

**Aromatic Amines on contaminated Sites /
Amines aromatiques sur des sites pollués**



HPC Group & INOGEN Joint Venture Company

Global thinking



Local delivery

Dr. Frank KARG / President-CEO HPC INTERNATIONAL

Scientific Director of HPC-Group International & R&D-Division

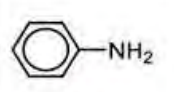
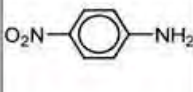
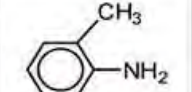
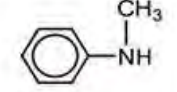
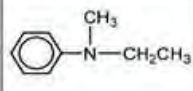
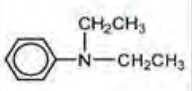
Tél: +33 (0) 607 346 916, Fax: +33 (0) 299 131 451, Email : frank.karg@hpc-international.com



Besoins d'évolution de gestion technico-réglementaire :

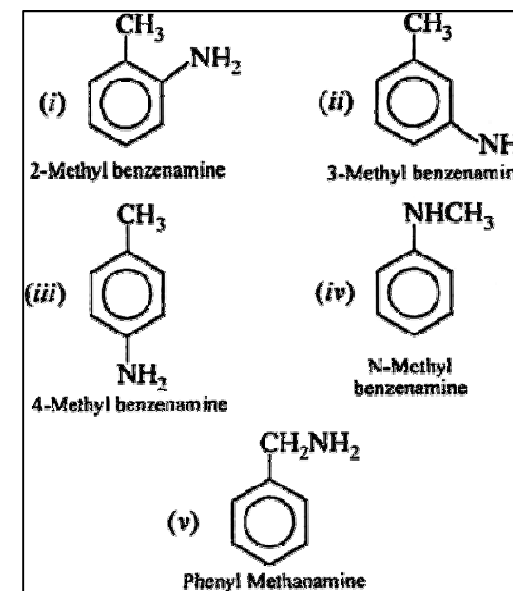
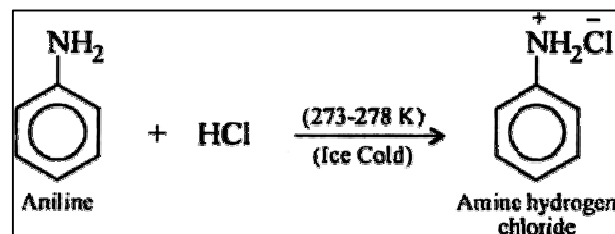
**Exemple des Amines Aromatiques et produits
hétérocycliques: Etudes de cas concernant la chimie
environnementale, les évaluations des risques et la
décontamination & réhabilitation des sites pollués**

**Needs for technical & regulatory evolution for contaminations
by Aromatic Amines and heterocyclic compounds: Study cases
for Environmental Chemistry, site Investigations, Risk
Assessment and Site Decontamination & Remediation**

			
aniline	p-nitroaniline	o-methylaniline	N-methylaniline
			
diphenylamine	N-ethyl-N-methylaniline	N,N-diethylaniline	phenylmethanamine

Bio-géochimie des Amines

- **Les Amines** existent dans la nature par deux origines : celles qui existent **naturellement** et celles qui ont été **synthétisées**.
- Il s'agit d'un **très grand nombre de produits** qui peuvent être **essentiels** à la biosphère et à l'homme, comme par ex. les Vitamines, néanmoins **quelques unes** sont **très toxiques**.



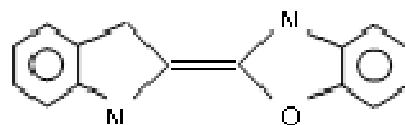
Bio-géochimie

- Les **Amines aromatiques** sont surtout utilisées quant à elles comme **pigments des encres, des teintures** et dans la photographie.
- Leur toxicité est parfois très significative et les bons moyens d'investigations et d'analyses physico-chimiques manquent souvent.



Origine:

- Utilisées comme **matière première des teintures** (surtout bleues) tel que l'indigo.
- A partir du milieu du 19^{ème} siècle, d'autres amines aromatiques ont été synthétisées pour des applications diverses à des fins industrielles et domestiques.
- D'autres sources des **Amines toxiques** sont les produits de **dégradation des polluants** comme certains **Pesticides**, **explosifs organo-nitrés** ou **carburants liquides** des fusées comme les hydrazines.



Origine:

Pigments des encres, teintures, peintures et de la chimie photographique (Industrie de textile, Tanneries, Imprimeries, etc.):

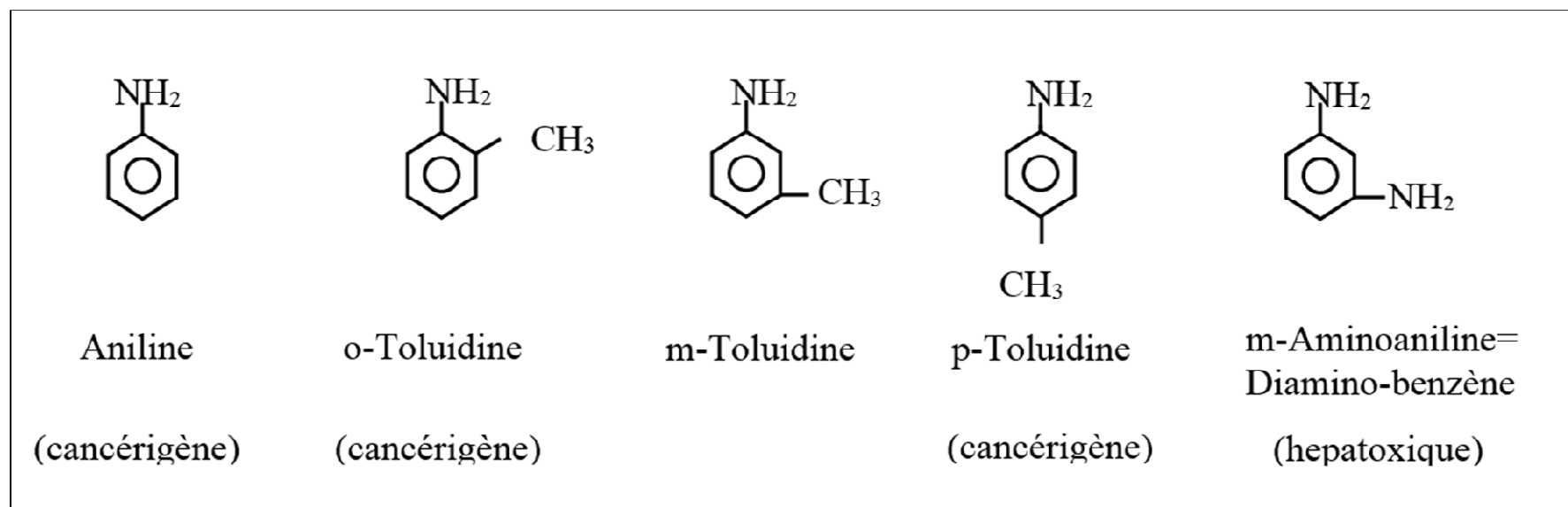
- **Dés 1834, des pigments ont été fabriqués à partir des sous-produits de goudrons des Usines à gaz et des Cokeries.**
- **Ces sous-produits sont par ex. les Anilines et les amino-phénols. Surtout les Anilines jouent un rôle primordial dans l'industrie chimique, des pigments d'encres, des teintures, des peintures, la photographie et les pigments des imprimantes, produit cosmétiques, etc..**
- **A partir de 1860, des pigments comme :**
 - le jaune d'aniline (4-aminoazobenzène : dermatox.),
 - le chrysodine (2,4-diaminoazobenzène : dermatox.),
 - le fuchsine (urotoxique),
 - le bleu d'aniline (triarylméthane),
 - le noir d'aniline,
 - le violet d'aniline, etc.....



ont été (et sont) synthétisés à l'échelle industrielle.

Origine / Historique:

D'énormes industries chimiques de pigments se développent à partir de 1890 (comme par exemple Badische Anilin et Soda Fabriken, etc...).

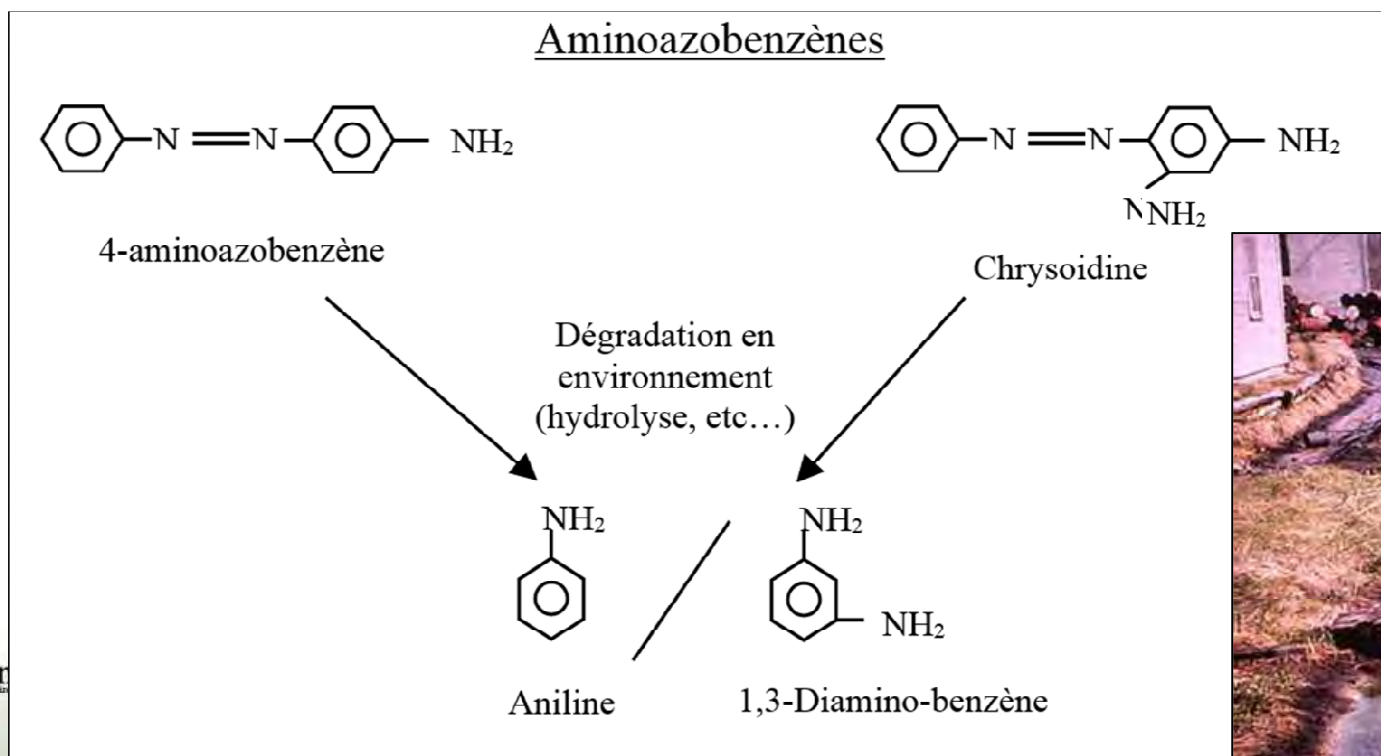


Surtout, l'aniline, l'o-toluidine et le diaminobenzène servent à la fabrication des pigments.

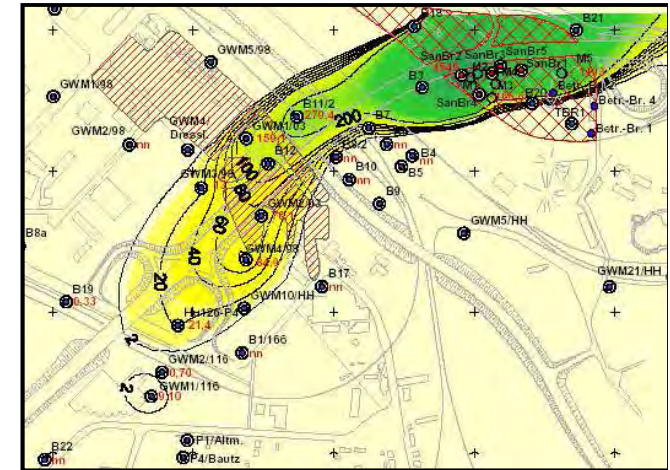
Origine/ Historique:

En première ligne des familles des :

- **Amino-azobenzènes**, comme le 4-aminoazobenzène ou le chrysoidine, etc... et des,
- **triarylméthanes** comme le bleu d'aniline, le bleu de méthyle, la fuchsine, etc... ont été synthétisés :



Les **pigments** comme par ex. le bleue d'aniline et les amino-azobenzènes sont utilisés en très grande quantité en:

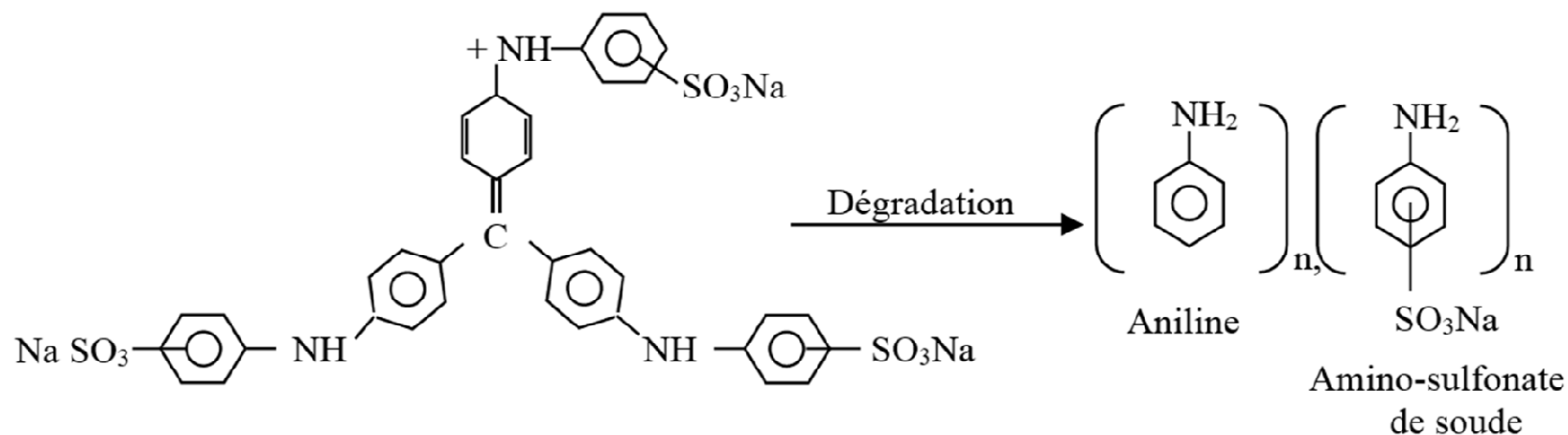


Origine des sites pollués:

- Notamment l'ancienne industrie du textile a créé au début du 20^{ème} siècle d'énormes volumes d'eaux usées polluées, et il n'était pas rare que celles-ci soient évacuées via des puisards ou des puits perdus.
- A la fin du 19^{ème} et au début du 20^{ème} siècle, de nombreuses usines de textiles, comme par exemple dans la Vallée de la Seine et dans celle du Rhône, possédaient leurs propres Usines à gaz pour l'éclairage et pour la fabrication des sous-produits de goudrons (notamment des phénols, des naphtols et des anilines).
- Les tanneries sont connues pour le fait qu'il existe encore sur ces sites, en sous-sol, d'anciens bassins de traitement, partiellement remblayés, comportant des déchets de teintures.

Pigments et produits de dégradation sur les sites pollués:

→ **Exemple : Dégradation du Triarylméthane /Bleu d'Aniline et récréation d'Aniline volatil**

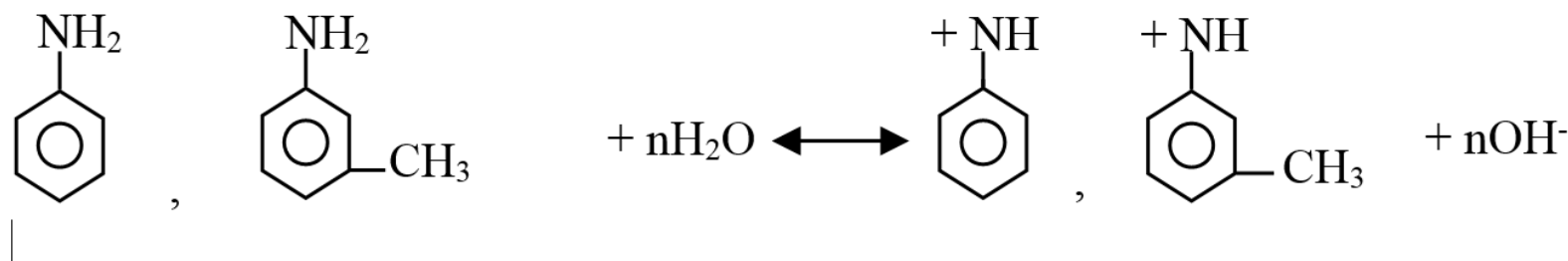


Le bleu d'aniline et sa dégradation en environnement.



Chimie environnementale sur les sites pollués:

- Les anilines, les toluidines, les pyridines, etc. peuvent être polarisées en milieu aquatique, du sol et des nappes phréatiques et deviennent très solubles.
- En cas de changement de pH et de Eh, les amines initiales peuvent se reformer et provoquer des émanations de polluants volatils vers l'air du sol et l'air ambiant .



*Polarisation des amines en milieu aquatique et
inversion puis volatilisation*

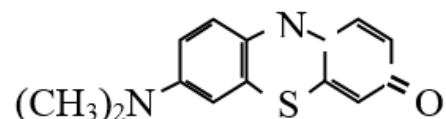
Pigments et toxicités:

Dans l'industrie des teintures et des peintures, les produits prioritaires suivants ont été ou sont encore synthétisés et appliqués

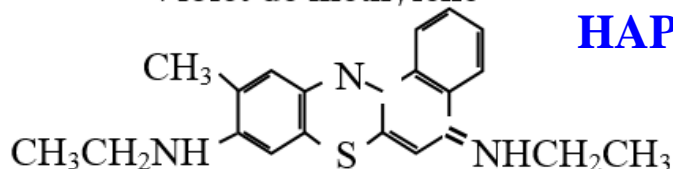


Polluants	Toxicité
- Bleu d'aniline	?
- Noir d'aniline	?
- Acridine	?
- Auramine	Hepato toxique, urotoxique
- Brune de Bismarck	Hepato toxique
- Chrysoidine	Dermatotoxique
- Bleu de Ciba	?
- Cyanine	?
- Eosine (et éosine de méthyle)	?
- Fuchsine	Urotoxique
- Bleu de méthyle	?
- Nigrosine	?
- Oxazine	Dermatotoxique, Hepato toxique
- Polyméthine	?
- Ponceau (xylidine)	Cancérigène
- Tartrazine	?
- Bleu de variamine	Nephrotoxique
- Bleu de victoria?	?
- Thiazine	?

Amines et N-hétérocycliques toxiques:

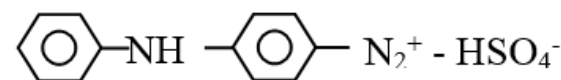


Violet de méthylène

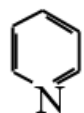


Oxazine

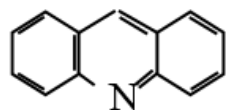
Certains pigments, comme l'acridine, etc., ont été directement extraits des goudrons d'usines à gaz et de Cokeries comme les HAP, les pyridines, etc.



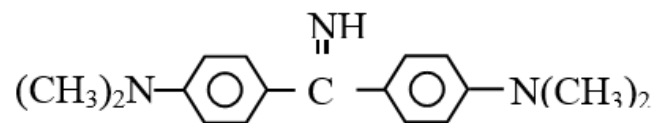
Bleu de variamine



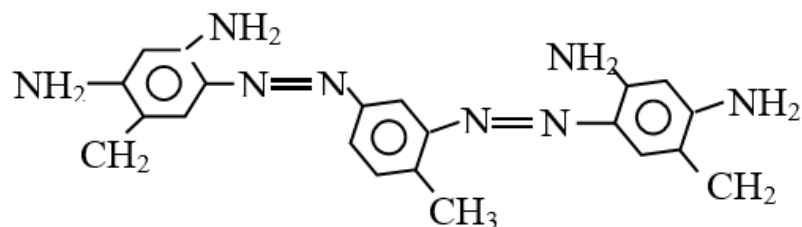
Pyridine



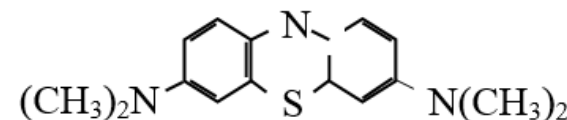
Acridine



Auramine

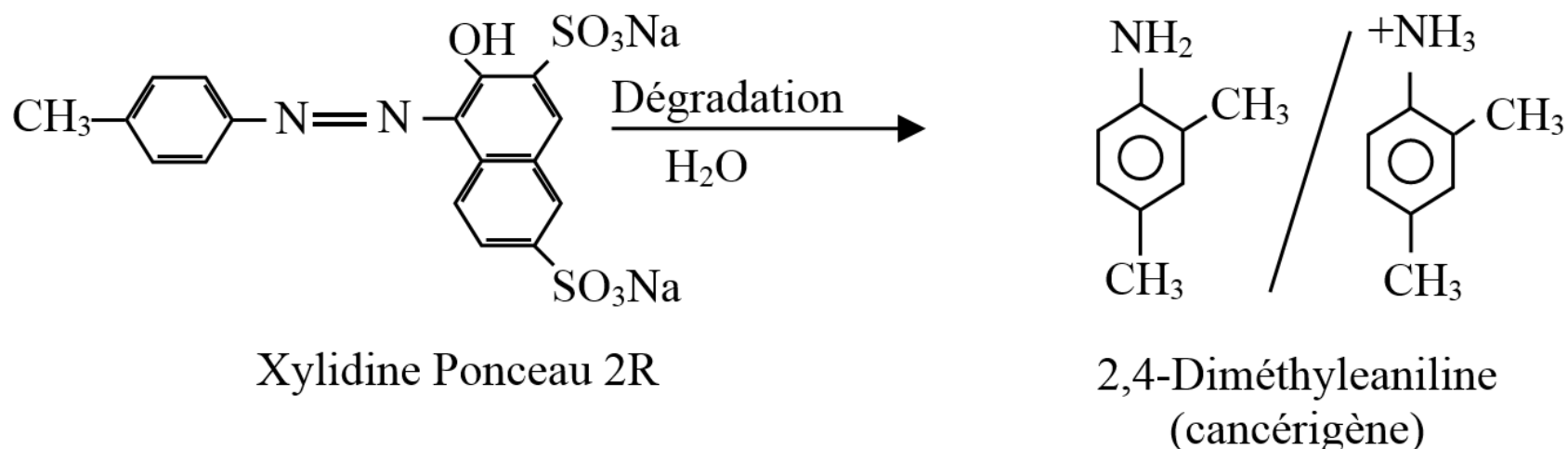


Brune de Bismarck



Bleu de méthyle

Pigments et produits de dégradation sur les sites pollués:



*Exemple de dégradation par hydrolyse du Xylidine Ponceau 2R
envers le 2,4-Diméthyleaniline*

Chimie photographique sur les sites pollués:

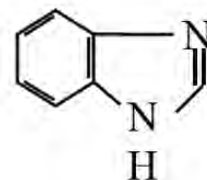
Sensibilisateurs de la réaction de l'argent Ag^+ vers Ag° , qui amplifient la photoréaction chimique. Il s'agit par exemple des produits suivants:

- Cyanine,
- Mérocyanine,
- Azométhines,
- Polyméthines, etc.

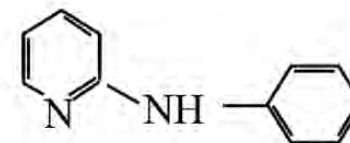
Les Azométhines ont été synthétisées sur la base **des amino-naphtols** qui ont été extraits des goudrons de houille (des Cokeries et Usines à Gaz).

Stabilisateurs chimiques :

- Anilinopyridine,
- Benzimidazol,
- Triazoles,
- Phénylmercapto-tétrazoles et
d'autres produits hétérocycliques.

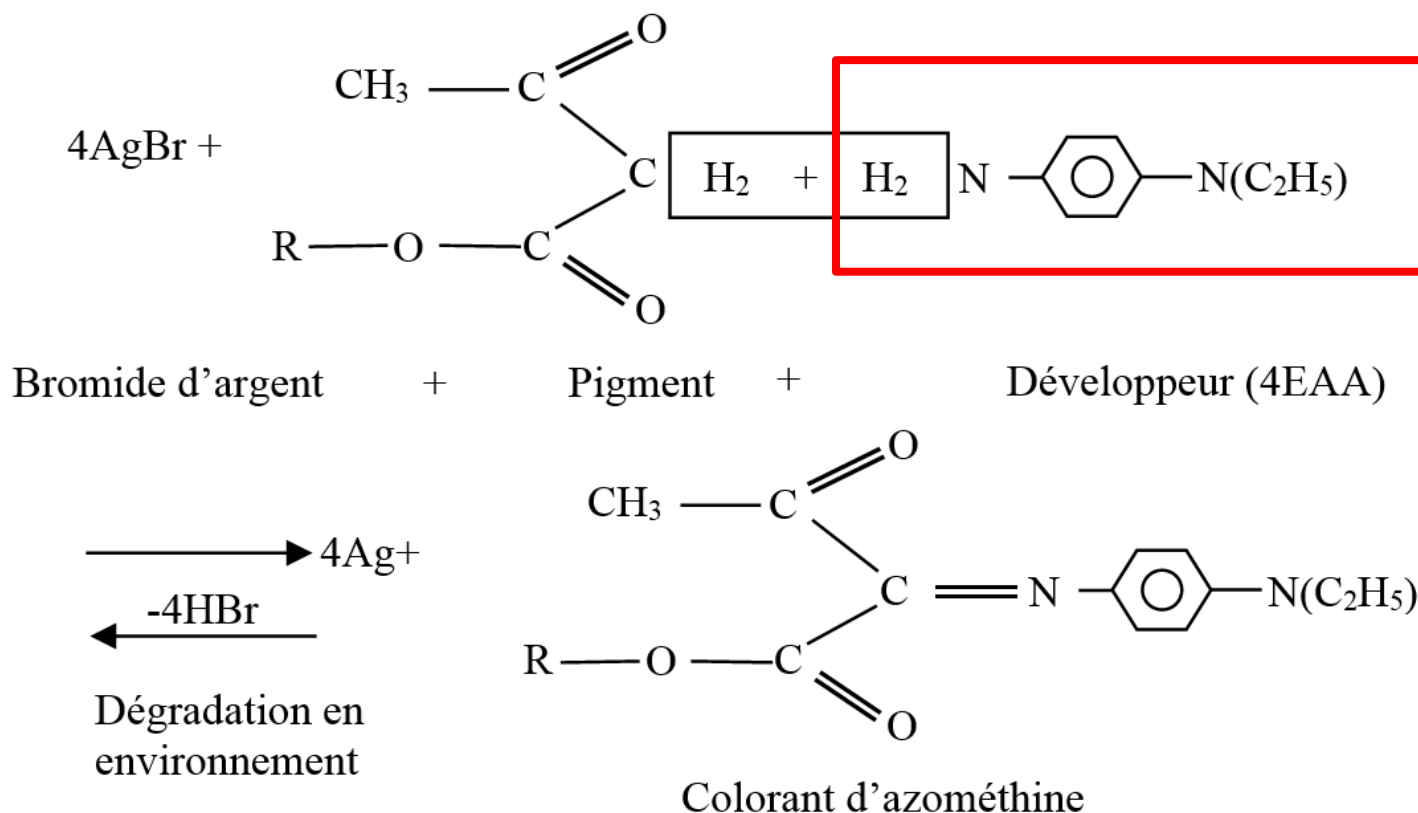


Benzimidazole



2-Anilinopyridine

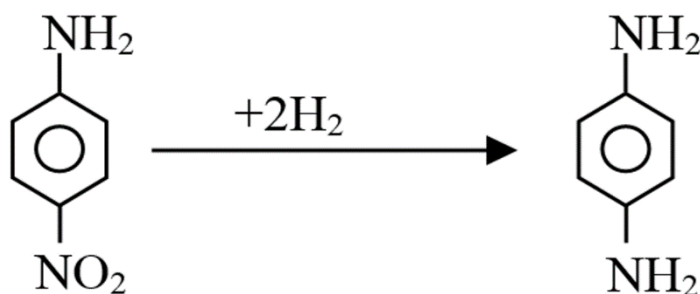
Chimie photographique sur les sites pollués:



Réaction photochimique de couleur : La dégradation en environnement peut quasiment inverser la réaction et le 4-Ethyle-amino-aniline (4EAA) se forme en montrant une certaine volatilité et facilité de migration en environnement.

Chimie cosmétique :

Des pigments à la base des anilines ont été fabriqués, comme le **para-amino-aniline** (ou **1,4-diamino-benzène**) utilisé sous le nom de **PPDA** comme **colorant noir pour les cheveux** est interdit aujourd'hui.



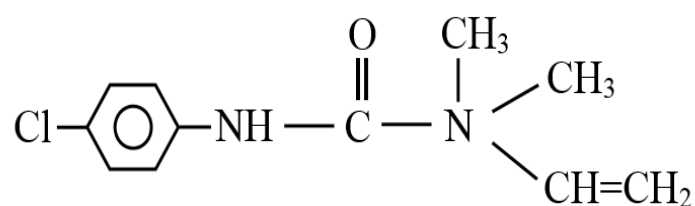
Pigments et Amines toxiques sur sites pollués:

Un site potentiellement **pollué par des pigments** de l'industrie du textile, des peintures, des encres, des laboratoires photographiques ou cosmétiques ainsi-que les usines à gaz et Cokeries, etc... **pose plusieurs problèmes :**

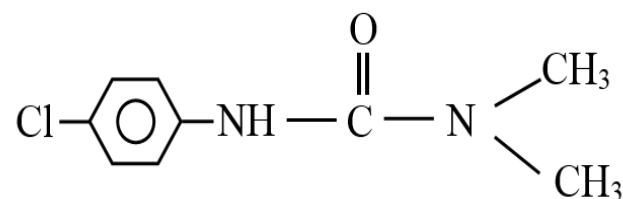
- A. Il ne s'agit **pas de polluants plutôt considérés comme classiques** (hydrocarbures, métaux lourds, solvants, etc...).
- B. **Très peu de diagnostics ont été réalisé sur ce type de site pollué qui prennent les amines toxiques en considération.**
- C. **Les produits à rechercher ne peuvent pas être analysées par la plupart des laboratoires, il faut donc faire appel aux organismes professionnels spécialisés**

Pesticides et Amines toxiques créés en environnement:

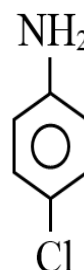
Une grande partie des pesticides est à l'origine de pollutions par amines toxiques tels que les **phénylurés** ou les **carbamates**. Certains d'entre eux sont aussi des amines aromatiques toxiques.



Buturon



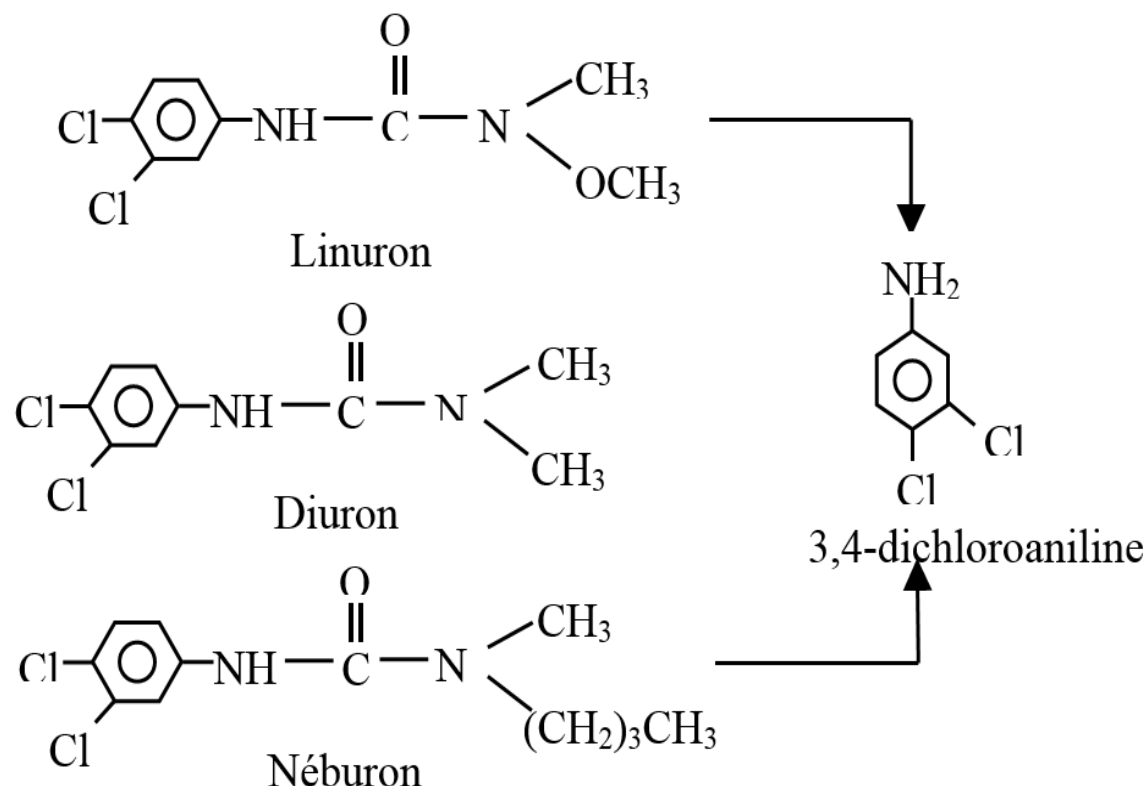
Monuron



4-chloroaniline
(hepatotoxique)

**Création par
hydrolyse du
4-Chloroaniline à
partir du Buturon,
et du Monuron**

Pesticides et Amines toxiques créés en environnement:



**Création par
hydrolyse du
3,4-dichloroaniline
à partir du
Linuron, du
Diuron et du
Néburon**

Sites d'armement et pollutions par les amines :

Sur les sites d'armement, à priori deux types de pollutions par des amines existent:

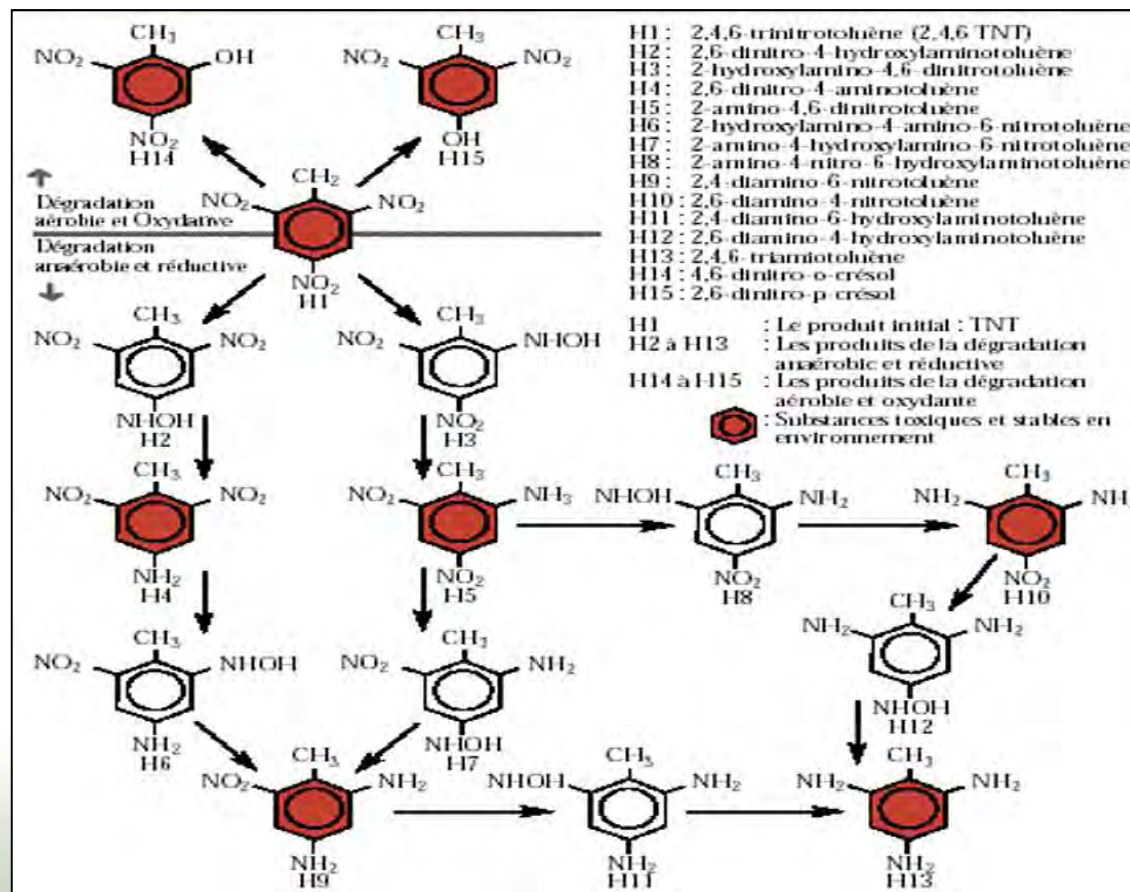
- A. les métabolites des explosifs et des produits intermédiaires de production et**
- B. les stabilisateurs des Propergols.**



Sites d'armement et pollutions par les amines :

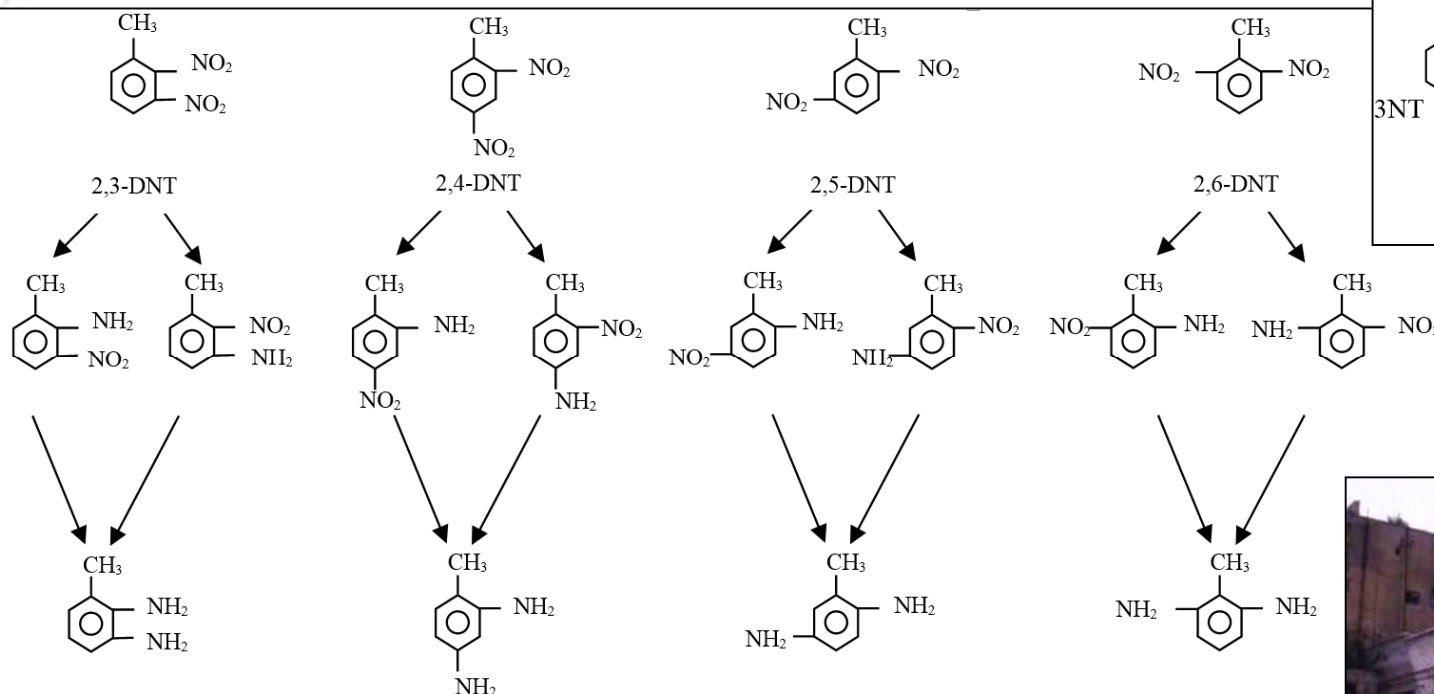
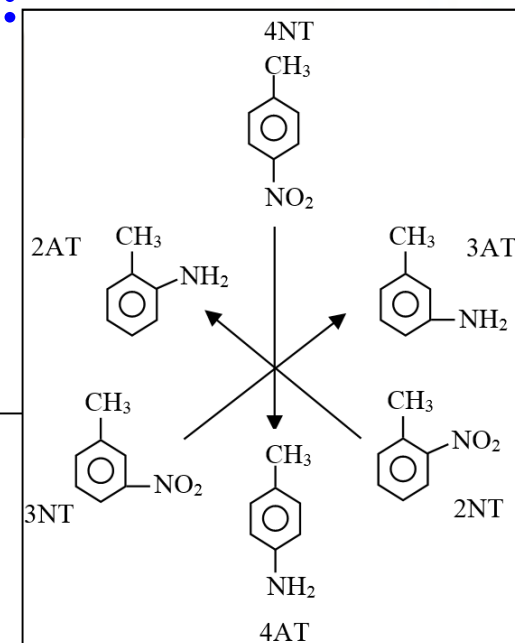
Dans la catégorie A se trouvent surtout des produits toxiques de dégradation microbiologique anaérobies, tels que les toluidines, les amino-nitrotoluènes, les diamino-toluènes, etc. Le cas le plus connu est celui du TNT (2,4,6-Trinitrotoluène) qui se dégrade en sous-sol, en milieu anaérobie vers les:

- 2-amino-4,6-dinitro-toluène,
- 4-amino-2,6-dinitro-toluène,
- 2,6-diamino-4-nitro-toluène,
- 2,4-diamino-6-nitro-toluène et
- 2, 4, 6-triaminotoluène.



Sites d'armement et pollutions par les amines :

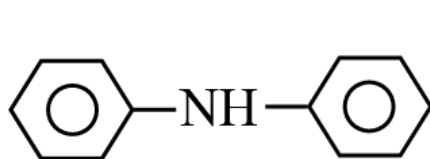
**Dégradation des Nitro- et Dinitrotoluènes
vers des Toluidines, Nitro-amino-Toluènes
et Diamino-toluènes.**



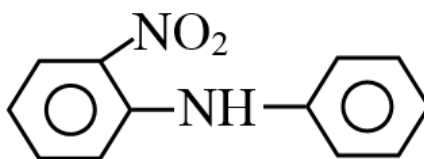
Sites d'armement et pollutions par les amines :

Dans catégorie B, **des propergols, des stabilisateurs** comme les **diphénylamine** et le **2-nitro-diphénylamine** ont été utilisés. La diphénylamine est considérée hepato- et nephrotoxique.

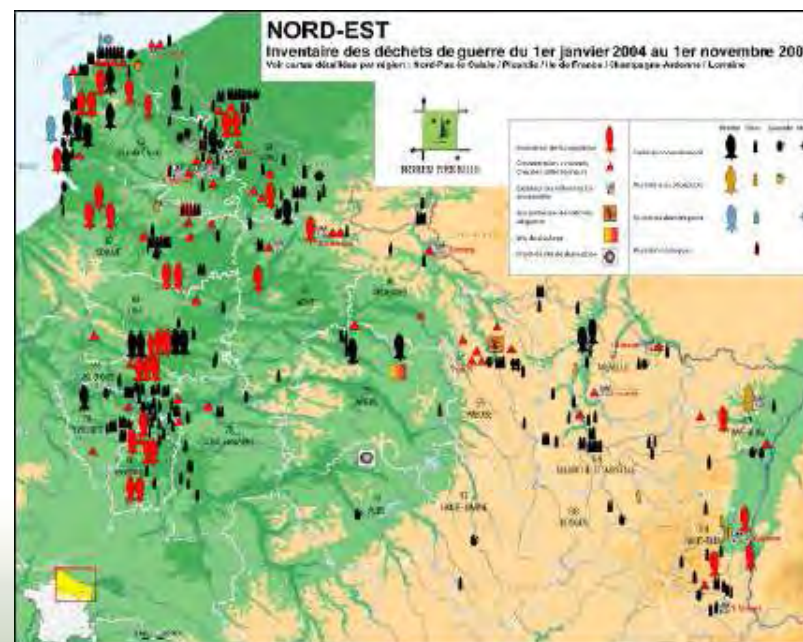
Dans le cadre des armes chimiques relativement peu d'amines ont été fabriquées dans l'ancien temps, comme l'ypérite d'azote (l'Ypérite d'azote = amine tertiaire).



Diphénylamine

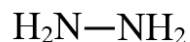


2-Nitrodiphénylamine

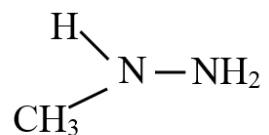


Sites d'armement et pollutions par les amines :

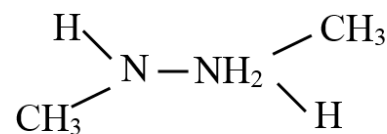
Il convient d'ajouter que les propergols liquides des premières fusées étaient constitués (et le sont encore partiellement aujourd'hui) **d'amines aliphatiques comme l'hydrazine** (par exemple, le carburant de l'ancienne V2) ainsi que le **méthyle hydrazine et le diméthyle hydrazine**, tous cancérigènes.



Hydrazine



Méthylehydrazine

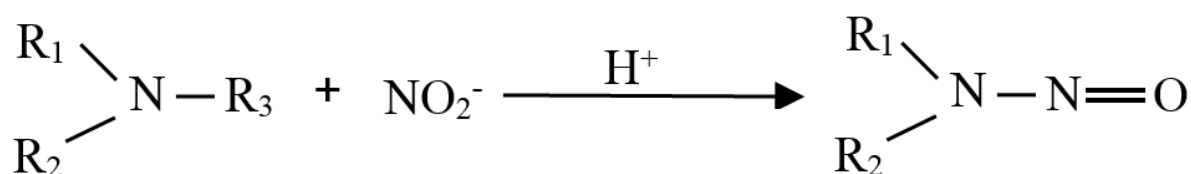


Diméthylehydrazine

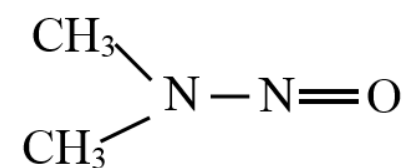


Nitrate, Nitrite et Nitrosamines:

La présence du **nitrate** et du **nitrite** dans les eaux (nappes phréatiques et eaux potables) **en présence d'amines secondaires** peut provoquer la **formation des nitrosamines** (dans l'environnement, en cas de pH acide ou dans l'estomac, comme par exemple le **diméthyle-nitrosamine** (très cancérigène)).



Création des nitrosamines en présence du nitrite



Diméthyle-nitrosamine

Diagnostic de sites (potentiellement) pollués par les Amines toxiques :

Il faut chercher sur les sites ayant une ancienne activité de textile, de tannerie, de production, de teintures, de peintures, des explosifs et poudres, pesticides, les laboratoires photographiques, cosmétiques et les imprimeries, etc., de rechercher au minimum **les paramètres suivants**:

Polluants	Air du sol	Sol	Eaux souterraines ou superficielles
- Aniline	xxx	x	xxx
- Toluidines	xxx	x	xxx
- Diméthylanilines	xxx	x	xxx
- Autres amines comme indiqués par GC-MS (+dérivation) et/ou HPLC-MS	x	xxx	xxx

Le problème se pose surtout pour les autres amines, souvent polaires et très solubles. Dans ce cas, une **recherche systématique par GC-MS** (chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse) **suite à une dérivation** des polluants est à effectuer **ou une recherche par HPLC-MS, suite à une extraction en pH alcalin.**

Dépollution des Amines toxiques :

Méthodes microbiologiques spécifiques de dégradation in-situ du type BAND pour les sols et les nappes phréatiques, mais qui nécessitent néanmoins une surveillance renforcée.

Dans certains cas, des travaux d'excavation et/ou de pompage et de traitement des eaux souterraines s'imposent, surtout dans le cas de présence d'autres polluants.

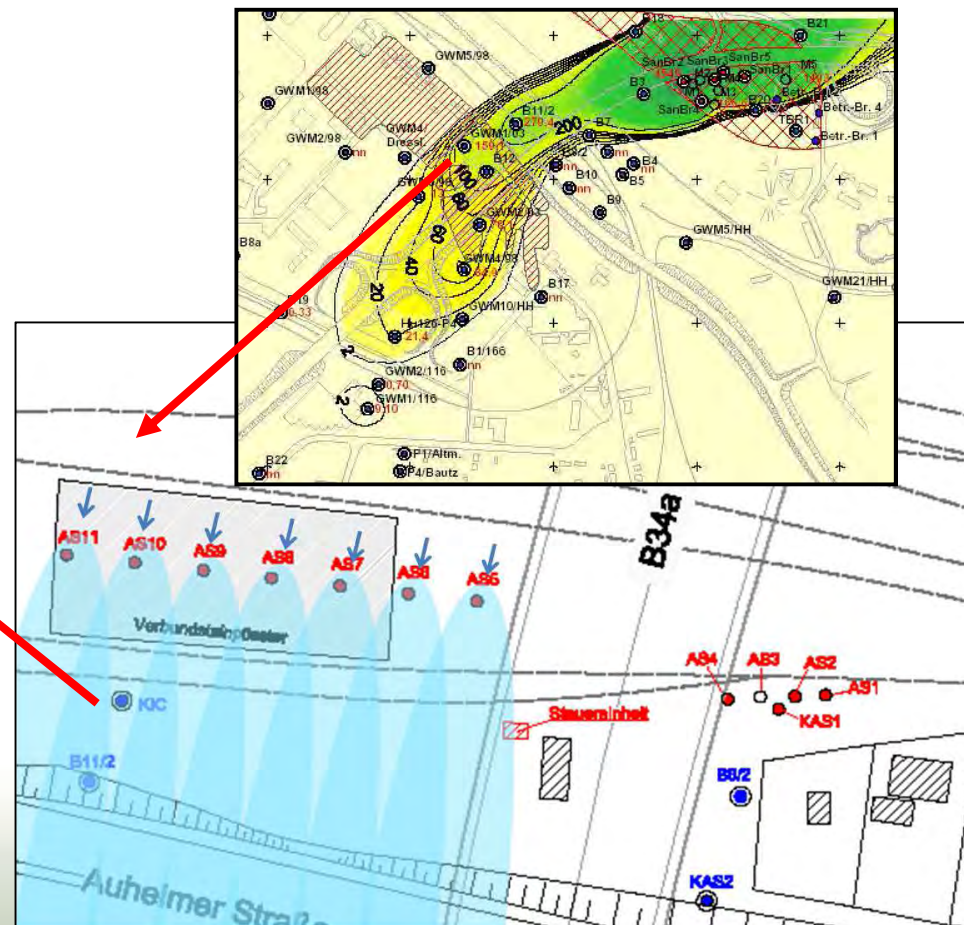
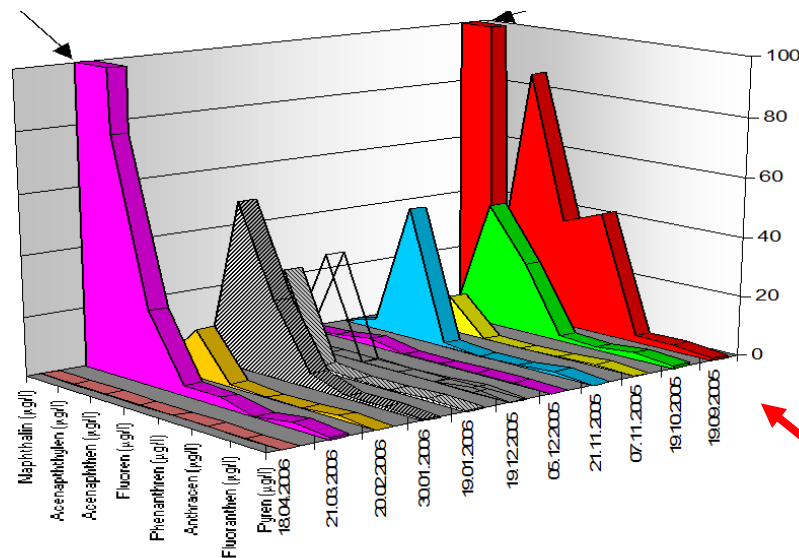
Il ne faut pas oublier que la présence des amines volatiles du type aniline, toluidines, diméthyle-anilines, etc. est à surveiller surtout en cas d'application des méthodes microbiologiques.

En cas de problèmes d'émanations via l'air du sol, le Venting - SVE : Soil Vapor Extraction) doit être envisagé.

Dépollution regroupée : Amines toxiques – HAP - HET :

- Site de transformation des Goudrons à Hanau / Allemagne.
- Dépollution des ESO par BAND aérobie en BAS et bactéries autochtones sélectionnées via PCR et cultivés en Consortium spécifique.

Dégradation du para-Toluidine



Conclusion : Amines toxiques :

- Les études historiques sont à réaliser de façon attentive concernant les Amines aromatiques toxiques.
- Les diagnostics spécifiques sont à réaliser : Extractions alcalins, GC-MS et/ou HPLC-MS sans et avec dérivations chimiques.
- Il faut inclure ces polluants souvent cancérigènes dans les Etudes des Risques (EQRS, ARR, TERQ, HRA, etc.).
- Il faut considérer la grande solubilité et partiellement aussi la volatilité de ces polluants dans les approches de Réhabilitation et de Dépollution.
- Une mise à jour réglementaire est nécessaire : application des produits, valeurs limites (air, eaux, etc.), VTR, obligations HSE, etc.

ZEN ?



Dr. Frank P.M. KARG / CEO HPC INTERNATIONAL

Scientific Director of HPC-Group R&D-Division

Tél : +33 (0) 299 131 450, Email : frank.karg@hpc-international.com