

# Restauration des eaux et sols pollués

**Michèle Bolte\*** directeur de recherche au CNRS (photochimie aqueuse et environnement)

**Summary :** *Remediation of polluted waters and soils*

*The remediation of polluted sites, neglected for long time appears to be of imperative necessity in the modern society. The depollution processes have been largely developed and diversified. However the progress and the implementation of the methods are not similar for soils and waters. For soils, the complete depollution is a very heavy process and sometimes only an incomplete depollution is achieved. On the contrary, the treatment for water reuse is under control and the advanced oxidation technologies (AOT's) permit to meet the continuously increasing standards of water quality.*

**Mots clés :** *Dépollution, eau, sol.*

**Key-words :** *Depollution, water, soil.*

La pollution des eaux et des sols ainsi que leur restauration est un sujet extrêmement vaste et qui a de plus un impact important dans l'opinion publique. Les méthodes de traitement aussi bien actuelles qu'en devenir sont très nombreuses et une description détaillée nécessiterait plusieurs ouvrages. Il est cependant possible de dégager les principales voies de rémédiation sans pour autant avoir la prétention d'être exhaustif.

## Qu'est-ce qu'un site pollué ?

C'est un site où, soit le sol, soit les eaux souterraines, ont été pollués par d'anciens dépôts de déchets ou par des infiltrations de substances chimiques polluantes [1]. De telles pollutions sont liées à des pratiques sommaires d'élimination des déchets ou à des fuites, à des épandages fortuits ou accidentels de produits indésirables. L'objectif premier a été, pendant longtemps, d'éloigner les eaux polluées le plus rapidement possible des lieux habités et de les renvoyer dans le milieu naturel. Cependant, cette vision du milieu naturel et notamment du cours d'eau comme épurateur sans fin a montré ses

limites lors du développement spectaculaire de l'activité technologique observée au XX<sup>e</sup> siècle et de la très grande diversité des pollutions qu'elle engendre.

Ces pollutions sont d'autant plus perceptibles aujourd'hui que leur détection est de plus en plus efficace et que la société a des exigences toujours croissantes pour un environnement propre. De plus, il faut signaler que, si la notion de pollution est bien évidemment liée à la toxicité, il existe d'autres types de pollution qui, bien que non toxiques, doivent également être pris en compte. Ainsi, la pollution visuelle, coloration des eaux par exemple, ou olfactive, est de plus en plus perçue comme une nuisance importante. Le traitement des eaux et sols pollués est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. Cette constatation débouche sur un problème économique : il faut savoir que selon l'Institut Français de l'Environnement (IFEN), la dépense a atteint, en 1995, 56 milliards de francs pour le seul traitement des eaux usées, et que l'on note une augmentation de 6 % par an [2]. La mise au point de méthodes de traitement aussi efficaces que peu coûteuses est donc l'objet d'un nombre considérable de travaux.

## Traitement des eaux polluées

Actuellement, le procédé le plus couramment utilisé pour dépolluer les

eaux est le traitement biologique. Son principe de fonctionnement est la digestion des composés organiques par des micro-organismes avec pour conséquence la production de dioxyde de carbone et de méthane et/ou un accroissement de la population de micro-organismes. Cependant, ce processus de dégradation a ses limites, un certain nombre de polluants ne peut pas être dégradé par voie biologique.

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination de polluants réfractaires au traitement biologique sont des méthodes physiques de transfert de masse. En général, la floculation, l'adsorption sur charbon actif sont employées pour dépolluer les eaux. Mais ces méthodes déplacent simplement le problème car de grandes quantités de boues sont ainsi créées. Aussi, il convient de passer de méthodes dites physiques à des procédés de destruction chimique.

Les procédés d'oxydation chimique utilisant le chlore ou l'ozone peuvent être employés pour dégrader des polluants. Cependant, la décharge de composés chlorés dans l'environnement est toujours indésirable. L'oxydation par l'ozone apparaît comme étant plus propre, mais l'instabilité chimique de l'ozone nécessite sa production sur le lieu de traitement entraînant un coût élevé dû à la puissance électrique mise en œuvre. De plus, la question de l'oxydation partielle opposée à l'oxydation complète prend une grande importance

\* Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, UMR CNRS 6505, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex.  
Tél. : 04.73.40.71.71. Fax : 04.73.40.77.00.  
E-mail : Michele.BOLTE@univ-bpclermont.fr

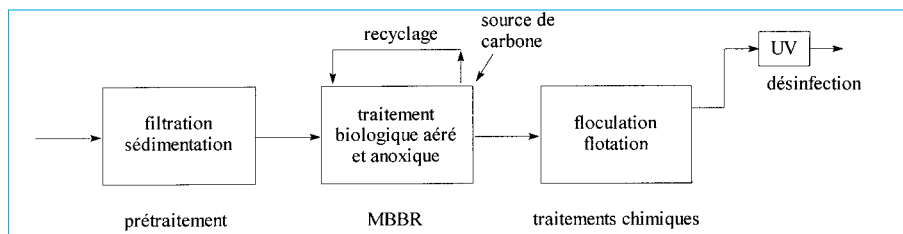


Schéma 1.

dans le traitement des eaux. En effet, certains composés partiellement oxydés peuvent être plus toxiques que le polluant parent.

De nombreux travaux sont faits pour améliorer l'efficacité des processus biologiques, notamment la mise en place de traitements utilisant des « lits mouvants » (moving bed bioreactor, MBBR), et les couplant avec d'autres techniques. Le mouvement est provoqué par le bullage dans les zones oxygènes et une agitation mécanique dans les zones anoxiques. La biomasse croît sur des éléments porteurs (billes de polyéthylène) qui se déplacent avec l'eau dans le réacteur. Le système simplifié est représenté dans le schéma 1.

### Nouvelles techniques : les techniques d'oxydation avancée (AOT)

Des techniques allant dans le sens d'une oxydation totale de la matière organique avec pour produit final du dioxyde de carbone, de l'eau et des sels minéraux sont en voie d'étude.

Ces techniques sont regroupées sous le nom de techniques d'oxydation avancée. En alliant la lumière UV et un oxydant, il est possible de générer dans le milieu des entités très réactives de type radicalaire capables d'oxyder rapidement et non sélectivement les polluants. Les AOT sont fondées presque exclusivement sur des réactions de dégradation oxydante dans lesquelles des radicaux organiques sont formés, par réaction soit avec des radicaux hydroxyles issus de la photolyse d'un composé oxygéné, soit avec d'autres espèces actives. La photolyse dans l'ultraviolet a été employée pour éliminer les composés aromatiques chlorés et nitrés, les phénols, des composés aliphatiques halogénés présents dans l'eau, mais il n'est pas possible par cette méthode de minéraliser la matière organique. La photolyse dans l'ultraviolet est en général un

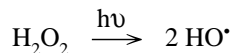
procédé de dégradation peu efficace comparé aux méthodes produisant des radicaux hydroxyles.

Tous les procédés d'oxydation avancée en phase homogène, actuellement en développement, sont basés sur la production de radicaux hydroxyles, comme méthode d'amorçage de la dégradation oxydante. Ce sont des oxydants puissants ( $E_0 = 2,7$  V NHE en milieu acide) capables d'attaquer quasiment tous les substrats organiques ou organométalliques. Ils réagissent soit par arrachement d'hydrogène, soit par addition sur les doubles liaisons ou noyaux aromatiques. Certains de ces procédés utilisent des précurseurs de radicaux hydroxyles, eux-mêmes oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) activé ou non par le fer ou l'ozone ( $O_3$ ). Il existe d'autres voies de production de radicaux hydroxyles, comme l'oxydation photocatalytique de l'eau et la photolyse de l'eau dans l'ultraviolet lointain (V-UV).

### Procédés impliquant $H_2O_2$

#### UV - $H_2O_2$

Le peroxyde d'hydrogène absorbe jusqu'à 260 nm et donne naissance sous irradiation à deux radicaux hydroxyles  $HO^\bullet$  [3] :

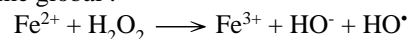


Cette réaction est plus efficace en milieu basique en raison d'une absorption de la lumière par l'anion supérieure à celle de  $H_2O_2$ . Ce procédé, déjà appliqué industriellement, est en concurrence avec un procédé chimique, le réactif de Fenton.

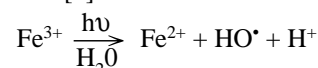
#### Réactif de Fenton

Il y a plus d'un siècle, Fenton établissait que l'ion ferreux accélérât l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène [4]. Depuis lors, cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux et le mécanisme généralement

adopté est celui décrit par Haber et Weiss, complété par Barb puis Walling [5]. La réaction de Fenton produit des radicaux hydroxyles selon le mécanisme global :

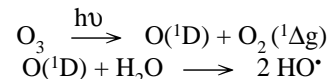


Ce procédé devient inopérant après la consommation totale des ions  $Fe^{2+}$ . Il a donc été modifié sous le nom du processus de photoFenton qui permet la régénération des ions  $Fe^{2+}$  sous irradiation selon [6] :



### Procédé avec l'ozone

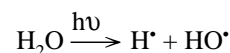
Depuis de nombreuses années, l'ozone est utilisée pour la stérilisation de l'eau potable mais c'est un traitement relativement lent et peu efficace. Il est donc couplé avec une irradiation UV : l'ozone présente un maximum d'absorption à 254 nm avec un coefficient d'extinction molaire élevé ( $\epsilon = 3\,300$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Un processus faisant intervenir l'oxygène singulet ( $^1\Delta_g$ ) et l'oxygène atomique ( $^1D$ ) conduit à la formation de radicaux hydroxyles [7].



Ce procédé est actuellement largement utilisé dans l'industrie.

### Photolyse de l'eau

On utilise l'absorption de longueurs d'ondes très courtes ( $\lambda < 190$  nm) pour provoquer la coupure homolytique de l'eau :



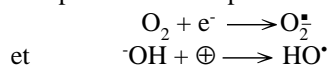
La technique porte le nom de V-UV (vacuum-UV), car elle nécessite de faire le vide dans les réacteurs ; l'air (oxygène) absorbe également dans ce domaine de longueur d'onde. Le développement récent des lampes à excimères (le xénon permet une excitation à 172 nm) rend cette méthode particulièrement attractive [8]. Il reste, cependant, à optimiser les réacteurs utilisés. En effet l'absorption de la lumière est totale dans le premier millimètre de solution à traiter.

### Dépollution photocatalytique

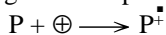
La détoxification par voie photocatalytique utilisant des semi-conducteurs

comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a été présentée dans la littérature scientifique comme une méthode alternative de dépollution propre des eaux usées dès 1976 et un article revue très documenté a été publié en 1999 [9]. Cette méthode de détoxification a été combinée à des technologies utilisant l'énergie solaire pour obtenir la complète minéralisation des toxiques présents dans les eaux. Ce but a pu être atteint lors d'expériences de laboratoire comme de terrain. Si la stœchiométrie globale est bien comprise, les détails de ce mécanisme complexe ne sont pas encore totalement établis. Le mécanisme de la photocatalyse peut cependant être schématisé (d'après [9]) (voir schéma 2).

Le semi-conducteur le plus largement utilisé est  $\text{TiO}_2$ , les accepteurs et donneurs réagissant avec la paire électron-trou positif créée lors de l'irradiation peuvent être respectivement :



Le trou positif peut également directement réagir avec le polluant



L'application de semi-conducteurs irradiés à la dégradation des contaminants a été utilisée avec succès pour une très grande variété de composés, alcanes, alcools aliphatiques, acides carboxyliques, alcènes, phénols, colorants, PCB, etc.

Dans la plupart des cas, la complète minéralisation a été observée. Durant ces dernières années, un effort important de recherche a été fait pour l'optimisation de l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$ , traitements en température, utilisation de procédés sol-gel pour l'élaboration du photocatalyseur, dopages avec des métaux et principalement le fer sous différentes formes, etc.

## Restauration des sols pollués

Les sols pollués sont dans la majorité des cas le résultat d'activités industrielles passées. Une politique efficace et raisonnable du traitement des sols pollués doit s'appuyer à la fois sur une recherche systématique de sites potentiellement concernés (plusieurs milliers de sites sont à ce jour considérés comme suspects) et sur la définition de

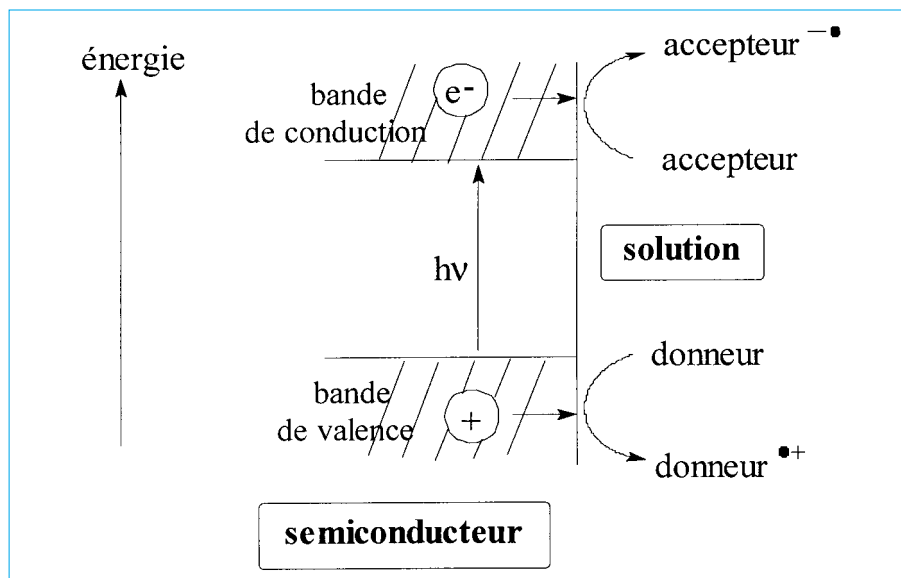


Schéma 2.

la restauration désirée. En effet, le traitement d'un site devra être fonction de l'impact qu'il provoque et de l'usage auquel il est destiné [10].

Une situation fréquemment rencontrée est celle des friches industrielles : on y retrouve des résidus solides enfouis ou des sols contaminés par des déversements de liquides polluants.

Selon les cas, différents traitements peuvent être envisagés : la calcination, la désorption, le lavage, le landfarming et la stabilisation. Ce dernier point n'élimine pas la contamination mais la confine dans un volume discret possédant une stabilité à plus ou moins long terme.

- **Calcination** : des fours industriels spéciaux sont utilisés pour calciner des sols pollués. Cependant, cette méthode ne peut concerner des cubages très importants et nécessite un traitement hors site, elle est donc relativement onéreuse.

- **Désorption lavage dégazage** : l'emploi d'un solvant combiné à un chauffage permet l'élimination de polluants solubles et notamment des hydrocarbures polyaromatiques résultant des usines à gaz et de la pyrolyse du charbon. Le lavage du sol par des cycles d'injection d'eau-pompage est également utilisé. Les tests sont ensuite faits sur les lixiviats, les déchets ayant été au préalable broyés et lavés pendant 8 heures, ceci plusieurs de fois de suite. Dans le cas de composés volatils, un cycle dégazage/aération peut-être employé.

- **Landfarming** : des bactéries capables d'utiliser le polluant comme source de nourriture sont cultivées avec, selon le cas, un ajout de source de carbone. Les cultures sont faites, soit directement sur le terrain souillé, soit sur du terrain prélevé et ensemencé sur une surface bâchée (cuvette de rétention).

De nouveaux procédés, basés en particulier sur l'électrochimie, sont en cours d'étude. Enfin, pour un certain nombre de déchets, notamment les déchets ultimes, on utilise les techniques de stabilisation.

Le législateur a défini dans un arrêté du 18 décembre 1992, les déchets ultimes comme « des déchets résultant ou non du traitement des déchets, qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux. De tels déchets sont essentiellement solides, minéraux avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles ».

L'objectif de la stabilisation est l'obtention d'un état relativement pérenne. Les méthodologies mises en jeu sont basées principalement sur des traitements avec des liants minéraux (ciments, pouzzolanes, silicates, argiles), des liants organiques (bitumes, polyéthylène, polypropylène et PVC) et sur la vitrification [11].

Dans les deux premiers cas, les déchets préalablement broyés sont dispersés dans la matrice. Le mélange est ensuite passé au malaxeur d'où il ressort pour être stocké soit sous forme de blocs, soit de couches. La vitrification consiste en une rétention physico-chimique des polluants d'un déchet dans une matrice vitreuse obtenue par la fusion à haute température des composants propres des déchets et d'éventuels ajouts.

La limitation des procédés de stabilisation est tout d'abord liée à la compatibilité du déchet avec la technique. D'autre part, et au-delà des bilans matière et économie, la plus grande préoccupation demeure l'évolution à long terme des déchets stabilisés. De

nombreuses recherches sont actuellement engagées, notamment sur la connaissance des procédés de stabilisation et des caractéristiques du déchet stabilisé, ainsi que sur l'acquisition de données de référence dans le domaine des impacts environnementaux du confinement.

### Références

- [1] Copigneaux F., La fin des points noirs, *La lettre de l'ADEME*, mars **1994**.
- [2] *Les Échos*, 17 mars **1997**, p. 13.
- [3] Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc.*, **1894**, 65, p. 899.
- [4] Hunt J.P., Taube H., The photochemical decomposition of hydrogen peroxide, Quantum yields, traces and fractionation effects, *JACS*, **1952**, 74, p. 5999.
- [5] Walling C., Fenton's reagent revisited, *ACC. Chem. Res.*, **1975**, 8, p. 125.
- [6] Zepp R.G., Faust B., Hoigne J., Hydroxyl radicals formation in aqueous solution (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide : the photoFenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, p. 313.
- [7] Getoff N., Schenk G.O., *Photochem. Photobiol.*, **1968**, 8, p. 167.
- [8] Gonzalez M.C., Braun A.M., Vacuum-UV photolysis of aqueous solutions of nitrates : effects of organic matter. I. Phenol, *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, **1996**, 93, p. 7.
- [9] Banhemann D., Photocatalytic detoxification of polluted waters, *Handbook of Environmental Photochemistry*, P. Boule (Ed.), Springer Verlag, **1999**, p. 285.
- [10] Sites pollués, *La lettre de l'ADEME*, mars **1994**.
- [11] Les techniques de stabilisation des déchets industriels spéciaux, *ADEME Industrie*, avril **1996**.