêmes biodégradables, et des travaux ont montré des résultats encourageants dans cette voie (réf. 16, 67).

Bédard et al. rapportent que, lors d'essais en laboratoire portant sur une contamination par de l'Aroclor 1242, 72 % des PCB étaient minéralisés en CO₂, carbonate et bicarbonate ; il semble donc que les bactéries indigènes des sols contaminés par des PCB soient également capables de dégrader les métabolites issus des premières réactions d'oxydation des PCB (réf. 16).

Parsons et al. ont, quant à eux, travaillé sur le métabolisme des acides chlorobenzoïques, ainsi que sur le co-métabolisme de ces composés et des PCB qui les génèrent. Il en ressort que les acides chlorés en position *méta* sont plus facilement biodégradables que ceux substitués en position *ortho* (réf. 67). Le métabolisme des acides chlorobenzoïques proposé est schématisé sur la figure 6b, qui s'enchaînerait alors à celui de la figure 6a.

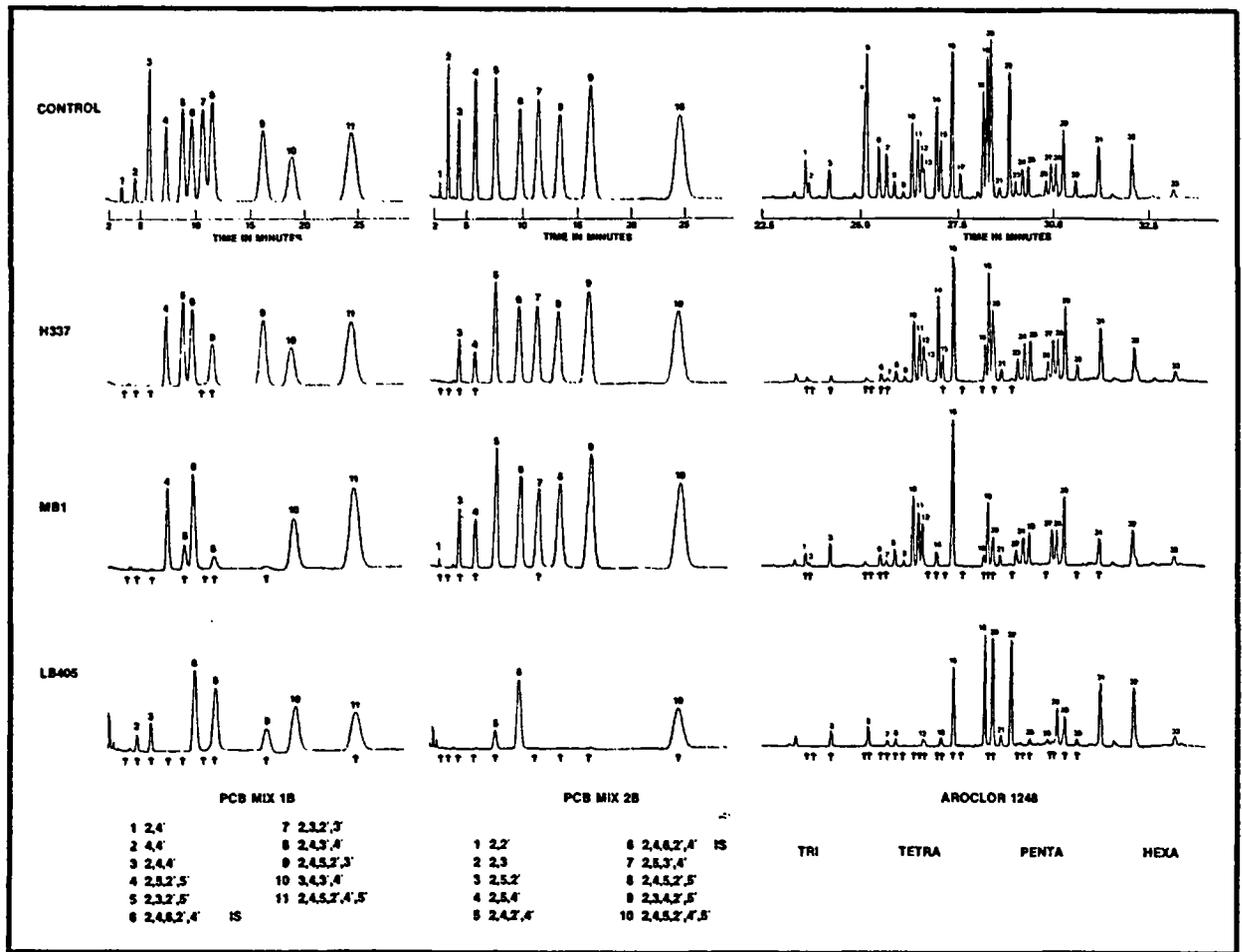


Figure 5 - Dégradation de l'Aroclor 1248 et de deux mélanges définies, par les bactéries H337, MB1 et LB405 (Issue des travaux de Bédard et al., réf. 63)

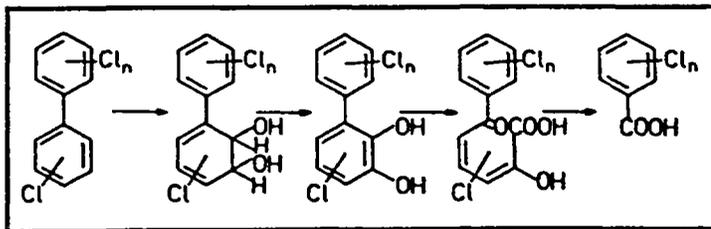


Fig. 6a - Métabolisme des PCB en acides chlorobenzoïques (réf. 67, 18, 52, 16, 70, 26, 7)

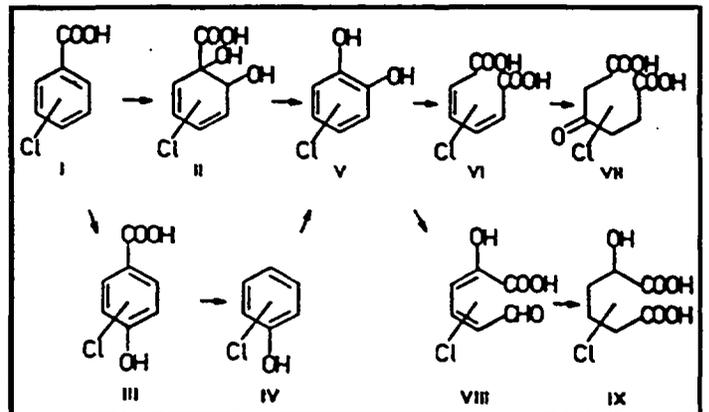


Fig. 6b - Voies métaboliques de dégradation des acides chlorobenzoïques (réf. 67)

Figure 6 - Voies métaboliques de dégradation des PCB

Un essai spécifique au 4-chlorobiphényle (4-CB) et à la bactérie JB1 (*Pseudomonas*) a montré que pour une solution initiale à 6 mg/l de cette molécule, la concentration en 4-chlorobenzoate (4-CBA) était de 3,5 mg/l au bout de 30 heures et de 0,1 mg/l au bout de 100 heures ; cette expérience, illustrée sur la figure 7, met bien en évidence le co-métabolisme des PCB et des acides chlorobenzoïques.

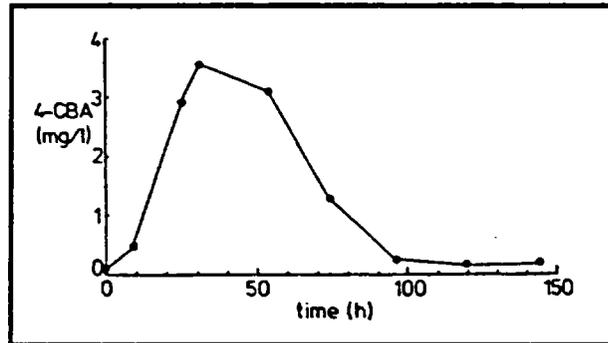


Figure 7 - Evolution de la concentration en 4-CBA au cours de la dégradation du 4-CB (réf. 67)

On notera également les travaux d'Adriaens et al., portant sur la dégradation du 4,4'-dichlorobiphényle, par les chaînes Acinetobacter P6 et 4CB1, dont le processus de biodégradation est donné en figure 8. La première partie du processus est lié à P6 et aboutit à la formation d'acide 4-chlorobenzoate et d'un composé à base de 5 atomes de carbone non identifié ; la seconde correspond à la minéralisation de l'acide 4-chlorobenzoate et est lié à l'attaque de 4CB1 (réf. 70).

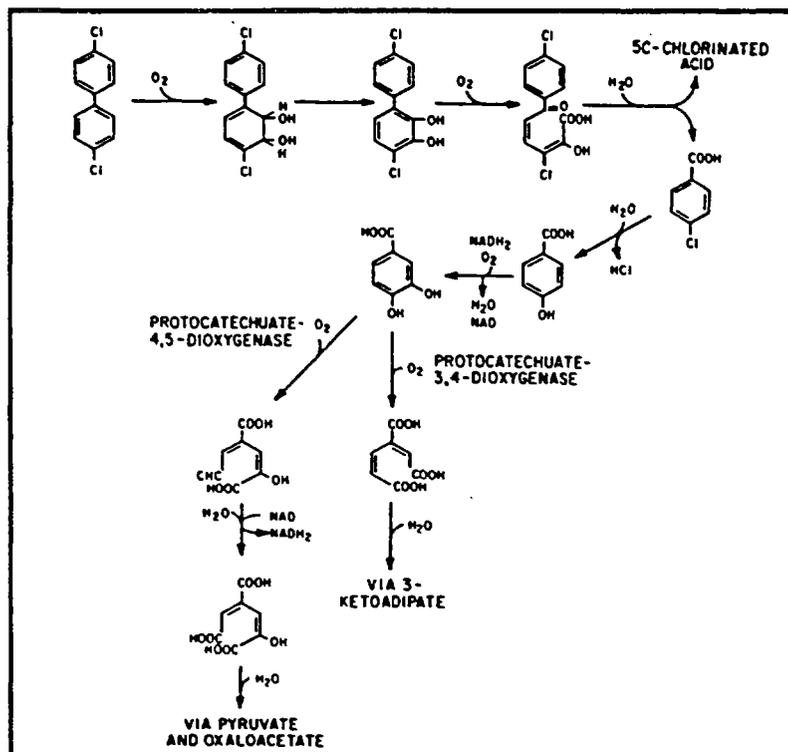


Figure 8 - Processus de biodégradation du 4,4'-CB par la culture mixte P6 et 4CB1 (réf. 70)

3.2.1.2. Biodégradation anaérobie

Dès 1984, un processus naturel de déchloration biologique a été observé sur des sédiments anaérobies de Hudson River (sud de Hudson Falls, N.Y.). Ces sédiments, contaminés par de l'Aroclor 1242 provenant d'une usine ayant fonctionné entre 1952 et 1971, ont montré un accroissement considérable du nombre de 2-chlorobiphényles et des dichlorobiphényles, au détriment des biphényles tri- et tétra-chlorés (réf. 16).

Depuis, d'autres sites ont révélé l'existence d'un processus similaire. Notamment, l'analyse des sédiments de Silver Lake (Pittsfield, Massachussets), initialement contaminés par des PCB du type Aroclor 1260, a montré que la proportion des composés tri- et tétra-chlorés était passée de 1 % à 80 % en raison de la déchloration massive des composés hexa- et hepta-chlorés (réf. 16).

A l'issue de ces observations, plusieurs essais en laboratoire ont confirmé ces résultats et ont mis en évidence le développement d'une flore bactérienne spécifique en fonction du type de substrat. Le dossier 2.3. en annexe 2 rapporte les travaux menés par Anid et al. concernant un modèle-rivière ayant permis l'expérimentation d'un pilote de biodégradation anaérobie.

L'attaque des micro-organismes semble porter sur les molécules les plus chlorées, et en priorité sur les atomes de chlore en position *mé*ta et *para*, aboutissant ainsi à une accumulation de biphényles *ortho*-chlorés, de type mono-, di- et trichlorobiphényles (réf. 16, 64). Ces produits de déchloration sont donc à la fois moins toxiques et plus biodégradables en conditions aérobies (réf. 64).

A titre d'exemple, citons les essais réalisés sur des sédiments contaminés par 500 ppm d'A 1242 et 1248, qui ont révélé la disparition des 90 % des molécules tétra- et penta-chlorées en 12 semaines, au profit d'une accumulation en composés mono- et di-chlorobiphényles (2-CB, 2,2'-CB ou 2,6-CB principalement). La figure 9 illustre le processus de déchloration en présentant les chromatogrammes analytiques d'un échantillon d'Aroclor 1242, dégradé par des micro-organismes provenant de l'Hudson River.

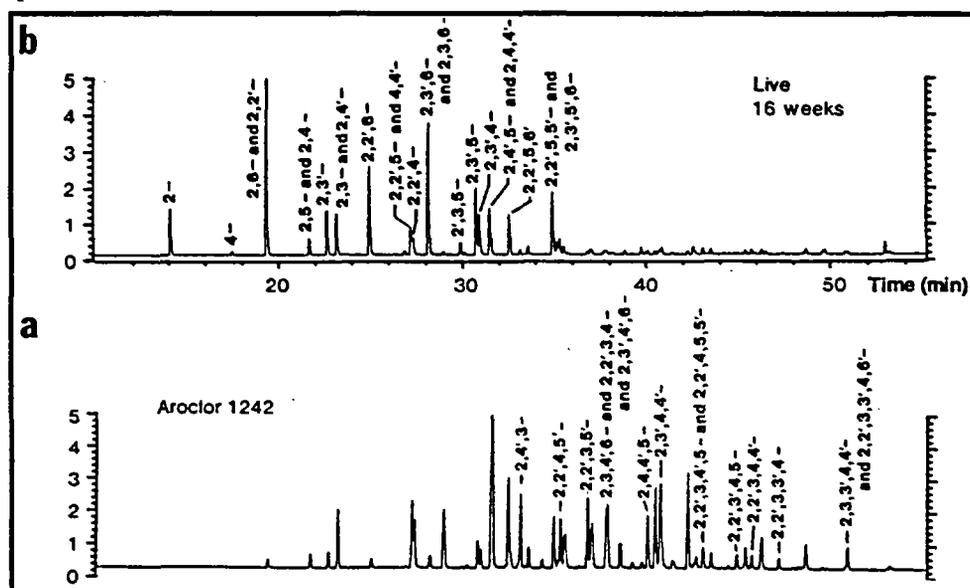


Figure 9 - Chromatogrammes de l'A 1242 (a) et du résultat d'une incubation de 16 semaines avec des bactéries anaérobies de l'Hudson River (b) (réf. 64)

Sur des mélanges initialement plus chlorés, du type A 1254 et A 1260, le taux de déchloration est plus lent mais les produits de déchloration sont les mêmes (réf. 16).

D'autre part, Quensen et al. signalent que le taux de déchloration est d'autant plus important que la teneur en PCB augmente ; avec une concentration initiale de 700 ppm, la proportion en composés mono- et di-chlorés est passée de 9 à 88 % en 16 semaines, ce qui représente une perte en poids de 53 % du chlore total (réf. 64).

Synthèse :

L'ensemble de ces résultats montre que des populations anaérobies, spécifiques au type de contamination considéré, se développent naturellement avec le temps et agissent par déchloration des biphényles les plus chlorés (au-delà des tri-chlorés), en attaquant de façon prioritaire les atomes de chlore en position *mé*ta et *para*, et en augmentant du même coup la proportion de molécules peu chlorées, principalement substituées en position *ortho*.

Il semble d'ailleurs que les isomères des mono- et di-chlorobiphényles substitués en *ortho* uniquement, constituent les produits ultimes de la biodéchloration. Cette affirmation est nuancée par Bédard qui n'exclut pas la possibilité d'une déchloration totale du noyau aromatique (réf. 16).

D'autre part, l'existence de micro-organismes anaérobies dégradant le noyau biphenyle lui-même est signalé par Abramowicz ; il semble que ce phénomène, minoritaire dans des conditions normales de teneurs en CO₂, s'amplifie en cas de déficit, au détriment du phénomène de déchloration par voie microbienne (réf. 18). Bédard confirme la possibilité d'une dégradation du noyau aromatique par des micro-organismes anaérobies, mais l'associe à une évolution logique du processus de dégradation biologique, une fois le noyau totalement déchloré (réf. 16).

3.2.1.3. Traitement séquentiel

L'ensemble de ces résultats montre le caractère complémentaire des traitements en anaérobie -qui déchlorent les biphényles les plus chlorés et s'attaquent principalement aux substitutions *mé*ta et *para*- et des traitements en aérobie, dont la principale limite est justement le degré de chloration des PCB et la localisation des chlores en position *mé*ta et *para* (réf. 64, 19). Les produits de la déchloration anaérobie sont en effet moins toxiques et plus biodégradables en conditions aérobies.

D'autre part, l'homogénéisation du mélange (en composés mono-, di- et tri-orthochlorés), engendrée par la déchloration anaérobie, favorise le processus aérobie en simplifiant la population bactérienne nécessaire à sa dégradation.

La réussite d'un traitement biologique pourra résider dans l'enchaînement séquentiel d'un traitement de déchloration (traitement biologique anaérobie ou traitement physico-chimique) et d'un traitement de biodégradation aérobie. Bien que ce traitement séquentiel ne s'observe pas dans le milieu naturel, des essais à échelle réduite ont montré des résultats intéressants, la principale difficulté résidant dans l'optimisation de la transition entre les phases anaérobie et aérobie (réf. 19).

Le dossier 2.3. présenté en annexe 2 donne un exemple d'expérimentation concernant l'enchaînement des traitements anaérobie et aérobie (travaux menés par Anid et al.) ; un schéma de principe de cet enchaînement séquentiel est donné en figure 10.

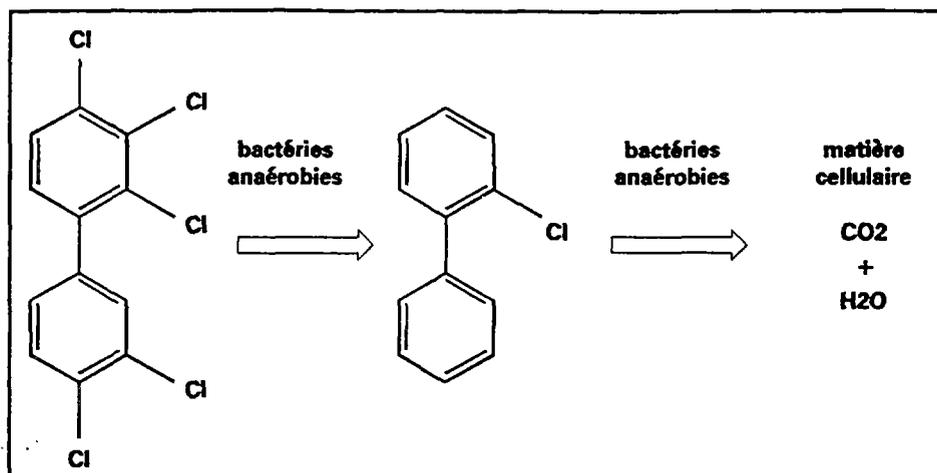


Figure 10 - Combinaison des traitements anaérobie et aérobie pour biodégrader les PCB (réf. 18)

3.2.2. Applicabilité

La réhabilitation par biodégradation est un procédé très intéressant car il est basé sur un processus naturel qui, s'il va à son complet achèvement, engendre des produits ultimes inoffensifs : masse cellulaire bactérienne (ou biomasse), dioxyde de carbone et eau (réf. 34). A l'échelle de tout un site, elle est encore très peu expérimentée (ou en cours d'expérimentation), et il n'est pas possible de se prononcer sur sa réelle faisabilité malgré la multitude de travaux encourageants dans ce domaine.

Les dossiers 2.2. et 2.4. joints en annexe 2 sont deux exemples d'expérimentations réalisées en perspective d'une réhabilitation à l'échelle de tout un site ; le premier concerne des essais de biodégradation aérobie en laboratoire; le second concerne un essai pilote in-situ. En 1992, l'EPA a réalisé un inventaire des projets de réhabilitation intégrant un processus biologique ; le tableau 2.1. joint en annexe 2, rapporte ceux concernant des contaminations par des PCB.

Les principales difficultés auxquelles on se heurte, notamment in-situ, sont l'accessibilité des micro-organismes aux PCB en raison de leur adsorption dans la matière organique du sol ou de leur solubilisation dans d'autres polluants organiques (les huiles notamment) (réf. 34), la toxicité du milieu à ces micro-organismes (métaux, métabolites, certains hydrocarbures, ...) (réf. 24, 17, 51), l'insuffisance de carbone ou la prédominance d'une autre source de carbone consommée au détriment des PCB eux-mêmes (réf. 17).

Le tableau 7 recense les différents types de paramètres qui conditionnent la faisabilité d'un traitement biologique, en y associant des alternatives permettant de minimiser les facteurs de limitation. Ce tableau met en évidence la complexité du processus, accrue par les relations intimes entre les paramètres, et montre le caractère particulier de chaque cas de figure.

Le traitement on-site ou en réacteur peut contribuer à minimiser l'impact de certains des paramètres (notamment ceux incompressibles liés aux caractéristiques hydrogéologiques), ou en faciliter le contrôle (notamment les paramètres physico-chimiques, l'homogénéité du substrat, le contrôle des cinétiques de dégradation, ...). Le traitement des sols excavés (ex-situ, "on-site") peut s'envisager sur une zone préparée à cet effet, permettant une meilleure aération et évitant la migration des contaminants, ou en bioréacteur, avec un principe similaire à celui appliqué pour les traitements chimiques. La plupart du temps, les sols contaminés sont introduits dans le bioréacteur sous forme de boues obtenues par mélange avec de l'eau et d'autres additifs (réf. 24).

CRITÈRES DE FAISABILITÉ ET FACTEURS LIMITATIFS	SOLUTIONS POSSIBLES
BIODÉGRADABILITÉ DES PCB A TRAITER	
<input type="checkbox"/> TYPE DE MÉLANGE PCB - Composition du mélange - Structure moléculaire des différents congénères	<input type="checkbox"/> DÉCHLORATION - Biodégradation anaérobie - Traitement chimique
PARAMÈTRES HYDROGÉOLOGIQUES (IN-SITU)	
<input type="checkbox"/> PERMÉABILITÉ - Un sol perméable favorise la circulation du fluide injecté et augmente la zone d'influence <input type="checkbox"/> ÉPAISSEUR DE L'AQUIFÈRE - Plus l'épaisseur d'aquifère est importante, plus le débit d'injection peut croître et la zone d'influence augmenter ; en échange, elle favorise également la migration des PCB en profondeur <input type="checkbox"/> PROFONDEUR DE L'AQUIFÈRE - Débit d'injection et zone d'influence limités pour les aquifères peu profonds, ce qui peut constituer un inconvénient pour les pollutions importantes <input type="checkbox"/> HOMOGENÉITÉ DE L'AQUIFÈRE - Sites homogènes plus propices à une bonne répartition du flux injecté, et donc de la zone traitée	PARAMÈTRES INCOMPRESSIBLES
ACCESSIBILITÉ DU SUBSTRAT ET DE L'O₂	
<input type="checkbox"/> NATURE HYDROPHOBE ET ADSORPTIVE DES PCB - Les biotransformations se réalisent à l'intérieur des parois cellulaires des micro-organismes et un substrat adsorbé à une macromolécule (matière organique du sol notamment) ne peut migrer dans la cellule. - Il semble que le taux de biodégradation soit contrôlé par le taux de solubilisation et de volatilisation. <input type="checkbox"/> NATURE DU SOL - Matériaux plus ou moins adsorbants, et plus ou moins perméables (sable, limon, argile, matière organique, ...) - Particules et blocs compactés non affectés par le traitement biologique. - Problème similaire pour l'analyse des concentrations résiduelles	<input type="checkbox"/> DISPONIBILISATION - Extraction - Mobilisation (émulsifiant, tensioactifs) <input type="checkbox"/> MOYENS MÉCANIQUES - Mélange - Excavation ...
ADEQUATION DE LA FLORE BACTÉRIENNE	
<input type="checkbox"/> NECESSITÉ D'UNE FLORE BACTÉRIENNE HÉTÉROGÈNE - Un sol contaminé depuis plusieurs années aura probablement la flore nécessaire pour effectuer une biodégradation plus complète. - L'adaptation, par le développement d'un écosystème spécifique à un site, est la clé de succès d'un procédé de bio-traitement des sols. <input type="checkbox"/> ÉQUILIBRE ENTRE LES DIFFÉRENTES POPULATIONS <input type="checkbox"/> COMPÉTITION AVEC D'AUTRES SOURCES DE CARBONE - Les composés organiques moins complexes sont plus facilement biodégradables	<input type="checkbox"/> ÉTUDE PRÉALABLE - Identification et comptage - Sélection, manipulations, activation - Utilisation de souches provenant de sites contaminés depuis plusieurs années et connus, ...

Tableau 7 - Critères de faisabilité et facteurs limitatifs d'une réhabilitation par voie biologique
(Tableau inspiré des documents 17, 34, 52)

CROISSANCE DES BACTERIES	
<p><input type="checkbox"/> DÉFAUT D'ÉNERGIE OU DE CARBONE - Notamment lorsque les concentrations résiduelles sont faibles</p> <p><input type="checkbox"/> MANQUE D'ÉLÉMENTS NUTRITIFS - Déficiency des sols en oligo-éléments (magnésium, fer, cobalt, manganèse ...). - Ré-équilibre du rapport C/N/P nécessaire aux réactions biochimiques (100/5/1), en prenant en compte le risque de perte de l'azote (volatilisation d'NH_3, adsorption d'NH_4^+)</p> <p><input type="checkbox"/> TOXICITÉ DU SUBSTRAT - Certains hydrocarbures, métaux lourds, métabolites ...</p> <p><input type="checkbox"/> PRÉDATION PAR DES MICRO-ORGANISMES SUPÉRIEURS - Champignons, algues, protozoaires ... - Phénomènes a priori diminués in-situ en raison de la toxicité des polluants pour ces organismes.</p>	<p><input type="checkbox"/> APPORT DE BIPHÉNYLE (ou autre source de carbone)</p> <p><input type="checkbox"/> CONTRÔLE ET APPORTS</p>
PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	
<p><input type="checkbox"/> OXYGÈNE - Taux d'oxygène et circulation optimales à requérir</p> <p><input type="checkbox"/> TEMPÉRATURE - Températures trop basses, trop hautes, écarts de température</p> <p><input type="checkbox"/> pH - pH proche de la neutralité plus favorable (6.5 - 8)</p> <p><input type="checkbox"/> HUMIDITÉ - L'eau ajoutée pour régulariser l'humidité diminue l'accessibilité de l'oxygène aux micro-organismes</p> <p><input type="checkbox"/> SELS - Concentrations trop fortes en sels défavorables</p> <p><input type="checkbox"/> PRÉCIPITATIONS - Injection d'oxygène → précipitation d'hydroxyde de fer ou de manganèse si les concentrations en nappe sont de quelques mg/l</p>	<p><input type="checkbox"/> APPORTS - Aération forcée - Injection en solution (péroxyde d'hydrogène)</p> <p><input type="checkbox"/> STABILISATION - Température de l'eau injectée - Couverture (bâche, humus, ...)</p> <p><input type="checkbox"/> NEUTRALISATION - élévation par ajout de chaux - Diminution par ajout de matériaux acides ou sulfures</p> <p><input type="checkbox"/> RÉGULATION - Puits (injection, pompage) - Additifs</p>

Tableau 7 (suite) - Critères de faisabilité et facteurs limitatifs d'une réhabilitation par voie biologique

L'un des inconvénients imputables aux procédés biologiques de sols contaminés est la durée de traitement. Afin d'accélérer le processus, plusieurs compagnies ont développé des additifs à mélanger avec le sol à traiter (nutriments, surfactants, enzymes). Les nutriments (azote, phosphore, sucres) stimulent la croissance bactérienne et nécessitent d'être bien proportionnés ; les surfactants agissent par émulsion des contaminants hydrophobes et mobilisation des micro-organismes piégés par adsorption dans les particules solides ; les enzymes accélèrent le taux d'oxydation des composés (réf. 24).

Il est également envisageable d'introduire des cultures bactériennes spécialement sélectionnées en fonction du type de polluant à dégrader, de choisir et combiner les micro-organismes et différents additifs en fonction de chaque cas.

En tout état de cause, compte tenu des différents types de sols (nature, hétérogénéité, granulométrie, ...), du caractère unique de chaque contamination (nature, teneurs, degré de chloration, ...), des variations des conditions environnementales (géologie, hydrogéologie, climatologie, environnement, ...), et des interférences entre ces paramètres, chaque cas de réhabilitation par biodégradation est unique, et nécessite une étude préalable approfondie à petite échelle.

3.3. EXTRACTION PAR SOLVANT

3.3.1. Principes et état de l'art

L'extraction est une technique utilisée depuis un grand nombre d'années ; elle est surtout très employée dans l'industrie alimentaire et métallurgique, et comme moyen de purification du tabac.

Cette méthode est maintenant appliquée au traitement de sédiments et de sols pollués par divers déchets chimiques et notamment par les PCB. Elle consiste alors à isoler les composés polluants sous une forme liquide, propice à un retraitement ultérieur, en permettant la concentration de la phase à traiter dans un volume minimal et indépendant de la matrice solide. Pour les PCB, l'extraction chimique présente l'avantage de constituer une méthode non destructive, moins soumise à la réglementation et moins onéreuse en énergie par rapport à un traitement thermique.

Cette étude a permis de dresser un inventaire des principales méthodes d'extraction chimique utilisables sur des sols pollués par des PCB. L'efficacité de chacune doit être jugée selon les critères suivants :

- le taux d'extraction,
- la valeur des produits récupérés,
- le coût par rapport aux autres méthodes de traitement,
- la facilité d'obtention et le coût des composés solvants ou tensio-actifs,
- le risque de pollution par les résidus de traitement (solvants, eau, émissions gazeuse, ...),
- la rentabilité du procédé à l'échelle commerciale (efficacité démontrée sur une période de temps suffisamment longue).

Cependant, l'ensemble des données acquises lors de ce travail n'a pas permis d'établir un véritable classement basé sur des critères d'efficacité et de coût. En effet, les caractéristiques techniques ou financières de chacune de ces méthodes ne sont pas toujours précisées dans la littérature disponible, et le degré d'expérimentation de chacune varie considérablement, ce qui interdit toute comparaison. Des travaux expérimentaux de recherche visant à comparer directement différentes méthodes entre elles sur une gamme de solides, de types de PCB, et de teneurs initiales seraient donc nécessaires. Sur l'ensemble des techniques inventoriées dans cette étude, il apparaît que bon nombre d'entre elles sont déjà utilisables à l'échelle du site. Pour les autres, qui n'en sont encore qu'au stade du laboratoire, voire du pilote, on peut penser qu'un développement rapide puisse intervenir du fait de l'essor important des recherches menées dans ce domaine.

C'est la raison pour laquelle on se bornera à dresser un tableau synthétique des différentes méthodes d'extraction en tenant compte, dans la mesure des données disponibles, de leurs spécificités technologiques et économiques (voir Tab. 8). Le chapitre suivant reprend pour chacune d'entre elles un exposé plus détaillé issu de la littérature.

Les procédés d'extraction peuvent être regroupés en trois grandes catégories, qui sont :

- l'extraction par solvants spécifiques,
- le lessivage par des agents tensio-actifs,
- l'extraction par gaz liquéfiés et fluides supercritiques.

3.3.1.1. Extraction par solvants spécifiques

Il s'agit des procédés d'extraction où le composé polluant est éliminé du sol par un solvant liquide, dont la spécificité va dépendre du polluant à extraire. A l'issue de ce traitement, le mélange solvant-polluant est retraité par diverses techniques chimiques ; le composé polluant est concentré, puis récupéré ou détruit, et le solvant est purifié puis recyclé. Ces procédés nécessitent la plupart du temps un tamisage préalable des sols et ne traitent que la fraction granulométrique la plus fine. D'autre part, les solvants sont plus ou moins préjudiciables pour l'environnement.

3.3.1.2. Extraction par lessivage en présence d'agents tensio-actifs

L'ensemble de ces techniques repose sur l'utilisation d'un agent tensio-actif destiné à favoriser la rupture de liaisons chimiques entre le matériau contaminé et le composé responsable de la pollution. L'utilisation de tensio-actifs va provoquer la formation de micelles constituées par des macro-molécules qui possèdent des propriétés hydrophobes dans leur partie centrale et hydrophiles à leur périphérie.

Un grand nombre de tensio-actifs ont été testés et sont plus ou moins efficaces selon le polluant et le milieu à traiter. Tous ne sont pas récupérables, ce qui constitue un paramètre non négligeable compte tenu de leur coût, la plupart du temps élevé. La concentration en tensio-actif doit également être optimisée afin de contrôler la taille des micelles produites, la formation de grosses micelles pouvant entraîner le colmatage du sol traité.

Ces procédés sont applicables après excavation et tamisage des terrains et/ou in-situ par asperersion ou injection, et pompage de la solution. D'autres plus spécifiques sont limités au traitement de surface.

Dans le cas d'un traitement en réacteur, seule la fraction la plus fine est traitée (de l'ordre de < 2 mm), et le rendement est variable en fonction de la granulométrie. Les procédés applicables in-situ nécessitent des tests préliminaires de laboratoire sur des échantillons spécifiques, permettant d'appréhender les différents paramètres qui conditionnent la réussite du procédé. La vitesse d'application doit être judicieusement choisie afin d'éviter au maximum la dispersion latérale de la solution de lessivage. L'efficacité de la solution, la perméabilité du sol et ses propriétés d'adsorption par rapport au polluant sont autant de facteurs essentiels pour la réussite de la méthode. Cette dernière s'avère particulièrement efficace dans les sols très perméables. A noter, en outre, que la présence de fortes proportions de matière organique peut représenter un facteur limitant de la méthode, ce substrat carboné pouvant en effet adsorber de manière significative l'agent tensio-actif et provoquer son immobilisation au sein du sédiment. Lorsque le traitement concerne la zone saturée, la conductivité hydraulique du site, le degré de saturation du sol par la phase huileuse libre, la profondeur et l'épaisseur de l'aquifère constituent également des paramètres primordiaux, et la mise en oeuvre du procédé nécessite un confinement hydraulique du site.

Enfin, cette technique peut être combinée avec le procédé d'extraction par solvant spécifique grâce à l'utilisation d'un mélange composé à la fois d'un solvant d'extraction et d'un agent tensio-actif. L'ajout d'un agent complexant au tensio-actif permet quant à lui l'élimination des métaux lorsqu'ils sont associés à la contamination organique.

3.3.1.3. Extraction par gaz liquéfiés et fluides supercritiques

Ce type de techniques repose sur l'augmentation des capacités de solvant de certains composés lorsqu'ils sont portés à des pressions élevées. Si les conditions de température et de pression sont amenées au-delà de l'état critique, le solvant se trouve alors à l'état supercritique. Il se comporte comme un liquide et présente des propriétés de transfert de masse identiques à celles des gaz. Dans certains cas, l'adjonction de co-solvants permet d'améliorer fortement les capacités d'extraction. Ce type de technique s'applique principalement en réacteur.

a) Extraction par gaz liquéfiés

Le matériau est préalablement tamisé (fraction inférieure à 3 mm) et mélangé à de l'eau afin d'obtenir une boue suffisamment fluide pour être pompée ; l'extraction peut nécessiter plusieurs passages en fonction de la concentration en polluant et du niveau de décontamination visé. Le coût de la technique dépend essentiellement du volume de sédiment traité et du niveau de contamination. Le coût lié à l'unité d'extraction proprement dite intervient pour 50 à 70 % du coût total du traitement. Ce dernier s'avère surtout dépendant des étapes d'excavation et de pré-traitement du sédiment (transformation du sédiment en boue).

b) Extraction par fluides supercritiques

Les propriétés de solvant des fluides supercritiques sont connues depuis plus d'un siècle. L'application de cette technique à la décontamination de matrices solides polluées par des composés organiques a été largement étudiée et étendue à l'extraction de sols contaminés par des PCB (réf. 81, 85).

Ce procédé est basé sur une extraction réalisée au-delà de la pression et de la température critique d'un composé afin d'améliorer son pouvoir de solvant. Ce dernier est contrôlé par divers para-

mètres physiques tels que la densité, la viscosité ou encore la capacité de diffusion. Les fluides possédant une haute capacité de diffusion et une faible viscosité présenteront de bonnes capacités d'extraction, accrue par ailleurs par une augmentation de la densité.

Au vu des précédentes remarques, le pouvoir de solvant pourra ainsi être contrôlé et modifié par un simple jeu sur les valeurs de la pression. Une augmentation de pression se traduira par une augmentation de densité et donc par un accroissement du pouvoir de solvant du composé utilisé. A l'inverse, une augmentation de température va faire décroître la densité et donc entraîner une diminution du pouvoir de solvant.

Le solvant le plus couramment utilisé est le gaz carbonique à l'état supercritique. Sa forte compressibilité permet d'obtenir une haute sélectivité vis-à-vis des composés à extraire. Son pouvoir de solvant va être facilement modifiable car des variations importantes de densité pourront être obtenues grâce à de faibles changements de pression. Cette technique permet notamment d'établir une extraction par classes de composés, de relarguer directement le solvant dans l'atmosphère après extraction (gaz carbonique), et de réduire considérablement le temps d'extraction par rapport aux autres techniques classiques.

Il semble que la présence d'eau ralentisse la vitesse d'extraction, et que les fortes proportions de matières organiques dans le sol affectent l'extraction. Ainsi, d'après Dooley et al. (1990), l'utilisation de CO₂ supercritique seul semble tout à fait satisfaisante pour des sols secs et contenant des proportions modérées de matières organiques. Dans les autres cas, l'utilisation d'un co-solvant (tel que toluène, acétone, méthanol, acide acétique, diéthylamine, ...) inter-agissant avec les acides fulviques et humiques du sol, peut accélérer l'extraction. L'emploi d'un tel co-solvant pourrait également s'avérer nécessaire dans le cas où des concentrations résiduelles très basses en PCB doivent être atteintes.

La principale limitation de la technique d'extraction par CO₂ supercritique à l'échelle du site est son coût, du fait des systèmes haute pression qui doivent être mis en oeuvre (le coût étant proportionnel à la valeur de la pression utilisée).

3.3.1.4. Synthèse des procédés existants et état de l'art

Le tableau 8 présente de façon synthétique les différents procédés d'extraction existants : classés par catégorie, les données relatives au principe du procédé et à son applicabilité y sont rappelées. Le chapitre suivant en donne une description détaillée.

Organisme	Procédé	Solution	Principe d'application	Echelle d'application	Rendement	Coût	Remarques
<i>Extraction par solvants spécifiques</i>							
REMTECH	LEEP	Acétone	Tamisage (< 1,25 cm)	Labo + pilote	Probabilité de purification à des valeurs < 2 ppm (EPA)	Estimé à 55 \$/m ³ (EPA)	Recyclage de tous les solvants
RCC	BEST	TEA (triéthylamine)	Tamisage (non précisé)	Labo ; Site : 1 m ³ /h ; Commerciale : 100 t/j	98 %	Estimé à 133 \$/m ³ (EPA)	- Recyclage du TEA - TEA cher
Harmon Env. EPRI	Acurex (a)	Fluorocarbone 113 + méthanol	Lavage FC113 + Lavage FC113 + méthanol	Laboratoire, pilote et site (en cours)	95 %	196 - 569 \$/m ³	Mise au point d'un mélange moins préjudiciable pour l'environnement
Sanexen	Extraksol	Fluide d'extraction spécifique	Extraction sous vide	Site : utilisation commerciale : 1.5 t/h Unité mobile	90 %		Unité d'extraction 6 t/h en projet
	Soilex (b)			Pilote	95 % (3 stades)	856 - 913 \$/m ³	Aucune donnée technique disponible
OH Materials	OHM (c)			Site (en cours)	97 %	401 - 514 \$/m ³	Aucune donnée technique disponible
Aprochim	DMF	DMF Diméthylformamide		Utilisation commerciale, traitement de 500 t/an de solide et de 10 000 t/an de fluide			Installations (conçues pour transformateurs et huiles diélectriques contaminées) adaptables au traitement d'autres matér.
Galson Research Corp.	"Potassium Polyethylene Glycolate, Galson"	Diméthylsulfoxyde			Probabilité de purification à des valeurs < 2 ppm (EPA)	Estimé à 160 - 191 \$/m ³ (EPA)	Peu de données techniques

a : Nécessité de 3 à 12 lavages ; utilisable pour une teneur en eau < 40 %

b : Absorption parasite du kérosène sur le sédiment (25 %)

c : Pré-séchage jusqu'à une humidité < 1 %

Tableau 8 - Procédés d'extraction examinés

Tableau 8 (suite) - Procédés d'extraction examinés

Organisme	Procédé	Solution	Principe d'application	Echelle d'application	Rendement	Coût	Remarques
<i>Lessivage en présence d'agents tensio-actifs</i>							
EPA	Lessivage par agent complexant et tensio-actif	Agent complexant : EDTA (sel tetrasodique + tensio-actif)	Tamissage (< 2 mm) & séparation en plusieurs fractions granulométriques	Laboratoire et unité mobile, utilisable sur site, en prévision	Rendement variable en fonction de la granulométrie (> 80 %)	50 à 200 \$/t pour une unité de traitement	
EPA	Extraction par tensio-actifs	Adsec 799 & Hyonic PE90	Tests en colonnes & en batch	Laboratoire	90 % pour les tests en batch 85 % pour les tests en colonne		
	Extraction par tensio-actif	Composé de type alcool ethoxylate	Aspersion + pompage	Laboratoire et pilote à l'échelle du site	En colonne : entre 56 - 86 % Sur site : > 80 %		
Eckenfelder	Lessivage SDS	SDS (sodium dodécylsulfate)	Aspersion + pompage (forages)	Laboratoire et pilote sur site	Estimé à 95 % à l'échelle du site (2 ans sur le cas traité)	80 \$ à 167 \$ (estimé à l'échelle du site)	SDS : entièrement récupérable peu toxique et biodégradable
GE Corporate Research and Development	Extraction par tensio-actif	Dodécylbenzène sulfonate	Broyage et tamisage	Laboratoire	82 - 96 %		Tensio-actif non récupérable (→ surcoût)
Waste - Tech. Services Inc.	APS	Mélange eau-polymère alcalin - tensio-actif	Injection continue + pompage	Laboratoire, pilote, site prévu	80 - 90 %	75 \$ à 200 \$ (estimé à l'échelle du site)	Applicabilité dans le cas d'aquifère à faible profondeur Mélange biodégradable
EPA	IT-SEA Marconi	Mélange de type métal alcalin/polyéthylène glycoate	Traitement à faible profondeur Application au rouleau, pinceau ou diffuseur	Echelle du site	73 - 91 %		Essais sur le premier centimètre

Organisme	Procédé	Solution	Principe d'application	Echelle d'application	Rendement	Coût	Remarques
<i>Lessivage en présence d'agents tensio-actifs</i>							
EPA	EDDM	Différents détergents : - eau - acide sulfurique - BB100 - détergent Power Clean	Traitement de surface et structures Lavage hydromécanique	Laboratoire et pilote			Power - clean et BB100 les plus efficaces
IRB	IRB	Tensio-actif d'origine biologique (lisier de porc)	Première phase d'un traitement physico-chimique et biologique	Laboratoire	99 %		- Tensio-actif peu cher - Solvant ininflammable - Structure du sol non endommagée
Western Research Institute	Extraction par déplacement du polluant à l'eau chaude	Tensio-actif + eau chaude (265°C)	Chauffage par injection d'eau chaude à travers plusieurs forages + récupération	Laboratoire pilote, échelle du site + application commerciale prévue	84 - 90 %		- Limitée aux cas où les sols contiennent des polluants libres - Concentrations résiduelles encore élevées → traitement secondaire
<i>Extraction par gaz liquéfiés et fluides supercritiques</i>							
CF System Corporation	Gaz liquéfiés CF System extraction process	Mélange à base de propane liquéfié	Tamisage (< 3 mm) + mélange avec de l'eau → boue	Laboratoire, pilote Unité commerciale (300 barils/jours)	72 - 92 %	150 \$ - 450 \$/t (dépend du volume de sédiment traité)	- Recyclage du solvant - Coût en fonction du volume à traiter et du niveau de concentration
	Fluide supercritique SFE	CO ₂ (le plus couramment) + co-solvant éventuel (toluène, acétone...)	Unité mobile → excavation	Laboratoire : unité mobile de traitement en projet	> 80 % : sans co-solvant 90 - 100 % avec co-solvant	Coût relativement cher, en fonction de la pression à atteindre	Procédé in-situ présente un risque de dispersion axiale

Tableau 8 (suite) - Procédés d'extraction examinés

3.3.2. Revue des différents types de procédés

3.3.2.1. Procédés d'extraction par solvants spécifiques

Il s'agit d'un procédé où le composé polluant est éliminé du sol par un solvant liquide. La spécificité du solvant va dépendre du polluant à extraire. Le mélange solvant-polluant pourra être traité ultérieurement par diverses techniques chimiques. A l'issue de ce traitement, le composé polluant pourra être concentré et récupéré (ou détruit). Le solvant sera purifié et recyclé.

a) Le procédé LEEP : Low Energy Extraction Process (réf. 80)

① Présentation du procédé

Ce procédé a été développé par l'équipe de recherche de l'Université de New-York. Il est issu des résultats d'une étude financée par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (U.S. Environmental Protection Agency) destinée à développer une méthode de basse énergie capable d'extraire un certain nombre de polluants organiques (notamment les PCB) de déchets contaminés. Ce procédé est commercialisé par "Remediation Technology, Inc. (REMTECH)".

Il repose sur l'extraction des composés organiques hydrophobes par des solvants organiques hydrophiles. L'acétone a été choisie comme solvant d'extraction.

② Description du procédé

Le sédiment contaminé est séparé en une fraction liquide et solide par filtration et centrifugation. Il devra être préalablement tamisé de manière à ne retenir que les particules d'un diamètre maximum de 1,25 cm. L'extraction du polluant organique est réalisée dans la fraction solide grâce au solvant organique hydrophile (acétone). Le polluant est ensuite concentré grâce à l'utilisation d'un solvant organique hydrophobe (kérosène) et de sulfate de potassium (K_2SO_4). Il est éliminé par des traitements destructifs. Le mélange acétone-eau (eau résiduelle du solide) qui contient encore des traces de polluant est séparé du kérosène (porteur du polluant). L'acétone est récupérée par distillation. L'eau restante (encore contaminée par des traces de polluant) est réintroduite dans le système. Le composé polluant est éliminé de la fraction liquide du sédiment par adsorption sur des fragments de la fraction solide saine (débarrassée du polluant). Après adsorption, ces derniers sont réintroduits dans le circuit primaire de traitement.

Dans ce procédé, tous les solvants sont recyclés et réutilisés. La fraction solide décontaminée est directement remplacée dans le milieu naturel.

③ Applications et commentaires

Ce procédé a été appliqué avec succès sur des sédiments de l'Illinois (Waukegan Harbor), contaminés par des PCB. Ce traitement a également pu être appliqué à des boues provenant de raffineries (REMTECH). Il a été évalué par le Research Triangle Institute (RTI) comme faisant partie des technologies les plus économiques pour la décontamination des sédiments pollués par les PCB. Il a par ailleurs été couplé à un autre procédé permettant l'élimination des métaux dans les sols contaminés.

Cette technique combinée (LEEP-élimination des métaux) est actuellement en cours d'étude à l'échelle du test pilote.

Un des avantages principaux du procédé LEEP réside dans sa configuration technologique, du fait de l'absence de spécificité des équipements mis en jeu.

Ce procédé présente toutefois l'inconvénient majeur de ne pas être encore utilisable à l'échelle du site. La granulométrie du sédiment nécessaire au traitement ($< 1,25$ cm) constitue par ailleurs une autre limitation de la méthode.

Un procédé similaire utilisant l'acétone en tant que fluide d'extraction a également été utilisé à l'Ecole Polytechnique de Montréal pour la décontamination d'huiles de transformateurs polluées par des PCB (réf. 46).

b) Le procédé BEST : Basic Extractive Sludge Treatment (réf. 80)

① Présentation du procédé

Ce procédé a été mis au point dans les années 1960 par la compagnie Boeing. "Resource Conservation Compagny" (RCC ; Washington), propriétaire du brevet, a développé le procédé de manière à ce qu'il soit utilisable à l'échelle du site. Il a ainsi pu être testé sur des sols contaminés par des PCB.

② Description du procédé

Le procédé repose sur les propriétés de solvant spécifique du triéthylamine (TEA). Ce composé permet de décomposer les émulsions huile-eau. A une température inférieure à 20°C , le TEA est totalement miscible dans l'eau. Au-delà de cette température, le TEA et l'eau ne deviennent que partiellement miscibles.

Préalablement à l'étape d'extraction, le matériel contaminé doit être tamisé (granulométrie non précisée par les auteurs). Le traitement devra par ailleurs s'effectuer en milieu basique. Le matériau est ensuite mélangé au TEA dans un réacteur clos au sein duquel la température est maintenue à des valeurs inférieures à 20°C . Ces conditions permettent d'obtenir un mélange liquide homogène d'huile, d'eau et de TEA. La fraction solide est séparée par filtration ou centrifugation. La fraction liquide est ensuite chauffée à une température supérieure à 20°C , ce qui entraîne l'apparition de deux phases distinctes : une phase aqueuse et une phase composée par la fraction organique (huile et composé polluant) et le TEA. Ces deux phases sont séparées par décantation. Le TEA est récupéré par évaporation et recyclé dans le système. La fraction solide est réintroduite dans le réacteur afin de subir une nouvelle extraction en présence du TEA.

Moyennant un traitement minimum, l'eau obtenue à l'issue de ces diverses opérations peut être réintroduite dans le milieu naturel. La fraction huileuse peut être recyclée, réutilisée comme combustible ou encore détruite si les concentrations du composé polluant y sont trop importantes. Les fractions solides peuvent être réintroduites sur le site ou envoyées à un centre de stockage.

⑤ Applications et commentaires

Lors d'une étude conduite par le Research Triangle Institute au cours de laquelle différentes technologies ont été testées pour la décontamination de sols pollués par des PCB, le procédé BEST a été retenu parmi les meilleurs traitements sur la base de considérations à la fois technologiques (capacité à extraire les PCB) et économiques (coût, possibilité de commercialisation). Ce procédé a été appliqué, sur site, dans un dépôt abandonné de déchets d'huile de raffinerie (General Refining Superfund site ; Géorgie). Le matériel à traiter était constitué de boues contaminées par des huiles et contenait des quantités importantes de métaux lourds (non précisées par les auteurs) et des teneurs détectables en PCB (non précisées par les auteurs). La composition des boues est la suivante : 10 % d'huile, 20 % de solide et 70 % d'eau.

Une petite unité mobile d'extraction est actuellement disponible pour décontaminer des sols, des boues ou des sédiments à raison d'environ un mètre cube par heure. Une unité destinée au traitement sur site est également disponible avec possibilité de traiter 100 tonnes par jour de sédiment contaminé. C'est ce type d'unité qui a été utilisé lors du test sur site mentionné précédemment.

Ce type de traitement permet d'obtenir des rendements d'extraction pouvant dépasser 98 %. Il comporte toutefois certaines limites. Ainsi, comme pour le procédé LEEP, la granulométrie du matériel, nécessaire au traitement, constitue une limitation importante de la méthode. Le coût élevé du TEA (non précisé par les auteurs) représente un autre inconvénient de la méthode. L'acquisition de ce solvant peut en effet entraîner des investissements assez importants préalablement au démarrage d'une unité de traitement.

c) Le procédé d'extraction par solvant Acurex (réf. 80)

① Présentation du procédé

Ce procédé d'extraction a d'abord été retenu par Envirite Field Services Inc., puis par Harmon Environmental. Il a subi quelques améliorations, comprenant notamment l'utilisation d'un nouveau mélange de solvants. On n'a pas trouvé de description détaillée de la nouvelle version de ce procédé ; il sera donc ici exposé dans sa configuration originelle.

Ce procédé a été développé à la suite d'un programme de recherche mené en 1983 et patronné par Electric Power Research Institute (EPRI). Il est basé sur l'utilisation d'un mélange de solvant constitué par un fluorocarbone (fluorocarbone-113 : FC 113) et du méthanol.

② Description du procédé

Le prototype "portable" du système d'extraction Acurex, utilisable sur site, est constitué par un mélangeur dans lequel sont chargés le sol contaminé et le solvant. Le mélangeur est mis en rotation pendant un temps suffisant (non précisé par les auteurs) pour atteindre un équilibre entre le sol et le solvant. Ce dernier est ensuite récupéré et transféré dans un système de décantation qui permet de séparer l'eau du solvant contaminé. Le composé responsable de la pollution est récupéré par distillation du solvant. Il est ensuite retraité ou détruit. L'eau est, quant à elle, filtrée et peut être réinjectée dans le milieu naturel.

En pratique, le sol est d'abord lavé deux fois avec du FC-113 pur afin d'éliminer un maximum d'eau et de réduire la concentration de PCB. Le mélange au méthanol est ensuite ajouté et est

suivi, en fin de traitement, par une nouvelle addition de FC-113. Lorsque la concentration en PCB atteint le seuil désiré dans le sédiment, ce dernier est retiré du mélangeur et est débarrassé des traces de solvant résiduel. Le sédiment ainsi purifié peut alors être réintroduit dans le milieu naturel.

③ Applications et commentaires

Ce procédé permet d'obtenir une réduction importante des concentrations en PCB (< 2 ppm) et a été testé à la fois en laboratoire, à l'échelle du pilote et du site. Harmon Environmental rapporte que la version modifiée de ce procédé sera bientôt disponible pour un traitement à l'échelle du site.

Du point de vue économique, ce procédé de traitement apparaît compétitif par rapport au coût d'une incinération.

Le prototype de traitement utilisable à l'échelle du site révèle certains problèmes au niveau de la configuration du mélangeur et de la manutention des matériaux. Harmon Environmental semble avoir résolu ces problèmes en modifiant son mélangeur et en utilisant un mélange de solvant moins préjudiciable pour l'environnement.

d) Le procédé Extraksol (réf. 80)

① Présentation du procédé

Ce procédé a été développé par Sanexen International Inc. (Ontario) en 1984. Il a été initialement mis au point afin d'extraire des composés polluants non volatils sur divers types de matériaux (eaux, surfaces contaminées, vêtements de protection, ...). En 1986, Sanexen a développé une unité mobile d'extraction utilisable à l'échelle du pilote. En 1987, une unité de démonstration utilisable à l'échelle du site était opérationnelle avec possibilité de traiter une tonne par heure de déchets. Une unité commerciale a ensuite été construite afin de traiter, à l'échelle du site, environ 1,5 tonne par heure de sols contaminés par des PCB.

② Description du procédé

Dans ce procédé, le composé organique polluant est extrait sous vide en utilisant un fluide d'extraction spécifique. Dans la littérature dont nous disposons, aucune donnée n'est référencée concernant la nature de ce fluide.

Le traitement est réalisé dans un courant de gaz inerte et de vapeur. A l'issue de l'extraction, le solvant porteur du composé polluant est récupéré et distillé ("extraction mode"). Ainsi purifié, il est recyclé dans le système et le polluant est concentré pour être détruit ou récupéré. Ce dernier est éliminé de la phase gazeuse par condensation ("stripping mode").

③ Applications et commentaires

Sanexen indique une utilisation commerciale du procédé, à l'échelle du site, pour la décontamination de sols situés au Canada et pollués par des huiles et des PCB. Le procédé a permis de supprimer 90 % de la concentration en PCB, en huile et en graisse.

Une unité mobile d'extraction est actuellement disponible pour des travaux de réhabilitation de sites contaminés ou pour des démonstrations appliquées à une échelle de terrain beaucoup plus grande.

Le procédé est commercialement disponible au Canada et doit être bientôt introduit sur le marché américain. Sanexen a l'intention de construire une unité d'extraction Extraksol permettant de traiter six tonnes par heure de sédiment contaminé.

e) Les procédés d'extraction Soilex et OHM (réf. 49, 58)

L'existence de ces traitements est ici simplement mentionnée, la littérature disponible n'ayant fourni aucune donnée technique précise sur ces procédés.

f) Procédé d'extraction au diméthyl-formamide (DMF) (réf. 82)

① Présentation du procédé

Ce procédé est né à la suite de recherches menées au sein de la société CHIMIREC (SARL spécialisée dans la collecte des déchets industriels liquides) et en collaboration avec l'AFPA et le CNAM de Mulhouse. Il est actuellement utilisé au sein d'une jeune société anonyme, APROCHIM, résultant de l'association entre CHIMIREC et la société LORGE (spécialisée dans la récupération industrielle des métaux, les travaux forestiers et la démolition). Cette société est actuellement installée à Grez-en-Bouère (Mayenne).

Ce procédé est directement appliqué à la décontamination des transformateurs "souillés" par les PCB. Préalablement au traitement, ces derniers sont intégralement démontés par un procédé semi-automatique évitant toute manipulation directe par le personnel.

② Description du procédé

Deux types de traitement peuvent être appliqués selon qu'il s'agisse de transformateurs ou d'huiles (huiles diélectriques) contaminés.

● *Traitement des transformateurs contaminés*

Les transformateurs sont d'abord soumis à un pré-traitement par lavage au DMF suivi d'un séchage à l'azote.

Les pièces de transformateur contaminées sont ensuite chargées dans un panier de lavage oscillant. Le traitement est effectué selon plusieurs étapes successives :

- une étape de lavage en phase liquide : une pompe aspire le DMF provenant de l'étape précédente ; à l'issue de cette phase, le DMF chargé en PCB est évacué vers une unité de régénération par distillation sous vide ;
- une étape de rinçage par pulvérisation de DMF propre : du DMF non chargé est aspiré et pulvérisé sur le panier ;
- une étape d'échantillonnage au cours de laquelle un échantillon de DMF est prélevé dans la cuve de traitement pendant la phase de rinçage ;
- une étape de séchage sous azote et, le cas échéant, de réitération du cycle de traitement si l'analyse du DMF prélevé précédemment indique encore la présence de PCB.

La durée du cycle de traitement varie de quarante-cinq minutes à trois heures.

Six autoclaves de traitement sont actuellement en service au centre de Grez-en-Bouère. Leur conception permet d'envisager le traitement de différents types de pièces ou de matériaux.

● *Traitement des huiles contaminées*

Le traitement des huiles s'effectue selon la cascade d'opérations suivante :

- l'huile et le DMF sont mis en contact dans un mélangeur ;
- l'huile et le DMF chargés de PCB sont aspirés par une pompe pneumatique et envoyés dans un séparateur où l'huile est séparée du DMF par différence de densité. A l'issue de ce premier traitement, l'huile ainsi récupérée va subir deux autres traitements identiques. Le DMF souillé est acheminé vers l'unité de régénération (distillation sous vide).

Pour ces deux méthodes de traitement, le solvant chargé en PCB est systématiquement recyclé dans le système après purification (distillation sous vide). Les huiles décontaminées sont livrées à l'industrie pétrochimique et seront transformées en huiles régénérées. Les PCB seront, quant à eux, retraités et recyclés avec régénération du pyralène en acide chlorhydrique.

⊕ **Applications et commentaires**

Ce projet, qui a été lancé en 1986, est maintenant opérationnel à une échelle industrielle. Il permet de traiter 15 000 t/an de produits contaminés, dont 5 000 t/an de solides et 10 000 t/an de fluides. Ce centre de traitement employait en 1991 une trentaine de personnes, avec des prévisions d'agrandissement à une cinquantaine d'employés pour fin 1991.

g) Le procédé "Potassium Polyethylen Glycolate, Galson" (réf. 49, 58, 86)

Par manque de données sur la partie extraction, on ne détaillera pas ce procédé.

Il s'agit d'une technique qui permet d'éliminer les PCB au sein d'un sol contaminé. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une méthode d'extraction proprement dite, elle est ici mentionnée car elle peut comporter une étape d'extraction des PCB à l'aide d'un solvant spécifique. Cette extraction est réalisée au diméthyl sulfoxyde.

3.3.2.2. Procédés d'extraction par lessivage en présence d'agents tensio-actifs

Le principe de ces différentes méthodes est voisin des précédentes puisqu'il consiste toujours à éliminer le polluant du sol par un solvant liquide. L'ensemble de ces techniques repose sur l'utilisation d'un agent tensio-actif destiné à favoriser la rupture de liaisons chimiques entre le matériau contaminé et le composé responsable de la pollution. L'utilisation de tensio-actifs va provoquer la formation de micelles constituées par des macro-molécules qui possèdent des propriétés hydrophobes dans leur partie centrale et hydrophyles à leur périphérie. Cette technique peut être combinée avec le procédé d'extraction par solvant spécifique grâce à l'utilisation d'un mélange composé à la fois d'un solvant d'extraction et d'un agent tensio-actif.

a) Exemples de tests réalisés dans le cadre des recherches menées par l'EPA (Environmental Protection Agency)

Nous présenterons ici deux grandes séries de tests réalisés dans le cadre de ces études.

a.1) Première série de tests (réf. 87)

① Présentation du procédé (dénomination du procédé non précisée par les auteurs)

Il consiste à lessiver le sol contaminé avec un mélange constitué d'un agent complexant et d'un agent tensio-actif; ces deux composés étant respectivement destinés à l'élimination des métaux et des composés organiques.

② Description du procédé

Afin de tester l'efficacité du système de lessivage, des expériences ont été menées, au laboratoire, en mettant en contact des sols contaminés avec différents agents de lessivage : eau pure, agent complexant (sel tétrasodique d'EDTA), tensio-actif. Tous les tests ont été conduits à des températures comprises entre 25°C et 50°C et à des pH allant de 5 à 12. Le sol et la solution de lessivage sont mis en contact selon un rapport de 1 (sol):10 (solution) et sont soumis à agitation.

Les essais réalisés en présence du complexant (pourcentage molaire du complexant et des métaux contenus dans le sol : 3:1) ont montré une extraction correcte des métaux au bout de 15 mn. En présence de l'agent tensio-actif, le temps d'extraction a été limité à 30 mn pour des raisons pratiques. Une solution contenant 0,5 % en poids de tensio-actif semble présenter le meilleur rapport coût/efficacité.

A l'issue du lessivage, chaque échantillon de sol a été séparé en plusieurs fractions granulométriques : > 2 mm, 0,25-2 mm et < 0,25 mm.

Pour la fraction > 2 mm, un simple lessivage à l'eau semble avoir été efficace pour l'élimination des polluants, ces derniers étant surtout concentrés dans les particules fines. Les taux d'extraction obtenus sont de 96 % pour les métaux, 96,4 % pour les composés semi-volatils et 99,9 % pour les volatils.

Pour la fraction granulométrique intermédiaire (0,25-2 mm), il apparaît que l'utilisation d'un complexant améliore fortement l'extraction des métaux (93,4 % avec le complexant et seulement 87,8 % avec un simple lavage à l'eau pure). Sur cette fraction, un simple lavage à l'eau permet l'élimination de 99,7 % des composés organiques volatils. Pour les semi-volatils, les données obtenues ne permettent pas de tirer de conclusions par rapport au type de solution de lessivage utilisé.

Pour la fraction granulométrique la plus fine (< 0,25 mm), l'utilisation du tensio-actif permet d'améliorer significativement le taux d'extraction des composés organiques volatils (91,5 % contre 80,6 % pour un lessivage en présence d'eau pure). Pour les semi-volatils et les métaux, les données obtenues ne permettent pas de conclure.

③ Applications et commentaires

Ce type de traitement pourrait être appliqué sur site grâce à l'utilisation d'une unité mobile directement dérivée des unités de lavage utilisées par EPA. Il pourrait être réalisé selon le protocole suivant :

- . le sol contaminé est d'abord tamisé afin d'éliminer les plus grosses particules. Le matériau est ensuite envoyé dans un réservoir rotatif équipé d'arroseurs à eau sous pression. Cette étape de lessivage est destinée à ne récupérer que les particules présentant un diamètre inférieur à 2 mm ;
- . ces dernières sont introduites dans une série de mélangeurs et sont mises en contact avec le mélange tensio-actif-complexant. Le composé polluant est séparé du sol par agitation.

Le coût d'une unité de traitement s'échelonne entre 50 \$ et 200 \$ par tonne de sol contaminé.

a.2) Deuxième série de tests (réf. 76)

Par manque de données, nous ne donnerons qu'une description sommaire de ces tests.

Ils portent sur l'utilisation de deux solutions de tensio-actifs destinées à l'extraction des PCB, des huiles et du pentachlorophénol dans des sédiments sableux. Ces essais ont été réalisés, au laboratoire, lors d'expériences en batch et en colonne. Les deux types de tensio-actifs utilisés sont un ester d'acide gras (Adsee 799) et un composé de type Hyonic PE 90. Nash et Traver (1986) ont par la suite testé ces solutions au sein de trous de faible profondeur réalisés sur un site préalablement contaminé par des hydrocarbures aromatiques et chlorés ainsi que par des huiles (réf. 84).

L'ensemble des tests a montré qu'une solution aqueuse contenant 2 % de chacun de ces deux tensio-actifs était capable d'extraire 50 % des composés polluants. Les expériences réalisées à l'échelle du laboratoire ont montré des taux de récupération de l'ordre de 90 % pour les tests en "batch" et de 85 % pour les essais sur colonne. Ces études ont également permis de souligner l'importance qui doit être accordée au choix du tensio-actif, ceci afin de limiter au maximum les risques de dispersion des colloïdes du sol contaminé. La concentration de ce tensio-actif doit également être optimisée afin de contrôler la taille des micelles produites, la formation de grosses micelles pouvant entraîner un colmatage du sol traité.

b) Utilisation des composés de type alcool ethoxylate (réf. 76, 77)

① Présentation du procédé

Une étude menée par Abdul et al. (réf. 38) a permis de tester une dizaine de tensio-actifs disponibles dans le commerce. Les composés de type alcool ethoxylate se sont avérés particulièrement efficaces quant à l'extraction des PCB et des huiles.

② Description du procédé

Après vingt lavages successifs, des tests sur colonne de sols sableux ont montré que 66, 86 et 56 % des quantités de PCB étaient lessivées de la colonne de sol contaminé grâce à l'utilisation de solutions de tensio-actifs de type alcool ethoxylate à des concentrations respectives de 5, 10 et 20 g/l. La sélection de ce type de tensio-actif a été réalisée par rapport à plusieurs critères :

- propriété de solubilisation et de dispersion des huiles,
- ne disperse pas les particules du sol,
- agent biodégradable.

Sur cette base, des essais ont été réalisés à l'échelle du pilote sur un site contaminé par des PCB. La zone d'expérimentation présentait un diamètre d'environ 3 m et la profondeur d'investigation était comprise entre 30 cm et 1,50 m. Les quantités moyennes de PCB et d'huile présentes sur la zone étaient respectivement de 15,3 kg et 157,1 kg.

La zone contaminée a été lessivée par une solution aqueuse de ce composé, le lixiviat étant récupéré au sein d'un forage situé au centre de la zone d'étude. Les PCB ont été extraits de cette solution par passage sur charbon actif. Durant les 70 jours de lessivage, 24 435 litres de solution aqueuse de tensio-actif à 0,75 % ont été répandus sur le site à une vitesse moyenne de 350 l/jour. Après 5 rinçages (environ 5 volumes de pores), environ 10 % de la masse initiale de PCB et d'huile ont été récupérés par ce procédé. D'après ces résultats et ceux obtenus lors de diverses études antérieures, il semble que l'on puisse arriver, par cette méthode, à un rendement d'extraction de plus de 80 %.

③ Applications et commentaires

Le test sur site a permis de montrer que cette méthode pouvait être appliquée avec un certain succès. Ceci se vérifie à la seule condition que la vitesse d'application du tensio-actif soit judicieusement choisie afin d'éviter au maximum la dispersion latérale de la solution de lessivage. L'efficacité de la solution de tensio-actifs, la perméabilité du sol et ses propriétés d'adsorption par rapport au polluant sont autant de facteurs essentiels pour la réussite de la méthode. Cette dernière s'avère particulièrement efficace dans les sols très perméables. A noter, en outre, que la présence de fortes proportions de matière organique peut représenter un facteur limitant de la méthode, ce substrat carboné pouvant en effet adsorber de manière significative l'agent tensio-actif et provoquer son immobilisation au sein du sédiment.

Au vu de ces résultats, et avant toute intervention à l'échelle du site, il est donc nécessaire de réaliser des tests préliminaires de laboratoire sur des échantillons spécifiques au site sélectionné. Ces derniers pourront permettre de choisir la concentration optimale de l'agent tensio-actif, les pro-

blèmes liés à la dispersion ou au colmatage du sol par la solution de lessivage étant spécifiques à chaque site.

Le coût du tensio-actif s'avère souvent un facteur non négligeable quant à la rentabilité d'un tel procédé. La purification et la récupération du tensio-actif à partir de la solution obtenue après lessivage représente donc une étape importante. Une technique d'ultra-centrifugation a été proposée à ce sujet. Son efficacité doit être évaluée par des études complémentaires.

c) Utilisation du sodium dodécylsulfate (SDS) (réf. 34)

① Présentation du procédé

Cette méthode, basée sur l'emploi du sodium dodécylsulfate (SDS) en tant que tensio-actif de lessivage, a été mise au point par Eckenfelder Inc. (Nashville, Tennessee). Elle permet d'optimiser la récupération du tensio-actif, car les caractéristiques anioniques du SDS réduisent son adsorption sur les particules de sols chargées négativement. Le SDF présente par ailleurs l'avantage d'être biodégradable et assez peu toxique.

② Description du procédé

Le tensio-actif est répandu sur la surface du sol, ce qui entraîne une solubilisation des composés polluants (composés organiques volatils ou non volatils). Après circulation au sein du sol, le tensio-actif souillé est récupéré par pompage au niveau de forages d'extraction. Ce tensio-actif est ensuite purifié selon trois étapes :

- un balayage à l'air permettant d'éliminer les composés organiques volatils,
- une extraction par solvant afin d'éliminer les composés organiques non volatils,
- une hyper-filtration destinée à concentrer le tensio-actif récupéré.

③ Applications et commentaires

Eckenfelder a testé ce procédé à la fois à l'échelle du laboratoire et du pilote en utilisant des composés tels que le biphenyl et le toluène comme polluants organiques. Les essais sur colonne ont montré des taux de récupération compris entre 90 et 94 % pour le biphenyl. Ce composé est extrait de la solution de SDS grâce à une extraction par l'heptane. Quant au toluène, les tests ont montré que la solution de SDS permettait de récupérer 98 % de ce composé. L'extraction de ce dernier à partir de la solution de SDS a été effectuée par balayage à l'air avec un rendement de 77 à 88 %.

Ce système n'est pour l'instant implanté qu'à l'échelle du pilote et aucune information sur de possibles applications commerciales n'est pour l'instant disponible.

Pour l'extraction des PCB, une estimation de coût a été effectuée par Eckenfelder à l'échelle du site. Cette dernière a été basée sur un site d'environ 4 000 m², contaminé avec du TCE, un mélange 50:50 d'un hydrocarbure contenant un PCB (Aroclor 1254) et une huile lourde. Les concentrations de polluants ont été fixées de la manière suivante :

- 2 000 ppm de PCB et 200 ppm de TCE dans la zone vadose,
- 200 ppm de PCB et 20 ppm de TCE dans la zone saturée.

Ces estimations conduisent à penser que 95 % du PCB peuvent être extraits en 2 ans grâce à l'utilisation d'une solution contenant 2,5 % (en poids) de SDS. La récupération du TCE sera par contre plus rapide. Le coût estimé est de 80 \$ à 167 \$ par mètre cube pour un traitement in situ, le coût du SDF n'étant que de 1 \$ par kg pour un liquide concentré à 30 % (en poids).

d) Utilisation du dodecylbenzènesulfonate (réf. 62)

① Présentation du procédé

Ce procédé d'extraction à l'aide d'un tensio-actif de type dodecylbenzènesulfonate a été développé au GE Corporate Research and Development. Il est directement applicable à l'extraction de sols contaminés par des PCB.

② Description du procédé

Ce procédé n'a été testé qu'à l'échelle du laboratoire sur des sols d'Oakland pollués par des PCB. Des essais réalisés en batch ont permis de passer d'une concentration en PCB de 1 000 ppm à 40 ppm. Ils ont été réalisés en mettant en contact, pendant 20 mn, 40 g de sol avec 200 g de solution de tensio-actif à 1 %. L'eau de lavage a présenté une concentration en PCB de l'ordre de 1,8 ppb. Les mêmes essais réalisés sur des sols récents d'Oakland présentant une contamination en PCB de l'ordre de 100 à 168 ppm ont montré des taux d'extraction légèrement moins bons que les précédents, les concentrations obtenues après traitement étant comprises entre 18 et 24 ppm. Les causes de ces différences de rendement d'extraction restent, pour l'instant, encore mal comprises.

Un projet d'utilisation sur site a également été proposé selon le protocole d'extraction suivant :

- le sol doit d'abord être excavé et broyé. Les grosses particules sont isolées. Moyennant un traitement minimal, elles peuvent être redéposées sur le site. Ces dernières seront en effet peu polluées du fait de leur faible surface spécifique susceptible d'interagir avec le polluant ;
- le reste du sol est soumis à l'extraction par lavage avec la solution de tensio-actif. A l'issue de cette étape, cette solution est mélangée à du chlorure de calcium afin de précipiter le tensio-actif et les PCB ;
- l'eau résiduelle, faiblement contaminée, est purifiée sur charbon actif. Le sol traité peut être directement recyclé sur le site ;
- les PCB concentrés à l'issue du traitement sont détruits par incinération.

③ Applications et commentaires

Un des inconvénients majeurs de ce type de procédé réside dans l'impossibilité de récupération du tensio-actif après traitement, ce qui représente un surcoût important pour l'application d'une telle méthode.

e) Procédé de décontamination par infiltration d'un mélange eau - polymère alcalin - tensio-actif (réf. 34)

① Présentation du procédé

Ce procédé, nommé APS, a été présenté par Waste-Tech Services, Inc. (Colorado) à l'échelle du pilote au niveau de plusieurs sites situés en Floride, Virginie et Wyoming. Il est applicable à plusieurs types de polluants : composés volatils non halogénés, huiles, PCB, bitumes et créosote. Ce type de traitement ne peut être appliqué que dans le cas d'aquifères de faible profondeur. Le site doit par ailleurs présenter les critères suivants :

- la saturation du sol par rapport à la phase huileuse libre, responsable de la pollution, doit être comprise entre 15 % et 80 % ;
- la conductivité hydraulique du site doit être comprise entre 10^{-1} et 10^{-5} cm/sec (la raison d'une telle condition n'a pas été précisée par l'auteur) ;
- le confinement hydraulique doit être suffisant pour éviter la migration du polluant à l'extérieur du site ;
- les polluants présents doivent être susceptibles de réagir avec les composés alcalins.

② Description du procédé

Le mélange eau - polymère alcalin - tensio-actif (composés biodégradables) est continuellement injecté dans la zone contaminée et s'infiltré par gravité dans l'aquifère. L'agent alcalin réagit avec les acides gras associés aux hydrocarbures à longue chaîne, aboutissant ainsi à la création in-situ de tensio-actifs. Ces derniers se combinent avec le tensio-actif du mélange afin de réduire la tension inter-faciale entre l'huile et la phase aqueuse. Le polymère permet d'augmenter la mobilité dans l'aquifère et donc de favoriser la libération de l'huile au niveau des forages de récupération. Les fluides ainsi collectés sont concentrés pour un traitement ultérieur.

③ Applications et commentaires

Ce procédé a essentiellement été testé au laboratoire et sur trois essais réalisés à l'échelle du pilote. Il s'est dans l'ensemble avéré efficace puisqu'il permet par exemple de passer d'une concentration initiale en PCB de 20 000 - 50 000 mg/kg à 4 000 - 5 000 mg/kg après traitement (résultats d'essais réalisés à l'échelle du laboratoire). Ce procédé doit également être appliqué à l'échelle du pilote sur quatre sites.

Le coût de ce traitement est estimé entre 75 \$ et 200 \$ par mètre cube de sédiment. Ce coût dépend principalement de la quantité de déchets, de la profondeur de l'aquifère, des caractéristiques physiques et chimiques des polluants et des concentrations résiduelles à atteindre.

f) Le procédé de lessivage par solvant IT/SEA Marconi (réf. 51)

① Présentation du procédé

Il s'agit d'un procédé de décontamination de structures et de débris pollués par des PCB. Les recherches ont été menées à l'initiative de l'EPA et les premiers tests de démonstration ont été réalisés à Détroit, sur le site de Pioneer Equipment.

② Description du procédé

Dans la version actuelle du procédé, le réactif (à l'origine un mélange de type métal alcalin/polyéthylène glycoate) est chauffé à une température de 80 à 90°C. Il est ensuite appliqué sur la surface contaminée grâce à un rouleau, un pinceau ou un diffuseur. Cette première application est suivie de deux autres traitements identiques respectivement réalisés après 24 et 48 heures. Après séchage du réactif pendant deux semaines, des échantillons de la surface traitée sont prélevés et analysés, ceci afin de comparer les concentrations en PCB avant et après traitement.

③ Applications et commentaires

Dans l'essai réalisé, les 6 premiers millimètres de la surface sont passés de 0,64 ppm à 9,1 ppm après le traitement pour une concentration initiale (avant traitement) comprise entre 4,6 et 60 ppm. Le rendement moyen d'extraction a été estimé à 73 %. Si l'on considère la tranche de 6 mm immédiatement placée sous la précédente, le traitement a permis de passer de concentrations comprises entre 1,8 ppm et 13 ppm (avant traitement) à des concentrations comprises entre 0,0054 ppm et 1,41 ppm (après traitement). Ce résultat correspond à un taux d'extraction moyen de 91 %.

Les auteurs de ces tests pensent pouvoir attribuer les larges gammes de concentrations obtenues à une dispersion des teneurs en PCB dans le matériau initial et non au procédé de lavage proprement dit.

Il semble que ce procédé soit efficace quant à l'élimination des PCB, mais des recherches complémentaires restent à effectuer dans ce domaine.

g) Le procédé EDDM : Experimental Debris Decontamination Module (réf. 51)

① Présentation du procédé

Comme le procédé précédent, il s'agit d'une technique de décontamination de structures et de débris pollués par des PCB. Elle a été mise au point dans le cadre de recherches menées à l'initiative de l'EPA.

Cette technique repose sur l'utilisation d'un module de décontamination : "Experimental Debris Decontamination Module" (EDDM). Ce dernier est assimilable à une boucle fermée de lavage hydromécanique. Il constitue une unité compacte montée sur une remorque et transportable sur site.

② Description du procédé

Le sédiment contaminé est placé dans un panier de lavage (d'une contenance d'environ 45 litres) et mis en contact avec une solution aqueuse de détergent, laquelle est continuellement recyclée à travers ce panier. Ce recyclage permet d'utiliser une quantité minimale de détergent. Des tests, réalisés à l'échelle du laboratoire, ont permis d'évaluer l'efficacité de plusieurs types de solutions de lavage :

- eau,
- acide sulfurique 10 %,
- détergent BB100 (fabriqué par Bowden Industries of Huntsville ; Alabama),
- détergent Power Clean (fabriqué par Benedone Corporation in Akron ; Ohio).

Ces tests de laboratoire n'ont pas été véritablement réalisés sur des matériaux pollués par des PCB. Ils ont plutôt été menés sur des débris de fer rouillés et pollués par des huiles ou des graisses, qui sont des souillures fortement représentées dans le cas de débris huileux contaminés par des PCB.

Les résultats ont montré que l'eau et l'acide sulfurique ne constituaient pas de bons agents de lavage, l'acide sulfurique étant, de plus, très corrosif vis-à-vis de l'appareillage utilisé. Les solutions Power Clean et BB100 se sont avérées plus efficaces, avec une nette préférence pour cette dernière.

③ Applications et commentaires

Un test de ce système équipé d'un réservoir de 300 gallons a été réalisé en 1988 à l'échelle du pilote. Il a été mené sur des sédiments contaminés par des PCB sur le site de "Carter Industrial" à Détroit. Nous n'avons pu obtenir aucune donnée complémentaire concernant cette démonstration.

h) Le procédé utilisé par l'Institut de Recherche en Biotechnologie (Canada ; IRB) (réf. 17)

① Présentation du procédé

Contrairement aux autres procédés, il s'agit là d'une technique utilisant un agent tensio-actif d'origine biologique. Ce procédé s'intègre dans un traitement physico-chimique et biologique des sols contaminés par les PCB. Il constitue la première phase de l'étape physico-chimique destinée à transformer les molécules polluantes en molécules biodégradables. Dans le cas de PCB fortement chlorés, une partie des atomes de chlore devra être enlevée pour rendre ces molécules biodégradables.

Cette première phase doit aboutir à l'extraction des PCB en phase aqueuse et à leur adsorption sur des polymères hydrophobes.

② Description du procédé

L'agent tensio-actif utilisé est constitué par du lisier de porc fermenté anaérobiquement en combinaison avec 0,2 % de sodium dodécylsulfate. Cette solution s'est avérée très efficace pour l'extraction des composés halogénés. L'adsorption des PCB est ensuite réalisée sur divers types de

polymères (silicone, résines neutres, ...). Grâce à ces polymères, l'adsorption de plus de 99 % des PCB extraits du sol est réalisable en moins de deux heures. Les PCB peuvent être ultérieurement désorbés par des solvants organiques spécifiques. Ils subissent ensuite une déchloration photo-chimique à l'aide d'agents sensibilisateurs (siliconate de méthyl, hydrure de bore, oxydes de titane et de silice). A l'issue de ce traitement, les composés produits sont utilisés par des souches spécialisées de micro-organismes et convertis en CO₂.

③ Applications et commentaires

Par rapport aux systèmes d'extraction avec solvants organiques, ce procédé présente divers avantages :

- pas d'utilisation de solvants inflammables,
- utilisation d'une solution de tensio-actifs d'origine biologique peu coûteuse,
- procédé qui n'endommage pas la structure des sols,
- les composés polluants adsorbés peuvent ensuite être traités par d'autres techniques.

i) Procédé d'extraction par déplacement du polluant à l'eau chaude (réf. 34)

① Présentation du procédé

Ce procédé repose sur l'utilisation d'une solution de lessivage constituée par un mélange entre un tensio-actif et une eau chaude. Il a été développé par Western Research Institute (Wyoming) afin d'extraire des huiles polluantes au niveau de sols contaminés. Ce procédé a aussi été appliqué à des sols pollués par des bitumes, par de la créosote, par du pentachlorophénol (PCP) et par des produits pétroliers lourds.

② Description du procédé

La technique utilisée (Contained Recovery of Oil Wastes : CROW) est une adaptation d'une méthode employée dans l'industrie pétrolière pour la récupération des huiles. Elle ne doit être utilisée que dans le cas de sols contenant des polluants libres. La première étape de ce traitement consiste à créer un gradient hydraulique au niveau de la zone à décontaminer. La surface de cette dernière est ensuite chauffée par injection d'eau chaude à travers plusieurs forages (forages d'injection). Les produits polluants sont entraînés dans des puits de récupération grâce à un lessivage constant des couches superficielles par de l'eau chauffée à une température d'environ 65°C.

La température optimale dépend de la densité et du degré de mobilité du polluant qui doit être récupéré. Pour améliorer la capacité d'extraction de la solution de lessivage, un tensio-actif est incorporé à l'eau chaude dans une proportion de 1 % en volume. Le degré d'extraction est toutefois assez variable et dépend de plusieurs facteurs tels que la porosité et la perméabilité du sol, la profondeur et l'épaisseur de l'aquifère.

③ Applications et commentaires

Ce procédé a été appliqué à l'échelle du laboratoire et du pilote en simulant des conditions sur site. Pour une température optimale de la solution de lessivage, des taux d'extraction de 60 à 70 % ont été observés pour le bitume et de 84 à 90 % pour les autres polluants.

A une plus grande échelle, ce procédé a pour l'instant été appliqué sur un site dans le cadre d'une prestation commerciale. Il doit par ailleurs être mis en oeuvre sur un autre site dans le cadre du programme SITE de l'EPA.

L'inconvénient majeur de cette technique est de ne pas toujours aboutir à des concentrations résiduelles de polluant inférieures au seuil toléré. Ce procédé doit donc être fréquemment couplé à un traitement secondaire (ex : traitement par biodégradation), afin de réhabiliter correctement le site contaminé.

Pour ce procédé, aucune donnée de coût n'est actuellement disponible.

3.3.2.3. Procédés d'extraction par gaz liquéfiés et fluides supercritiques

Ce type de techniques repose sur l'augmentation des capacités de solvant de certains composés lorsqu'ils sont portés à des pressions élevées. Si les conditions de température et de pression sont amenées au-delà de l'état critique, le solvant se trouve alors à l'état supercritique. Il se comporte comme un liquide et présente des propriétés de transfert de masse identiques à celles des gaz. Dans certains cas, l'adjonction de co-solvants va permettre d'améliorer fortement les capacités d'extraction. Ces procédés sont appliqués en réacteur.

a) Procédé d'extraction par gaz liquéfié (réf. 80, 78)

① Présentation du procédé

Ce procédé a été développé par CF Systems Corporation. Il a été appliqué à la décontamination de sédiments pollués par des PCB (sédiments provenant de New Bedford Harbor). Ces essais ont été réalisés dans le cadre du programme de démonstration (SITE program) piloté par l'EPA.

② Description du procédé

Le système repose sur l'utilisation d'un mélange à base de propane liquéfié. Il est monté sur une remorque et a été réalisé à l'échelle du pilote (unité PCU20). Il est capable de traiter environ 3 m³ de sédiments contaminés par jour. Le sédiment est d'abord tamisé à 0,3 cm et mélangé à de l'eau afin d'obtenir une boue suffisamment fluide pour être pompée. Cette boue est ensuite envoyée dans un agitateur (E1) et mixée avec un mélange d'hydrocarbures gazeux liquéfiés (70 % propane/30 % n-butane). L'amalgame sédiment (boue)-hydrocarbures est ensuite transféré dans un premier bac de décantation (D1) où il y a formation de deux couches immiscibles : la couche supérieure, composée du solvant et du (ou des) composé(s) polluant(s), la partie inférieure, constituée par le sédiment. La couche supérieure est récupérée et le solvant est recyclé. La couche inférieure est transférée dans un second système d'extraction (E2) et de décantation (D2). Dans cette deuxième étape, l'extraction proprement dite est menée avec le solvant purifié lors du premier traitement.

A l'issue de cette phase, le sédiment traité est déversé dans un réservoir. Le mélange solvant - composé polluant est, quant à lui, transféré de D2 à E1. Le recyclage du solvant est effectué dans une colonne de purification. Après l'entrée du mélange solvant - composé polluant, le solvant est volatilisé et s'accumule en haut de la colonne. Il est ensuite comprimé et liquéfié, puis réinjecté

dans le circuit d'extraction. Le polluant, encore à l'état liquide, est collecté à la base de la colonne et stocké dans un réservoir.

③ Applications et commentaires

La contamination en PCB du sédiment traité (New Bedford Harbor) peut atteindre plus de 30 000 ppm. La majorité des teneurs rencontrées sur le site est toutefois inférieure à 50 ppm. Environ 20 % du volume de sédiments traités présentent des teneurs en PCB comprises entre 50 ppm et 500 ppm. Outre les PCB, ce site s'est avéré aussi pollué par d'autres composés organiques tels que naphthalène, dibenzofurane, fluoranthène, ... Le sédiment est composé de 30 % de sable, de 41 % de silt et de 22 % d'argiles. Il présente par ailleurs un pH neutre.

Pour des sédiments possédant des teneurs initiales en PCB de 290 ppm, les rendements d'extraction obtenus sont de l'ordre de 72 % après trois passages successifs dans l'unité de retraitement. Dans le cas d'un sédiment où les teneurs initiales en PCB sont de 350 ppm, le rendement d'extraction est de 89 % après 10 séquences de retraitement. Pour le sédiment le plus fortement contaminé (teneur initiale en PCB d'environ 2 575 ppm), le rendement d'extraction a seulement été de 61 %. Après 6 passages dans l'unité de traitement, il a pu être amené à 92 %.

Un problème subsiste cependant lors de ce traitement : il concerne la rétention de sédiments contaminés au sein même du système de décontamination, leur relargage, lors du traitement, pouvant fausser de manière significative les valeurs du taux d'extraction.

Le coût de ce système, estimé par CF System, est compris entre 150 \$/t et 450 \$/t. Cette large fourchette de prix dépend essentiellement du volume de sédiment traité et du niveau de contamination. Ainsi, pour un volume important de sédiments faiblement contaminés, le coût du traitement peut être estimé à 150 \$/t. A l'inverse, pour un faible volume de sédiments fortement contaminés, il peut être estimé à 450 \$/t. Le coût lié à l'unité d'extraction proprement dite intervient pour 53 à 68 % du coût total du traitement. Ce dernier s'avère surtout dépendant des étapes d'excavation et de pré-traitement du sédiment (transformation du sédiment en boue). L'élimination de ce pré-traitement (cas d'un sédiment déjà présent sous forme boueuse) peut faire chuter le coût total de 30 %.

Bien que ce système n'ait été testé qu'à l'échelle du pilote dans le cas des PCB, il faut noter que CF System a récemment installé une unité commerciale qui permet de traiter environ 50 m³/jour. Elle a été appliquée à l'élimination de polluants organiques dans des boues provenant d'une raffinerie de Port Arthur ("Star Enterprise Refinery").

b) Les procédés d'extraction par fluides supercritiques (SFE) (réf. 85, 60, 79, 83)

● Présentation du procédé

Les propriétés de solvant des fluides supercritiques sont connues depuis plus d'un siècle. L'application de cette technique à la décontamination de matrices solides polluées par des composés organiques a été largement étudiée et étendue à l'extraction de sols contaminés par des PCB (réf. 81, 85).

Ce procédé est basé sur une extraction réalisée au-delà de la pression et de la température critique d'un composé afin d'améliorer son pouvoir de solvant. Ce dernier est contrôlé par divers paramè-

tres physiques tels que la densité, la viscosité ou encore la capacité de diffusion. Les fluides possédant une haute capacité de diffusion et une faible viscosité présenteront de bonnes capacités d'extraction. Une augmentation de la densité va par ailleurs accroître le pouvoir d'extraction.

Au vu des précédentes remarques, le pouvoir de solvant pourra ainsi être contrôlé et modifié par un simple jeu sur les valeurs de la pression. Une augmentation de pression se traduira par une augmentation de densité et donc par un accroissement du pouvoir de solvant du composé utilisé. A l'inverse, une augmentation de température va faire décroître la densité et donc entraîner une diminution du pouvoir de solvant.

Le solvant le plus couramment utilisé est le gaz carbonique à l'état supercritique. Sa forte compressibilité permet d'obtenir une haute sélectivité vis-à-vis des composés à extraire. Son pouvoir de solvant va être facilement modifiable car des variations importantes de densité pourront être obtenues grâce à de faibles changements de pression.

Dans le cas des PCB, Onuska et Terry (1989) ont testé l'extraction en présence de CO₂ supercritique en réalisant des essais de laboratoire en système statique et dynamique. Dans les deux types d'expériences, un dispositif d'analyse par chromatographie en phase gazeuse a été placé en sortie du système de traitement afin d'analyser les composés extraits du sédiment (*réf. 85*).

Des extractions en dynamiques ont également été effectuées à l'échelle du laboratoire par Cassat et Perrut.

⊗ Description du procédé

● *Essais en dynamique*

Le sédiment est pesé et placé dans la colonne d'extraction. Cette dernière est constituée par une chambre régulée en température et dont le volume interne est de 200 ml. Une pompe à piston est programmée pour établir la pression désirée. Lorsque cette dernière est atteinte, le déclenchement d'une vanne placée à l'arrière de l'extracteur va permettre d'entamer la procédure de lessivage pendant un laps de temps préalablement établi.

Dans les essais menés par Onuska et Terry (1989), l'extraction totale des PCB contenus dans un sédiment contaminé a été réalisée grâce à un lessivage de 8 mn sous une pression de 100 atm et à une température de 60°C. Diverses conditions de pression ont été testées. Ces essais ont montré qu'une augmentation de pression s'accompagnait d'un meilleur rendement d'extraction (accroissement des capacités de solvant et flux plus important dans la colonne d'extraction).

Dans le cas des extractions réalisées par Cassat et Perrut, les essais ont été réalisés sur 25 g de sédiment sous différentes conditions de température, de pression et de débit. Les durées de lessivage ont varié entre 15 et 60 mn. Ces expériences ont montré qu'une pression de 150 bar et une température de 40°C représentaient un bon compromis pour une extraction totale des PCB en présence de CO₂ supercritique. Dans ce cas, le rapport entre la quantité de solvant et de PCB a été de 130 kg de CO₂ par kg de PCB.

● *Essais en statique*

Pour les essais d'extraction en statique, Onuska et Terry (1989) ont utilisé un dispositif expérimental très voisin de celui employé lors des expériences en dynamique. Le sédiment, placé dans la

colonne d'extraction, a été mis en contact avec le fluide supercritique pendant un temps de 2 mn. L'appareil a ensuite été purgé pendant 30 s et l'extracteur rechargé avec du fluide "frais". Cette opération a été répétée 5 fois afin d'arriver à un taux d'élimination d'environ 95 % des PCB (réf. 85).

Signalons, de même, les travaux de Dooley et al. (réf. 60), qui ont également réalisé des essais d'extraction de PCB en statique dans une cellule haute pression fabriquée en acier inoxydable. La pression y était contrôlée par des capteurs et le solvant était prélevé par le biais d'une vanne d'échantillonnage équipée d'une boucle de 50 µl. La température de la cellule était maintenue à ± 1 K. Une solution de PCB a d'abord été chargée dans la cellule et le système mis sous pression. Un contact de 24 h a été établi entre le solvant supercritique et la solution de PCB. Le contenu de la boucle d'échantillonnage a été récupéré dans un tube de 20 ml d'hexane. La boucle a par ailleurs été rincée avec 35 ml du même produit. Le contenu du tube a ensuite été analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Ces travaux ont notamment montré que la présence d'eau ralentissait la vitesse d'extraction. Ils ont aussi montré que les fortes proportions de matières organiques dans le sol pouvaient affecter l'extraction. Ainsi, d'après Dooley et al. (réf. 60), l'utilisation de CO₂ supercritique seul semble tout à fait satisfaisante pour des sols secs et contenant des proportions modérées de matières organiques. Dans les autres cas, l'utilisation d'un co-solvant interagissant avec les acides fulviques et humiques du sol peut accélérer l'extraction. L'emploi d'un tel co-solvant pourrait également s'avérer nécessaire dans le cas où des concentrations résiduelles très basses en PCB doivent être atteintes.

● *Systèmes CO₂ supercritique - co-solvants*

L'adjonction de co-solvant au CO₂ supercritique est donc souvent utilisée pour améliorer les rendements d'extraction. Ce type de démarche a été employé dans de nombreux travaux. Citons entre autres ceux de Onuska et Terry (1989), ceux de Dooley et al. (1990) ou encore ceux de Green et Bonner (1991) (réf. 85, 60, 79).

Dooley et al. (1989) ont étudié l'influence de plusieurs co-solvants tels que le toluène, l'acétone, le méthanol, l'acide acétique et le diéthylamine sur des sols contenant des teneurs en PCB comprises entre 1 000 mg/kg et 3 000 mg/kg. Le mélange méthanol 5 % - CO₂ supercritique s'est avéré comme étant la solution la plus efficace, puisqu'elle a permis d'augmenter la vitesse d'extraction des PCB de plus d'un ordre de grandeur (par rapport à la vitesse obtenue avec le CO₂ supercritique seul). L'efficacité de ce type de mélange a également été testée par Onuska et Terry (1989) sur des échantillons présentant une teneur en PCB de $2\,002 \pm 22$ µg/kg. Ces auteurs ont utilisé un mélange à 2 % de méthanol (réf. 85).

Green et Bonner (1991) ont, quant à eux, montré une extraction optimale pour un mélange à 2 % d'éthanol, une température d'extraction de 40°C et une pression de 200 bars (réf. 79).

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer l'action du co-solvant :

- augmentation de la solubilité du PCB dans le solvant supercritique,
- déplacement des PCB de certains sites d'adsorption spécifiques,
- augmentation de la capacité de diffusion des PCB à l'intérieur du sol traité.

③ Applications et commentaires

Ce type de procédé présente plusieurs avantages :

- possibilité de contrôler facilement le pouvoir de solvant par simple action sur les valeurs de la pression mise en jeu. Ceci permet notamment d'établir une extraction par classes de composés ;
- temps d'extraction considérablement réduit par rapport aux autres techniques classiques ;
- relargage de gaz carbonique comme unique déchet.

Dans la plupart des essais décrits ci-dessus, les rendements d'extraction sont supérieurs à 80 % avec des valeurs comprises entre 90 et 100 % pour les extractions réalisées en présence d'un co-solvant : le méthanol.

Ces essais sont pour l'instant encore limités à l'échelle du laboratoire. Ghoreishi (1990) a étudié la faisabilité de cette technique sur site contaminé et a montré qu'il s'agissait d'un procédé tout à fait viable par rapport aux techniques de traitement déjà existantes. L'extrapolation depuis l'échelle du laboratoire jusqu'à l'échelle du terrain devrait permettre de déterminer les conditions optimales de traitement à utiliser sur site (pression, température et débit). Une des difficultés majeures pour la modélisation du système à plus grande échelle concerne la valeur du coefficient de dispersion axiale, ce dernier pouvant affecter le débit, qui peut lui-même influencer la dispersion totale du système.

Citons également les travaux de Cassat et Perrut qui ont conçu une unité de traitement mobile et qui peut être installée sur site en peu de temps. Ce système permet le décapage du sol pollué, la dépollution et le remblayage avec le sol traité, et ceci sans le moindre transport. Cette unité comprend une autoclave de 1 m³, 2 séparateurs destinés à isoler le mélange solvant-PCB, un compresseur de CO₂ et un échangeur de chaleur. Elle permet d'extraire environ 800 kg par jour de PCB. Elle peut être installée sur une remorque. Elle présente par ailleurs une facilité de mise en oeuvre, que ce soit en milieu rural ou urbain, et ne demande qu'un raccordement au réseau d'eau et d'électricité et à un réservoir de CO₂.

Du point de vue financier, peu de données sont actuellement disponibles sur les applications destinées à la décontamination de sols pollués par des PCB. Il semble toutefois que l'utilisation de ce type de technique s'avère onéreuse à l'échelle du site, du fait des systèmes haute pression qui doivent être mis en oeuvre, le coût étant proportionnel à la valeur de la pression utilisée.

3.4. AUTRES TECHNIQUES

3.4.1. Techniques thermiques

L'ensemble des techniques thermiques présentées ici garantissent la destruction des PCB. Outre le coût de la technique, leur application à la réhabilitation de sites est limitée, notamment dans le cas

de contaminations avec des métaux, alors non détruits par les techniques thermiques et persistant dans les résidus solides et dans les fumées (réf. 51).

3.4.1.1. Incinération on-site

L'incinération des produits chlorés doit répondre à un ensemble de règles qui permettent d'éviter le risque du transfert de pollution, soit par un rendement de destruction trop faible, soit par la dissémination de polluants formés lors de la combustion.

En effet, le plus grand risque que l'on attribue aux PCB est constitué par le fait que dans certaines conditions, notamment en cas de température de combustion insuffisante, ils peuvent donner naissance à des composés très toxiques tels que les polychlorodibenzofuranes (PCDF) ou les polychlorodibenzodioxines (PCDD).

En application industrielle, il convient de se placer à des températures supérieures à 900°C (réf. 55). Une unité industrielle d'incinération, telle que celle de la Société TREDI qui exploite le centre collectif de Saint-Vulbas (dans l'Ain, en France), est constituée d'un four rotatif (volume 22,7 m³, température de fonctionnement 1 000°C, temps de séjour 1 heure), d'une chambre de post-combustion (volume 102 m³, température 1 200°C, temps de séjour > 2 s) et d'installations annexes visant au refroidissement, au lavage des gaz, et à la neutralisation de l'acide chlorhydrique (réf. 55). En tant que combustion, elle comprend toutes les phases de la conversion en gaz : séchage, pyrolyse, gazéification et oxydation (réf. 9).

Des procédés mobiles d'incinération on-site ont été développés :

□ Procédé TIS (Transportable Incineration System) : (réf. 54)

Mis au point par un programme de l'IEPA (Illinois Environmental Protection Agency), ses caractéristiques sont :

- four rotatif : environ 920°C pendant 30 mn
- seconde chambre de combustion : environ 1 325°C pendant 2 s
- concentration moyenne : 14 740 ppm
- rendement : 13 560 lb/hr (env. 6 Ton/hr)
- efficacité : 99,99 %
- valorisation du gaz acide en HCl
- Dioxines, semi-volatiles et volatiles < seuils de détection

□ Incinérateur mobile MWP-2000 : (réf. 24)

Mis au point par ENSCO (Environmental Systems Company, Little Rock, Arkansas), ses caractéristiques sont :

- four rotatif : 900 à 1 300°C pendant 30 à 40 mn (2 à 3 rpm)
- seconde chambre de combustion : environ 1 325°C pendant 2 s
- concentration des résidus : < 2 ppm
- rendement : 12 000 pounds/hr (env. 5,5 Ton/hr)
- efficacité : 99,99 %
- valorisation du gaz acide en HCl

- Dioxines, semi-volatiles et volatiles < seuils de détection
- coûts : 200 à 1500 \$/Ton selon le type de contaminant et les volumes à traiter

3.4.1.2. Extraction thermique

Il s'agit d'un procédé qui permet d'éliminer les composés polluants d'un sol par volatilisation. Lors de cette opération, les composés volatils sont transférés du sédiment vers un courant gazeux. Ce dernier peut être retraité ultérieurement et/ou directement relargué dans l'atmosphère. Pour les PCB, cette méthode permet notamment de supplanter l'extraction chimique par solvant lorsque les sédiments à traiter possèdent une teneur en eau supérieure à 10 % (risques d'interférence avec les méthodes d'extraction par solvant).

Par rapport à une méthode d'incinération, les avantages de ce système résident dans :

- l'absence de formation de dioxine et de furane,
- l'adaptabilité du procédé pour des matrices contenant de l'huile, de l'eau et des solides en diverses proportions (de 1 à 100 %),
- les polluants peuvent être récupérés s'ils sont réutilisables ; dans le cas contraire, ils peuvent être détruits par un procédé de déhalogénéisation.

Le procédé ATP : Anaerobic Thermal Process (Réf. 15)

① Présentation du procédé

Le procédé ATP a été développé dans le cadre d'un accord avec Alberta Oil Sands Technology and Research Authority (AOSTRA). Il a été utilisé pour extraire thermiquement (par pyrolyse) des huiles de sables et de schistes bitumineux. Il peut être appliqué à la décontamination de sols pollués par des PCB.

② Description du procédé

Le sol pollué est envoyé dans un réacteur rotatif. Il est d'abord pré-chauffé puis pyrolysé à une température d'environ 540°C et sous atmosphère quasi-désoxygénée (moins de 1 % d'oxygène). Les hydrocarbures sont vaporisés et subissent un craquage thermique. Ils sont évacués du réacteur pour retraitement ultérieur. Les solides résiduels sont transférés dans une chambre de combustion. Les vapeurs d'hydrocarbures issues de la pyrolyse sont dispersées dans un système de tours de fractionnement destiné à la récupération des huiles. Les différentes fractions ainsi récupérées sont utilisées comme combustible, sont recyclées dans le réacteur ou récupérées comme sous-produit.

Pour les PCB, ce procédé peut être additionné d'un système de déchloration.

③ Applications et commentaires

Cette technique a été utilisée à l'échelle du site aux environs de Buffalo. En utilisant ce procédé couplé à un système de déchloration, un total de 42 000 tonnes de matériaux solides contaminés par des PCB ont pu ainsi être traités. La gamme de contamination en PCB était comprise entre 100 et 5 000 ppm. Après traitement, les sols n'ont pas montré de concentration mesurables en PCB (limite de détection de la mesure : 70 ppb). Aucune émission toxique de dioxine ou de furane n'a par ailleurs été détectée dans la chambre de combustion.

La seconde application sur site de cette technologie a commencé le 22 janvier 1992 à Waukegan Harbor. Les niveaux de contamination en PCB étaient compris entre 2 400 et 23 000 ppm, avec une valeur moyenne de 11 300 ppm. Le niveau résiduel requis dans le matériel traité était de 340 ppm. Le taux d'extraction obtenu s'est avéré très satisfaisant, puisqu'il a été de 99,97 %, permettant ainsi de descendre très nettement sous le seuil des 340 ppm.

Ce type de technique a également été testé au laboratoire pour l'extraction de dioxine et de furane. Des sédiments fins contenant de 1 à 9 ppb de dioxine ont été traités à des températures allant de 370°C à 600°C. Les teneurs dans les matériaux traités étaient inférieures à 40 ppt. Pour les furanes, les résultats obtenus se sont avérés identiques. De la même manière, cette technique a été testée au laboratoire sur des matériaux pollués par des huiles. Ces tests ont permis d'aboutir à l'élimination quasi-totale des hydrocarbures.

Pour le système ATP mobile permettant une vitesse d'excavation du sédiment de 10 tonnes par heure, le coût de traitement est estimé entre 200 \$ et 250 \$ par tonne pour un sédiment contenant 10 à 15 % d'eau et moins de 10 % d'hydrocarbures. Ces coûts peuvent varier suivant le type de sol et la vitesse d'extraction du sédiment. La mise en place et le démontage du système sont estimés à 1 million de dollars.

Un système ATP produisant une vitesse d'excavation de 5 tonnes par heure a également été mis au point par SioI Tech. Les coûts d'utilisation restent identiques au précédent mais le coût d'installation et de démontage n'est que de 400 000 \$. La mise au point d'un système capable d'excaver 25 tonnes par heure de sédiment est également planifiée pour des sites comportant plus de 50 000 tonnes de matériel à décontaminer. Son coût d'utilisation est estimé à moins de 150 \$ la tonne.

3.4.1.3. Plasma d'arc

Cette technique a été mise au point par la compagnie canadienne Pyrolysis Systems Inc., sous l'égide de l'EPA et du Département de la Conservation de l'Environnement de l'Etat de New-York, et reprise par SKF Steel Engineering (procédé Plasma waste) et Westinghouse.

La destruction des PCB par la technologie plasma met en oeuvre leur pyrolyse par l'intermédiaire d'une torche à plasma : dans un espace confiné, un gaz de plasma est créé par ionisation d'air dans un arc électrique continu établi entre deux électrodes ; les produits injectés subissent alors une dissociation thermo-chimique et photo-chimique en atomes et ions libres de se recombiner (réf. 9, 52).

Les températures apparentes atteintes sont de l'ordre de 2 800 à 28 000°C (réf. 9). Le déchet liquide est atomisé dans la zone de génération du plasma, puis passe dans la zone d'équilibre (1 s de temps de séjour dans chaque zone) (réf. 9). Les produits de recombinaison sont essentiellement

H₂, CO, CO₂, HCl, H₂O, gaz légers (C1 et C2) et carbone ; ils quittent le réacteur et traversent un laveur venturi. En sortie, le gaz chlorhydrique est neutralisé, les suies sont récupérées et les gaz combustibles brûlés au moyen d'une torche (réf. 52).

La technologie à plasma est particulièrement adaptée à la destruction des PCB à l'aide d'un appareillage mobile. La figure 11 donne un schéma de principe du procédé.

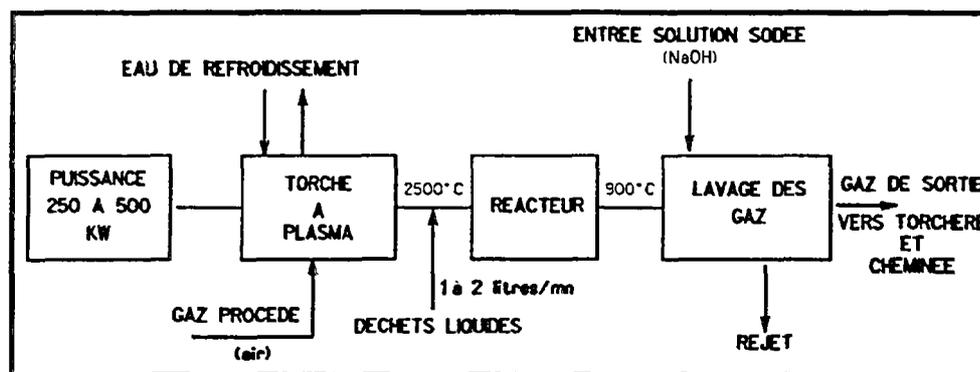


Figure 11 - Schéma du procédé à technologie Plasma développé par Pyrolysis Systems Inc. (réf. 52)

Il existe un procédé, développé en commun par Arc Technologies Company (ATC) et Electric Power Research Institute (EPRI), qui applique le principe de destruction des PCB par pyrolyse avec arc électrique à la destruction de condensateurs entiers (unité industrielle d'une puissance électrique de 3 MW, traitant 1 500 kg/h de condensateurs) (réf. 52).

3.4.1.4. Vapocraquage haute-température

Ce procédé a été développé en commun par la Société des Techniques en Milieu Ionisant (STMI) et le Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France (CERCHAR), avec la collaboration technique de l'Air Liquide.

Le vapocraquage est aux gaz ce que la gazéification est aux solides. Il permet de créer des molécules plus simples par craquage des molécules, à haute température (supérieure à 1 100°C), en présence de vapeur d'eau (2 100°C), et surtout en l'absence d'oxygène (réf. 8, 9). Les produits des réactions thermiques sont H₂, HCl et des gaz légers (types C1 à C4). L'acide chlorhydrique est neutralisé, l'eau condensée et les gaz combustibles brûlés (réf. 52).

Ce procédé, de mise en oeuvre simple (le matériel comporte principalement de la tuyauterie), ne présente pas de risque de création de sous-produits du type furane ou dioxine (absence d'oxygène) (réf. 52, 8) ; son élaboration est au stade de pilote de faisabilité (procédé NEOSTAR [STMI & CERCHAR], réf. 9). La figure 12 donne un schéma de principe de la méthode.

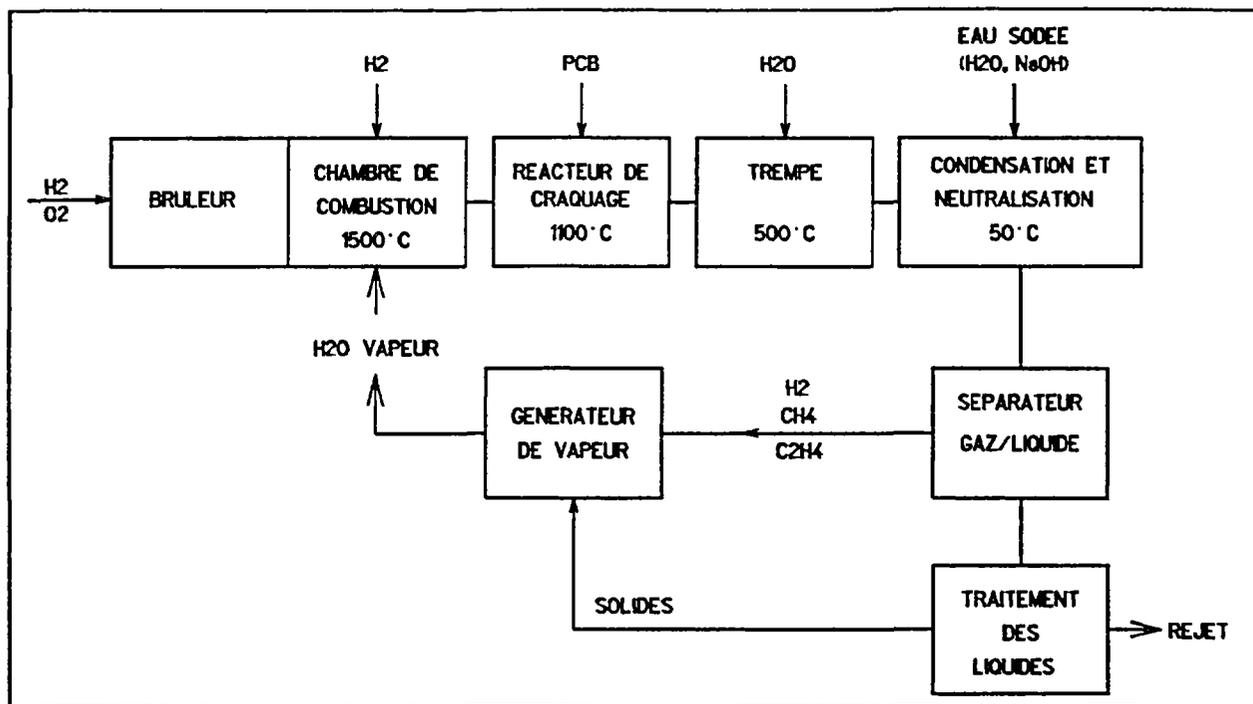


Figure 12 - Schéma du procédé de vapocraquage à haute température (réf. 52)

3.4.1.5. Réacteur haute-température

Les PCB sont échauffés et détruits par rayonnement, avec des températures de l'ordre de 2 200°C. Le rendement de destruction des PCB est estimé à 99,99 %, le coût du traitement à 1 000 \$/tonne pour une capacité de traitement de 23 à 45 tonnes/jour.

Huber Company propose un réacteur de conception voisine comportant 3 chambres de température différente (2 200°/1 100°/540°C), avec un rendement pour les PCB de 99,99 % (réf. 9).

3.4.2. Techniques physiques

3.4.2.1. Vitrification

Cette technique de stabilisation des sols a été développée et brevetée par Pacific Northwest Laboratory pour le Ministère de l'Énergie US.

Son principe repose sur la création d'un chemin conducteur d'électricité au moyen d'électrodes de molybdène plantées dans le sol autour de la surface à traiter, et d'un mélange de graphite et de fritte de verre répandu en surface. La chaleur dissipée par effet Joule produit une température suffisante pour fondre le sol et entraîner la pyrolyse des PCB (> 1 700°C). Les zones fondues continuent à croître vers le bas, englobant ainsi le sol contaminé, et les gaz de pyrolyse diffusent vers la surface où ils sont récupérés au moyen d'une hotte, puis brûlés (combustibles) ou épurés (réf. 52). La figure 13 donne un schéma de principe de la méthode.

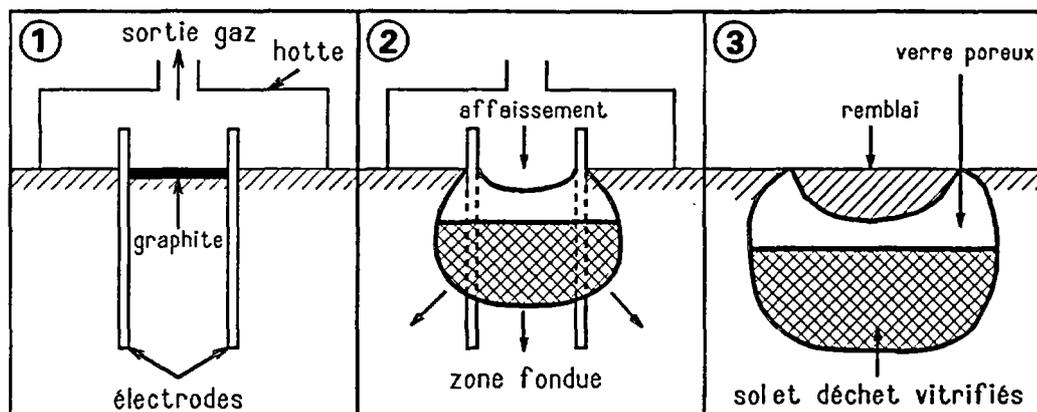


Figure 13 - Séquence du procédé de vitrification in-situ (réf. 52)

La contamination résiduelle en PCB dans le bloc vitrifié est nulle, et la migration des PCB engendrée dans le sol alentour donne une concentration toujours inférieure à 0,7 ppm.

Cette technique est utilisable dans des cas précis de petit volume de sol à forte concentration en PCB (réf. 52).

3.4.2.2. Stabilisation / Solidification

Des procédés d'immobilisation permettent de stabiliser et/ou solidifier les contaminants dans une matrice, réduisant ainsi leur mobilité (réf. 34).

Par ajout de ciment (ciment de Portland ou autre matériau pouzzolanique, chaux) et de différents additifs chimiques, le sol contaminé se solidifie et constitue ainsi un matériau durable, imperméable et résistant aux phénomènes de lixiviation. Bien que les contaminants ne soient pas détruits, ce type de procédé assure leur piégeage physique et chimique (réf. 34, 24).

Cette technique a été utilisée à plusieurs reprises au Japon pour stabiliser des sols dans les ports et autres structures marines depuis ces 20 dernières années (réf. 34). Cependant, l'application à la réhabilitation in-situ de sites contaminés n'est pas effective, compte tenu des difficultés pour réaliser un mélange du sol et des additifs de stabilisation. En outre, l'EPA craint l'interférence, à plus ou moins long terme, des contaminants et du support de solidification, remettant en cause la fiabilité du procédé (réf. 34).

Cette technique, très appropriée lorsqu'il s'agit de contaminations par des métaux (réf. 51, 24), ne paraît pas la plus indiquée en ce qui concerne les contaminations par des PCB, mais mérite d'être expérimentée (réf. 51). En effet, des recherches ont montré que des matériaux argileux organophiles pouvaient considérablement stabiliser les contaminations organiques (réf. 34, 24), et des procédés basés sur cette technique sont en cours de développement, dont deux ont été testés pour les PCB :

□ Procédé HWT : (réf. 34)

- Mis au point par IWT (International Waste Technologies, Wichita, Kansas) et Geo-Con, Inc. (Pittsburgh, Pennsylvania).
- Principe : adsorption des composés organiques et inorganiques sur un matériau argileux adapté et formation d'un réseau cristallin de polymères inorganiques par réaction avec un ciment à base de silicate, avec ajout éventuel d'un gel solidifiant du type silicate de sodium. Les macromolécules formées sont très résistantes aux attaques acides ou autres types de détériorations, assurant ainsi la pérennité du traitement (réf. 34).
- Unité mobile de foration et d'injection assurant le mélange nécessaire au traitement.
- Application : sol, sédiments, boues (humides ou secs).
- Technique applicable pour les contaminations organiques ou inorganiques, testée sur les PCB.
- Applicable en nappe et sur formation de roche tendre (telle que le calcaire).
- Schéma de principe du procédé HWT donné sur la figure 14.

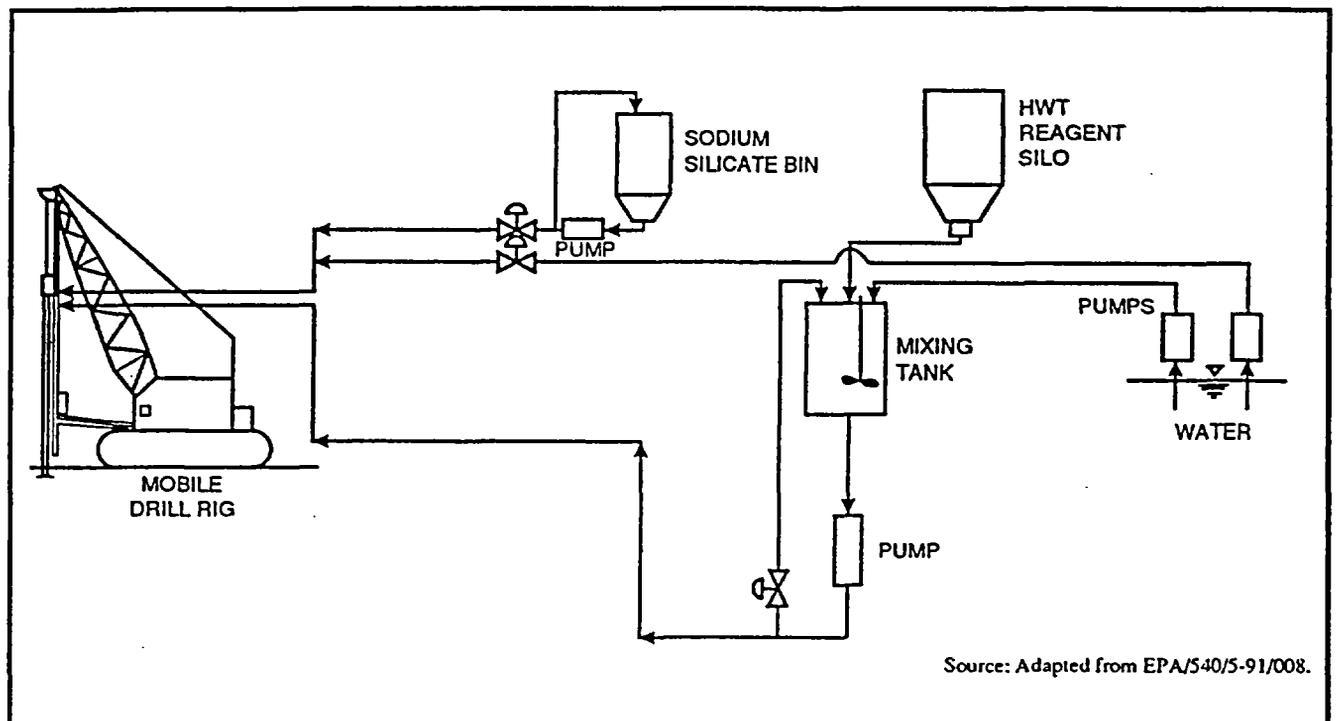


Figure 14 - Schéma de principe du procédé HWT (réf. 34)

- Performances :
 - . concentrations initiales de 20 à 950 ppm
 - . profondeur de traitement : jusqu'à 5,5 m
 - . teneurs en PCB stabilisées mais légères teneurs dans les lixiviats

- . K : ramenée de 10^{-2} à 10^{-7} m/s
- . augmentation du volume de sol : environ 8,5 %

- Coût :

- . 194 \$/Ton (1 forage)
- . 111 \$/Ton (4 forages)

□ Procédé SMW (Soil Cement Mixing Wall) : (réf. 34)

- Mis au point par S.M.W. Seiko Inc. (Redwood City, California).
- Principe : principe similaire à celui du procédé HWT assurant le mélange des agents de solidification et du sol contaminé in-situ, au moyen d'une unité mobile de forage (réf. 34).
- Unité mobile de foration et d'injection assurant le mélange nécessaire au traitement.
- Métaux, composés organiques semi-volatils, tels que les pesticides, les PCB, les phénols et les hydrocarbures polyaromatiques.
- Schéma de principe du procédé SMW donné sur la figure 15.

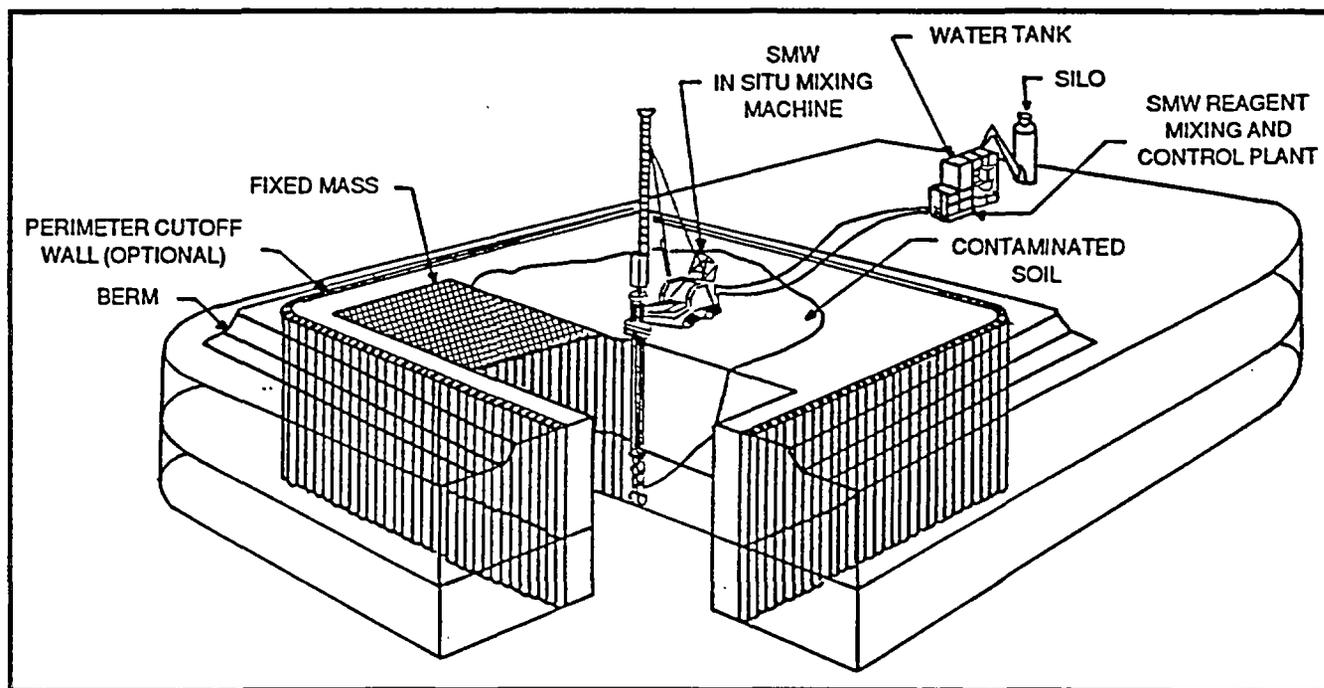


Figure 15 - Schéma de principe du procédé SMW (réf. 34)

- Performances :

- . profondeur de traitement : jusqu'à 30 m

- . 85 à 130 m³ en 8 heures
- . augmentation du volume de sol : environ 10 à 30 %

- Coût : indisponibles.

3.4.3. Déchloration chimique

La déchloration est le processus par lequel un ou plusieurs atomes de chlore fixés sur le noyau biphenyle sont substitués, permettant ainsi d'abaisser le degré de chloration du mélange PCB qui devient alors moins toxique, plus soluble dans l'eau et plus facilement dégradable (réf. 51).

Il existe plusieurs procédés utilisant des réactifs chimiques et agissant par déchloration (réf. 52). Leur principe repose sur la mise en réaction entre un oxyde de métal alcalin (ROA) et les composés organo-halogénés, qui substitue aux atomes de chlores un groupement non halogéné, hydroxyde ou éther (RO) et forme du chlorure de métal alcalin (ACl) (réf. 57).

Cette réaction est d'autant plus effective à température élevée (60 - 100°C), et très sensible à la présence d'eau qui réduit le taux de déchloration (réf. 57).

L'oxyde de métal alcalin (ROA) est obtenu par réaction d'hydroxyde de métal alcalin (AOH) et de polyéthylène glycolate (ROH ou PEG) sous des conditions anhydres, d'où l'appellation de ces procédés "APEG".

De nombreux travaux ont été réalisés sur cette technique et des procédés ont été développés pour la destruction des PCB. Les résultats obtenus sont très encourageants en ce qui concerne le traitement de déchets et de surfaces, mais très contestés quant à leur application à la réhabilitation de sites, et nécessitent d'être validés à l'échelle réelle (réf. 51).

3.4.3.1. Procédés à base de potassium (réf. 57, 24)

Cette technique peut être appliquée aux contaminations par des PCB avec, pour agent de déchloration, du potassium combiné à du monométhyl polyéthylène glycolate (KPEG). Des tests menés sur les conditions de températures et d'humidité ont montré la faisabilité d'un traitement in-situ. En effet, avec des températures basses, de l'ordre de 20°C, et malgré la présence d'eau (l'agent KPEG a été dilué dans de l'eau, jusqu'à 50 %), le taux de déchloration reste très encourageant malgré l'augmentation de la durée de traitement (réf. 57). D'autre part, l'ajout de solvant approprié dans la formulation de l'agent de déchloration, et l'échauffement du sol à traiter (profondeur faible) sont envisageables et favoriseraient l'efficacité du procédé (réf. 57).

□ Procédé APEG-PLUS : (réf. 24)

- Mis au point par GRC Environmental, Inc. (East Syracuse, New York).

- Réaction entre les molécules de PCB et un oxyde alcalin aboutissant à la formation d'un éther et de chlorure de potassium. L'oxyde alcalin (ou alcali) est obtenu par réaction d'hydroxyde de potassium (KOH) et de polyéthylène glycol (ROH).

- Testé sur des sols contaminés par des PCB, dioxines et furanes.
- Réduction des concentrations en PCB de 500 ppm à moins de 1 ppm.
- Jamais expérimenté à l'échelle de tout un site.
- Très adapté lorsque les concentrations ne sont pas trop élevées (concentration en organiques < 5 %).
- Coûts : 200 à 380 \$/m³ de sol contaminé.
- La figure 16 donne un schéma de principe de la réaction.

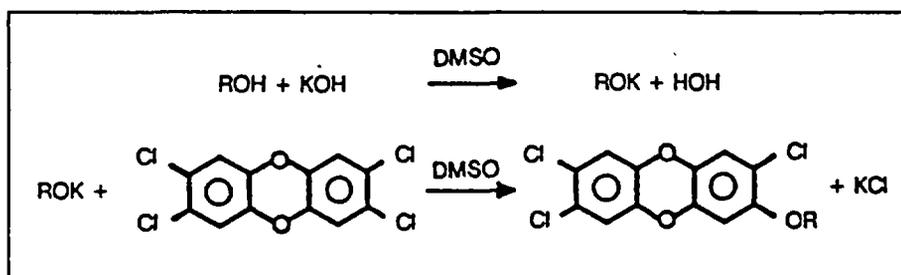


Figure 16 - Réaction du procédé de déchloration APEG-PLUS (réf. 24)

3.4.3.2. Procédés à base de sodium (réf. 52)

Le sodium métallique est l'agent type pour éliminer le chlore des PCB. Plusieurs procédés sont cités dans la littérature mais non spécifiés.

□ Procédé PPM : (réf. 52)

Le procédé PPM génère un polymère non chloré. Ce procédé ne peut être appliqué à des déchets aqueux.

□ Procédé Sunohio PCBX : (réf. 52)

Le procédé Sunohio PCBX aboutit à la formation de chlorure métallique et de composés polyphényles.

3.4.3.3. Autres procédés cités

□ Procédé CDP Process de SEA Marconi : (réf. 52)

Procédé basé sur la décomposition des PCB en milieu réactionnel composé d'une base faible, d'un oxydant et d'un agent favorisant l'action anionique, et aboutissant à la formation de chlorure alcalin (réf. 52).

□ Procédé de déshydrochloration catalytique : (réf. 52)

En présence d'un catalyseur (nickel) et à haute pression de gaz, déchloration des PCB les plus chlorés en PCB moins chlorés, alors plus biodégradables et moins toxiques.

3.4.4. Ajout de chaux

L'application de chaux (CaO) sur des sols contaminés par des PCB se traduit par une diminution considérable des concentrations en PCB (réf. 10, 11). A l'heure actuelle, les réactions mises en jeu et le(s) élément(s) catalyseur(s) de la chaux n'ont pas été clairement élucidés. Il s'agirait principalement d'un processus de volatilisation des PCB due à l'élévation de température engendrée par l'hydratation de la chaux qui est très exothermique [$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$] (réf. 10, 11). Un phénomène moindre de déchloration pourrait s'y associer, augmentant ainsi la volatilité des plus chlorés (réf. 10). Ces observations font l'objet de recherches à l'EPA, et des essais d'application à l'échelle réelle sont prévus.

3.4.5. Absorption sur charbon actif (eaux)

L'absorption des PCB sur charbon actif est utilisée pour le traitement des eaux contaminées. La contamination résiduelle est de l'ordre du ppb (réf. 52).

3.4.6. Bains de sels fondus (réf. 8)

Le Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France (CERCHAR, aujourd'hui INERIS) s'intéresse aux possibilités de traitement de déchets organo-halogénés en bains de sels fondus, le but étant de produire un gaz concentré en substances à éliminer. Des expériences de destruction appliquées aux PCB sont également menées aux USA.

3.4.7. Synthèse des procédés existants et état de l'art

Le tableau 9 présente de façon synthétique les différents procédés utilisables dans le cadre d'une réhabilitation de site contaminé par des PCB, en dehors des techniques d'extraction et de dégradation biologique vues précédemment. Les procédés y sont classés par type de technique, et caractérisés par des critères d'applicabilité, de rendement et de coût.

Types de techniques		Organismes	Procédé	Application	Efficacité/ Rendement	Coût
T H E R M I Q U E S	Unités d'incinération mobiles	Pg de l'IEPA (Illinois)	TIS	6 t/h	99,99 %	
		ENSCO (Environmental Systems Company)	MWP-2000	5,5 t/j	99,99 %	200 - 1 500 \$/t
	Plasma d'Arc	Pyrolysis Systems Inc., SKF Steel Engineering & Westinghouse, Arc Technologies Company (ATC) & Electric Power Research Institute (EPRI)		Destruction de condensateur principalement		
	Réacteur haute température	Huber Company		23 - 45 t/j	99,99 %	1000 \$/t
	Vapocraquage	Sociétés des techniques en milieu ionisant (STMI) & Centre d'Etudes & Recherches des Charbonnages de France (CERCHAR)	NEOSTAR	Pilote de faisabilité		
	Extraction thermique	AOSTRA	ATP	Site : unités mobiles permettant une vitesse d'excavation entre 10 et 5 t/h Unité mobile permettant une vitesse d'excavation de 25 t/h	99 %	200 - 250 \$/t (pour un sédiment contenant 10 à 15 % d'humidité et moins de 10 % d'hydrocarbures) + prix d'installation et de démontage : 1 million \$ Coût estimé à 150 \$/t + prix d'installation et de démontage : 400 000 \$

Tableau 9 - Autres procédés de traitement cités dans la littérature

	Types de techniques	Organismes	Procédé	Application	Efficacité/ Rendement	Coût
P H Y S I Q U E S	Vitrification in-situ	Pacific Northwest Laboratory		Petit volume à forte concentration	Conc. résiduelles aux alentours < 0,70 ppm	
	Solidification / stabilisation	International Waste Technologies (IWT)	HWT	Teneurs comprises entre 20 - 950 ppm stabilisées Jusqu'à 5,5 m de profondeur		111 - 194 \$/t
		SMW Sciho Inc.	SMW	85 à 130 m ³ /h Jusqu'à 30 m		
D E C H L O R A T I O N	Procédés à base de potassium	GRC Environmental, Inc.	APEG - PLUS	- Pilote - Concentration en organique < 5 %	Teneurs ramenées de 500 ppm à 1 ppm	200 - 380 \$/m ³
	Procédés à base de sodium		ACUREX, PPM	Déchets non aqueux		
				Sunchio PCBX		
	Déchloration chimique	SEA Marconi	CDP Process			
A U T R E S	Bains de sels fondus	CERCHAR				
	Absorption sur CA			Traitement des eaux	Concentration résiduelle ≃ ppb	
	Déshydrochloration					
	Ajout de chaux					

Tableau 9 (suite) - Autres procédés de traitement cités dans la littérature

CONCLUSION

A l'issue de cette synthèse, de nombreuses informations concernant les PCB ont été recensées, qui apportent des éléments de réflexion dans l'analyse des cas de contamination.

Concernant la réhabilitation de sites, plusieurs techniques se développent et montrent des résultats encourageants ; cependant, leur exploitation à grande échelle se heurte à des coûts élevés lorsque les volumes à traiter deviennent importants. Les solutions de réhabilitation par voie biologique ou par extraction chimique demeurent les plus prometteuses, mais sont encore insuffisamment éprouvées à très grande échelle.

La biodégradabilité des PCB a fait l'objet de nombreux travaux, notamment aux Etats-Unis, qui confirment la faisabilité d'un traitement par voie biologique. Cependant, un grand nombre de paramètres de réussite et d'insuccès difficiles à maîtriser persistent, et chaque cas de contamination nécessite d'être préalablement testé à petite échelle.

L'extraction chimique, qui consiste à isoler les composés polluants du sol sous une forme liquide propice à un retraitement ultérieur, a donné lieu à la mise au point de nombreux procédés, plus ou moins expérimentés, et dans un cadre là aussi trop spécifique.

D'autres techniques (destruction thermique, immobilisation physique, ...) voient également le jour et peuvent contribuer à la réhabilitation d'un site contaminé, mais sont encore très marginales.

D'autre part, l'hétérogénéité bibliographique rend difficile toute comparaison et hiérarchisation des différents types de techniques. Notamment, lorsqu'elles sont citées, les données relatives au rendement des techniques et à leur coût ne sont pas exprimées de façon homogène, et sont trop imprécises pour être comparées sans prendre le risque de commettre une erreur d'interprétation. C'est la raison pour laquelle elles ont été reportées telles quelles dans les tableaux synthétiques. En outre, les données relatives aux traitements biologiques font état de travaux scientifiques très spécifiques par rapport à la réalité de terrain, alors que les techniques d'extraction chimique sont décrites de façon beaucoup plus concrète, sans support scientifique très développé.

En conclusion, on retiendra deux enseignements majeurs dans la réhabilitation de sites contaminés par des PCB :

- elle ne peut être pressentie comme du domaine de l'acquis, et nécessite une réalisation phasée, comprenant des étapes préalables à fins expérimentales (essais en laboratoire, pilote, ...) ;
- d'autre part, il semble qu'aucune technique n'apporte une totale satisfaction à elle seule, et la combinaison de plusieurs d'entre elles en fonction de chaque problématique (type de PCB, concentrations, objectifs de réhabilitation, ...) apparaît comme un choix plus adéquat et plus rentable.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Ken FOUHY and Agnes SHANLEY, 1991 - Mighty Microbes. *Chemical engineering, March 1991*, pp. 30-35.
- (2) G.D. VEITH and G.F. LEE, 1970 - A review of chlorinated biphenyl contamination in natural water. *Water Ressource*, , pp. 269-365.
- (3) D. FAISANTIEU, D. LALUQUE, 1987 - La décontamination des sites et locaux. *Revue générale de l'électricité, n° 8*, pp. 71-78.
- (4) J.P. GROO, 1987 - Destruction des PCB : procédés en cours de développement. *Revue générale de l'électricité, n° 8*, pp. 156-162.
- (5) S. JENSEN, 1972 - The PCB Stor. *Ambio., 1 (4)*, pp. 123-131.
- (6) Philippe DEROIN, 1991 - Le grand nettoyage de l'Amérique. *L'Usine Nouvelle, n° 2332*, pp. 83-84.
- (7) Fabio FAVA and Leonardo MARCHETTI, 1991 - Degradation and mineralization of 3-chlorobiphenyl by a mixed aerobic bacterial culture. *Applied Microbiology and Biotechnology, 36*, pp. 240-245.
- (8) J.L. MERRY, 1989 - La recherche fondamentale et appliquée dans le traitement des déchets. *L'eau, l'industrie, les nuisances, n° 126*, pp. 41-43.
- (9) J.L. MERRY, 1989 - Destruction thermochimique des déchets - Des substituts d'avenir à l'incinération. *L'eau, l'industrie, les nuisances, n° 133*, pp. 52-54.
- (10) The hazardous Waste Consultant, 1991 - Quicklime PCB treatment. *Vol. 9, Issue 5*, p. 1.20.
- (11) David L. SEDLAK, Kirk E. DEAN, David E. ARMSTRONG, and Anders W. ANDREN, 1991 - Interaction of Quicklime with Polychlorobiphenyl-Contaminated Solids. *Environ. Sci. Technol., Vol. 25, n° 11*, pp. 1936-1940.
- (12) Mary Anne T. JOTA and John P. HASSETT, 1991 - Effects of environmental variables on binding of a PCB congener by dissolved humic substances. *Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 10*, pp. 483-491.
- (13) Shaobai SUN and Stephen A. BOYD, 1991 - Sorption of Polychlorobiphenyl (PCB) Congeners by Residual PCB-Oil Phases in Soils. *Journal of Environmental Quality, Vol. 20, n° 3*, pp. 557-561.

- (14) Ana B. PAYA-PEREZ, Muhammad RIAZ and BO R. LARSEN, 1991 - Soil Sorption of 20 PCB Congeners and Six Chlorobenzenes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 21, n° 1, pp. 1-17.
- (15) The hazardous Waste Consultant, 1992 - Removal of PCBs from soil using an anaerobic thermal process. Vol. 10, Issue 6, pp. 1.22-1.25.
- (16) Donna L. BEDARD, 1990 - Bacterial Transformation of Polychlorinated Biphenyls. *Biotechnology and Biodegradation*, Vol. 4, pp. 369-388.
- (17) Réjean SAMSON, Tibor CSEH, Jalal HAWARI, Charles W. GREER et Ronald ZALOUM, 1990 - Biotechnologies appliquées à la restauration de sites contaminés avec exemple d'application d'une technique physico-chimique et biologique pour les sols contaminés par des BPC. *Sciences et techniques de l'eau*, Vol. 23, n° 1, pp. 15-23.
- (18) Daniel A. ABRAMOWICZ, 1990 - Aerobic and anaerobic Biodegradation of PCBs : A Review . *The Hazardous Waste Consultant*, pp. 241-251.
- (19) P.J. ANID, L. NIES, and T. M. VOGEL, 1991 - Sequential Anaerobic-Aerobic Biodegradation of PCBs in the River Model. *On-site Bioreclamation, 1991, 539 p*, Ed. RE. HINCHEE and RS. OLSEN-BUTTEL, Publisher BUTTERWORTH-HEINEMANN, MA, 02 180, pp. 428-436.
- (20) John F. QUENSEN III, Stephen A. BOYD, and James M. TIEDJE, 1990 - Dechlorination of Four Commercial Polychlorinated Biphenyl Mixtures (Aroclors) by Anaerobic Microorganisms from Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 56, n° 8, pp. 2360-2369.
- (21) L. DIELS, D. SPRINGAEL, S. KREPS, and M. MERGEAY, 1991 - Construction and Characterization of Heavy Metal Resistant, PCB-Degrading *Alcaligenes* sp. Strains. *On-site Bioreclamation, 1991, 539 p*, Ed. RE. HINCHEE and RS. OLSEN-BUTTEL, Publisher BUTTERWORTH-HEINEMANN, MA, 02 180, pp. 483-493.
- (22) Union des Industries Chimiques, 1988 - Guide pratique pour les PCB (Cas des appareillages électriques). *Bulletins de Sécurité*, n° 25 .
- (23) Michèle ROUSSEAU, 1989 - Les P.C.B et leurs substituts. *Revue Préventive*, n° 26, pp. 47-53.
- (24) The Hazardous Waste Consultant, 1991 - Contaminated soil - Regulatory issues and treatment technologies . Vol. 9, Issue 5, pp. 4.1-4.24.
- (25) Michael C. LEE, Edward S. K. CHIAN and Robert A. GRIFFIN, 1979 - Solubility of Polychlorinated Biphenyls and Capacitor Fluid in Water. *Water Research*, Vol. 13, pp. 1249-1258.

- (26) Osami YAGI and Ryuichi SUDO, 1980 - Degradation of polychlorinated Biphenyls by microorganisms . *Jour. Water Poll. Control Fed.*, Vol. 52, pp. 1035-1043.
- (27) The hazardous Waste Consultant, 1991 - New PCB Dechlorination Process. Vol. 9, Issue 2 , pp. 1.18-1.19.
- (28) The hazardous Waste Consultant, 1992 - Insurers escape claims for over \$750 million in PCB cleanup costs. Vol. 10, Issue 6 , pp. 3.1-3.3.
- (29) K. G. BOOTH, 1980 - A case study of a spill of industrial Chemicals-Polychlorinated Biphenyls and Chlorobenzenes. *Natinal Research Council of Canada NRC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality. Publication n° NRCC 17 586 of the Environmental Secretariat.*
- (30) Anonyme, 1992 - Permitting Bioremediation for PCB Disposal : Part 2, Commercial Operating Permits. *Bioremediation in the field, EPA/540/N-92/004, N° 7*, pp. 4.
- (31) Anonyme, 1992 - Field Applications of Bioremediation. *Bioremediation in the field, EPA/540/N-92/004, N° 7*, pp. 9-36.
- (32) John ROGERS, Jack JONES, Eric WEBER and Rebecca ADAMS, 1992 - Proposed PCB Biodegradation Study at The Sheboygan River Confined Treatment Facility. *Bioremediation of Hazardous Wastes, by Biosystems Technology Development Program, EPA/600/R-92/126*, pp. 51-52.
- (33) Daniel A. WUBAH, W. Jack JONES and John E. ROGERS, 1992 - Decontamination of PCB-Contaminated Sediments Through the Use of Bioremediation Technologies. *Bioremediation of Hazardous Wastes, by Biosystems Technology Development Program, EPA/600/R-92/126*, pp. 95-96.
- (34) The hazardous Waste Consultant, 1992 - Innovative In-Situ Cleanup Processes. Vol. 10, Issue 5, pp. 4.1-4.38.
- (35) Brigitte GALISSOT, 1988 - Mise en évidence du Potentiel Bioaccumulateur des Bryophytes Aquatiques vis-à-vis des PCB et des Pesticides Organochlorés. *Mémoire de Thèse présentée à l'Université de Metz, en vue de l'obtention du Doctorat en Ecotoxicologie.*
- (36) G. KECK, 1977 - Etude Ecologique et Toxicologique d'un micropolluant aquatique type : les biphényles polychlorés (P.C.B) . *Rev. Med. Vét.*, 128 (1), pp 25-49.
- (37) G. KECK, 1979 - Etude Ecotoxicologique de la contamination chimique par les PCB dans la rivière du Furans (Ain). *Rev. Med. Vét.*, 130, pp. 339-358.
- (38) Abdul S. ABDUL, Thomas L. GIBSON and D. N. RAI, 1990 - Selection of Surfactants for the Removal of Automatic Transmission Fluid from Sandy Material. *Ground water, Vol. 24, N° 3.*

- (39) SAX, N. IRVING, R.J. LEWIS, 1989 - Polychlorinated Biphenyls PPL750. *Dangerous Properties of Industrial Materials, Vol. 3.*
- (40) S. F. J. CHOU and R. A. GRIFFIN - Solubility and Soil Mobility of Polychlorinated Biphenyls . *PCBs and the Environment, The British Library, Boston Spa. West Yorkshire, Vol. I, pp. 101-133.*
- (41) James W. ATWATER, 1984 - A Case Study of Chemical Spill : Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Revisited . *Water Resources Research, Vol. 20, N° 2, pp. 317-319.*
- (42) Rizwanul HAQUE, David W. SCHMEDDING and Virgil H. FREED, 1974 - Aqueous Solubility, Adsorption, and Vapor Behavior of Polychlorinated Biphenyl 1254. *Environmental Science & Technology, Vol. , N° 2, pp. 139-142.*
- (43) Moir D. HAUG and James ATWATER, 1992 - Reflections on Polychlorinated Biphenyls and Polychlorinated Benzene movement at Regina, Saskatchewan. *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids, Weyer (Ed.) Balkema Rotterdam. ISBN 906191 1753, pp. 477-487.*
- (44) H. J. STREK and J. B. WEBER, 1982 - Behaviour of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Soils and Plants. *Environmental Pollution (Serie A), Vol. 28, pp. 291-312.*
- (45) Michael R. ANDERSON and James F. PANKOW, 1986 - A Case Study of Chemical Spill : Polychlorinated Biphenyls (PCBs). PCB Sorption and Retardation in Soil Underlying the Site. *Water Resources Research, Vol. 22, N° 7, pp. 1051-1057.*
- (46) M. BADILLO and L. ZIKOVSKY, 1988 - Dechlorination of PCB Contaminated Transformer Oils by Extraction with Acetone. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 128, 4, pp. 293-298.*
- (47) E. S. TUCKER, W. J. LITSCHGI and W. M. MEES, 1975 - Migration of Polychlorinated Biphenyls in Soil Induced by Percolating Water. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, Vol. 13, N° 1, pp. 86-93.*
- (48) The hazardous Waste Consultant, 1987 - Removing PCBs from Concrete : What are the Options? pp. 1.20-1.23.
- (49) Ben H. CARPENTER and Donald L. WILSON, 1988 - Technical/Economic Assessment of Selected PCB Decontamination Processes. *Journal of Hazardous Materials, 17, pp. 125-148.*
- (50) The Hazardous Waste Consultant, 1987 - PCB Destruction Technologies. *Nov./Dec. 1987, pp. 1.26-1.28.*
- (51) The Hazardous Waste Consultant, 1989 - Two technologies evaluated for use in PCB cleanups. *March/April 1989, pp. 1.18-1.21.*

- (52) J.P. GROO, 1987 - Destruction des PCB : procédés en cours de développement. *RGE*, n° 8, pp. 156-162.
- (53) Daniel FAISANTIEU et Didier LALUQUE, 1987 - La Décontamination des Sites et Locaux . *RGE*, n° 8, pp. 71-77.
- (54) Richard M. LEUSER, Louis A. VELAZQUEZ and Andrea COHEN, 1990 - Remediation of PCB Soil Contamination by On-Site Incineration. *Journal of Hazardous Materials*, 2, pp. 375-385.
- (55) Georges MILLERET, 1987 - La Destruction des PCB : le procédé par incinération. *RGE*, n° 8, pp. 151-155.
- (56) The Hazardous Waste Consultant, 1988 - Developing Technology Shows Potential for Treating PCB-Contaminated Surfaces. *March/April*, pp. 1.21-1.22.
- (57) Alfred KORNEL and Charles ROGERS, 1985 - PCB Destruction : A Novel Dehalogenation Reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 12, pp. 161-176.
- (58) Ben H. CARPENTER and Donald L. WILSON, 1988 - PCB Sediment Decontamination Processes Selection for Test and Evaluation. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, Vol. 5, N° 3, pp. 185-202.
- (59) The hazardous Waste Consultant, 1987 - PCB Sediment Decontamination Technologies Evaluated. *May/June 1987*, pp. 1.16-1.20.
- (60) K. M. DOOLEY, D. GHONASGI and F. C. KNOPF, 1990 - Supercritical CO₂-cosolvent Extraction of Contaminated Soils and Sediments. *Environmental Progress*, Vol. 9, N° 4, pp. 197-203.
- (61) Ian C. T. NISBET and Adel F. SAROFIM, 1972 - Rates and Routes of Transport of PCBs in the Environment. *Environmental Health Perspectives*, pp. 21-38.
- (62) J.B. McDERMOTT, R. UNTERMAN, M.J. BRENNAN, R.E. BROOKS, D.P. MOBBLEY, C.C. SCHWARTZ and D.K. DIETRICH, 1989 - Two Strategies for PCB Soil Remediation : Biodegradation and Surfactant Extraction. *Environmental Progress*, Vol. 8, n° 1, pp. 46-51.
- (63) D.L. BEDARD, R. UNTERMAN, L.H. BOPP, M.J. BRENNAN, M.L. HABERL and C. JOHNSON, 1986 - Rapid Assay for Screening and Characterizing Microorganisms for the Ability to Degrade Polychlorinated Biphenyls. *Applied and Environmental Microbiology*, April 1986, pp. 761-768.
- (64) John F. QUENSEN III, Stephen A. BOYD, and James M. TIEDJE, 1988 - Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by Anaerobic Microorganisms from Sediments. *Science*, Vol. 242, pp. 752-754.

- (65) Harold D. MAY, Alfred W. BOYLE, W. Allen PRICE II and Cheryl K. BLAKE, 1992 - Subculturing of a Polychlorinated Biphenyl - Dechlorinating Anaerobic Enrichment on Solid Media. *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 4051-4054.
- (66) Fabio FAVA, Sergio ZAPPOLI, Leonardo MARCHETTI and Luciano MORSELLI, 1991 - Biodegradation of Chlorinated Biphenyls (Fenclor 42) in Batch Cultures With Mixed and Pure Aerobic Cultures. *Chemosphere*, Vol. 22, pp. 3-14.
- (67) John R. PARSONS, Dick T. H. SIJM, Adri van LAAR and Otto HUTZINGER, 1988 - Biodegradation of Chlorinated Biphenyls and Benzoic Acids by *Pseudomonas* Strain. *Applied and Environmental Microbiology Biotechnology*, pp. 81-84.
- (68) Charles A. PETTIGREW, Alec BREEN, Connie CORCORAN and Gary S. SAYLER, 1990 - Chlorinated Biphenyl Mineralization by Individual Populations and Consortia of Freshwater Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, July 1990, pp. 2036-2045.
- (69) M. PELLET, P. LECOMTE, C. CARROZO and G. PAIRET, 1993 - La réhabilitation par voie biologique de sites contaminés par des PCB. *Techniques, Sciences, Méthodes*, N° 9/93 "Special Pollutec".
- (70) P. ADRIAENS, H. -P. E. KOHLER, D. KOHLER-STAUB and D. D. FOCHT, 1989 - Bacterial Dehalogenation of Chlorobenzoates and Coculture Biodegradation of 4,4'-Dichlorobiphenyl. *Applied and Environmental Microbiology*, April 1989, pp. 887-892.
- (71) The hazardous Waste Consultant, 1988 - Guidelines for PCB levels in the Environment, pp. 1.26-1.33.
- (72) H. -P. E. KOHLER, D. KOHLER-STAUB and D. D. FOCHT, 1988 - Cometabolism of Polychlorinated Biphenyls : Enhanced Transformation of Aroclor 1254 by Growing Bacterial Cells. *Applied and Environmental Microbiology*, Aug. 1988, pp. 1940-1945.
- (73) Kensuke FURUKAWA and A. M. CHAKRABARTY, 1982 - Involvement of Plasmids in Total Degradation of Chlorinated Biphenyls. *Applied and Environmental Microbiology*, Sept. 1982, pp. 8619-626.
- (74) H. BORWITZKY and K. W. SCHRAMM, 1991 - Reduction of Dioxin Concentrations on Contaminated Surfaces. *Chemosphere*, Vol. 22, N° 5-6, pp. 485-493.
- (75) The hazardous Waste Consultant, 1993 - Two Field Screening Methods for PCBs, pp. 1.26-1.30.
- (76) Abdul S. ABDUL, Thomas L. GIBSON, Carolina C. ANG, Julie C. SMITH and R.E. SOBCZYNSKI, 1992 - In Situ Surfactant Washing of Polychlorinated Biphenyls and Oils from a Contaminated Site. *Ground Water*, Vol. 30, n° 2, pp. 219-231.

- (77) Abdul S. ABDUL and Thomas L. GIBSON, 1991 - Laboratory Studies of Surfactant-Enhanced Washing of Polychlorinated Biphenyl from Sandy Material. *Environmental Science & Technology*, Vol. 25, N° 4, pp. 665-671.
- (78) Laurel J. STALEY and Richard VALENTINETTI, 1990 - Site Demonstration of the CF Systems Organic Extraction Process. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, Vol. 40, N° 6, pp. 926-931.
- (79) T. S. GREEN and J. S. BONNER, 1991 - Environmental Application of Supercritical Fluid Extraction. *Dangerous Properties of Industrial Materials Report*, Vol. 11, N° 4, pp. 304-310.
- (80) D. W. HALL, J. A. SANDRIN and R. E. McBRIDE, 1990 - An Overview of Solvent Extraction Treatment Technologies. *Environmental Progress*, Vol. 9, N° 2, pp. 98-105.
- (81) S. B. HAWTHORNE and D. J. MILLER, 1987 - Directly Coupled Supercritical Fluid Extractions/Gas Chromatographic Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls from Environmental Solids. *J. Chromatogr.*, 403, pp. 63-76.
- (82) INFO-DECHETS - ENVIRONNEMENT & TECHNIQUE, 1991 - La récupération des PCB : un traitement sans nuisances. N° 109, Sept., pp. 30-35.
- (83) M. LOHLEIT, R. HILLMANN and K. BÄCHMANN, 1991 - Sampling for Environmental Analytical Chemistry. The Use of Supercritical -Fluid Extraction in Environmental Analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339, pp. 470-474.
- (84) J. NASH and R. P. TRAVER, 1986 - Field Evaluation of In Situ Washing of Contaminated Soils with Water/Surfactants. *Proceedings of the Twelfth Annual Research Symposium*, EPA/600/9-86/022.
- (85) F. I. ONUSKA and K. A. TERRY, 1989 - Supercritical Fluid Extraction of PCBs in Tandem with High Resolution Gas Chromatography in Environmental Analysis. *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 12, pp. 527-531.
- (86) J. P. WOODYARD, 1990 - PCB Detoxification Technologies : A critical Assesment. *Environmental Progress*, Vol. 9, N° 2, pp. 131-135.
- (87) The hazardous Waste Consultant, 1991 - Soil Washing/Solvent Extraction, Sept/Oct., pp. 4.12-4.14.

A N N E X E S

A N N E X E 1

Liste des congénères PCB possibles

Contamination par des PCB : Connaissance du polluant et techniques de dépollution

No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure
Monochlorobiphenyls		Tetrachlorobiphenyls		Pentachlorobiphenyls		Hexachlorobiphenyls	
1	2	52	2,2',5,5'	105	2,3,3',4,4'	161	2,3,3',4,5',6
2	3	53	2,2',5,6'	106	2,3,3',4,5	162	2,3,3',4',5,5'
3	4	54	2,2',6,6'	107	2,3,3',4',5	163	2,3,3',4',5,6
		55	2,3,3',4	108	2,3,3',4,5'	164	2,3,3',4',5',5
	Dichlorobiphenyls	56	2,3,3',4'	109	2,3,3',4,6	165	2,3,3',5,5',6
4	2,2'	57	2,3,3',5	110	2,3,3',4',6	166	2,3,4,4',5,6
5	2,3'	58	2,3,3',5'	111	2,3,3',5,5'	167	2,3',4,4',5,5'
6	2,3'	59	2,3,3',6	112	2,3,3',5,6	168	2,3',4,4',5',6
7	2,4'	60	2,3,4,4'	113	2,3,3',5',6	169	3,3',4,4',5,5'
8	2,4'	61	2,3,4,5	114	2,3,4,4',5		
9	2,5'	62	2,3,4,6	115	2,3,4,4',5	Heptachlorobiphenyls	
10	2,6'	63	2,3,4',5	116	2,3,4,5,5	170	2,2',3,3',4,4',5
11	3,3'	64	2,3,4',6	117	2,3,4',5,6	171	2,2',3,3',4,4',6
12	3,4'	65	2,3,5,6	118	2,3',4,4',5	172	2,2',3,3',4,5,5'
13	3,4'	66	2,3',4,4'	119	2,3',4,4',6	173	2,2',3,3',4,5,6
14	3,5'	67	2,3',4,5	120	2,3',4,5,5'	174	2,2',3,3',4,5,6'
15	4,4'	68	2,3',4,5'	121	2,3',4,5',6	175	2,2',3,3',4,5',6
	Trichlorobiphenyls	69	2,3',4,6	122	2,3,3',4,5	176	2,2',3,3',4,6,6'
16	2,2',3	70	2,3',4',5	123	2,3,4,4',5	177	2,2',3,3',4',5,6
17	2,2',4	71	2,3',4',6	124	2,3,4,5,5'	178	2,2',3,3',5,5',6
18	2,2',5	72	2,3',5,5'	125	2,3,4,5,6'	179	2,2',3,3',5,6,6'
19	2,2',6	73	2,3',5',6	126	3,3',4,4',5	180	2,2',3,4,4',5,5'
20	2,3,3'	74	2,4,4',5	127	3,3',4,5,5'	181	2,2',3,4,4',5,6
21	2,3,4	75	2,4,4',6			182	2,2',3,4,4',5,6'
22	2,3,4'	76	2,3,4,5	Hexachlorobiphenyls		183	2,2',3,4,4',5',6
23	2,3,5	77	3,3',4,4'	128	2,2',3,3',4,4'	184	2,2',3,4,4',5,6'
24	2,3,6	78	3,3',4,5'	129	2,2',3,3',4,5	185	2,2',3,4,5,5',5
25	2,3',4	79	3,3',4,5'	130	2,2',3,3',4,5'	186	2,2',3,4,5,6,6'
26	2,3',5	80	3,3',5,5'	131	2,2',3,3',4,6	187	2,2',3,4',5,5',6
27	2,3',6	81	3,4,4',5	132	2,2',3,3',4,6'	188	2,2',3,4',5,6,6'
28	2,4,4'			133	2,2',3,3',5,5'	189	2,3,3',4,4',5,5'
29	2,4,5	Pentachlorobiphenyls		134	2,2',3,3',5,6	190	2,3,3',4,4',5,6
30	2,4,6	82	2,2',3,3',4	135	2,2',3,3',5,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
31	2,4',5	83	2,2',3,3',5	136	2,2',3,3',6,6'	192	2,3,3',4,5,5',6
32	2,4',6	84	2,2',3,3',6	137	2,2',3,4,4',5	193	2,3,3',4',5,5',6
33	2,3,4	85	2,2',3,4,4'	138	2,2',3,4,4',5'		
34	2,3,5	86	2,2',3,4,5	139	2,2',3,4,4',6	Octachlorobiphenyls	
35	3,3',4	87	2,2',3,4,5'	140	2,2',3,4,4',6'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
36	3,3',5	88	2,2',3,4,6	141	2,2',3,4,5,5'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
37	3,4,4'	89	2,2',3,4,6'	142	2,2',3,4,5,6	196	2,2',3,3',4,4',5,6'
38	3,4,5	90	2,2',3,4',5	143	2,2',3,4,5,6'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
39	3,4',5	91	2,2',3,4',6	144	2,2',3,4,5',6	198	2,2',3,3',4,5,5',6
	Tetrachlorobiphenyls	92	2,2',3,5,5'	145	2,2',3,4,6,6'	199	2,2',3,3',4,5,6,6'
40	2,2',3,3'	93	2,2',3,5,6	146	2,2',3,4',5,5'	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
41	2,2',3,4	94	2,2',3,5,6'	147	2,2',3,4',5,6	201	2,2',3,3',4,5,5',6'
42	2,2',3,4'	95	2,2',3,5',6	148	2,2',3,4',5,6'	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
43	2,2',3,5	96	2,2',3,6,6'	149	2,2',3,4',5',6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
44	2,2',3,5'	97	2,2',3',4,5	150	2,2',3,4',6,6'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
45	2,2',3,6	98	2,2',3',4,6	151	2,2',3,5,5',6	205	2,3,3',4,4',5,5',6
46	2,2',3,6'	99	2,2',4,4',5	152	2,2',3,5,6,6'		
47	2,2',4,4'	100	2,2',4,4',6	153	2,2',4,4',5,5'	Nonachlorobiphenyls	
48	2,2',4,5	101	2,2',4,5,5'	154	2,2',4,4',5,6'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
49	2,2',4,5'	102	2,2',4,5,6'	155	2,2',4,4',6,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
50	2,2',4,6	103	2,2',4,5',6	156	2,3,3',4,4',5	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
51	2,2',4,6'	104	2,2',4,6,6'	157	2,3,3',4,4',5'		
				158	2,3,3',4,4',6	Decachlorobiphenyl	
				159	2,3,3',4,5,5'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
				160	2,3,3',4,5,6		

Tableau 1 - Liste des congénères PCB possibles

A N N E X E 2

A N N E X E 2 . 1 .

Inventaire des applications EPA (1992)

LOCALISATION	CONTACT	MILIEU	STATUS	RENDEMENT ESCOMPTE	TRAITEMENT COMMENTAIRES
General Electric Pittsfield, MA TSCA Lead (Federal)	John Blake (202)260-6236	Sédiments PCB 12 m3	Pilote	Teneur < 2 ppm	Traitement In-situ et Ex-situ Traitement en bioréacteurs : bactéries indigènes anaérobies Autres tech. : incinération, séparation par flottation
General Electric-Woods Pittsfield, MA RCRA Lead (Federal)	John Blake (202)260-6236	Sédiments PCB 1 m3	Pilote	Teneur < 2 ppm	Traitement In-situ avec confinement et ajout de nutriments, bactéries indigènes anaérobies Autres tech. : incinérateur, séparation par flottation
General Electric-Hudson River, NY TSCA Lead (Federal)	Jim Harrington Ajay Schroff (518)457-3957	Sédiments PCB,Cd,Pb,Cr 4.25 m3	Ph lab. prévue (\$2.6M)	Non établi	Traitement In-situ. Bactéries indigènes aérobies (1% du site sous "bioremediation") Conclusion : réhabilitation par biodégradation inefficace.
General Motors-Central Foundry Division Massena, NY CERCLA Enforcement Lead	Lisa Carson (212)264-6857	Sédiments, boues, sols (ZS et ZNS) PCB, HAH 270 K m3	Projet. Date prévue : 04/93	Boues : 10 ppm Séd. : 1 ppm Sols : 10 ppm	Traitement Ex-situ, en réacteur à boues Bactéries indigènes aérobies Autres tech. : extraction et traitement chimiq., désorption thermiq. Conclusion : perturbation des bactéries par les graisses et huiles.
White House Waste White House, FL CERCLA Fund Lead	Tony Best (404)347-2643 Marvin Collins (904)488-0190	Sols et Eaux (ZS et ZNS) Pol. org. diverse + PCB 1260, Pb 31 K m3	Projet. Début : 06/93 Fin : 06/94 Capital:\$15.5 M O&M:\$3.4M	PCB : 0.09 ppm	Traitement Ex-situ, en réacteurs à boues Bactéries exogènes aérobies Autres tech. : lavage, stabilisation et solidification (Plomb) (71 % du site sous "bioremediation")
Fisher-Calo Laporte, IN CERCLA Fund Lead	Brad Bradley (312)886-4742	Sols et Eaux (ZS et ZNS) PCB, solvants (TCE,DCE,DCA)	Essai labo	Non établi pour les PCB	Traitement biologique minoritaire 1 % du site sous "bioremediation"

LOCALISATION	CONTACT	MILIEU	STATUS	RENDEMENT ESCOMPTE	TRAITEMENT COMMENTAIRES
Sheboygan River and Harbor Sheboygan, IL CERCLA Enforcement Lead	Bonnie Eleder (312)886-4885 Ron Schmidt (608)267-7569	Sédiments (Sables, limons, argiles) PCB 2060 m3	Pilote	Non établi	Traitement in-situ : pas de valorisation du procédé Traitement Ex-situ : facilité liée au confinement Bactéries aérobies et anaérobies, indigènes ou non Projet en cours (essai labo supplémentaires nécessaires)
Union Carbide OH CERCLA Enforcement Lead	Kathleen Warren (312)353-6756 Scott Bergreen (614)385-8501 Terry Roundtree (312)352-3236	Sols et Eaux (ZS et ZNS) COV, dioxine et PCB	Etudes labo réalisées et en cours	Non établi	Traitement In-situ des sols. Traitement Ex-situ des eaux souterraines par boues activées. Bactéries indigènes aérobies et anaérobies. Autres tech. : GAC
French Limited Crosby, TX CERCLA Enforcement Lead	Judith Black (214)655-6735 Louis Rogers (512)463-8188	Boues PCB, As, BAP, COV	Pleine échelle Début : 01/92 Fin : 02/94 Ct : \$90M	PCB : 23 ppm BAP : 9 ppm COV : 43 ppm Benz : 14 ppm As : 7 ppm	Traitement Ex-situ, par lagunes aérées Bactéries indigènes aérobies Autres tech. : stabilisation des résidus 100 % du site sous "bioremediation"
Sheridan Disposal Services Houston, TX CERCLA Enforcement Lead	Ruth Izraeli (214)655-6735	Boues, sols (ZS et ZNS), Eaux de surface PCB et solvants	Pilote Début : 01/93 Fin : 01/96 Ct : \$28M	Sols et Boues : 25 ppm	Traitement Ex-situ, en réacteurs à boues Autres tech. : stabilisation des résidus Etude pilote en cours, prometteuse
Texas Eastern Gas Pipeline St Francisville, LA TSCA Lead (Federal)	John Blake (202)260-6236	Sols (ZS et ZNS) PCB	Pilote en cours Début : 05/91	Non établi	Traitement Ex-situ.

A N N E X E 2 . 2 .

Essais de biodégradabilité en laboratoire

Travaux menés par Pellet et al. (réf. 69)

PROBLÈME POSÉ

Dans le cadre de son activité de diagnostic environnemental et de dépollution de sites contaminés, le BRGM (Direction Technique Ingénierie de l'Environnement) a réalisé, en collaboration avec le laboratoire TBA (Techniques et Biochimie Appliquées), des essais de biodégradation sur des prélèvements de sol provenant d'un site contaminé par un mélange du type de l'Aroclor 1232, avec une concentration initiale de 137 mg/kg. L'objectif de l'étude est d'apprécier la biodégradabilité des PCB qui contaminent un site situé en Europe de l'Est en vue d'une réhabilitation élargie du site par voie biologique.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Caractérisation de l'échantillon :

L'échantillon choisi pour réaliser ce test provient d'un site pollué par du pyralène ; le produit polluant était utilisé comme fluide caloporteur pour le chauffage de cuves. Lors du démantèlement de l'usine à l'arrêt des activités, le pyralène s'est en grande partie répandu dans le sol, contaminant également la nappe phréatique ; il s'agit d'une pollution ancienne, découverte en 1987.

Le sol est de type "sable d'alluvion", reposant sur un socle granitique, l'usine étant située en bordure de rivière. Sa granulométrie va du sable fin au sable grossier, la taille particulière moyenne étant de l'ordre d'1 à 2 mm et 80 % du matériau est situé dans la tranche 0,025 à 12 mm.

L'investigation du site a fait apparaître une contamination des sols en hydrocarbures totaux (HC) et en PCB, avec des niveaux de concentration très hétérogènes d'un point à un autre de la surface contaminée.

En gros, on peut distinguer 2 pollutions :

- d'une part, des sols contaminés principalement par des HC (80 à 13 000 ppm) et légèrement par des PCB (≤ 20 ppm),
- d'autre part, des sols contaminés par des HC et des PCB avec une concentration minimale en PCB de 20 ppm et pouvant atteindre 500 ppm localement.

Les essais présentés dans cette publication ont porté sur la seconde pollution.

Outre les produits contaminants, on a également procédé aux analyses suivantes : demande chimique en oxygène (DCO), azote total (N), phosphore total (P), pH, matières sèches (MS) et matières volatiles sèches (MVS). Le but de ces analyses est de déterminer le rapport C/N/P (Carbone/Azote/Phosphore), caractérisant l'équilibre nutritionnel de tout organisme vivant. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

DCO	mg/l	70 400
N	mg/l	68 530
P	mg/l	124
pH		6,71
MS	%	72.61
MVS	%	4,00

On observe des valeurs très élevées en DCO et en azote. La valeur très élevée de la DCO (70,4 g/l) confirme l'importante pollution du sol par des produits organiques, hydrocarbures et pyralène. Dans le cas d'une biodégradation par des micro-organismes, l'apport carboné peut être extrapolé par la valeur de la DCO et l'équilibre stoechiométrique est de 100 mg DCO/5 mg N/1 mg P. Pour 70 400 mg/l en DCO, il faudrait 3,250 mg/l de N et 704 mg/l de P. On constate que si l'azote est en quantité suffisante, le phosphore, trop peu concentré, sera le facteur limitant. Lors du test, un apport complémentaire en phosphore sera donc réalisé.

Le pH initial du sol est de 6,71. Ce pH étant jugé satisfaisant pour l'activation des micro-organismes, aucune adjonction de tampon pH n'a été réalisée.

Le test réalisé concerne les possibilités de dégradation des PCB présents dans le sol pollué, par un traitement biologique (*réf. 13*). La dégradation des hydrocarbures n'est pas prise en compte ici.

Protocole expérimental :

Le protocole expérimental prévoit l'utilisation de 3 bacs, remplis de 10 kg de sol pollué chacun. Un des bacs (N° 1) sert de témoin ; les 2 autres ont étéensemencés par un mélange de micro-organismes biofixés (procédé "COR" de TBA) : bac N° 2, quantité X, bac N° 3, quantité 2X du même mélange.

Avant leur application, les micro-organismes sont réactivés pendant 1/2 heure dans de l'eau distillée. Une quantité équivalente d'eau distillée (1,25 l) est versée dans le bac témoin.

L'application de micro-organismes biofixés a été renouvelée dans chaque bac après 4 semaines de traitement, selon des quantités et une procédure identiques à celles pratiquées au début.

Une humidification et une homogénéisation préalables à l'application du traitement sont réalisées sur les 3 bacs. Elles sont renouvelées de façon hebdomadaire tout au long de l'expérimentation.

Afin d'instaurer un équilibre stoechiométrique favorable au développement des organismes par rapport à la quantité de polluant présente au départ, l'ajout de phosphore, sous forme de phosphate disodique (Na_2HPO_4), a été pratiqué avant le démarrage du traitement, à concurrence de 7 g de P par bac.

Le phosphate disodique est dilué dans de l'eau distillée, l'ajout représente un apport hydrique d'un demi-litre par bac. Le contenu de chaque bac est ensuite réhomogénéisé. L'apport de Na_2HPO_4 n'a que très faiblement modifié le pH. Aucun apport d'oligo-éléments n'a été effectué en plus.

La température ambiante a été stabilisée à 20°C.

Suivi analytique :

L'expérience a duré 6 semaines à compter du jour de l'ensemencement (temps T_0). A cette date, le dosage des PCB est fait sur les 30 kg d'échantillon homogénéisé, qui seront ensuite répartis dans les trois bacs d'expérimentation. Des prélèvements sont ensuite réalisés sur chacun des bacs selon la séquence suivante : $T_0 + 2$ semaines, $T_0 + 4$ semaines, $T_0 + 6$ semaines. Tous les prélèvements

sont analysés en même temps, à la fin de l'expérience, afin d'obtenir une meilleure reproductibilité analytique.

Les échantillons sont conservés jusqu'à la date d'analyse, à une température de +1°C. Le taux d'humidité est déterminé pour chaque prélèvement (matières sèches à 110°C) et les teneurs en PCB sont mesurées.

L'extraction des PCB des échantillons est réalisée sous ultra-sons par du dichlorométhane et le dosage est effectué par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG). Un mélange-étalon (Aroclor 1232) se rapprochant le plus du spectre des PCB contenu dans les échantillons a été utilisé et la concentration en PCB des différents échantillons a donc été déterminée en exprimant les pics principaux obtenus pour chaque échantillon, par rapport aux pics principaux de l'Aroclor 1232. La figure 1 présente les deux spectres de l'Aroclor témoin et de l'échantillon à traiter.

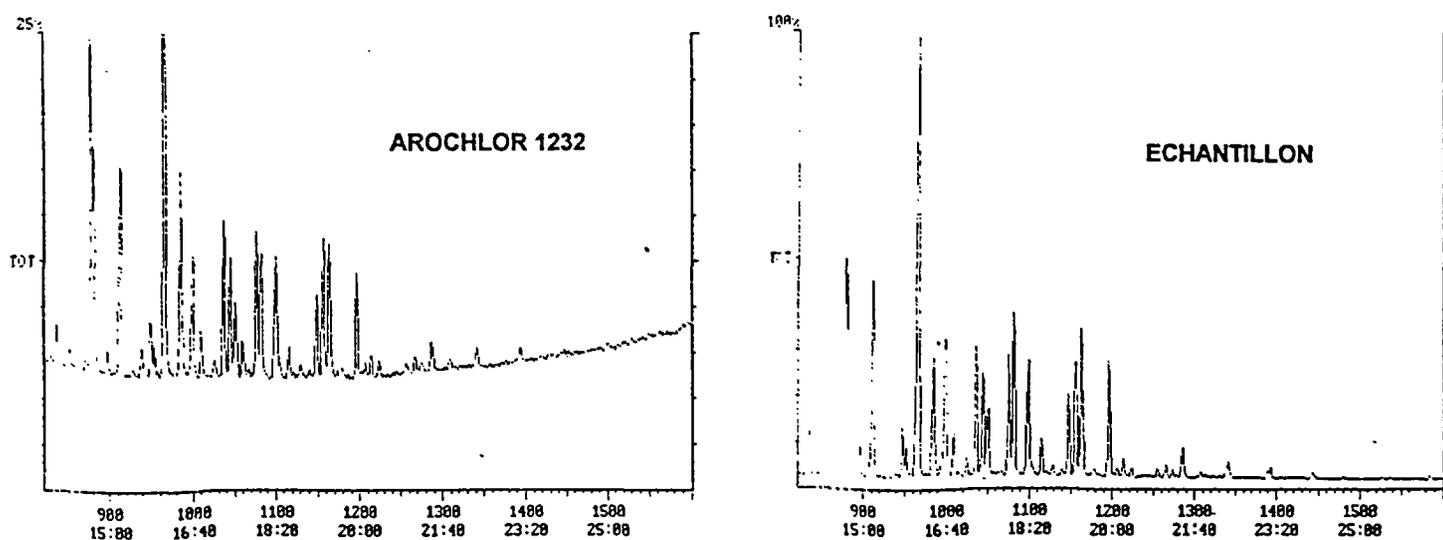


Figure 1 - Spectres de l'échantillon de sol à traiter et de l'Aroclor 1232 utilisé comme référence

RÉSULTATS

Les tableaux 1 et 2 présentent les résultats des essais au cours du temps, en concentration et en pourcentage de dégradation des PCB. La figure 2 en donne l'illustration.

En mg/kg de résidus secs	To	To + 2 semaines	To + 4 semaines	To + 6 semaines
N°1 Témoin	137	128	135	117
N°2 Traitement. X	137	28	23	8.5
N°3 Traitement. 2X	137	52	52	13.5

Tableau 1 - Evolution des concentrations en PCB dans le temps

Quantité dégradée en %	To	To + 2 semaines	To + 4 semaines	To + 6 semaines
N°1 Témoin	0	6.5	1.5	14.6
N°2 Traitement X	0	79.5	83.2	93.7
N°3 Traitement 2X	0	62	62	90

(Nota : 79.5 % = 137 - 28/137)

Tableau 2 - Evolution du pourcentage de dégradation des PCB dans le temps

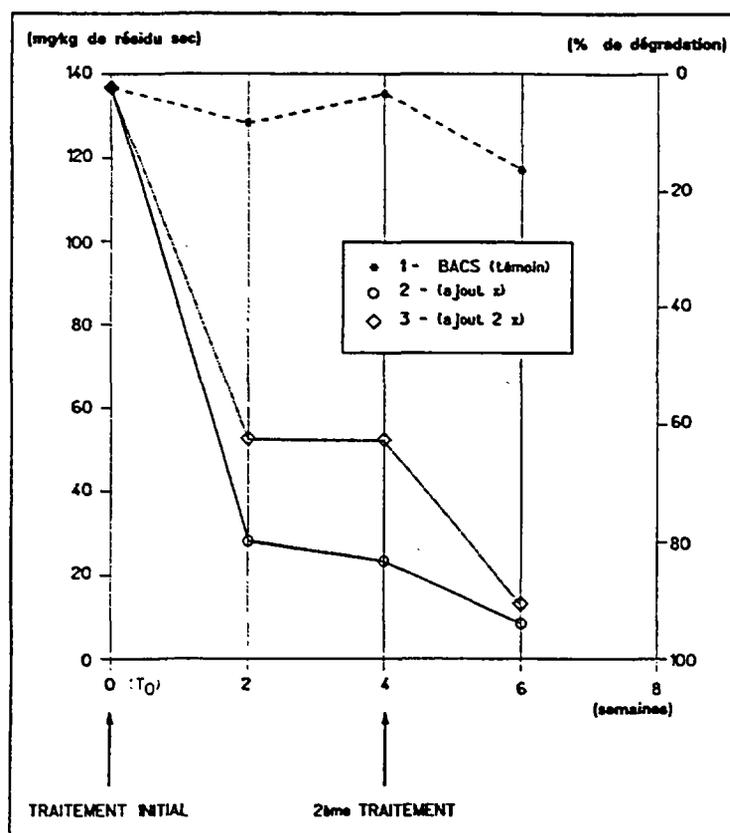


Figure 2 - Evolution des concentrations en PCB dans le temps dans les trois bacs d'expérimentation

Les teneurs en PCB du bac témoin montrent l'absence d'évolution au cours du temps. En effet, la valeur de 117 mg/kg obtenue en 6ème semaine correspond à une diminution de 14,6 % seulement de la teneur de départ. L'évolution des PCB sur les bacs traités montre, par contre, de très nettes diminutions au cours du temps.

Le traitement X montre une plus grande rapidité d'action avec 79,5 % de dégradation après 2 semaines. Le traitement 2X, deux fois plus concentré que X, "démontre" cependant moins rapidement, avec un taux de 62 % de dégradation seulement.

Entre la 2ème et la 4ème semaine de traitement, le taux de dégradation tend vers un palier dans les deux bacs traités. Après la seconde application de matériel microbien, on constate une nouvelle diminution des teneurs correspondant très probablement à une reprise de l'activité biologique.

Les rendements finaux obtenus sont respectivement de 93 et 90 % dans les bacs 2 et 3.

DISCUSSION

Correspondant à une courbe de dégradation biologique classique, les courbes présentées en figure 2 montrent un premier segment caractérisé par une forte pente et qui traduit l'importante activité biologique au démarrage du traitement.

Ensuite, les courbes s'infléchissent en asymptote, marquant la baisse d'activité. On est alors au maximum du traitement. Lors de la réintroduction de micro-organismes, l'activité, reprenant de façon prononcée, se marque sur la courbe par le second segment à coefficient angulaire. L'arrêt de l'expérience à 6 semaines n'a pas permis d'atteindre le second palier de diminution de l'activité biologique ; on peut cependant déjà conclure à la bonne efficacité du double ensemencement, puisqu'on a atteint un rendement de plus de 90 % de dégradation des PCB en 6 semaines.

Le renouvellement des micro-organismes sur chacun des 2 traitements à 4 semaines permet une bonne réactivation de la biodégradation ; en outre, il permet d'obtenir un taux de rendement dans le bac N° 3 similaire à celui du bac N° 2. En admettant que les deux échantillons soient strictement comparables au niveau des teneurs (analyse au temps T_0), le doublement de la quantité de micro-organismes introduite dans le bac 3 par rapport au bac 2, ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique du traitement et n'apporte pas de gain au niveau de l'efficacité.

Dans le bac témoin (N° 1), l'évolution de la teneur reste stable, sans réelle décroissance de la teneur tout au long des 6 semaines (14,6 % de diminution) ; cette variation peut être représentative soit de la dégradation biologique naturelle et lente du polluant dans le milieu, soit -et c'est probablement le cas lorsqu'on connaît la pérennité des PCB dans le milieu naturel - de l'imprécision de la mesure ou des phénomènes d'évaporation et d'oxydation chimique du polluant.

Il est important de rappeler que les PCB qui contaminent le site se sont révélés proches de l'AROCLOR 1232, c'est-à-dire d'une série de molécules peu chlorées. Or, on a vu dans la première partie que seuls ces groupes de PCB pouvaient être dégradés en système aérobie, les composants de la famille à haut taux de chlore nécessitant d'abord une déchloration anaérobie. On constate ici que les résultats du test sont parfaitement en accord avec ce qui est décrit par ailleurs dans la littérature.

Ces expérimentations confirment la biodégradabilité des PCB ; lorsqu'il s'agit de composés peu chlorés comme c'est le cas ici, le traitement aérobie semble convenir. En effet, la concentration initiale des échantillons de 137 mg/kg est réduite de 90 % au bout de 6 semaines de traitement biologique, et le double ensemencement de micro-organismes fixés (procédé COR) s'est révélé adapté au cas testé.

Le schéma de traitement envisageable suite à ces tests consisterait à une succession de traitements à des doses moindres, mais répétées dans le temps, toutes les 3 à 4 semaines par exemple. Cependant l'extension de l'application de la méthode à l'échelle du site nécessitera certainement des tests complémentaires et une expérimentation sur site à l'échelle d'un pilote.

A N N E X E 2 . 3 .

Faisabilité d'un traitement séquentiel aérobie-anaérobie

Travaux menés par Anid et al. (réf. 19)

PROBLÈME POSÉ

Dans la mesure où les processus de déchloration par biodégradation anaérobie, et de dégradation du noyau biphényle en conditions aérobies ont été démontrés dans le milieu naturel, et simulés en laboratoire, Anid et al. se sont intéressés à la faisabilité d'un enchaînement séquentiel de ces processus, en laboratoire, et dans des conditions similaires à celles rencontrées dans le milieu naturel.

Les essais ont été réalisés sur des sédiments provenant de l'Hudson River, où le processus de biodéchloration anaérobie a été observé, préalablement enrichis d'Aroclor 1242. Une première série de tests a été réalisée par incubation en bouteille, afin de valider l'enchaînement séquentiel des deux processus, et une deuxième série a consisté en l'élaboration d'un pilote modélisant une rivière afin de simuler l'expérience dans des conditions se rapprochant des conditions réelles.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Description des essais en incubation :

Les essais sont réalisés dans des bouteilles de 100 ml contenant 30 g de sédiments de Hudson River enrichis d'A 1242, jusqu'à concurrence de 300 ppm, avec ajout d'acétone à raison de 2,5 µg/l (la solubilité de l'A 1242 ne varie pas sensiblement malgré les 5 % de solvant). Des boues activées, préparées à partir de sédiments de l'Hudson River et activées au méthanol, qui agit comme source de carbone (à raison de 6,67 ppm), sont inoculées, à raison de 2 ml par flacon.

Après 20 semaines, l'augmentation du taux de déchloration est sensible ; une culture aérobie (isolée sur la population bactérienne d'Hudson River) est alors ajoutée dans les flacons après purge du goulot avec de l'oxygène (chaîne S3).

Après 96 h, extraction d'échantillons vivants et autoclavés.

Description du modèle-rivière :

Une caisse de dimensions 1,8 x 0,6 x 0,6 m³ est remplie de 0,8 tonne de sédiments de rivière contaminés par 5 ppm de mono-, di- et tri-chlorobiphényle (résultant vraisemblablement de la déchloration des PCB originels).

Ajout d' A 1242 à concurrence de 300 ppm : le mélange est réalisé dans des bacs indépendants rangés au fur et à mesure dans un réacteur en verre.

- Les conditions anaérobies sont obtenues par ajout de méthanol (MeOH), à raison de 6,67 mg de MeOH par kg de sédiments et par semaine, en milieu minéral (Tab. 1). Les injections sont effectuées au moyen de 8 puits connectés à une pompe (Fig. 1). Un courant d'eau est maintenu en surface des sédiments avec un débit de 0,15 l/s, évitant toute remise en suspension. Le réacteur est maintenu à une température de 22°C. Dans chacun des 8 puits d'injection, un échantillon de sédiment est prélevé au sommet, au milieu et à la base des sédiments, chaque mois (soit 24 échantillons/mois), afin de contrôler la déchloration.

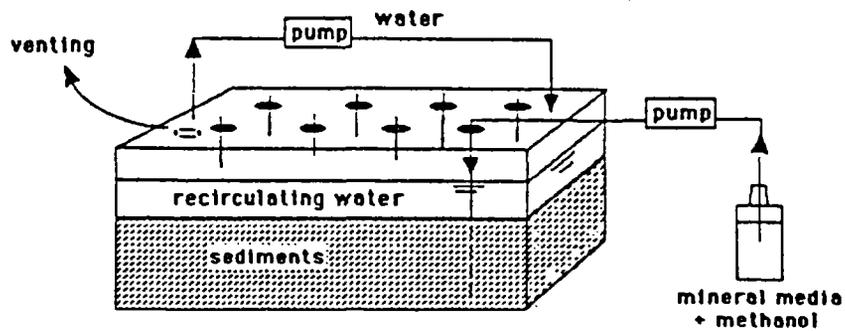


Figure 1 - Représentation schématique du modèle rivière

Minéral	mg/l
(NH ₄) ₂ HPO ₄	80
NH ₄ Cl	1000
K ₂ HPO ₄	200
NaCl	10
CaCl ₂	10
MgCl ₂	50
CoCl ₂ .6H ₂ O	1.5
CuCl ₂ .2H ₂ O	0.2
Na ₂ MoO ₄ .H ₂ O	0.23
ZnCl ₂	0.19
NiSO ₄ .6H ₂ O	0.2
FeSO ₄ .7H ₂ O	1.0
AlCl ₃ .6H ₂ O	0.4
H ₃ BO ₃	0.38

Tableau 1 - Composition du milieu minéral

- En parallèle, des incubations de sédiments du réacteur sont préparées par prise de 30 g (après l'ajout de l'A 1242), dans des flacons en verre de 100 ml, auxquels sont ajoutés les 6,67 ppm de méthanol et le milieu minéral (une seule fois par flacon). Aucun des flacons ne reçoit d'enrichissement biologique. Un triplet de flacon est conservé aux températures respectives de 12, 25 et 30°C, et des témoins sont préparés de manière identique, deux fois, à 24 heures d'intervalle. L'ensemble des flacons est serti au moyen d'un bouchon en téflon et d'une capsule d'aluminium. Le volume de gaz produit est mesuré par insertion d'un seringue à travers le bouchon en téflon.

L'extraction d'échantillon, l'analyse de la teneur en PCB et l'identification des différents pics sont réalisés.

L'eau est pompée au sommet des sédiments en simulant un courant continu, et des nutriments sont injectés en 8 points.

RÉSULTATS

Les résultats observés sur la série d'incubations sont (Fig. 2) :

- les 20 semaines en conditions anaérobies se traduisent par une augmentation des congénères mono- et di-chlorés, au détriment des congénères du type tri-, tétra-, penta- et hexa-chlorés,
- la phase aérobie (96 h) révèle une dégradation importante des mono- et di-chlorobiphényles,
- globalement, l'enchaînement séquentiel des deux processus se traduit par un taux de dégradation de 57 %, soit une concentration finale en PCB de 130 ppm (les pertes par volatilisation ont été contrôlées grâce au sertissage des flacons),
- les congénères 2, 2'- et 2, 6- dichlorobiphényle montrent un taux de dégradation de seulement 18 % qui provient de l'accumulation de ces homologues à l'issue de la phase de déchloration,
- la biodégradation des composés tri-chlorés n'est pas significative.

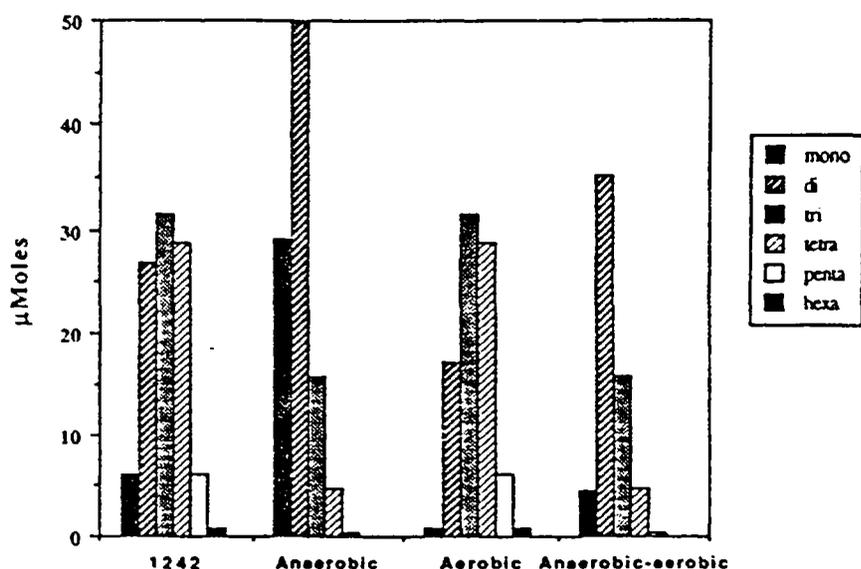


Figure 2 - Evolution qualitative du mélange de PCB (Aroclor 1242) à travers les essais en incubation

Les résultats observés sur le modèle rivière sont :

- l'ajout de méthanol a rapidement initié les conditions anaérobies dans le réacteur ; cependant, la quantité de gaz s'est réduite considérablement dès lors que le méthanol s'est épuisé,
- le processus de déchloration s'est manifesté au bout de 24 semaines ; il est évalué par rapport aux échantillons témoins, et se traduit par une augmentation des congénères mono- et di-chlorés au détriment des congénères tri-, tétra-, penta- et hexa-chlorés,
- le processus de déchloration est le plus significatif sur les congénères 2,3,3',4'-, 2,3,4,4'-, 2,3,4'-2,3,3'-, 2,3,4- et 2,2',5- chlorobiphényle,
- les principaux produits de la déchloration sont les congénères 2,4'-, 2,3-, 2,2'- et 2,6- dichlorobiphényle,
- l'incubation conservée à 12°C ne montre aucune déchloration, alors que celles stockées à 30°C et à température ambiante (22°C) montrent un taux de déchloration significatif et similaire à celle observée sur le modèle-rivière,
- le volume de gaz produit est faible à 12°C, et plus élevé à 22 et 30°C.

DISCUSSION

Bien que le processus de déchloration s'initie spontanément dans l'environnement, il apparaît beaucoup plus lent qu'en laboratoire. La biodisponibilité accrue des PCB ajoutés en laboratoire entre en ligne de compte et doit être prise en considération pour l'extrapolation de tout résultat de labo à l'échelle réelle. Bien que la biodisponibilité des PCB apparaisse comme primordiale dans le taux de déchloration, les conditions optimales ne sont pas clairement définies.

La similitude des résultats des incubations du modèle rivière (sans enrichissement bactérien) et du modèle rivière lui-même montre qu'il est possible de transposer des observations de laboratoire à des conditions réelles in-situ. Dans les deux cas, le taux de déchloration est très inférieur à celui observé dans les incubations initiales enrichies par des boues activées. Cependant, l'enrichissement in-situ par une flore bactérienne anaérobie enrichie est peu envisageable, et les résultats observés sur le modèle-rivière sont plus représentatifs de ceux escomptables à l'échelle réelle.

L'enchaînement des séquences anaérobie (déchloration) et aérobie (dégradation) est prometteuse. Bien qu'une frange de congénères semble plus réfractaire à l'attaque aérobie, et que leur accumulation ait été reportée par d'autres chercheurs, divers recours sont envisageables (phase de déchloration plus intensive, traitement aérobie plus long et/ou apport de micro-organismes indigènes plus adaptés).

In-situ, la transition entre les phases anaérobie et aérobie nécessitera de stimuler les micro-organismes aérobies indigènes (S3 ici), tout en induisant des conditions aérobies dans les sédiments par injection d'oxygène pur ou de peroxyde d'hydrogène au moyen de puits d'injection, initialement conçus pour le méthanol. Le peroxyde d'hydrogène est préférable à l'oxygène pur, en raison de sa grande solubilité, compensée, par ailleurs, par une décomposition très rapide. Un des problèmes à résoudre in-situ réside dans l'optimisation des conditions aérobies dans les sédiments, sans mettre en péril leur stabilité physique.

A l'échelle réelle, le traitement pourrait s'envisager au moyen d'une barge équipée du matériel d'injection nécessaire, permettant un déplacement sur toute la zone contaminée, avec une phase d'injection du substrat (méthanol) ou de nutriments pendant toute la durée nécessaire à une déchloration suffisante, et une phase d'injection de peroxyde d'hydrogène pour initier les conditions aérobies.

A N N E X E 2 . 4 .

Essais pilote de biodégradation sur une contamination superficielle

Travaux menés par J.B. McDermott et al. (réf. 62)

PROBLÈME POSÉ

Essai pilote de biodégradation sur une contamination superficielle (0,15 m) de PCB à taux de chloration modéré (Aroclor 1242), au moyen de la bactérie LB400 (*Pseudomonas putida*).

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Le site est une ancienne piste de course, où des huiles contenant des PCB étaient répandues pour limiter la quantité de poussière (Etat de New-York). La contamination est limitée à la couche de terrain superficielle, de nature sableuse, avec des concentrations relativement hétérogènes entre la surface (de l'ordre de 500 ppm) et la profondeur (de l'ordre de 50 ppm).

Le sol est initialement retourné sur une zone de 5 x 12 m², jusqu'à une profondeur d'environ 0,2 m, et mélangé verticalement de façon à homogénéiser les teneurs. Une bâche transparente recouvre l'ensemble de la zone pour le protéger des éléments climatiques (elle s'avèrera par la suite être autant un avantage qu'un inconvénient). En début de traitement (06/87) et en fin (10/87), un échantillonnage est réalisé sur la totalité de la zone selon une grille régulière de maille 0,3 m.

Les essais de biodégradation sont menés sur une parcelle de 3 m x 3 m, et une parcelle similaire est suivie à titre de contrôle. Chacune de ces deux parcelles est aspergée trois fois par semaine : par 200 litres de LB400 (2×10^9 cellules/ml) sur la première et 200 litres d'une solution tampon (de type eau distillée) sur la deuxième. Avant chaque aspersion, la moitié de chaque parcelle est labourée, et l'autre non. Des échantillons sont prélevés chaque semaine.

RÉSULTATS

Les premiers signes de manifestation du processus biologique apparaissent au bout de 8 à 10 semaines.

A la treizième semaine, les 3 premiers centimètres de la zoneensemencée non remaniée sont biodégradés à 20 %, alors que les taux de dégradation en deçà et sur la partie remaniée sont bien moindres. A la dix-huitième semaine, la partie remaniée est dégradée de façon homogène avec un taux de 10 %, et les 3 cm superficiels de la partie non remaniée sont dégradés à 25 %. La figure 1 présente les chromatogrammes d'un échantillon initial et d'un échantillon prélevé au bout de 20 semaines (Fig. 1). La parcelle suivie en témoin ne montre aucun signe de biodégradation.

DISCUSSION

Globalement, le taux de dégradation observé sur site représente 50 % du taux préalablement obtenu en laboratoire. Une grande part de cette différence provient de la difficulté à maîtriser la température et l'humidité du milieu, et de la fragilité particulière de la bactérie LB400. Notamment, au cours du mois de juillet, lors de cet essai, les températures très élevées et accrues par la

bâche en plastique ($> 50^{\circ}\text{C}$) ont entraîné un dessèchement du sol et une chute considérable de la population bactérienne en surface.

Cet essai est le premier pilote de biodégradation in-situ (1987) et, bien que modestes, les résultats observés apparaissent encourageants pour l'avenir. Une solution possible, permettant de remédier à la trop grande vulnérabilité des bactéries telles que la LB400, est l'utilisation de population mixte, ou la création de clone par introduction des gènes "responsables" de la dégradation des PCB (identifiés et extraits de la LB400 par exemple) dans une bactérie plus résistante et plus commune (ex : *E. coli*). Ce type de travaux est en cours d'élaboration en laboratoire.

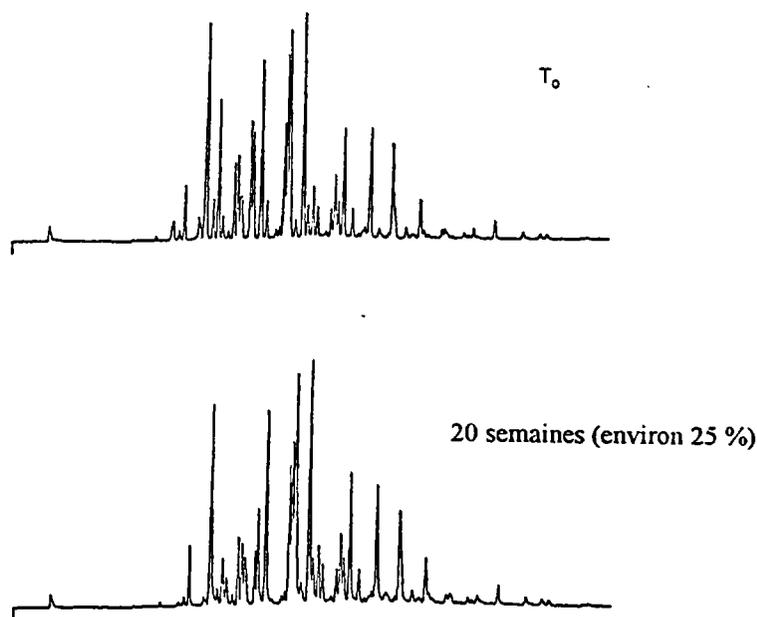


Figure 1 - Chromatogrammes d'un échantillon initial et après 20 semaines de traitement biologique