

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC  
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
CENTRE EAU TERRE ENVIRONNEMENT

**DÉCONTAMINATION DES SOLS POLLUÉS PAR DES MÉTAUX,  
DU PENTACHLOROPHÉNOL ET DES DIOXINES ET FURANES**

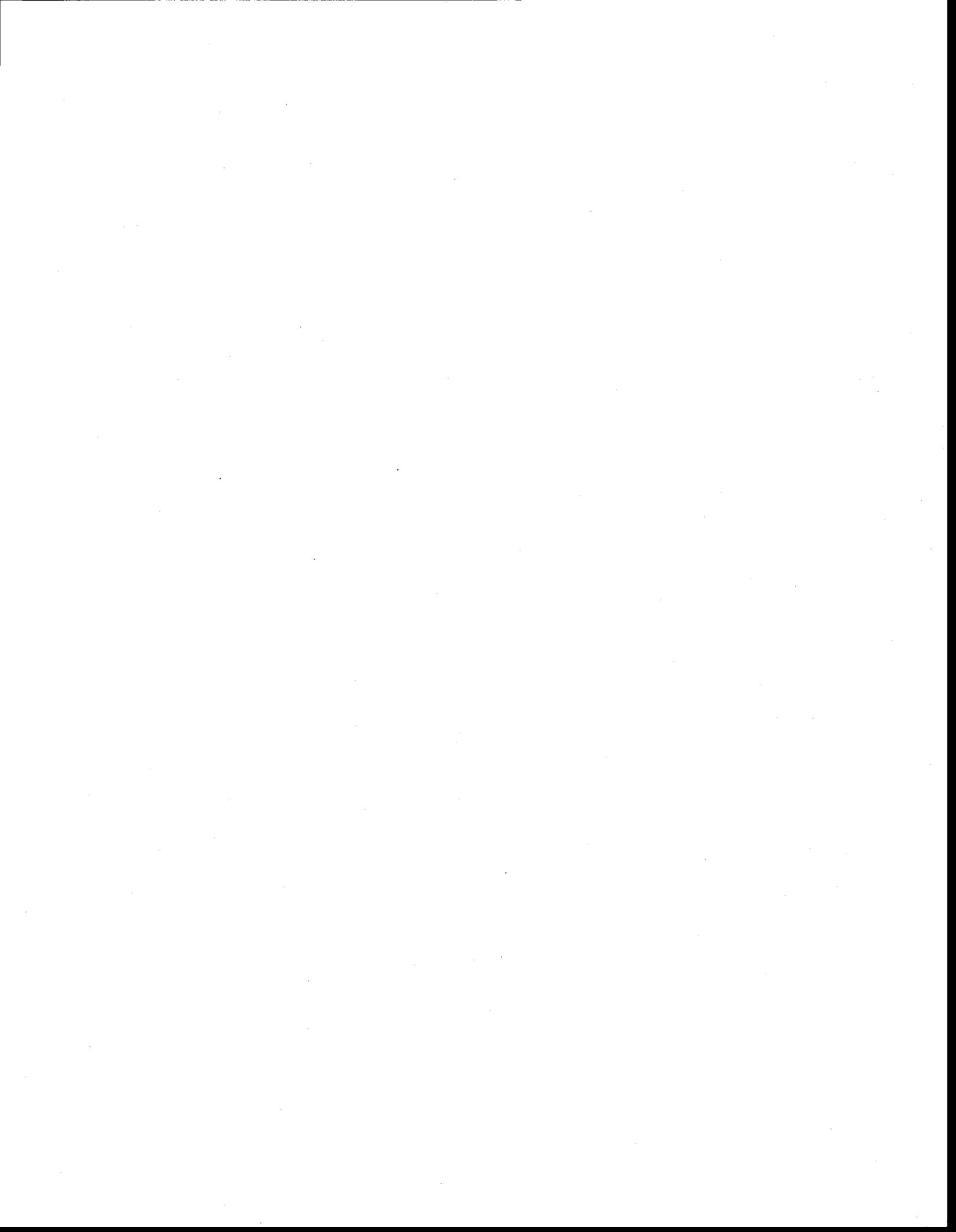
Par

**Nicolas REYNIER**

Thèse présentée pour l'obtention du grade de *Philosophiæ Doctor*, Ph.D.  
En sciences de la terre, programme géré conjointement par l'INRS et l'Université Laval

Jury d'évaluation

Présidente du jury et examinatrice externe	Catherine Mulligan Université Concordia
Examineur externe	Hubert Cabana Université de Sherbrooke
Examineur interne	Simon Besner Institut de recherche d'Hydro-Québec
Directeur de recherche	Jean-François Blais INRS Centre Eau Terre Environnement
Codirecteur de recherche	Guy Mercier INRS Centre Eau Terre Environnement



## REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier sincèrement et chaleureusement Jean François Blais et Guy Mercier, mes directeur et codirecteur de recherche. Je vous remercie de m'avoir accepté en doctorat, de m'avoir laissé mener ce projet de recherche et d'avoir permis sa réalisation. Merci pour votre confiance dans mes travaux, votre soutien, votre enseignement et vos conseils avisés qui m'ont permis de réaliser mes études doctorales dans les meilleures conditions.

J'adresse ma plus profonde reconnaissance à Catherine Mulligan, Hubert Cabana, Simon Besner et Mario Bergeron d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Je remercie également Simon Besner, François Aubre, Robert Lacasse et Louis Gastonguay pour leurs conseils et leurs participations à ce projet.

Je souhaite également remercier tous ceux qui m'ont apporté leur aide au cours de ce doctorat, Suzanne Dussault et Stéphane Prémont au niveau administratif, Pauline Fournier et Sébastien Duval au niveau analytique ainsi que Myriam Chartier et Lan Tran Huong au laboratoire.

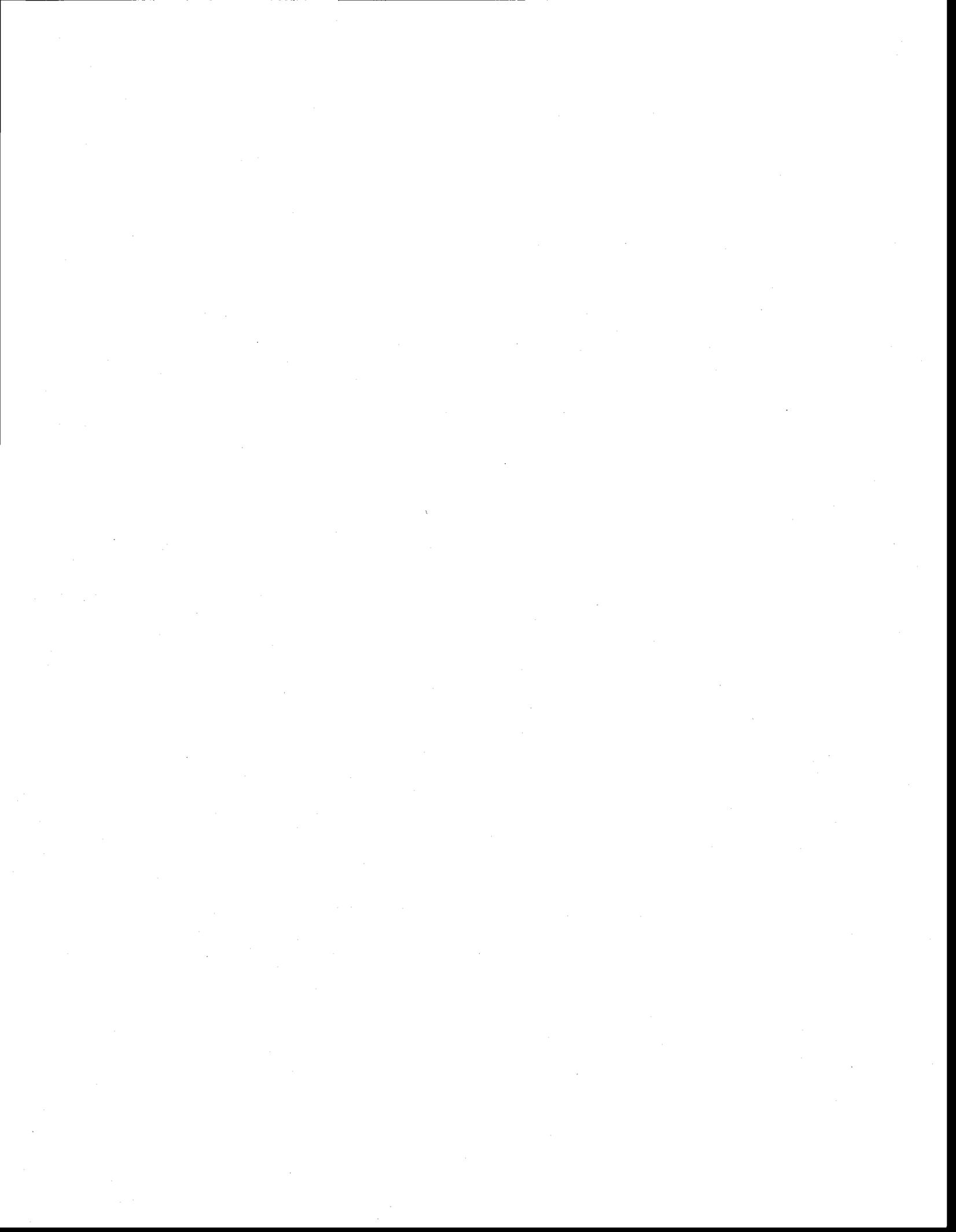
Un grand merci à tous mes collègues de laboratoire et amis, en particulier Amélie Janin pour son aide, ses conseils avisés et sa rigueur scientifique. Merci à Lucie Coudert pour sa collaboration dans nos deux projets, ses conseils et son travail d'une grande qualité réalisé dans le cadre de cette thèse tant au niveau expérimental que bibliographique et rédactionnel. Merci également à François Zaviska pour ses idées et son aide apportée au cours de ce doctorat.

Je profite également de cette occasion pour remercier Pierre Bausch, Vincent Métro et Julien Mocellin pour leur contribution et leur investissement dans ce projet de recherche.

Merci à ma famille, en particulier à mes parents et à mes grands-parents qui m'ont permis de faire des études supérieures et de poursuivre mes études au Québec. Merci à mon frère et ma sœur pour leur soutien.

Enfin je souhaite remercier la personne sans qui je n'aurai pas réalisé cette thèse, mon épouse, Claire Cadot-Reynier, qui m'a encouragé, soutenu et aidé pendant ces deux ans et demi de doctorat.

À mes enfants Django et Lino, je vous dédie le fruit de ces recherches en décontamination environnementale.



## AVANT-PROPOS

L'objectif de ce doctorat était de développer un procédé de remédiation de sol contaminé par des métaux, du PCP et des PCDDF. Une demande d'octroi au programme RDC (recherche et développement corporative) du CRSNG a été acceptée pour le financement et la poursuite de ce projet en collaboration avec un partenaire industriel aux échelles laboratoire et pilote.

Les fruits de cette recherche ont été valorisés sous forme de quatre articles scientifiques (prêts à être soumis) et le procédé développé est en instance de brevet:

**Reynier N.**, Blais J. F. & Mercier G. (2011) *Process for decontamination of soil polluted by metals, pentachlorophenol, dioxins and furans and contaminants removal from leachates*. Demande de brevet informelle au Canada, No. 2.762.060, 16 décembre 2011.

Au cours de ce doctorat, deux autres projets de recherche ont également été suivis:

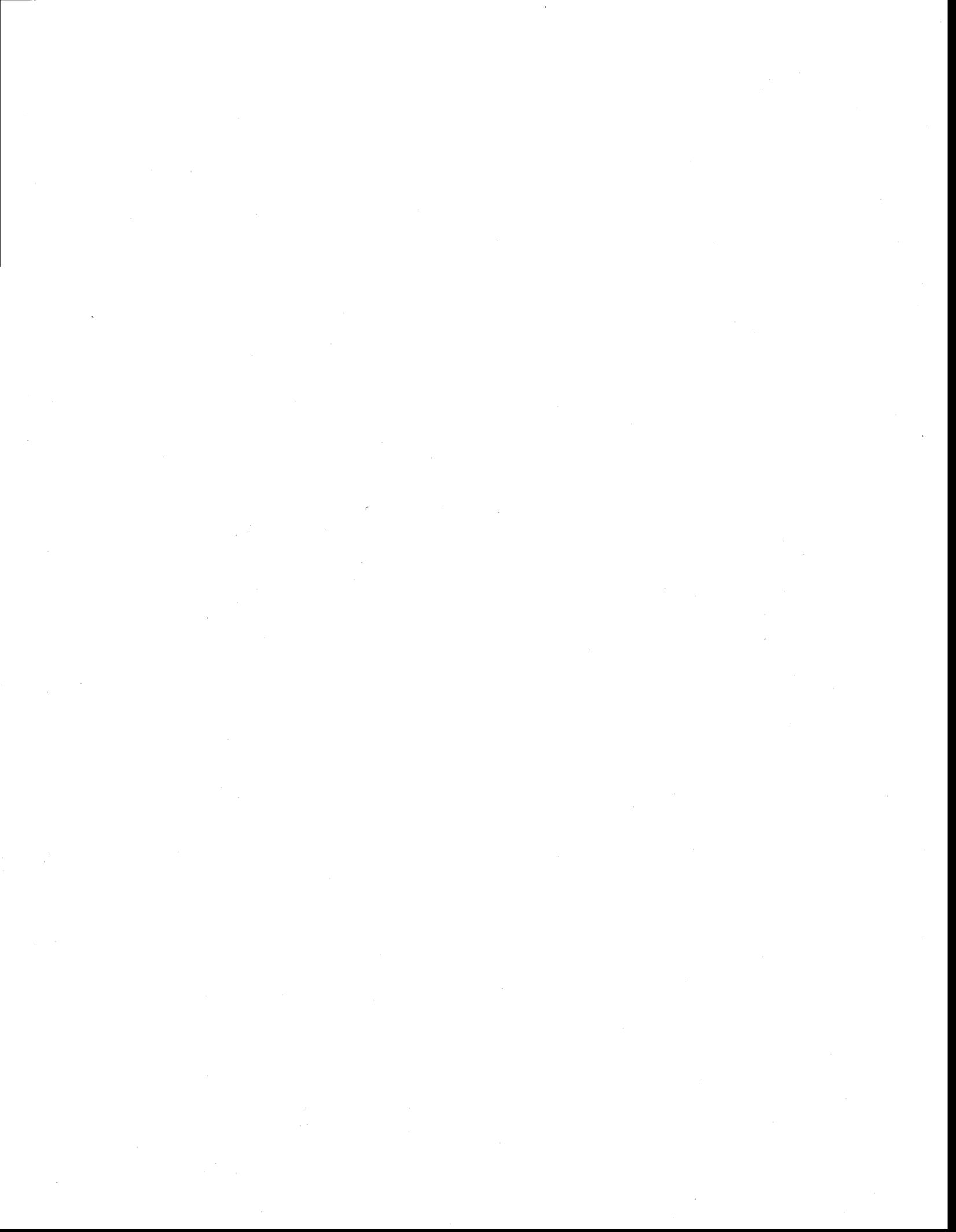
- La supervision d'un projet de traitement d'effluent industriel issu du domaine de l'énergie de Janvier 2011 à Juillet 2011.
- La coordination d'un projet de recherche sur la décontamination de déchets de bois traité d'Avril 2011 à Avril 2012.

Ce deuxième projet a donné lieu à plusieurs conférences:

Coudert L., Janin A., **Reynier N.**, Blais J. F., Mercier G. & Cooper P. A. (2011). Traitement de lixiviats acides issus de la décontamination des déchets de bois traités par coagulation-précipitation, électrodéposition et échange ionique. ACQE, 26e Conférence régionale de l'EST sur la qualité de l'eau, Québec, Québec, Octobre 2011.

Coudert L., Blais J. F., Mercier G., Janin A., Cooper P. A., Morris P., Gastonguay L., Janin A. & **Reynier N.** (2012). Pilot scale demonstration of CCA-, ACQ-, CA-treated wood wastes recycling process. AWPA, 108th Annual Meeting, Nashville, Tennessee, April 2012.

Coudert L., Gastonguay L., Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Morris P., Janin A., **Reynier N.** (2012). Scale-up of a chemical process for copper-based preservative-treated wood wastes recycling. IRG-WP, Kuala Lumpur, Malaysia, May 2012.



## RÉSUMÉ

Le Canada, comme beaucoup de pays industrialisés, possède de nombreux sites de stockage de bois traité fortement contaminés par des polluants organiques (pentachlorophénol (PCP), dioxines et furanes (PCDDF) et inorganiques (As, Cu et Cr). Il n'existe pas actuellement de technologies capables de décontaminer efficacement et, à des coûts raisonnables, ce type de contamination mixte. Étant donné l'absence de technologies appropriées, les approches retenues ont été la stabilisation chimique ou solidification, ou encore, l'excavation et l'enfouissement des sols contaminés. Or, ces approches sont, à tout le moins, fortement discutables d'un point de vue environnemental et sont d'ailleurs proscrites dans bien des situations. La décontamination et la protection des sols et des terrains contaminés apportent de nombreux avantages pour le Canada à la fois économique et politique (réduction de la part des terrains contaminés inscrits au déficit budgétaire), écologique (préservation de l'environnement et réduction des déchets associés à certaines filières de traitements) et sanitaire en raison de la toxicité des contaminants.

La réalisation de ce doctorat a permis de mettre à jour les connaissances théoriques et techniques requises pour amener, à l'échelle industrielle, une nouvelle technologie simple (solubilisation conjointe des métaux et des polluants organiques), sécuritaire (utilisation de produits chimiques inoffensifs, réutilisation des eaux de procédé) et performante (capable de réduire les teneurs en contaminants sous le seuil du critère C du Gouvernement du Québec) de décontamination de sites.

Les recherches effectuées ont permis d'identifier deux filières technologiques efficaces pour l'enlèvement des métaux (As, Cr et Cu) et du PCP à partir de quatre sols présentant des teneurs variables de ces contaminants. Les teneurs en PCDDF de ces sols sont également à des concentrations supérieures au critère C voir au critère D de la réglementation du Québec.

Les quatre sols étudiés proviennent de trois sites de stockage de bois traité en cours ou en projet de réhabilitation. Les teneurs mesurées en polluants dans ces quatre sols se situent dans les gammes suivantes: 50 à 250 mg As/kg, 35 à 220 mg Cr/kg et 80 à 350 mg Cu/kg, 2 à 30 mg PCP/kg et 1 300 à 6 500 ng TEQ-PCDDF/kg.

Les deux procédés (flottation acide et lixiviation basique) ont été comparés pour décontaminer chacun des quatre sols présentant des contaminations variables en métaux et en PCP. Les essais ont été réalisés avec des masses de 100 g de sol (fraction 0 - 2 mm) en béccher de 2 L ou en cellule de flottation.

La flottation du sol en milieu sulfurique pendant 1 h à 60°C avec trois cycles de flottation en utilisant le surfactant cocamidopropylbétaine (BW) à 1% a permis de solubiliser les métaux avec des rendements moyens respectifs pour le Cr, le Cu et l'As de 51, 85 et 90%. Les teneurs finales en métaux dans les sols étaient inférieures au critère B. Le PCP a été solubilisé du sol à un rendement moyen pour les quatre sols de 62%.

D'un autre côté, la lixiviation basique des sols pendant 2 h à 80°C a permis de solubiliser le Cr, le Cu et l'As avec des rendements moyens respectifs de 32, 60 et 77%. Trois des quatre sols avaient des teneurs en métaux inférieures au critère B après traitement. Pour le PCP, le rendement moyen pour les quatre sols était de 87%. Les teneurs des quatre sols étaient inférieures au critère C et relativement proches du critère B.

Par la suite, la performance des deux procédés chimiques a été évaluée pour l'enlèvement des PCDDF à partir des sols contaminés. Les conditions opératoires du procédé le plus performant pour l'enlèvement simultané des métaux, PCP et PCDDF ont été optimisées et la récupération des polluants par différentes techniques de précipitation, adsorption et d'échange ionique a été étudiée. La réutilisation en continu des eaux de procédé et l'évaluation technico-économique du procédé ont également été réalisées.

L'optimisation du procédé de lixiviation basique par la méthodologie des plans d'expériences a permis la décontamination des quatre sols avec des teneurs finales en As, en Cr, en Cu, en PCP et en PCDDF inférieures au critère C (excepté pour les PCDDF de l'un des quatre sols).

Plusieurs modes de traitement ont été étudiés dans le but de pouvoir rejeter ces effluents dans les égouts ou de pouvoir les recycler dans le procédé de décontamination sans risque de perte d'efficacité. Les résultats ont permis de montrer l'efficacité du traitement par précipitation-coagulation avec des teneurs finales en arsenic et PCP inférieures à 1 mg/L et en chrome et cuivre à 5 mg/L. Un traitement par échange ionique avec une résine fortement cationique suivi par une adsorption sur charbon actif a permis l'élimination de plus de 99 % du PCP. Le coût de ce traitement est cependant relativement élevé, 240 – 364 \$/tst par rapport au traitement par précipitation-coagulation qui est évalué à 76 \$/tst.

Afin de réduire les coûts de décontamination des sols, des essais ont été réalisés afin d'évaluer l'applicabilité de ce procédé en contre-courant avec recirculation des effluents. La décontamination des sols en contre-courant a permis de réduire les coûts de traitement à 292 \$/tst sans perte d'efficacité. Ces résultats sont très encourageants et permettent d'envisager une application industrielle de ce procédé après son étude à l'échelle pilote.

# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
AVANT-PROPOS.....	V
RÉSUMÉ .....	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XIX
LISTE DES ÉQUATIONS .....	XXV
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXVII
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. PROBLÉMATIQUE .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. CONTEXTE.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3. HYPOTHÈSE DE RECHERCHE ET OBJECTIFS .....</b>	<b>5</b>
<b>1.4. ORIGINALITÉ DU PROJET.....</b>	<b>6</b>
<b>2. REVUE DE LITTÉRATURE.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. PRESENCE DE SOLS CONTAMINÉS AU PCP, AUX PCDDF ET AUX MÉTAUX .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2. CENTRES DE STOCKAGE DE BOIS TRAITÉ .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3. NATURE DES CONTAMINANTS.....</b>	<b>11</b>
<b>2.3.1. CHIMIE DU PCP .....</b>	<b>11</b>
<b>2.3.2. CHIMIE DE L'ACC.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3.3. CHIMIE DES PCDDF .....</b>	<b>14</b>
<b>2.4. RISQUES TOXICOLOGIQUES ET ÉCOTOXICOLOGIQUES .....</b>	<b>16</b>
<b>2.4.1. PCP .....</b>	<b>16</b>
<b>2.4.2. ACC.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4.3. PCDDF.....</b>	<b>18</b>
<b>2.5. COMPORTEMENT DES CONTAMINANTS DANS LES SOLS.....</b>	<b>20</b>
<b>2.5.1. MOBILITÉ DU PCP .....</b>	<b>20</b>
<b>2.5.2. MOBILITÉ DES PCDDF .....</b>	<b>21</b>
<b>2.5.3. MOBILITÉ DE L'ACC .....</b>	<b>22</b>
<b>2.6. GESTION ET RESTAURATION DES CENTRES DE STOCKAGE .....</b>	<b>23</b>
<b>2.6.1. TECHNIQUE DESTRUCTIVES .....</b>	<b>24</b>
<b>2.6.1.1. INCINÉRATION.....</b>	<b>24</b>
<b>2.6.1.2. DECHLORINATION .....</b>	<b>24</b>
<b>2.6.1.3. BIOREMÉDIATION.....</b>	<b>25</b>
<b>2.6.2. TECHNIQUES SÉPARATIVES.....</b>	<b>25</b>

2.6.2.1.	LAVAGE DES SOLS .....	25
2.6.2.2.	EXTRACTION PAR DES SOLVANTS .....	26
2.6.2.3.	DESORPTION THERMIQUE .....	26
2.6.3.	TECHNIQUES D'IMMOBILISATION DES CONTAMINANTS .....	26
2.6.3.1.	STABILISATION ET SOLIDIFICATION.....	27
2.6.3.2.	ISOLATION PHYSIQUE.....	27
2.6.4.	SYNTHESE .....	27
2.7.	TECHNIQUES DE SOLUBILISATION DES CONTAMINANTS .....	30
2.7.1.	COMPOSÉS ORGANIQUES.....	30
2.7.1.1.	EXTRACTION PAR DÉSORPTION THERMIQUE.....	31
2.7.1.2.	DESTRUCTION PAR INCINÉRATION .....	32
2.7.1.3.	PHOTODEGRADATION .....	32
2.7.1.4.	BIOREMEDIATION.....	32
2.7.1.5.	EXTRACTION PAR DES SOLVANTS ORGANIQUES.....	33
2.7.1.6.	EXTRACTION PAR DES ACIDES/BASES .....	35
2.7.1.7.	EXTRACTION PAR DES SURFACTANTS .....	35
2.7.2.	MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES.....	37
2.7.3.	TECHNIQUES MIXTES DE SOLUBILISATION .....	39
2.8.	MÉTHODES DE RÉCUPÉRATION DES CONTAMINANTS .....	40
2.8.1.	PRECIPITATION-COAGULATION .....	40
2.8.2.	ÉCHANGE IONIQUE .....	41
2.8.3.	ADSORPTION SUR DIVERS MATERIAUX .....	42
2.8.4.	TRAITEMENT BIOLOGIQUE .....	43
2.8.5.	FILTRATION.....	43
2.9.	SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	44
3.	MÉTHODOLOGIE DU PROJET .....	47
3.1.	DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE.....	47
3.1.1.	PERFORMANCE DES PROCÉDÉS POUR L'ENLÈVEMENT DES PCDDF .....	48
3.1.2.	IDENTIFICATION DES CONDITIONS OPTIMALES À L'ÉCHELLE LABORATOIRE .....	49
3.1.3.	RÉCUPÉRATION DES POLLUANTS PAR PRÉCIPITATION ET ÉCHANGE IONIQUE .....	49
3.1.4.	RÉUTILISATION DES EAUX DE PROCÉDÉ .....	50
3.1.5.	ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE.....	51
3.2.	MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	51
3.2.1.	CARACTÉRISATION DES SOLS .....	51
3.2.2.	ESSAIS DE LIXIVIATION EN ERLNMEYER .....	52

3.2.3.	ESSAIS DE LIXIVIATION EN CELLULE DE FLOTTATION.....	52
3.2.4.	ESSAIS DE LIXIVIATION EN BÉCHER DE 2 L.....	53
3.2.5.	TRAITEMENT DES LIXIVIATS PAR PRÉCIPITATION.....	53
3.2.6.	TRAITEMENT DES LIXIVIATS PAR ADSORPTION ET ÉCHANGE IONIQUE .....	55
3.2.7.	MÉTHODES D'ANALYSE.....	57
3.2.7.1.	DETERMINATION DU PH ET DES SOLIDES TOTAUX.....	57
3.2.7.2.	ANALYSE DES MÉTAUX .....	57
3.2.7.3.	ANALYSE DU PCP .....	58
3.2.7.4.	ANALYSE DES PCDDF.....	60
3.2.7.5.	MESURE DE L'ABSORBANCE POUR ÉVALUER LA COLORATION DES EFFLUENTS .....	62
4.	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	63
4.1.	CARACTÉRISATION DES SOLS ÉTUDIÉS .....	63
4.1.1.	GRANULOMÉTRIE, PARAMÈTRES AGRONOMIQUES ET TENEURS EN MÉTAUX.....	63
4.1.2.	FRACTIONNEMENT DES MÉTAUX .....	65
4.1.3.	GRANULOCHIMIE DES CONTAMINANTS .....	65
4.2.	PROCÉDÉS DE SOLUBILISATION DU PCP ET DE L'ACC .....	67
4.2.1.	ÉVALUATION D'AGENTS DE LIXIVIATION POUR LE PCP ET L'ACC.....	67
4.2.2.	OPTIMISATION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES .....	68
4.2.3.	SOLUBILISATION DU PCP EN MILIEU ACIDE PAR FLOTTATION.....	74
4.2.4.	OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE FLOTTATION .....	75
4.2.5.	OPTIMISATION DE LA SOLUBILISATION DES MÉTAUX EN MILIEU BASIQUE .....	77
4.2.6.	BILAN DES DEUX PROCÉDÉS DE LIXIVIATION DU PCP ET DE L'ACC .....	81
4.3.	PROCÉDÉ DE SOLUBILISATION DU PCP, DE L'ACC ET DES PCDDF .....	83
4.3.1.	ÉVALUATION DES DEUX PROCÉDÉS POUR LA SOLUBILISATION DES PCDDF .....	83
4.3.2.	OPTIMISATION PAR LA MÉTHODOLOGIE DE PLAN D'EXPÉRIENCE .....	88
4.3.3.	APPLICATION DES CONDITIONS DÉFINIES PAR LE PLAN D'EXPÉRIENCE AUX AUTRES SOLS .....	101
4.3.4.	OPTIMISATION DU PROCÉDÉ POUR LA SOLUBILISATION DES PCDDF.....	103
4.4.	CARACTÉRISATION DES LIXIVIATS.....	106
4.5.	TRAITEMENT DES LIXIVIATS PAR PRÉCIPITATION.....	107
4.5.1.	TRAITEMENT DU LIXIVIAT ACIDE .....	107
4.5.2.	TRAITEMENT DU LIXIVIAT BASIQUE.....	111
4.5.2.1.	ESSAIS DE PRÉCIPITATION SUR UN MÉLANGE DE LIXIVIAT DES QUATRE SOLS .....	111
4.5.2.2.	ESSAIS DE PRÉCIPITATION SUR UN MÉLANGE DE LIXIVIATS DES SOLS S2 ET S3.....	115
4.5.2.3.	ESSAIS DE PRÉCIPITATION SUR LES LIXIVIATS DES SOLS S1, S2 ET S3.....	117
4.5.2.4.	ÉVOLUTION DE LA COLORATION DES SURNAGEANTS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SULFATE FERRIQUE.....	120

4.6.	TRAITEMENT DU LIXIVIAT BASIQUE PAR ÉCHANGE IONIQUE.....	122
4.7.	TRAITEMENT DU LIXIVIAT BASIQUE PAR ADSORPTION ET ÉCHANGE IONIQUE .....	128
4.7.1.	ÉVALUATION D'ADSORBANTS .....	128
4.7.2.	ÉVALUATION DE RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS ET D'ADSORPTION .....	131
4.7.3.	ÉVALUATION DES ADSORBANTS, RÉSINES ET DE LA PRÉCIPITATION POUR L'ENLÈVEMENT DES PCDDF ET LEURS POTENTIEL POUR LA RECIRCULATION DE LA SOLUTION LIXIVIANTE .....	134
4.7.4.	RÉCUPÉRATION DES CONTAMINANTS PAR ADSORPTION ET ÉCHANGE IONIQUE .....	136
4.7.4.1.	ÉVALUATION DE NOUVEAUX CHARBONS .....	136
4.7.4.2.	RÉGÉNÉRATION DU LIXIVIAT PAR TRAITEMENT À L'AIDE DE RÉSINE ET DE CHARBON ACTIF .....	140
4.7.4.3.	ENLÈVEMENT DE LA COLORATION .....	143
4.8.	RECIRCULATION DES EAUX DE PROCÉDÉ .....	150
4.8.1.	ESSAIS DE LAVAGES EN CONTRE-COURANT .....	150
4.8.1.1.	ÉVOLUTION DES TENEURS EN CONTAMINANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES DANS LES EFFLUENTS .....	152
4.8.1.2.	ÉVOLUTION DE LA TENEUR EN CONTAMINANTS DANS LES SOLS .....	154
4.8.2.	ESSAIS DE RECIRCULATION EN CONTRE-COURANT APRÈS ÉCHANGE IONIQUE .....	157
4.8.2.1.	TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR ÉCHANGE IONIQUE EN VUE D'UNE RECIRCULATION .....	157
4.8.2.2.	ÉVOLUTION DES TENEURS EN CONTAMINANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES DANS LES EFFLUENTS .....	157
4.8.2.3.	ÉVOLUTION DES TENEURS EN MÉTAUX ET EN PCP DANS LES SOLS EN FONCTION DES BOUCLES DE DÉCONTAMINATION.....	161
4.8.3.	ESSAIS DE RECIRCULATION EN CONTRE-COURANT APRÈS PRÉCIPITATION .....	164
4.8.3.1.	TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION EN VUE D'UNE RECIRCULATION .	166
4.8.3.2.	ÉVOLUTION DES TENEURS EN CONTAMINANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES DANS LES EFFLUENTS DU PROCÉDÉ AVEC PRÉCIPITATION DU LAVAGE L1.....	170
4.8.3.3.	ÉVOLUTION DES TENEURS EN MÉTAUX, PCP ET PCDDF DANS LES SOLS EN FONCTION DES BOUCLES DE DÉCONTAMINATION.....	173
4.8.4.	BILANS DE MASSE LORS DE LA DÉCONTAMINATION EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS.....	177
4.8.5.	AVANTAGES DE LA DECONTAMINATION EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS. ....	178
4.9.	SYNTHÈSE DU PROCÉDÉ.....	181
5.	ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE.....	183
5.1.	SCHÉMA DE PROCÉDÉ.....	183
5.2.	DÉFINITION DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES ET D'EXPLOITATION .....	183
5.3.	BILANS MASSIQUE ET VOLUMIQUE .....	186
5.4.	DIMENSIONNEMENT DES ÉQUIPEMENTS .....	189
5.5.	COÛTS EN CAPITALS .....	189

5.5.1.	ESTIMATION DES COÛTS D'ACHAT ET DE TRANSPORT DES ÉQUIPEMENTS .....	189
5.5.2.	ESTIMATION DU COÛT TOTAL D'INVESTISSEMENT .....	190
5.5.3.	COÛTS DIRECTS.....	190
5.6.	COÛTS DIRECTS D'OPÉRATION .....	190
5.6.1.	COÛTS EN PRODUITS CHIMIQUES .....	190
5.6.2.	COÛTS DE MAIN-D'ŒUVRE D'OPÉRATION .....	191
5.6.3.	COÛTS DES UTILITÉS .....	191
5.6.3.1.	ÉLECTRICITÉ .....	191
5.6.3.2.	EAU DE PROCÉDÉ.....	192
5.6.3.3.	CARBURANTS .....	192
5.6.3.4.	GESTION DES DÉCHETS .....	192
5.6.4.	COÛTS D'ENTRETIEN ET RÉPARATION.....	192
5.6.5.	COÛTS EN MATÉRIAUX COURANTS.....	192
5.6.6.	FRAIS DE LABORATOIRE.....	193
5.6.7.	BREVETS ET REDEVANCES .....	193
5.7.	COÛTS INDIRECTS ET GÉNÉRAUX .....	193
5.7.1.	DÉPENSES D'ADMINISTRATION .....	193
5.7.2.	AVANTAGES SOCIAUX ET MARGINAUX.....	193
5.7.3.	FRAIS GÉNÉRAUX.....	194
5.7.4.	ASSURANCES ET TAXES .....	194
5.7.5.	MARKETING ET VENTES .....	194
5.7.6.	RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT .....	194
5.7.7.	AMORTISSEMENT .....	194
5.7.8.	FINANCEMENT (INTÉRÊTS).....	195
5.8.	BILAN DES COÛTS ET REVENUS TOTAUX D'EXPLOITATION DU PROCÉDÉ .....	195
5.9.	ANALYSE DE FLUX MONÉTAIRE.....	197
6.	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....	199
	BIBLIOGRAPHIE.....	201
	ANNEXE 1 .....	219
	ANNEXE 2 .....	223
	ANNEXE 3 .....	229



## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1	CRITERES DES REGLEMENTS SUR LA PROTECTION ET LA REHABILITATION DES TERRAINS ET DU REGLEMENT SUR L'ENFOUSSEMENT DES SOLS CONTAMINES (MDDEP 2001, MDDEP 2003).....	8
TABLEAU 2	PROPORTIONS DES TENEURS (% MASSIQUE) EN OXYDES DE Cr, Cu ET As DES 3 TYPES DE FORMULATIONS COMMERCIALES DE L'ACC (ADEME 1998).....	13
TABLEAU 3	OPTIONS DE DÉCONTAMINATIONS DES SITES DE BOIS TRAITÉS (USEPA 1992) .....	24
TABLEAU 4	EFFICACITÉ DE SOLUBILISATION DE L'As, DU Cr, DU Cu, DU PCP ET DES PCDD/F POUR DIFFÉRENTS TYPES DE TRAITEMENT DES SOLS (DONNÉES COMPILÉES PAR LUCIE COUDERT) .....	28
TABLEAU 5	PLANIFICATION DES ESSAIS RÉALISÉS POUR L'ENLÈVEMENT DES CONTAMINANTS ORGANIQUES ET DE LA COLORATION PAR CAP PUIS REI OU REI PUIS CAP .....	56
TABLEAU 6	GRANULOMÉTRIE ET CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES QUATRE SOLS ÉTUDIÉS .....	64
TABLEAU 7	DISTRIBUTION (%) DES FORMES DE MÉTAUX SELON L'ÉTUDE DE FRACTIONATION DES QUATRE SOLS ÉTUDIÉS.....	65
TABLEAU 8	CONCENTRATIONS DES CONTAMINANTS DANS LES DIFFÉRENTES FRACTIONS DES QUATRE SOLS .....	66
TABLEAU 9	TENEURS EN CONTAMINANTS DES QUATRE SOLS AVANT ET APRÈS FLOTTATION EN MILIEU ACIDE EN PRÉSENCE DE SURFACTANT (BW) ET RENDEMENTS DE SOLUBILISATION (T = 1 H, T = 60°C, S/L = 10%, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1 N, [SURF] = 1%)	81
TABLEAU 10	TENEUR EN CONTAMINANTS DES QUATRE SOLS AVANT ET APRÈS LIXIVIATION BASIQUE ET RENDEMENT DE SOLUBILISATION (T = 2 H, T = 80°C, S/L = 10%, [NaOH] = 1 N) .....	82
TABLEAU 11	CONDITIONS TESTÉES ET RÉSULTATS DE L'OPTIMISATION PAR LA MÉTHODOLOGIE DES PLANS D'EXPÉRIENCES POUR LE PROCÉDÉ EN MILIEU BASIQUE.....	89
TABLEAU 12	SIGNIFICATIVITÉ DU MODÈLE ET ÉQUATIONS QUADRATIQUES POUR LA RÉPONSE RENDEMENT DU PCP .....	91
TABLEAU 13	SIGNIFICATIVITÉ DU MODÈLE ET ÉQUATIONS QUADRATIQUES POUR LA RÉPONSE RENDEMENT DE L'As .....	92
TABLEAU 14	SIGNIFICATIVITÉ DU MODÈLE ET ÉQUATIONS QUADRATIQUES POUR LA RÉPONSE RENDEMENT DU Cr .....	93
TABLEAU 15	SIGNIFICATIVITÉ DU MODÈLE ET ÉQUATIONS QUADRATIQUES POUR LA RÉPONSE RENDEMENT DU Cu .....	94
TABLEAU 16	SIGNIFICATIVITÉ DU MODÈLE ET ÉQUATIONS QUADRATIQUES POUR LA RÉPONSE RENDEMENT DES PCDDF .....	95
TABLEAU 17	SOLUTION PROPOSÉES PAR ANOVA POUR MAXIMISER LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION ET MINIMISER LES COÛTS DE PROCÉDÉS.....	96
TABLEAU 18	RENDEMENTS DE SOLUBILISATION (%) DES CONTAMINANTS POUR LES QUATRE SOLS APRÈS 3 LAVAGES DANS LES CONDITIONS DÉFINIES PAR LE PLAN D'EXPÉRIENCES (T = 2 H, T°C = 80°C, S/L = 10%, [NaOH] = 0,5 M, [BW] = 2%) .....	101
TABLEAU 19	TENEURS INITIALES ET FINALES EN CONTAMINANTS APRÈS 3 LAVAGES POUR LES QUATRE SOLS TRAITÉS PAR LIXIVIATION BASIQUE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES DÉFINIES PAR LE PLAN D'EXPÉRIENCE ET RENDEMENTS DE SOLUBILISATION (T = 2 H, T°C = 80°C, S/L = 10%, [NaOH] = 0,5 M, [BW] = 2%) .....	103
TABLEAU 20	TENEURS INITIALES ET FINALES EN CONTAMINANTS APRÈS 3 LAVAGES POUR LES QUATRE SOLS TRAITÉS PAR LIXIVIATION BASIQUE DANS LES CONDITIONS DÉFINIES PAR LE PLAN D'EXPÉRIENCE ET RENDEMENTS DE SOLUBILISATION (T = 2 H, T = 80°C, S/L = 10%, [NaOH] = 0,75 M, [BW] = 3%) .....	104

TABLEAU 21	TENEURS (MG/L) EN MÉTAUX ET ÉLÉMENTS DANS LE LIXIVIAT ACIDE ET SPÉCIATION DU Cr (%).....	107
TABLEAU 22	TENEURS (MG/L) EN MÉTAUX ET ÉLÉMENTS DANS LE LIXIVIAT BASIQUE ET SPÉCIATION DU Cr (%) .....	107
TABLEAU 23	ÉVALUATION DE DIFFÉRENTS RÉACTIFS POUR PRÉCIPITER LES MÉTAUX DU LIXIVIAT ACIDE.....	108
TABLEAU 24	TENEURS (MG/L) EN CONTAMINANTS DU LIXIVIAT ACIDE AVANT ET APRÈS PRÉCIPITATION .....	109
TABLEAU 25	ÉVALUATION DE RÉACTIFS POUR PRÉCIPITER LES MÉTAUX DU LIXIVIAT BASIQUE .....	111
TABLEAU 26	CONCENTRATIONS EN CONTAMINANTS ET RENDEMENTS D'EXTRACTION PAR PRÉCIPITATION APRÈS DIFFÉRENTS AJOUTS DE SULFATE FERRIQUE POUR LE MÉLANGE S2-S3 (PROCÉDÉ BASIQUE).....	116
TABLEAU 27	CONCENTRATIONS EN CONTAMINANTS ET RENDEMENTS D'EXTRACTION PAR PRÉCIPITATION APRÈS DIFFÉRENTS AJOUTS DE SULFATE FERRIQUE ET AJUSTEMENT DU PH À ENVIRON 7 POUR LE SOL S1 (PROCÉDÉ BASIQUE).....	118
TABLEAU 28	TENEUR EN CONTAMINANTS ET RENDEMENT D'EXTRACTION PAR PRÉCIPITATION APRÈS DIFFÉRENTS AJOUTS DE SULFATE FERRIQUE ET AJUSTEMENT DU PH À ENVIRON 7 POUR LE SOL S2 (PROCÉDÉ BASIQUE).....	118
TABLEAU 29	TENEUR EN CONTAMINANTS ET RENDEMENT D'EXTRACTION PAR PRÉCIPITATION APRÈS DIFFÉRENTS AJOUTS DE SULFATE FERRIQUE ET AJUSTEMENT DU PH À ENVIRON 7 POUR LE SOL S3 (PROCÉDÉ BASIQUE).....	119
TABLEAU 30	TENEURS EN CONTAMINANTS INITIALES ET FINALES ET RENDEMENT DE PRÉCIPITATION POUR LES LIXIVIATS DES TROIS SOLS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SULFATE FERRIQUE AJOUTÉE (PROCÉDÉ BASIQUE) .....	120
TABLEAU 31	SYNTHÈSE DE L'EFFET DES DIFFÉRENTS TRAITEMENTS SUR LES CONTAMINANTS ET LA RÉUTILISATION DU LIXIVIAT.....	135
TABLEAU 32	COMPARAISON DE PLUSIEURS CHARBONS ACTIFS POUR L'ENLÈVEMENT DE LA COULEUR ET DES CONTAMINANTS .....	137
TABLEAU 33	COÛTS DE TRAITEMENT DU LIXIVIAT PAR L'UTILISATION DE RÉSINES ET DE CHARBONS .....	140
TABLEAU 34	ABSORBANCE ET RENDEMENTS D'ADSORPTION PAR RAPPORT À L'ABSORBANCE INITIALE APRÈS TRAITEMENT PAR CHARBON ACTIF PUIS PAR ÉCHANGE D'IONS OU INVERSEMENT (250 ML DE LIXIVIAT, T = 24 H, ABSORBANCE INITIALE = 2,3311)..	144
TABLEAU 35	TENEURS (MG/KG) EN CONTAMINANTS DES SOLS S2 ET S3 (FRACTION < 6 MM) UTILISÉS POUR LES ESSAIS DE LAVAGE EN CONTRE-COURANT.....	151
TABLEAU 36	TENEURS EN MÉTAUX, EN PCP ET EN PCDD/F DANS LES DIFFÉRENTS SOLS ÉTUDIÉS .....	165
TABLEAU 37	TENEURS EN As, Cr, Cu ET PCP DANS LES EFFLUENTS ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DU SOL S1 AVANT ET APRÈS TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION.....	167
TABLEAU 38	TENEURS EN As, Cr, Cu ET PCP DANS LES EFFLUENTS ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DU SOL S2 AVANT ET APRÈS TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION.....	168
TABLEAU 39	TENEURS EN As, Cr, Cu ET PCP DANS LES EFFLUENTS ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DU SOL S3 AVANT ET APRÈS TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION.....	169
TABLEAU 40	VOLUME, PH ET TENEURS EN CONTAMINANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES DES EFFLUENTS ISSUS DE LA PREMIÈRE ÉTAPE DE LIXIVIATION (L1) ET DE RINÇAGE (R1) DES SOLS S1, S2 ET S3 (LES TERMES EN ROUGE CORRESPONDENT À DES DÉPASSEMENTS AUX NORMES DE REJET DES EFFLUENTS DANS LES ÉGOUTS) .....	172
TABLEAU 41	TENEURS EN As, Cr, Cu, PCP ET PCDDF DANS LES SOLS S1, S2 ET S3 AVANT ET APRÈS DÉCONTAMINATION PAR LAVAGE BASIQUE EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS .....	175

TABLEAU 42	QUANTITÉS DES CONSOMMABLES REQUISES POUR LA DÉCONTAMINATION DES SOLS AVEC OU SANS CONTRE-COURANT, AVEC OU SANS RECIRCULATION DES EFFLUENTS ET LES COÛTS ASSOCIÉS .....	180
TABLEAU 43	BILANS MASSIQUE ET VOLUMIQUE POUR CHAQUE ÉTAPES DU PROCÉDÉ .....	188
TABLEAU 44	PRIX UNITAIRES DE QUELQUES RÉACTIFS CHIMIQUES .....	191
TABLEAU 45	BILAN DES COÛTS D'EXPLOITATION DU PROCÉDÉ .....	196
TABLEAU 46	ANALYSE DE FLUX MONÉTAIRE .....	198



## LISTE DES FIGURES

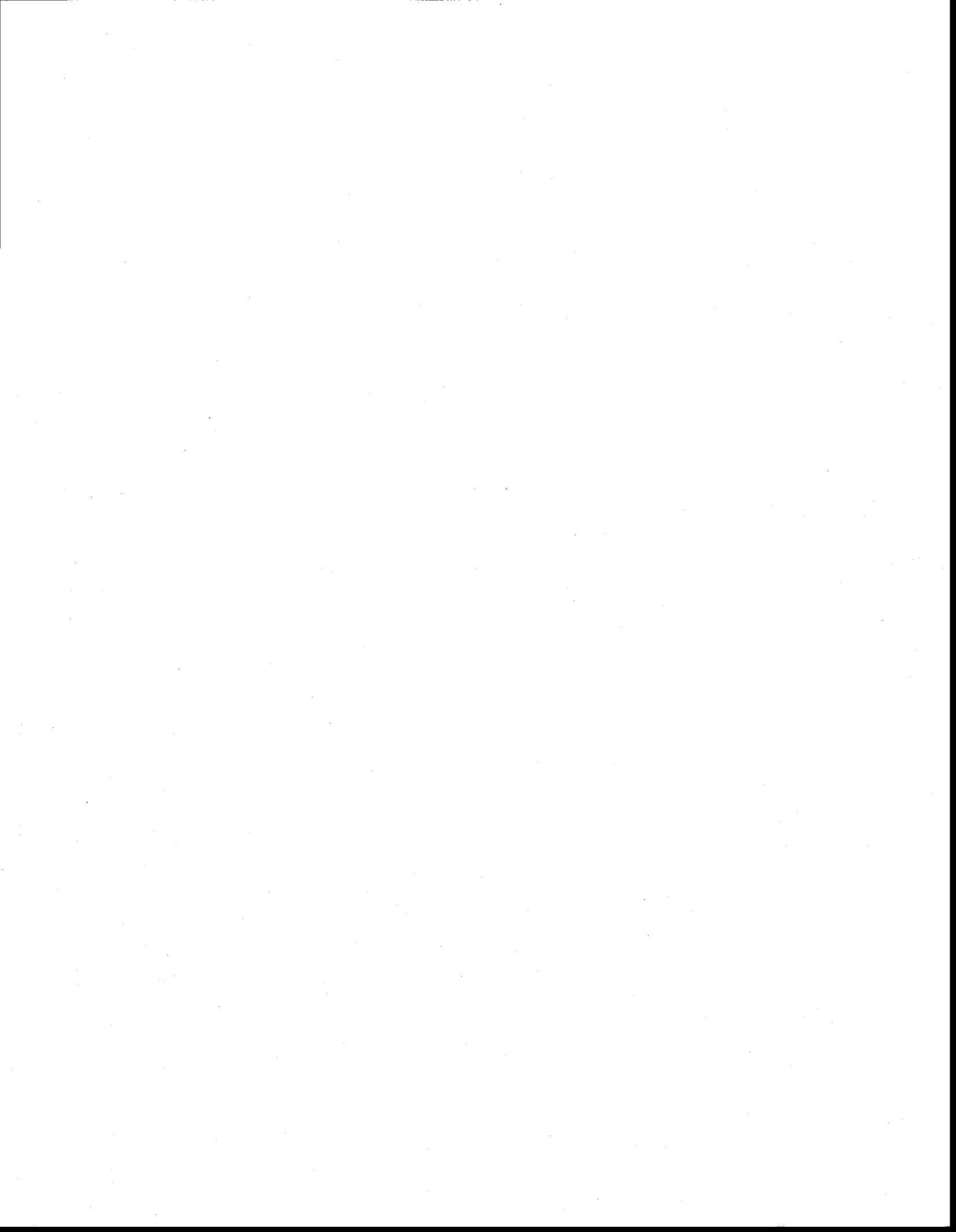
FIGURE 1	PHOTO AÉRIENNE D'UN SITE DE TRAITEMENT ET DE STOCKAGE DE BOIS (ADEME 1998).....	9
FIGURE 2	INTRODUCTION DE BOIS DANS UN AUTOCLAVE (ADEME 1998).....	10
FIGURE 3	STRUCTURES DE ONZE POLLUANTS CONSIDÉRÉS PRIORITAIRES PAR L'USEPA ET L'UE (COUNCIL DIRECTIVE 2455/2001/ECC) .....	11
FIGURE 4	STRUCTURE CHIMIQUE DES POLYCHLORODIBENZO-P-DIOXINES (A) ET DES POLYCHLORODIBENZOFURANES (B) (MCKAY 2002) .....	14
FIGURE 5	STRUCTURE ET DES FACTEURS D'ÉQUIVALENCE TOXIQUE DES 17 PCDDF JUGÉS TOXIQUES POUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT (INSERM 2000) .....	15
FIGURE 6	DÉCONTAMINATION DES SOLS PAR LIXIVIATION BASIQUE: TAMISAGE DES SOLS 0-6 MM (A), LIXIVIATION DES SOLS (B), DÉCANTATION PENDANT QUELQUES HEURES (C), SÉPARATION S/L PAR FILTRATION (D), SÉCHAGE PENDANT UNE NUIT DES SOLS DÉCONTAMINÉS (E) .....	53
FIGURE 7	PHOTO DE LA SOLUTION DE LIXIVIATION APRÈS PRÉCIPITATION ET DÉCANTATION .....	54
FIGURE 8	DÉTERMINATION DE L'EFFICACITÉ DU CHARBON ACTIF HR SUR LA COLORATION DU LIXIVIAT AVANT (À GAUCHE) ET APRÈS TRAITEMENT (À DROITE) AVEC 5 G .....	55
FIGURE 9	SCHÉMA D'UNE COLONNE DE PURIFICATION DE SILICES MULTICOUCHES.....	61
FIGURE 10	ÉVALUATION D'AGENTS LIXIVIANTS POUR LA SOLUBILISATION DU PCP ET DE L'ACC DE LA FRACTION < 1 MM DU SOL F1 (T = 20°C, T = 1 H, CONCENTRATION EN ACIDE ET EN BASE DE 1 N, [LACTATE] = 25%, [EtOH] = 50%, S/L = 10%) .....	67
FIGURE 12	SOLUBILISATION DE L'ACC ET DU PCP DE LA FRACTION < 1 MM DU SOL F1 EN MILIEU SULFURIQUE (EN HAUT) OU EN MILIEU BASIQUE (EN BAS) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE (S/L = 10%, T = 1 H, CONCENTRATION EN ACIDE ET EN BASE DE 1 N) .....	71
FIGURE 13	SOLUBILISATION DE L'ACC ET DU PCP DE LA FRACTION < 1 MM DU SOL F1 EN MILIEU SULFURIQUE (EN HAUT) OU EN MILIEU BASIQUE (EN BAS) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE OU EN BASE (T = 60°C, T = 1 H, S/L = 10%) .....	72
FIGURE 14	SOLUBILISATION DE L'ACC ET DU PCP DE LA FRACTION < 1 MM DU SOL F1 EN MILIEU SULFURIQUE (EN HAUT) OU EN MILIEU BASIQUE (EN BAS) EN FONCTION DU TEMPS DE RÉACTION (T = 20°C, S/L = 10%, CONCENTRATION EN ACIDE ET EN BASE DE 1 N).....	73
FIGURE 15	COMPARAISON DE HUIT SURFACTANTS POUR LA SOLUBILISATION DU PCP ET DE L'ACC DE LA FRACTION < 2 MM DU SOL S1 PAR FLOTTATION EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE (T = 1 H, T = 60°C, S/L = 10%, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1 N, [SURF] = 1%) .....	74
FIGURE 16	OPTIMISATION DE LA TEMPÉRATURE LORS DES ESSAIS DE FLOTTATION EN MILIEU SULFURIQUE POUR LA FRACTION < 2 MM DU SOL S1 (T = 1 H, S/L = 10%, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1 N, [SURF] = 1%, PH = 1,75).....	76
FIGURE 17	OPTIMISATION DU RATIO S/L LORS DES ESSAIS DE FLOTTATION EN MILIEU SULFURIQUE POUR LA FRACTION < 2 MM DU SOL S1 (T = 1 H, T = 60°C, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1 N, [SURF] = 1%, PH = 1,75).....	76
FIGURE 18	OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE LORS DES ESSAIS DE FLOTTATION EN MILIEU SULFURIQUE POUR LA FRACTION < 2 MM DU SOL S1 (T = 1 H, T = 60°C, S/L = 10%, [SURF] = 1%, PH = 1,75) .....	77

FIGURE 19	OPTIMISATION DE LA LIXIVIATION BASIQUE EN VARIANT LA TEMPÉRATURE, LA DENSITÉ DE PULPE, LE NOMBRE ET LA NATURE DES LAVAGES OU AVEC UN PRÉTRAITEMENT ACIDE POUR LA FRACTION < 2 MM DU SOL S1 .....	78
FIGURE 20	OPTIMISATION DE LA LIXIVIATION BASIQUE PAR AJOUT D'HYDROXYLAMINE OU D'HYDROXYDE D'AMMONIUM POUR LA FRACTION < 2 MM DU SOL S1.....	79
FIGURE 21	OPTIMISATION DE LA LIXIVIATION BASIQUE PAR AJOUT DE SELS, D'AGENTS CHÉLATANTS OU DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE POUR LA FRACTION < 2 MM DU SOL S1.....	80
FIGURE 22	COMPARAISON DE LA SOLUBILISATION DES PCDDF (TENEUR INITIALE DE 1 375 NG TEQ/KG) DU SOL S1 APRÈS FLOTTATION EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE ET LIXIVIATION EN MILIEU BASIQUE.....	83
FIGURE 24	SOLUBILISATION DES PCDDF DU SOL S1 APRÈS UN LAVAGE AVEC DE L'ACIDE LACTIQUE ET DES EXTRACTIONS SOLIDES LIQUIDES AVEC DES HUILES COMMERCIALES ET DES SOLVANTS.....	86
FIGURE 25	SOLUBILISATION DES PCDDF AVEC UN OU TROIS LAVAGES EN MILIEU BASIQUE AVEC UN SURFACTANT (T = 2 H, T = 80°C, S/L = 10%, [NAOH] = 1 N, [SURF] = 1%) .....	87
FIGURE 26	REPRÉSENTATION DES EXPÉRIENCES DU PLAN BOX BENHKEN DANS UN CUBE POUR LA RÉPONSE « RENDEMENT PCP ». LES EXPÉRIENCES SONT SITUÉES AU MILIEU DES ARÊTES ET LES RÉPLICATS AU CENTRE DU CUBE.....	90
FIGURE 27	VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS MESURÉS EXPÉRIMENTALEMENT ET CEUX PRÉDITS PAR LE MODÈLE MATHÉMATIQUE POUR LE PCP .....	91
FIGURE 28	VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS MESURÉS EXPÉRIMENTALEMENT ET CEUX PRÉDITS PAR LE MODÈLE MATHÉMATIQUE POUR L'AS .....	92
FIGURE 29	VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS MESURÉS EXPÉRIMENTALEMENT ET CEUX PRÉDITS PAR LE MODÈLE MATHÉMATIQUE POUR LE CR.....	93
FIGURE 30	VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS MESURÉS EXPÉRIMENTALEMENT ET CEUX PRÉDITS PAR LE MODÈLE MATHÉMATIQUE POUR LE CU.....	94
FIGURE 31	VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS MESURÉS EXPÉRIMENTALEMENT ET CEUX PRÉDITS PAR LE MODÈLE MATHÉMATIQUE POUR LES PCDDF .....	95
FIGURE 32	SURFACE DE RÉPONSE DE LA PRÉFÉRENCE DES SOLUTIONS EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPÉRATURE (CONCENTRATIONS EN BASE ET EN SURFACTANT FIXÉES À 0,5 M ET 2% RESPECTIVEMENT) .....	97
FIGURE 33	SURFACE DE RÉPONSE DU RENDEMENT DES PCDDF EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPÉRATURE (CONCENTRATIONS EN BASE ET EN SURFACTANT FIXÉES À 1 M ET 1% RESPECTIVEMENT).....	98
FIGURE 34	SURFACE DE RÉPONSE DU RENDEMENT DU PCP EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPÉRATURE (CONCENTRATIONS EN BASE ET EN SURFACTANT FIXÉES À 1 M ET 1% RESPECTIVEMENT).....	98
FIGURE 35	SURFACE DE RÉPONSE DU RENDEMENT DU PCP EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN SOUDE ET EN SURFACTANT (T = 90 MIN, T = 50°C) .....	99
FIGURE 36	SURFACE DE RÉPONSE DU RENDEMENT DE L'AS EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPÉRATURE (CONCENTRATIONS EN BASE ET EN SURFACTANT FIXÉES À 1 M ET 1% RESPECTIVEMENT).....	100

FIGURE 37	SURFACE DE RÉPONSE DU RENDEMENT DE L'AS EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN SOUDE ET EN SURFACTANT (T = 90 MIN, T = 50°C) .....	100
FIGURE 38	TENEURS INITIALES ET FINALES EN PCDDF DANS LES QUATRE SOLS APRÈS DIFFÉRENTS LAVAGES .....	105
FIGURE 39	RENDEMENT DE PRÉCIPITATION DES CONTAMINANTS DANS LE LIXIVIAT ACIDE (ESSAIS RÉALISÉS SUR 200 ML DE LIXIVIAT ACIDE AVEC 5 G DE SEL OU 5 ML DE SULFATE D'ALUMINIUM À 48% OU SULFATE FERRIQUE À 138 G Fe/L OU CHLORURE FERRIQUE À 152 G Fe/L) .....	109
FIGURE 40	VARIATION DE LA TENEUR EN CONTAMINANTS DANS LE LIXIVIAT EN FONCTION DU VOLUME DE COAGULANT. ESSAIS RÉALISÉS SUR 100 ML DE LIXIVIAT BASIQUE.....	112
FIGURE 41	VARIATION DU PH EN FONCTION DU VOLUME DE COAGULANT. ESSAIS RÉALISÉS SUR 100 ML DE LIXIVIAT BASIQUE.....	113
FIGURE 42	RÉCUPÉRATION DES CONTAMINANTS PAR PRÉCIPITATION EN FONCTION DU VOLUME DE SULFATE FERRIQUE. ESSAIS RÉALISÉS SUR 200 ML DE LIXIVIAT CONTENANT 7,05 MG As/L, 1,28 MG Cr/L, 5,83 MG Cu/L ET 0,6 MG PCP/L.....	114
FIGURE 43	ÉVOLUTION DU PH ET DU COÛT EN ACIDE EN FONCTION DU VOLUME D'ACIDE SULFURIQUE AJOUTÉ POUR LE TRAITEMENT DE 300 ML DES EAUX DE LIXIVIATION. ....	114
FIGURE 44	CONCENTRATION EN CONTAMINANTS ET COÛT EN SULFATE FERRIQUE DE LA PRÉCIPITATION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SULFATE FERRIQUE AJOUTÉE (RELIÉ AU TRAITEMENT DU LIXIVIAT PAR LE PROCÉDÉ BASIQUE) .....	116
FIGURE 45	ÉVOLUTION DE LA COLORATION DES SURNAGEANTS DE PRÉCIPITATION-COAGULATION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SULFATE FERRIQUE (EN G Fe/L) AJOUTÉE (PROCÉDÉ BASIQUE) .....	121
AFIN DE QUANTIFIER L'EFFICACITE DE L'AJOUT DE $Fe_2(SO_4)_3$ SUR LA REDUCTION DE LA COLORATION DES EFFLUENTS, L'ABSORBANCE DES EFFLUENTS A ETE MESUREE AVANT ET APRES PRECIPITATION-COAGULATION. LES RESULTATS OBTENUS SONT EN ACCORD AVEC LES OBSERVATIONS FAITES A PARTIR DE LA COLORATION DES SURNAGEANTS. L'AUGMENTATION DE LA CONCENTRATION EN SULFATE FERRIQUE DE 0,14 A 0,70 G/L PERMET DE REDUIRE DE 7 A 65% L'ABSORBANCE DE L'EFFLUENT ET, PAR CONSEQUENT, LA COLORATION OBSERVEE. MALGRE L'EFFICACITE DU SULFATE FERRIQUE POUR REDUIRE LA COLORATION, LA MATIERE ORGANIQUE N'EST PAS SUFFISAMMENT ENLEVEE POUR PERMETTRE LA RECIRCULATION DE CETTE EAU SANS PERTE D'EFFICACITE. UN TRAITEMENT PLUS EFFICACE POUR L'ELIMINATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DEVRA ETRE MIS EN EVIDENCE.....		
FIGURE 46	ADSORPTION DE L'AS ET DU PCP PAR DES RESINES ANIONIQUES EN BATCH (ESSAIS RÉALISÉS SUR 100 ML DE LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 7,05 MG As/L, 1,28 MG Cr/L, 5,83 MG Cu/L ET 0,6 MG PCP/L).....	123
FIGURE 47	ADSORPTION DU Cr ET DU Cu PAR DES RESINES ANIONIQUES ET CATIONIQUES EN BATCH (ESSAIS RÉALISÉS SUR 100 ML DE LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 7,05 MG As/L, 1,28 MG Cr/L, 5,83 MG Cu/L ET 0,6 MG PCP/L) .....	124
FIGURE 48	FIXATION DES CONTAMINANTS SUR LA DOWEX M4195 (DÉBIT = 3 ML/MIN, 60 ML DE RÉSINE, LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 7,05 MG As/L, 1,28 MG Cr/L, 5,83 MG Cu/L ET 0,6 MG PCP/L) .....	125
FIGURE 49	FIXATION DES CONTAMINANTS SUR LA LEWATIT TP 207 (DÉBIT = 3 ML/MIN, 60 ML DE RÉSINE, LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 7,05 MG As/L, 1,28 MG Cr/L, 5,83 MG Cu/L ET 0,6 MG PCP/L) .....	126
FIGURE 50	FIXATION DES CONTAMINANTS SUR LA LEWATIT MP500 (DÉBIT = 3 ML/MIN, 60 ML DE RÉSINE, LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 7,05 MG As/L, 1,28 MG Cr/L, 5,83 MG Cu/L ET 0,6 MG PCP/L) .....	126

FIGURE 51	FIXATION DES CONTAMINANTS SUR LA LEWATIT FO36 (DÉBIT = 3 mL/MIN, 60 ML DE RÉSINE, LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 7,05 MG AS/L, 1,28 MG CR/L, 5,83 MG CU/L ET 0,6 MG PCP/L) .....	127
FIGURE 52	RÉCUPÉRATION DES CONTAMINANTS À L'AIDE D'ADSORBANTS (5 G D'ADSORBANT POUR 250 ML DE LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 7,05 MG AS/L, 1,28 MG CR/L, 5,83 MG CU/L ET 0,6 MG PCP/L) .....	129
FIGURE 53	INFLUENCE DE LA MASSE DE NORIT C ET CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU PCP ET DES PCDDF (LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 0,6 MG PCP/L ET 127 NG PCDDF/L) .....	130
FIGURE 54	RÉCUPÉRATION DES CONTAMINANTS À L'AIDE DE RÉSINES (1 G DE RÉSINE POUR 250 ML DE LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 7,05 MG AS/L, 1,28 MG CR/L, 5,83 MG CU/L ET 0,6 MG PCP/L) .....	131
FIGURE 55	FIXATION DES CONTAMINANTS SUR 60 ML DE SR7 EN COLONNE À UN DÉBIT DE 3 mL/MIN (LIXIVIAT BASIQUE CONTENANT 7,05 MG AS/L, 1,28 MG CR/L, 5,83 MG CU/L ET 0,6 MG PCP/L) .....	132
FIGURE 56	CONCENTRATION DES CONTAMINANTS DANS L'ÉLUAT ET TAUX D'ÉLUTION AVEC DU NaCl À 300 G/L (ÉLUTION DE 60 ML DE SR7 EN COLONNE À UN DÉBIT DE 5 ML/MIN) .....	133
FIGURE 57	TAUX DE RÉCUPÉRATION DES CONTAMINANTS APRÈS TRAITEMENT DU LIXIVIAT PAR ABSORPTION, ADSORPTION OU PRÉCIPITATION (ESSAIS RÉALISÉS SUR 200 ML LIXIVIAT CONTENANT 7,05 MG AS/L, 1,28 MG CR/L, 5,83 MG CU/L, 0,6 MG PCP/L ET 120 NG PCDDF/L) .....	135
FIGURE 58	DIMINUTION DE L'ABSORBANCE DE LA SOLUTION EN FONCTION DE LA MASSE DE CHARBON ACTIF AJOUTÉE (AJOUTS DE 1 À 5G DE CHARBONS POUR 250 ML DE LIXIVIAT) .....	138
FIGURE 59	COMPARAISON DE L'EFFICACITÉ POUR DIFFÉRENTS MASSES DE CHARBONS ACTIFS (H 4000 – CAP – HR – HB, AJOUTS DE 1 À 5G DE CHARBONS POUR 250 ML DE LIXIVIAT) .....	139
FIGURE 60	RENDEMENTS D'EXTRACTION DE L'AS, DU CR, DU CU ET DU PCP DES EFFLUENTS ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DES SOLS (250 ML D'EFFLUENT, T = 24 H POUR CHAQUE AJOUT DE CA OU DE REI, [AS] <sub>0</sub> = 14,5 MG/L, [CR] <sub>0</sub> = 2,41 MG/L, [CU] <sub>0</sub> = 8,22 MG/L ET [PCP] <sub>0</sub> = 6,42 MG/L) .....	141
FIGURE 61BIS	RENDEMENTS D'EXTRACTION DE L'AS, DU CR, DU CU ET DU PCP DES EFFLUENTS ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DES SOLS (250 ML D'EFFLUENT, T = 24 H POUR CHAQUE AJOUT DE CA OU DE REI, [AS] <sub>0</sub> = 14,5 MG/L, [CR] <sub>0</sub> = 2,41 MG/L, [CU] <sub>0</sub> = 8,22 MG/L ET [PCP] <sub>0</sub> = 6,42 MG/L) .....	142
FIGURE 62	RENDEMENTS D'ENLÈVEMENT DE L'ABSORBANCE EN FONCTION DES QUANTITÉS DE RÉSINE ET DE CHARBON INTRODUITES (250 ML D'EFFLUENT, T = 24 H ENTRE CHAQUE AJOUT, ABSORBANCE INITIALE = 2,3311) .....	145
FIGURE 63	ENLÈVEMENT DE LA COULEUR PAR ÉCHANGE IONIQUE PUIS ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF .....	146
FIGURE 64	EXTRACTION DE L'AS AVEC LA RÉSINE IRA 900 PUIS DU CHARBON ACTIF HB .....	147
FIGURE 65	EXTRACTION DU CR AVEC LA RÉSINE IRA 900 PUIS DU CHARBON ACTIF HB .....	148
FIGURE 66	EXTRACTION DU CU AVEC LA RÉSINE IRA 900 PUIS DU CHARBON ACTIF HB .....	148
FIGURE 67	EXTRACTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE AVEC LA RÉSINE IRA 900 PUIS DU CHARBON ACTIF HB .....	149
FIGURE 68	DIAGRAMME DE LAVAGES DES SOLS EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EAUX DE LAVAGE ET DE RINÇAGES ..	151
FIGURE 69	CONCENTRATIONS EN PCP ET EN MÉTAUX DANS LES EAUX DE RINÇAGE DES SOLS S2 ET S3 .....	152
FIGURE 70	CONCENTRATIONS EN PCP ET EN MÉTAUX DANS LES EAUX DE LAVAGE N°1 DES SOLS S2 ET S3 .....	153

FIGURE 71	TENEURS FINALES EN MÉTAUX POUR LES SOLS S2 ET S3 APRÈS TRAITEMENT EN CONTRE-COURANT ET CRITÈRE B DU RÈGLEMENT SUR LA RÉHABILITATION DES TERRAINS CONTAMINÉS DU QUÉBEC .....	155
FIGURE 72	TENEURS FINALES EN PCP POUR LES SOLS S2 ET S3 APRÈS TRAITEMENT EN CONTRE-COURANT ET CRITÈRE B DU RÈGLEMENT SUR LA RÉHABILITATION DES TERRAINS CONTAMINÉS DU QUÉBEC (CRITÈRE C = 5 MG/KG) .....	156
FIGURE 73	DIAGRAMME DE LAVAGE DES SOLS EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EAUX DE RINÇAGE ET DE LAVAGE APRÈS TRAITEMENT DU LIXIVIAT N°1 PAR ÉCHANGE IONIQUE .....	158
FIGURE 74	CONCENTRATIONS EN PCP ET EN MÉTAUX DANS LES EAUX DE RINÇAGE DES SOLS S2 ET S3 AVEC LA RECIRCULATION DES EAUX SUITE À L'ÉCHANGE IONIQUE (BOUCLES 10 À 15) .....	159
FIGURE 75	CONCENTRATIONS EN PCP ET EN MÉTAUX DANS LES EAUX DU PREMIER LAVAGE DES SOLS S2 ET S3 AVEC LA RECIRCULATION DES EAUX SUITE À L'ÉCHANGE IONIQUE (BOUCLES 10 À 15) .....	160
FIGURE 76	TENEURS FINALES EN MÉTAUX POUR LES SOLS S2 ET S3 APRÈS TRAITEMENT EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION ET CRITÈRE B DU RÈGLEMENT SUR LA RÉHABILITATION DES TERRAINS CONTAMINÉS DU QUÉBEC .....	161
FIGURE 77	TENEURS FINALES EN PCP POUR LES SOLS S2 ET S3 APRÈS TRAITEMENT EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION ET CRITÈRE B DU RÈGLEMENT SUR LA RÉHABILITATION DES TERRAINS CONTAMINÉS DU QUÉBEC CRITÈRE (C = 5 MG/KG).....	162
FIGURE 78	SCHÉMA DU PRINCIPE DE DÉCONTAMINATION DES SOLS CONTAMINÉS EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS ISSUS DE LA LIXIVIATION 1 APRÈS PRÉCIPITATION-COAGULATION À PH 7 .....	164
FIGURE 79	ÉVOLUTION DES TENEURS EN AS, CR, CU ET PCP DANS LES LIXIVIATS ISSUS DE LA PREMIÈRE ÉTAPE DE DÉCONTAMINATION PAR LAVAGE DU SOL S2 .....	170
FIGURE 80	ÉVOLUTION DES TENEURS EN CONTAMINANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES DANS LE SOL S3 AU COURS DES BOUCLES DE DÉCONTAMINATION ( $[As]_0 = 75 \text{ MG/KG}$ , $[Cr]_0 = 71 \text{ MG/KG}$ , $[Cu]_0 = 121 \text{ MG/KG}$ , $[PCP]_0 = 40 \text{ MG/KG}$ ET $[PCDDF]_0 = 6289 \text{ NG/KG}$ ) AVEC RECIRCULATION ET PRÉCIPITATION À PH 7.....	173
FIGURE 81	SCHÉMA DU PROCÉDÉ COMPLET DÉVELOPPÉ POUR LE TRAITEMENT DES SOLS CONTAMINÉS .....	184



## LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1	DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION EN PCDDF DANS UNE MATRICE SOUS LA FORME D'ÉQUIVALENT TOXIQUE À LA 2,3,7,8-TCDD (CCME 2001) .....	19
ÉQUATION 2	RÉACTION DE PRÉCIPITATION D'UN MÉTAL SOUS FORME D'HYDROXYDES.....	40
ÉQUATION 3	DÉTERMINATION DU POURCENTAGE D'HUMIDITÉ.....	57
ÉQUATION 4	RÉACTION DE FORMATION DE L'EAU RÉGALE .....	58
ÉQUATION 5	RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DU CHLORURE DE NITROSYLE.....	58
ÉQUATION 6	$CATE = X \times (CAP)^Y \times (MSECI)_{(A/O)}$ .....	189
ÉQUATION 7	$CAFI = ((INVE \times (1 + FINT / 100)^{FAMO}) + INVE) / FAMO$ .....	195



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

2,3,7,8-PCDD	Polychlorodibenzo-p-dioxine substituée en positions 2, 3, 7 et 8.
ACC	Arséniate de Cu chromaté
As	Arsenic
BPC	Biphényles polychlorés
BV	Volume de lit
BW	Cocamidopropylbétaine
CA	Charbon actif
CAG	Charbon actif en grains
CAP	Charbon actif en poudre
CAS	Cocamidopropylhydroxy-sultaine
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CCS	Mesure de contrôle, confinement et suivis
CEAEQ	Centre d'expertise en analyses environnementale du Québec
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
DJA	Dose journalière admissible EDTA Acide éthylène diamine tétracétique
EI	Echange Ionique
FET	Facteur d'équivalence toxique
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse avec spectromètre de masse
H 4000	Hydrodarco 4000®
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
H-B	Hydrodarco B®
H-R	Hydrodarco R®
IARC	International Agency for Cancer Research
ICP-AES	Plasma à couplage induit avec spectromètre d'émission atomique
Kow	Coefficient de partage octanol-eau
MDDEP	Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs
MF	Microfiltration
NTA	Acide NitriloTriAcétique
OI	Osmose inverse
PCDD	Dioxines
PCDDF	Dioxines et furanes
PCDF	Furanes
PCP	Pentachlorophénol
PVC	Polychlorures de vinyle
REI	Résine Echangeuse d'Ion
rpm	Rotation par minutes
SDS	Sodium dodécyl succinate
S/L	Ratio solide/liquide
ST	Solides totaux
TCDD	Tétrachlorodioxines
TEQ	Équivalence toxique totale
tm	Tonne métrique
tst	Tonne de sol traité
UE	Union Européenne
UF	Ultrafiltration
USEPA	Agence de protection de l'environnement des États-Unis
VME	Valeur moyenne d'exposition



## 1. INTRODUCTION

La thématique des sites et sols pollués est la conséquence d'un passé, et trop souvent encore d'un présent industriel, peu soucieux des rejets d'éléments toxiques dans les sols, rendant de nombreux sites potentiellement pollués et dangereux pour la santé publique. Depuis la fin du 20<sup>ème</sup> siècle, des contaminations de sol avérées sont médiatisées et ce problème a été concrètement pris en considération. Au Canada comme à l'étranger, il existe une quantité considérable de sites aux prises avec une problématique de contamination mixte, soit à la fois par des métaux et métalloïdes (As, Cd, Cu, Se, Cr, Ni, Pb, Zn, etc.) et des composés organiques hydrophobes: hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), biphenyles polychlorés (BPC), pentachlorophénol (PCP), dioxines et furanes (PCDDF), etc. Ce marché potentiel est immense. Or, il n'existe pas de technologies capables de traiter simultanément dans un même réacteur, de manière performante et, à un coût raisonnable, ce type de contamination mixte. Le traitement adéquat de ce type de contamination mixte requiert plusieurs étapes de traitement, ce qui résulte en des coûts très élevés.

Jusqu'à récemment, les compagnies qui utilisent le bois traité utilisaient presque exclusivement des poteaux traités au PCP, un agent industriel de conservation du bois. Depuis 2003, ce type de poteau a graduellement été remplacé par des poteaux traités à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC). Par conséquent, les poteaux entreposés sont une source anthropogénique de contamination due aux agents de préservation du bois utilisé. Les principaux contaminants retrouvés sont le PCP, les PCDDF, impuretés et produits de dégradation du PCP, et l'ACC.

Le sujet de cette thèse de doctorat était l'étude de la décontamination par voie chimique de ce type de sols présentant une contamination mixte en métaux (As, Cr, Cu) et en polluants organiques (PCP et PCDDF).

La rédaction de cette thèse est organisée en cinq chapitres dont le premier chapitre présente la problématique et le contexte de l'étude. La revue de littérature constitue le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente la méthodologie du projet et la méthodologie expérimentale. La partie résultat et discussion est décrite dans le quatrième chapitre suivie de l'analyse économique en dernier chapitre.

## 1.1. Problématique

La pollution des sols au PCP, à l'ACC et aux PCDDF touche des pays producteurs et transformateurs de bois (Canada, France, Nouvelle-Zélande, etc.) et 3 000 à 3 500 sites ont été recensés à travers le monde au début des années 90 (Lespagnol 2003). Le Canada est au deuxième rang après les États-Unis, à égalité avec le Royaume-Uni, concernant le volume de bois traité produit. La production canadienne de bois traité en 1999 était de près de 3,5 Mm<sup>3</sup> et le nombre de Centres de traitement au Canada est resté autour de 65 pendant de nombreuses années (Stephens *et al.* 2001). Aux États-Unis, plus de 60 sites ont été classés sur la liste de priorité nationale d'intervention (US Congress 1995). En Europe de l'Ouest, de nombreux pays ont réalisé un état des lieux de la teneur en dioxines dans les sols et établie des constats alarmants et des listes prioritaires d'intervention (Basler *et al.* 2001; Bodénan et Nowak 2005). Dans les pays scandinaves, plus de 500 sites d'entreposage de bois traité présentent une sérieuse contamination en PCP, PCDDF et/ou ACC, avec des impacts directs sur l'environnement (Ottosen *et al.* 2002).

En raison de l'absence de technologies commercialisées pour le traitement sur site des sols contaminés par le PCP, les PCDDF et l'ACC (contamination mixte), des essais de traitabilité ont été entrepris. Le parc d'entreposage de poteaux est constitué d'une soixantaine de sites actifs à travers la province de Québec ainsi que de nombreux anciens sites d'entreposage qui ne sont plus en opération, ce qui représente au total plusieurs centaines de milliers de tonnes de sols contaminés. La décontamination, la protection et la revalorisation de ses nombreuses cours à poteaux est essentielle. Une technique de traitement de ces sols, alternative à l'enfouissement ou aux méthodes thermiques onéreuses (500 à 600 \$/tonne métrique (tm)) et permettant la décontamination et la revalorisation de ces terrains contaminés doit être élaborée.

*Le présent projet vise donc à développer un procédé économique et efficace pour traiter des sols pollués par diverses teneurs en contaminants organiques (PCP, PCDDF) et inorganiques (As, Cr et Cu) et ce, afin de restaurer les sites d'entreposage de poteaux de bois traité et de dépolluer de nombreux sites industriels contaminés au Canada et ailleurs dans le monde.*

## 1.2. Contexte

Au Québec, la *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* cible trois situations prioritaires nécessitant obligatoirement une intervention:

- Les terrains ayant un impact manifeste sur la santé et l'environnement;
- Les terrains qui font l'objet d'un projet de réutilisation;
- Les terrains industriels constituant un risque significatif pour l'environnement.

Et définit les quatre mesures suivantes de gestion du risque:

- La décontamination des sols jusqu'au respect des critères génériques;
- La décontamination des sols jusqu'au respect de critères spécifiques déterminés à partir d'une évaluation de risque;
- La mise en place de mesures de confinement, de contrôle et de suivi (CCS);
- La mise en place de mesures restrictives.

Les centres de stockage de bois traités sont sujets à des cas de contamination très particuliers et donc à des problèmes de gestion et de restauration délicats. À cause de la diversité des modes de traitement du bois utilisés, la pollution des sols est aggravée par la mixité des contaminants, à la fois organiques comme le PCP et les PCDDF, et inorganiques comme l'ACC. Ces contaminants peuvent s'accumuler dans les sols en raison de "fuites" chroniques ou accidentelles. L'ingestion ou l'inhalation des éléments toxiques comme les métaux et le PCP se fait en général de manière chronique avec des conséquences sur la santé humaine (Lespagnol 2003). De nombreux sites ont été caractérisés avec de très fortes teneurs en créosote, PCP et PCDDF, provenant en partie de la dégradation et de la recombinaison des phénols polychlorés.

Au Québec, les compagnies pouvant traiter les contamination mixtes organiques et métaux par traitement *in situ* ou *ex situ* de sol contaminé sont rares car l'efficacité de traitement des métaux est fonction de la nature des sols et de la source de contamination. L'entreprise Tecosol a récemment fait la démonstration d'un procédé pour traiter les sols pollués par des HAP et des métaux tels que Pb, Cu, Zn, Ni et Cr (Mercier *et al.* 2010). Cependant, les approches retenues sont généralement la stabilisation chimique ou solidification, ou l'excavation et l'enfouissement des sols contaminés (Blais *et al.* 2010; Dermont *et al.* 2008). Pour les cas de contamination mixte As, Cr, Cu, PCP et PCDDF, le traitement sur site n'est pas disponible au Québec.

La contamination des sols des centres de traitement et de stockage du bois traité est une problématique rencontrée dans de nombreux pays et la gestion de ces sites a fait l'objet de nombreuses études (Barnes 2008; Groenier et Lebow 2006; US Congress 1995). La principale difficulté associée à leur gestion est la mixité des contaminants présents, aussi certaines méthodes thermiques et de biorestauration (procédé industrielle breveté Biotrol<sup>®</sup>, USEPA 1992) ont déjà été utilisées mais s'avèrent peu efficaces pour traiter l'ensemble des contaminants. Les techniques de décontamination des sols de sites de bois traité ont été classées en trois groupes: les *techniques de destruction*: incinération, bioremédiation et déchlorination; les *techniques d'immobilisation*: isolation physique, solidification et stabilisation; et les *techniques de séparation et de concentration*: lavage des sols, désorption thermique et extractions par des solvants. Les techniques destructives et l'extraction par des solvants organiques ne permettent pas une décontamination en métaux des sols (Sahle-Demessie *et al.* 2000). La désorption thermique permet l'enlèvement de certains métaux mais s'avère peu efficace pour l'ACC (US Congress 1995). Le lavage des sols reste la technique la mieux adaptée pour la décontamination des sols pollués par l'ACC et par le PCP, alors que les techniques destructives (thermiques et chimiques) sont les mieux adaptées pour les PCDDF (US Congress 1995).

Le PCP est un composé phénolique chloré, toxique et potentiellement cancérigène, inclut dans la liste des polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (USEPA) et de l'Union Européenne (UE). Plusieurs études ont été réalisées sur son comportement dans l'environnement. Il est fortement hydrophobe ( $K_{ow} = 5,0$ ) et tend à persister dans les sols et les sédiments (Augustijn-Becker *et al.* 1994). Son adsorption est très sensible aux variations de température et au pH et il peut aisément persister dans l'environnement (Banerji *et al.* 1993; Czaplicka 2006; Lee *et al.* 1990). Selon le pH, le PCP peut passer facilement sous forme anionique ( $pK_a = 4,75$ ) et se solubiliser dans les eaux (DiVincenzo et Sparks 2001). L'ACC est un mélange de métaux formé à partir d'oxydes de ces trois éléments. Suivant les proportions relatives en Cr, Cu et As, les formulations commerciales sont classées en trois types (ADEME 1998). Ces trois contaminants ont largement été étudiés dans l'environnement au niveau de leurs impacts écotoxicologiques et sanitaires (Kabataspéndias 2001; Lippmann 2000). Les PCDDF proviennent principalement d'impuretés contenus dans le PCP utilisé pour le traitement du bois, leurs présences sur les sites de traitement de bois sont en concentrations très inférieures à celle du PCP.

### 1.3. Hypothèse de recherche et objectifs

De nombreux pays possèdent des dizaines voire des centaines de sites de stockage de bois traité fortement contaminés par des polluants organiques et/ou inorganiques avec trop peu de solutions de restauration économiquement et écologiquement viables. Présentement, il n'existe pas de technologies commercialisées pour le traitement simultané des sols contaminés par le PCP, les PCDDF et les métaux (contamination mixte). L'hypothèse de recherche est qu'il est possible de trouver des conditions chimiques et physiques relativement simples à implanter et qui permettent d'enlever simultanément des sols As, Cu Cr, PCP et PCDDF.

**Ce projet de recherche vise à développer un procédé économique et efficace pour traiter des sols pollués par divers teneurs en contaminants organiques (PCP, PCDDF) et inorganiques (As, Cr et Cu) et ce, afin de restaurer les sites d'entrepôts de poteaux de bois traité et de dépolluer de nombreux autres sites industriels contaminés.**

Les objectifs secondaires sont:

- De développer un ou plusieurs procédés permettant la solubilisation simultanée des métaux et du PCP;
- D'évaluer la performance de deux procédés chimiques (acide et basique) pour l'enlèvement des PCDDF;
- D'identifier les conditions optimales du procédé le plus performant pour l'enlèvement simultané des métaux (As, Cr, Cu), PCP et PCDDF;
- D'évaluer la performance de différentes filières de traitement des lixiviats de décontamination incluant des procédés de précipitation, d'adsorption et d'échange ionique;
- De déterminer le potentiel de réutilisation en continu des eaux de procédé pour la décontamination des sols et de réaliser une étude technico-économique du procédé.

#### 1.4. Originalité du projet

La contamination mixte de sols par des composés organiques (HAP, BPC, PCP, PCDDF) et inorganiques (métaux et métalloïdes: As, Cr, Cd, Cu, Se, Cr, Ni, Pb, Zn) est une problématique mondiale, environnementale et politique. De nombreux pays possèdent des dizaines voire des centaines de sites de stockage de bois traité fortement contaminés par des polluants organiques et/ou inorganiques avec trop peu de solutions de restauration économiquement et écologiquement viables. Le Canada possède de nombreux sites de stockage de bois traité contaminés par des polluants organiques (PCP, PCDDF) et inorganiques (As, Cu, Cr).

*Présentement, il n'existe pas de technologies commercialisées pour le traitement simultané des sols contaminés par le PCP, les PCDDF et les métaux (contamination mixte). De plus, l'étude de la littérature scientifique et technique indique qu'aucune méthode efficace et économique n'a été, jusqu'à présent, mise au point pour l'extraction chimique conjointe de ces différents contaminants présents dans les sols des centres de stockage de bois traité.*

## 2. REVUE DE LITTÉRATURE

### 2.1. Présence de sols contaminés au PCP, aux PCDDF et aux métaux

Cette contamination des sols résulte, la majorité du temps, des pratiques industrielles et agricoles telles que l'épandage de pesticides ou herbicides, la préservation du bois, la production de métaux, l'utilisation de solvants chlorés, etc. (Sikdar *et al.* 2008). Aux États-Unis, plus de 60 sites contaminés au PCP, aux PCDDF et aux métaux ont été classés sur la liste de priorité nationale d'intervention. Au Québec, parmi les 8 639 sites contaminés déclarés au MDDEP, 49 sites sont contaminés au PCP, 12 sites sont contaminés aux PCDDF et 107 sites sont contaminés en As, Cr et Cu (MDDEP 2011).

La présence de PCP dans les sols est attribuée aux déversements, au transport atmosphérique, à l'épandage de boues d'épuration et au lessivage des produits de bois traités. Au Canada, les teneurs en PCP mesurées dans les sols situés à proximité de poteaux électriques ou téléphoniques et des traverses de chemin de fer varient de 0,01 à 1 700 mg/kg (masse sèche). Pour des sols très contaminés en PCP, des teneurs pouvant aller jusqu'à 13 200 mg/kg ont été mesurées (CCME 1997a). Au Royaume-Uni, on estime qu'approximativement 30 à 80 tm de PCP étaient présents dans les sols sur l'ensemble des sites contaminés dans les années 1990 (Isosaari 2004). La contamination de sols par des PCDDF est due à la fabrication et à l'utilisation de substances chlorées mais aussi à l'industrie de préservation du bois. Dans les années 1970-1980, des sites de Seveso (Italie), Hambourg (Allemagne) et New Jersey (États-Unis) ont été contaminés suite à la fabrication de pesticides (2,4,5-trichlorophénol ou l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique). En Pologne, des concentrations supérieures à 29 800 pg/g de 2,3,7,8-TCDD ont été mesurées à proximité d'usines de production de 2,4,5-trichlorophénate de sodium. De sévères cas de contamination de sols aux PCDDF ont été reportés près de scieries avec des concentrations supérieures à 224 000 pg TEQ/g (Isosaari, 2004). Selon Haglund (2007), la présence de PCDDF dans l'environnement a entraîné la contamination d'environ 500 000 tm de sols aux États-Unis. La présence de métaux dans les sols contaminés est principalement due à l'industrie de préservation du bois et notamment au traitement des bois par l'ACC. Stilwell et Gorny (1997) ont mesuré des teneurs de 350 mg As/kg, 150 mg Cr/kg et 350 à 500 mg Cu/kg. Les teneurs retrouvées dans les sols les plus exposés peuvent atteindre 500, 200 et 1 000 mg/kg dans des sols situés à proximité de poteaux traités à l'ACC (Cooper et Ung 1997).

Le PCP, les PCDDF, l'As, le Cr et le Cu sont des contaminants qui persistent dans l'Environnement et dont la contamination peut être superficielle ou s'étendre sur plusieurs cm de profondeur, représentant alors un risque pour les nappes phréatiques. En raison des teneurs élevées mesurées dans les sols en contaminants organiques et inorganiques et de leur toxicité pour l'Homme et l'Environnement, le gouvernement québécois a mis en place en 1998 la *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*, encadrant la gestion des sols contaminés (MDDEP 1998). Cette Politique vise la protection des sols et de l'eau souterraine et la réhabilitation de terrains dégradés par l'activité humaine et industrielle. Le 11 Juillet 2001 entre en vigueur le *Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés* visant à freiner l'importation massive des sols contaminés à des fins d'enfouissement en interdisant l'enfouissement sans traitement préalable des sols les plus contaminés (Critère D en Annexe I du Règlement) (MDDEP 2001). Le *Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains* fixe, quant-à-lui, les valeurs limites pour une gamme de contaminants organiques et inorganiques et détermine les catégories d'activités visées. Le critère A établit les teneurs limites acceptables pour des terrains à vocation agricole, le critère B pour des terrains à vocation résidentielle et le critère C pour des terrains à vocation industrielle (MDDEP 2003). Les différentes teneurs limites établies pour chaque critère et par conséquent pour chaque catégorie d'activité visée sont présentées au Tableau 1.

**Tableau 1 Critères des Règlements sur la protection et la réhabilitation des terrains et du Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés (MDDEP 2001, MDDEP 2003)**

Contaminants	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	PCP (mg/kg)	PCDDF (ng TEQ/kg)
Critère A	6	85	40	0,1	-
Critère B	30	250	100	0,5	15
Critère C	50	800	500	5	750

## 2.2. Centres de stockage de bois traité

Un site de traitement du bois est une zone industrielle, couvrant une surface variable en fonction des volumes de bois traité. La contamination des sols des sites de traitement peut provenir de sources chroniques ou accidentelles dont les intensités et les localisations varient suivant les pratiques industrielles. Le bois peut être traité en profondeur avec différentes techniques d'imprégnation. Les techniques les plus efficaces et les plus employées utilisent soit des éléments métalliques toxiques (ACC) soit des produits organiques (comme la créosote et le PCP). Ces traitements permettent une protection très efficace du bois de toute attaque fongique ou d'insectes pour des utilisations extérieures sur de longues durées (20-50 ans) de poteaux, traverses, etc. Sur tous les sites, deux zones d'activité peuvent être distinguées, les zones de traitement et de stockage. Dans la zone de traitement, les produits de préservation sont stockés sous des formes concentrées pour être dilués avant utilisation. Dans la zone de stockage, l'entreposage du bois traité est soumis aux conditions climatiques et la cause majeure de pollution est la lixiviation des contaminants contenus dans le bois. La Figure 1 est un exemple de vue aérienne d'un tel site.

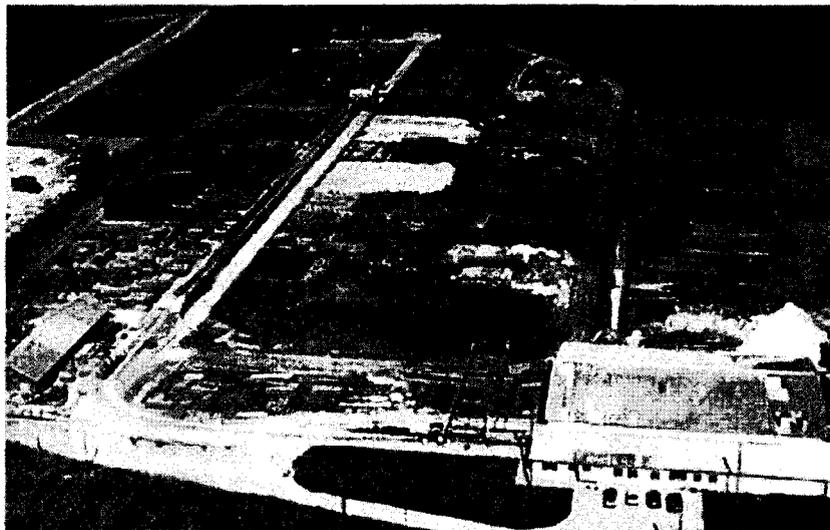
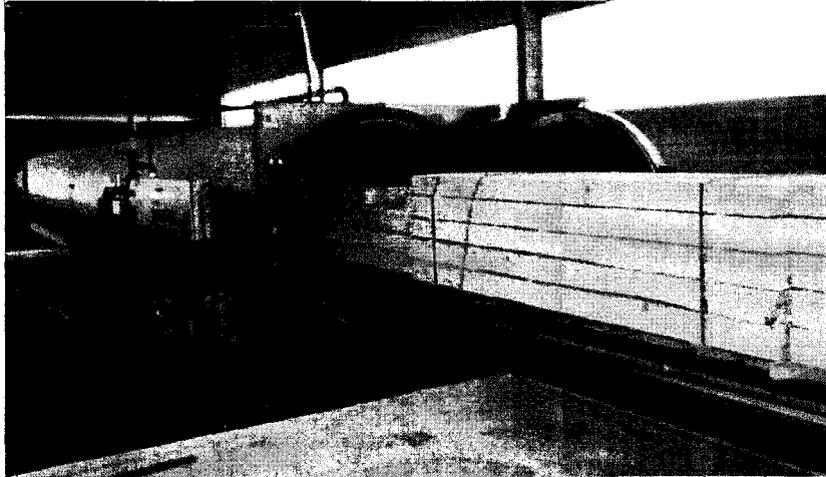


Figure 1 Photo aérienne d'un site de traitement et de stockage de bois (ADEME 1998)

Les bois sont introduits sur des wagonnets dans des autoclaves puis les produits de traitement préalablement dilués sont injectés sous pression (Figure 2).



**Figure 2** Introduction de bois dans un autoclave (ADEME 1998)

Les causes de pollution sont principalement liées à des mauvaises pratiques dont l'impact n'a pas toujours été bien considéré, tel que le stockage et la manipulation des produits concentrés ou le transport et stockage sur sol nu des bois fraîchement traités, sans rétention et collecte des ressuyages et lixiviats provenant de ces bois (ADEME 1998; Lespagnol 2003). Une fois que les contaminants ont atteint le sol, ils vont commencer leur migration et leur transformation à travers celui-ci.

## 2.3. Nature des contaminants

### 2.3.1. Chimie du PCP

Le PCP est un composé phénolique chloré, toxique et potentiellement cancérigène, inclut dans la liste des polluants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (USEPA) et de l'Union Européenne (UE). La Figure 3 présente la structure de onze composés phénoliques classés comme polluants prioritaires.

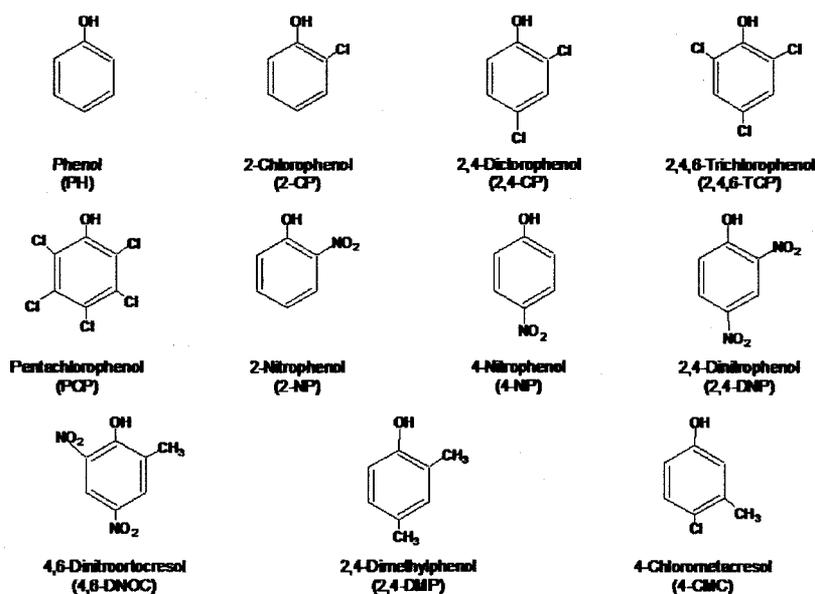


Figure 3 Structures de onze polluants considérés prioritaires par l'USEPA et l'UE (Council directive 2455/2001/ECC)

D'un point de vue historique, le PCP fut mis en service en 1950 et son utilisation décline depuis 1986. En effet, en raison de la nocivité du produit pour l'Homme et l'environnement, les usages de ces composés sont sévèrement réglementés. Le PCP est un composé phénolique chloré, lui et ses dérivés sont très toxiques et potentiellement cancérigènes. La présence du PCP dans l'environnement est problématique au niveau écotoxicologique dans la mesure où il existe peu d'étude sur la biodisponibilité et la bioaccumulation de ce polluant, et au niveau des eaux destinées à la consommation.

En industrie, le PCP peut être synthétisé soit par chlorination de phénol (procédé Boehringer<sup>®</sup>), soit par hydrolyse alcaline de l'hexachlorophénol (procédé Dow<sup>®</sup>). Le PCP pur se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche ayant une odeur aromatique. Le PCP industriel n'est constitué en réalité que 85% de PCP, il contient des impuretés telles que du tétrachlorophénol, de l'hexachlorobenzène, des polychlorodibenzo-p-dioxines et des polychlorodibenzofuranes à l'état de traces (Fisher 1991). Depuis le 18<sup>ième</sup> siècle, le PCP est employé pour ses propriétés herbicides et désinfectantes comme agent de préservation du bois, desséchant pour les semences fourragères, agent de protection pour les textiles (bâches de poids lourds) et les peaux dans les tanneries. Le PCP entre également dans la composition des peintures anti-fouling et dans les huiles minérales pour moteur (INERIS 2005). Le PCP a été largement employé en tant que fongicide, herbicide et insecticide et a prouvé son efficacité pour le traitement du bois et le blanchiment de la pâte à papier. Dans les années 1980, la production mondiale de PCP était estimée à  $5 \times 10^7$  kg/an (Hedtke 1986). Son utilisation est, cependant, bannie dans de nombreux pays depuis 1987 exceptée pour la préservation du bois pour laquelle, elle est limitée aux usages industriels (poteaux électriques, traverse de chemin de fer, etc.) (Fisher 1991).

Le PCP (N° CAS 87-86-5) est un composé phénolique chloré de formule chimique  $C_6HOCl_5$ , de masse moléculaire 266,4 g/mol (CCME 1997a). Le PCP est soluble dans la plupart des solvants organiques et alcools. Il se dégrade naturellement dans l'environnement avec un temps de demi-vie de 45 jours, mais il est fortement hydrophobe ( $Kow = 5,0$ ) et tend à persister dans les sols et les sédiments (Augustijn-Becker *et al.* 1994). Des études ont été réalisées sur sa photodécomposition (Czaplicka 2006) et les processus de sa dégradation naturelle dans l'environnement (microorganisme, dégradation chimique et microbienne). La dégradation naturelle ne suffit toutefois pas à éliminer le PCP des différents compartiments de l'environnement. Par ailleurs, son adsorption étant très sensible aux variations de température et au pH, il peut aisément persister dans l'environnement (Banerji *et al.* 1993; Czaplicka 2006; Lee *et al.* 1990). Le PCP est un acide faible fortement hydrophobe, sa solubilité dans l'eau augmente au fur et à mesure que la température et le pH augmentent. La solubilité du PCP en milieu aqueux sous sa forme protonée ( $pKa = 4,75$ ) est de 14 mg/L alors que sous sa forme de sel de sodium à pH basique ( $pH = 8$ ), sa solubilité augmente jusqu'à 8 g/L (World Health Organization 2003). Selon le pH, le PCP peut passer facilement sous forme anionique et se solubiliser dans les eaux (DiVincenzo *et al.* 2001). En milieu basique, il serait moins complexé par la matière organique et plus soluble (Fabre *et al.* 1990; Xiao *et al.* 2008).

### 2.3.2. Chimie de l'ACC

L'ACC est un mélange de métaux formé à partir d'oxydes de ces trois espèces. Suivant les proportions relatives en Cr, Cu et As, les formulations commerciales sont classées en trois types A, B ou C dont les proportions standards sont présentées au Tableau 2. Le type C est le plus couramment utilisé aujourd'hui (ADEME 1998).

**Tableau 2 Proportions des teneurs (% massique) en oxydes de Cr, Cu et As des 3 types de formulations commerciales de l'ACC (ADEME 1998)**

Oxyde	Type A	Type B	Type C
CrO <sub>3</sub>	65	35	47,5
CuO	18	20	18,5
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17	45	34

L'As est un métalloïde mais par souci de simplification, nous utiliserons le terme de métal. Le symbole chimique de l'arsenic est As et sa masse atomique est de 74,922 g/mol. Dans l'Environnement, l'As peut prendre plusieurs états d'oxydation: -III, 0, +III (arsénite) et +V (arséniate) (Henke 2009). Les degrés d'oxydation de l'As les plus courants sont l'arsénite As(III) et l'arséniate As(V). Les espèces d'As(III) inorganiques incluent: H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (acide arsénieux), H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Les espèces d'As(V) inorganiques comprennent: H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (acide arsénique), H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. L'arsénite (As(III)) est plus mobile et beaucoup plus toxique que l'arséniate (As(V)). À fort potentiel d'oxydoréduction, la forme pentavalente prédomine et à pH neutre la forme H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> prédomine. Dans un milieu plus réducteur, les espèces d'As(III) sont majoritaires et l'arsine peut se former en conditions très réductrices.

Le chrome est un métal de transition de symbole chimique Cr et de masse atomique 51,996 g/mol. Bien qu'il existe plusieurs états d'oxydation du Cr (0, +II, +III, +IV, VI), les formes les plus stables et les plus présentes dans l'environnement sont les oxydes de Cr trivalent (+III) et hexavalent (+VI). Le Cr est un métal de transition qui peut exister sous état d'oxydation 0, +2, +3, +4 et +6. Seules les formes oxydées trivalentes et hexavalentes sont pertinentes dans le cas de bois traité. Les espèces de Cr(III) incluent: CrOH<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> pour les formes aqueuses et Cr(OH)<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pour les formes solides. Les espèces de Cr(VI) incluent: HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (formes aqueuses) et CrO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, NaCrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (formes solides).

Tout comme le Cr, le cuivre est un métal de transition dont le symbole chimique est Cu et dont la masse molaire est de 63,546 g/mol. Ce métal existe sous trois états d'oxydation différents: 0, +I et +II. Le Cu(II) est plus stable en solution aqueuse que le Cu(I). Le Cu peut former, entre autre, des oxydes et sulfites ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) et des composés halogénés ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ). Le Cu(II) existe aussi sous forme de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  et  $\text{Cu}(\text{CO}_3)$  ou encore combiné aux acides fulvique et humique (Santé Canada 1992).

### 2.3.3. Chimie des PCDDF

Les PCDDF peuvent être produites lors de la combustion ou l'incinération de déchets municipaux, de bois, de composés chlorés, de carburant (voie de synthèse de « novo »), lors de la production de produits chimiques (voie de synthèse dite « des précurseurs »), lors du raffinage du pétrole ou de la production de métaux ou d'électricité ou encore lors des activités volcaniques ou des feux de forêt (CCME 2001). L'incinération des déchets ainsi que la production de produits chimiques tels que le PCP (agent de préservation du bois), le 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (herbicide connu sous le nom d'Agent Orange), l'hexachlorophène (bactéricide) le chlorure de polyvinyle (PVC) sont les principales sources d'émissions de PCDDF dans l'Environnement (INSERM 2000). De nombreux pays ont réalisé un état des lieux de la teneur en dioxines dans les sols et établie des constats alarmants et des listes prioritaires d'intervention (Basler *et al.* 2001; Bodénan *et* Nowak 2005; CCME 2002; US Congress 2005).

Les PCDDF sont des halocarbures tricycliques planaires aromatiques chlorés dont la masse moléculaire peut varier entre 203 et 460 g/mol. Les molécules de PCDDF sont composées de deux cycles benzéniques interconnectés par un (PCDF) ou deux (PCDD) atomes d'oxygène (Figure 4). Les positions numérotées sur les structures de la Figure 4 peuvent être substituées par des atomes d'hydrogène ou de chlore.

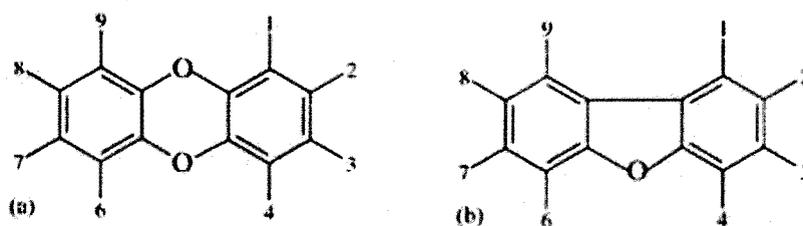


Figure 4 Structure chimique des polychlorodibenzo-p-dioxines (a) et des polychlorodibenzofuranes (b) (McKay 2002)

Les PCDDF constituent deux familles de 75 congénères de polychlorodibenzo-p-dioxine (PCDD) et de 135 congénères de polychlorodibenzofuranes (PCDF) (CCME 2001). Parmi ces 210 composés, il y a 17 congénères qui peuvent avoir des atomes du chlore au moins aux positions 2, 3, 7 et 8 de la molécule mère. Ces 17 congénères substitués en positions 2, 3, 7 et 8 sont toxiques pour un grand nombre d'animaux de laboratoire, ils résistent aux attaques chimiques, biologiques et physiques et, ainsi, s'accumulent dans l'environnement et dans les organismes vivants. La 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8- Cl<sub>4</sub>DD), aussi appelé "dioxine de Seveso", est considéré comme le composé le plus toxique fait par l'homme (PNUE 1999). Les structures et les facteurs d'équivalence de toxicité (TEF : Toxicity equivalent factor) des 17 congénères toxiques des PCDDF sont présentées à la Figure 5.

Les PCDDF sont des composés non polaires, hydrophobes avec des coefficients de partage eau/octanol (K<sub>ow</sub>) élevés. La solubilité de ces composés dans l'eau diminue au fur et à mesure que le nombre de chlore présents dans la molécule augmente alors que la solubilité dans les solvants organiques a tendance, elle, à augmenter (McKay 2002).

PCDDs	(N=7)	TEF	PCDFs	(N=10)	TEF
2,3,7,8-TCDD		1	2,3,7,8-TCDF		0,1
1,2,3,7,8-PeCDD		1	1,2,3,7,8-PeCDF		0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,1	2,3,4,7,8-PeCDF		0,5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,01	1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,1
OCDD		0,0001	2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,1
			1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,01
			1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,01
			OCDF		0,0001

Structure et TEF des 17 congénères PCDD et PCDF substitués en position 2,3,7,8 (• : atome de chlore)

Figure 5 Structure et des facteurs d'équivalence toxique des 17 PCDDF jugés toxiques pour l'Homme et l'Environnement (INSERM 2000)

## 2.4. Risques toxicologiques et écotoxicologiques

La toxicologie permet d'analyser et d'évaluer les risques à la santé reliés aux diverses substances chimiques qui nous entourent, et qui peuvent nous atteindre par différentes voies, telles que l'air extérieur et intérieur, l'eau potable, les sols contaminés et les aliments. Ces substances toxiques peuvent entraîner des effets aigus lorsque l'exposition humaine est importante, ou des effets chroniques à plus ou moins long terme lorsque l'exposition humaine est faible mais étendue sur une plus longue période de temps.

### 2.4.1. PCP

Le PCP est connu par les organismes mondiaux et nationaux pour être une substance dangereuse, toxique et possiblement cancérigène (US Congress 1995). En effet, le PCP est inscrit sur la liste des 126 polluants prioritaires de l'USEPA et de l'Union Européenne (UE 2000; USEPA 2003). Le PCP est considéré comme toxique à « toxicité aigüe ». Des cas d'intoxication graves pouvant aller jusqu'à une issue mortelle ont été observés. Les effets cancérigènes du PCP ne sont pas confirmés en raison du manque d'études concernant la toxicité du PCP, cependant, ce composé est classé comme potentiellement cancérigène par l'USEPA et l'IARC (ATSDR 2001). Plus précisément, une hématotoxicité et une foetotoxicité ont été identifiées mais les caractères mutagènes, cancérogènes et tératogènes sur l'Homme n'ont pas été prouvés.

Une exposition aiguë au PCP peut entraîner des lésions de la peau, des irritations des voies respiratoires pouvant aller jusqu'à la détresse respiratoire, des dommages au foie, aux reins, à la rate et au système nerveux et à fortes concentrations, il peut causer la mort par arrêt cardiaque ( $DL_{50} = 29 \text{ mg/kg}$ ) (Fisher 1991). Une exposition prolongée au PCP peut être la cause de maux de tête, de vomissements, d'étourdissements, d'anorexie, d'inflammation gastrique et intestinale lorsque le produit est directement ingéré (CCME 2003). La DJA (dose journalière admissible représente la quantité d'une substance qu'un individu moyen de 60 kg peut théoriquement ingérer quotidiennement, sans risque pour la santé) est évaluée à  $3 \mu\text{g}$  par kilogramme et par jour et la VME (valeur moyenne d'exposition est la concentration maximale admissible, pour une substance donnée, dans l'air du lieu de travail, où le travailleur est amené à travailler une journée entière) est estimée à  $5 \text{ mg/m}^3$ . La limite de qualité dans les eaux destinées à la consommation est de  $9 \mu\text{g/L}$  (World Health Organization 2008).

En plus de ses effets néfastes sur l'Homme, des études montrent que le PCP est hautement toxique pour les organismes aquatiques (invertébrés, poissons, algues, etc.) (Hedtke 1986). Sa présence dans l'environnement est problématique au niveau écotoxicologique dans la mesure où il existe peu d'étude sur la biodisponibilité et la bioaccumulation de ce polluant, et au niveau des eaux destinées à la consommation. Afin de mettre en évidence l'écotoxicité des PCP, on calcule la DL<sub>50</sub> ou dose létale 50. Cet indicateur mesure la dose de substance causant la mort de 50% d'une population animale donnée dans des conditions d'expérimentation précises. Pour le PCP, on obtient une DL<sub>50</sub> orale (sur une population de rat) égale à 117 mg/kg et une DL<sub>50</sub> cutanée de 96 mg/kg.

#### 2.4.2. ACC

Ces trois éléments ont largement été étudiés pour leurs impacts écotoxicologiques et sanitaires (Kabat-Pendias 2001; Lippmann 2000). L'ACC est considéré comme toxique de catégorie 1. C'est-à-dire qu'il est nocif par inhalation et par ingestion, irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires, sensibilisant par contact avec la peau et possède un pouvoir cancérogène. La dose létale orale (DL<sub>50</sub> orale) pour les rats est comprise entre 200 mg/kg et 2 000 mg/kg et la dose létale cutanée est inférieure à 2 000 mg/kg.

Certains composés de l'As sont connus par les organismes mondiaux et nationaux pour être des substances dangereuses pour la santé et pour être cancérogènes (USEPA, USNRC). L'inhalation chronique d'As peut causer des cancers du poumon alors qu'une ingestion de ce produit peut être à l'origine de maladies cardiovasculaires ou cérébrovasculaires, de diabète (Chen *et al.* 2007; Henke 2009), de problèmes de peau (hyperpigmentation ou kératoses), de lésions du système nerveux ou du système immunitaire (Duker *et al.* 2005) et de cancers du foie, de la vessie, de la peau ou de la langue (Henke 2009). Les formes les plus dangereuses de l'As sont les espèces minérales aux degrés d'oxydation As(III) et As(V), la première forme étant considérée comme la plus toxique mais la moins mobile dans l'environnement. Mis à part les sulfures, les composés minéraux les plus courants sont ses combinaisons avec l'oxygène: les arsénites As(III) et les arsénates As(V). Sa concentration ubiquitaire est de 1-2 µg/L dans les eaux et 15 mg/kg dans les sols. L'As forme également des composés organiques très stables, tant trivalents que pentavalents. La limite de qualité dans les eaux destinées à la consommation est de 10 µg/L (World Health Organization 2008).

Le Cr trivalent est un élément essentiel jouant un rôle important dans le contrôle du glucose et des lipides (Environnement Canada et Santé Canada 1994). L'inhalation de Cr(VI) peut provoquer des dommages du système respiratoire (asthme, bronchite, inflammation du larynx et des poumons), du foie (Kotas et Stasika 2000), du système nerveux (Baral et Engelken 2002) et du système immunitaire (Dang et Chen 2003). Selon Environnement Canada (1994), le Cr hexavalent appartient à la famille des substances cancérigènes. La toxicité du Cr(VI) semble due à sa forte capacité d'absorption au niveau cellulaire et à son fort pouvoir oxydant et corrosif. Le Cr est surtout toxique par ces espèces minérales au degré d'oxydation +6 noté Cr(VI). Les troubles de la santé qui lui sont associés commencent par des malaises puis s'amplifient pour aboutir à des cancers. La limite de qualité dans les eaux destinées à la consommation est de 50 µg/L (World Health Organization 2008).

Le Cu est un nutriment essentiel pour les plantes, les animaux et les êtres humains mais il peut s'avérer toxique lorsqu'il est ingéré en trop grandes quantités ou sur de longues périodes. Aucun effet cancérigène, mutagène ou neurotoxique n'a été mis en évidence chez les humains. Des expositions chroniques au Cu peuvent provoquer des dommages au foie et aux reins (CCME 1997b). Le Cu est le plus toxique lorsqu'il est ingéré sous forme sa forme soluble  $\text{Cu}^{2+}$ . La limite de qualité dans les eaux destinées à la consommation est de 2 mg/L (World Health Organization 2008).

#### 2.4.3. PCDDF

Certains congénères des PCDDF sont classés comme « possiblement » cancérigènes par l'USEPA. Des études montrent que la toxicité des PCDDF est directement liée au nombre de chlore portés par la molécule ainsi qu'à leur position, les composés substitués en para et méta (positions 2, 3, 7 et 8) semblent être plus toxiques (Patel 2003). La toxicité des PCDDF est liée à son fort caractère lipophile qui lui permet de traverser les membranes cellulaires et de se fixer ensuite sur le récepteur des hydrocarbures aryliques (ArH) (INSERM 2000). Une exposition à des teneurs élevées en PCDDF peut entraîner de la chloracnée, des déficiences pulmonaires, des déréglementations hormonales ainsi que de sévères dommages au développement, à la reproduction, au système immunitaire, au foie, aux glandes endocriniennes (CCME 2001; INSERM 2000; McKay 2002). Parmi les 210 congénères, seuls 17 (7 dioxines et 10 furanes) sont considérés comme toxiques. La 2,3,7,8-TCDD, (dioxine de Seveso) est considérée comme la substance la plus toxique créée par l'Homme (Hites 1990).

Afin de définir le degré de toxicité de chacune des PCDDF, un facteur d'équivalence toxique (FET ou TEQ en anglais) a été développé pour chaque congénère considéré comme toxique. Ce facteur permet de normaliser les substances « semblables à la dioxines » à une quantité équivalente à la 2,3,7,8-TCDD (congénère le plus toxique). À partir des différents facteurs d'équivalence toxique, la concentration en congénères présents dans une matrice peut être calculée à partir de l'Equation 1 où «  $C_i$  » représente la concentration de la dioxine ou de la furane considérée et «  $FET_i$  » son facteur d'équivalence toxique.

$$ÉTotal = \sum_{i=1}^n (C_i \times FET_i)$$

**Équation 1** Détermination de la concentration en PCDDF dans une matrice sous la forme d'équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD (CCME 2001)

## 2.5. Comportement des contaminants dans les sols

La présence dans les sols de contaminants organiques ou inorganiques à des teneurs très élevées peut s'avérer problématique pour l'environnement en fonction de la capacité d'accumulation, de la biodisponibilité et de la toxicité de ces contaminants. La nature du sol (teneur en matière organique, en oxyde de fer, d'aluminium ou de manganèse), son pH, son taux d'humidité et le type de contaminant présent sont autant de facteurs qui vont influencer le comportement du PCP, des PCDDF et de l'As, du Cr et du Cu dans le sol. De manière générale, la majorité des composés organiques et quelques inorganiques se lient ou s'adsorbent à la surface de l'argile, du limon, du sable entraînant plus particulièrement la contamination des particules fines présentes dans le sol (Sahle-Demessie *et al.* 2000). Plusieurs études (ADEME 1998; Khodadoust *et al.* 2005; Lespagnol 2003; Subramanian 2007) ont montré que ces contaminants sont principalement répartis et immobilisés dans les sols jusqu'à 30 cm (pour les métaux) et jusqu'à 60 cm (pour le PCP). La majorité (90%) de ces contaminants étant localisée dans les 10 premiers cm du sol. Les teneurs en PCP, PCDDF et en ACC sont nettement plus élevées à proximité de la source de la pollution, puis décroissent ensuite rapidement avec la profondeur. L'ACC, les PCDDF et le PCP sont donc fortement fixés au sol notamment à la matière organique, aux oxydes métalliques pour le Cr et aux phases minérales pour l'As, et sont donc très peu mobiles. Seuls d'importantes variations du pH et du potentiel d'oxydoréduction du sol sont susceptibles de mobiliser ces contaminants.

### 2.5.1. Mobilité du PCP

La présence de PCP dans les sols résulte des émissions liées à son utilisation comme co-biocides ou intermédiaire de synthèse et elle s'étend en générale sur les 60 premiers cm. Le phénomène d'adsorption du PCP dans les sols est principalement dû aux interactions électrostatiques entre les acides organiques présents dans les sols et le PCP. Le PCP peut également former des liaisons hydrogène inter-moléculaire avec les groupements carboxyliques (-COOH) de la matière organique du sol (Subramanian 2007). Le pH influence également fortement l'équilibre entre le PCP hydrophobe et l'anion pentachlorophenate et donc sa solubilité (Lee *et al.* 1990). Une diminution du pH rend le PCP moins soluble dans l'eau et favorise donc son adsorption aux particules du sol, le rendant de moins en moins biodisponible (CCME 1997b). Dans les sols basiques et humides, le PCP est majoritairement présent sous forme de phénolates, dont les interactions avec les composantes intrinsèques du sol sont plus faibles ce qui a tendance à favoriser le phénomène de lessivage du PCP (Banerji *et al.* 1993).

La teneur en carbone organique présent dans les sols joue également un rôle important dans le phénomène d'adsorption de ce contaminant. Selon Banerji *et al.* (1993), l'immobilisation du PCP dans les sols est grandement favorisée pour les sols dont les teneurs en carbone organique sont les plus importantes. Le PCP adsorbé peut être dégradé par les rayons du soleil (photolyse), par d'autres composés chimiques ou par certains microorganismes ou champignons mais ces processus de photodégradation ou de biodégradation peuvent s'étendre sur plusieurs jours voire plusieurs mois (ATSDR 2001). D'autres facteurs comme la surface spécifique, la taille des particules, les capacités d'échange anionique et cationique (respectivement CEA et CEC) et l'humidité influencent également sa spéciation (Khodadoust *et al.* 2005).

### 2.5.2. Mobilité des PCDDF

Pour les PCDDF, des études mettent en évidence une accumulation à la surface du sol et ce, indépendamment de sa texture en raison de leur quasi-insolubilité dans l'eau (Isosaari 2004; Kitunen *et al.* 1990). La migration verticale des PCDDF est assez faible puisque plus de 90% des PCDDF sont présents dans les 10 premiers cm du sol ce qui limite les risques de contamination des nappes phréatiques (INSERM 2000). L'immobilisation des PCDDF dans les premiers cm du sol est liée aux propriétés physico-chimiques de ces composés.

Le principal facteur influençant la mobilité des PCDDF est la matière organique par des interactions hydrophobes (Banerji *et al.* 1993). La mobilité de ces polluants dans les sols est surtout liée au transport de la matière organique dissoute ou des fines particules de sols dans l'air ou dans l'eau (UK Environment Agency 2009). Les PCDDF les plus chlorés peuvent persister dans l'environnement pendant de nombreuses années (Hites 1990). Les voies de dégradation les plus favorables dans l'environnement des PCDDF sont la biodégradation à l'aide de bactéries, levures et champignons et la photolyse par photodéchlorination (INSERM 2000). Ces processus de dégradation s'avèrent cependant très longs et dépendent fortement de l'exposition au soleil, des conditions climatiques, de la flore bactérienne du sol et de la forme dans laquelle se trouvent les contaminants (CCME 2001).

### 2.5.3. Mobilité de l'ACC

La description des sources de pollution à l'ACC dans les sols permet de mieux cerner la nature et la distribution de départ de ces éléments. Selon Chirenje et al. (2003), la contamination des sols par le Cr et le Cu est principalement concentrée dans les 15 premiers cm puis elle diminue avec la profondeur de sol, alors que l'As est plus mobile et semble se disséminer plus facilement à des profondeurs allant jusqu'à 15-30 cm. Ils sont principalement introduits sous forme aqueuse. L'As est présent sous sa forme pentavalente As(V), le Cr sous sa forme trivalente Cr(III) et le Cu sous sa forme cuprique Cu(II) (Henke 2009, Lespagnol 2003). La composition du sol a un impact important sur l'état d'oxydation des métaux et, par conséquent, sur leur mobilité. L'As est principalement lixivié sous forme d'arséniate As(V) et il est ensuite fixé sous cette forme dans la fraction résiduelle du sol (Zagury *et al.* 2008) ou aux hydroxydes d'aluminium et de fer présent. Sa forme trivalente est plus mobile car non chargée aux pH des sols (Henke 2009). Le Cr est lixivié lui aussi sous sa forme la plus oxydée Cr(VI), mais il est rapidement réduit en Cr trivalent par la matière organique présente dans le sol en conditions anaérobies et par les sulfures ou le Fe(II) en conditions anoxiques (Lespagnol 2003). La mobilité du Cr(III) dans les sols est très limitée car il forme facilement des précipités ou il s'adsorbe rapidement aux minéraux. Le Cu est lixivié sous forme de cation divalent et se retrouve complexé à la matière organique et aux hydroxydes de fer sous cette forme (Lespagnol 2003). Des études de spéciation réalisées par micro-spectroscopie à fluorescence X montrent que l'As est davantage séquestré par le Cu, sous forme d'arséniate de Cu  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que par les oxydes de fer et de manganèse (Grafe *et al.* 2008).

## 2.6. Gestion et restauration des centres de stockage

Le Canada est au deuxième rang après les États-Unis, à égalité avec le Royaume-Uni, concernant le volume de bois traité produit. La production canadienne de bois traité en 1999 était de près de 3,5 Mm<sup>3</sup> et le nombre de centres de traitement au Canada est resté autour de 65 pendant de nombreuses années (Stephens *et al.* 2001). Dans les pays scandinaves, il s'agit de plus de 500 sites d'entreposage de bois traité présentant une sérieuse contamination en PCP, PCDDF et/ou ACC, avec des impacts directs sur l'environnement (Ottosen *et al.* 2002). Des millions de tonnes de sols et de sédiments à travers le monde sont donc contaminées par des PCDDF et nécessitent une remédiation appropriée (Kulkarni *et al.* 2008). Les deux technologies employées sont la désorption thermique (procédé utilisée par Récupère Sol à St-Ambroise, Québec, Canada) et la déchloration chimique. Mais ces méthodes sont soit relativement onéreuses (désorption thermique), soit peu efficaces (la déchloration pouvant augmenter la toxicité équivalente des PCDDF). Aux États-Unis, plus de 60 sites ont été classés sur la liste de priorité nationale d'intervention (US Congress 1995). La contamination des sols des centres de traitement et de stockage du bois est une problématique rencontrée dans de nombreux pays et la gestion de ces sites a fait l'objet de nombreuses études (Barnes 2008; Groenier *et* Lebow 2006; US Congress 1995). La principale difficulté associée à leur gestion est la mixité des contaminants présents, aussi certaines méthodes thermiques et de biorestauration (procédé industrielle breveté Biotrol<sup>®</sup>) ont déjà été utilisées, mais s'avèrent peu efficaces pour traiter l'ensemble des contaminants.

Les contaminants étant immobilisés dans les sols et peu lixiviables naturellement, les méthodes hydrauliques (pompage, récupération de phases, gravitaire, écrémage) et par aération (*bioventing*, *bioslurping* et *air sparging*) sont difficilement applicables. Le traitement par lavage des sols est une technique de remédiation performante pour de nombreux contaminants. Le traitement peut également se faire par l'utilisation de méthodes physiques comme la flottation, et par des méthodes électrochimiques.

Les techniques de décontamination des sols des sites de bois traité ont été classées en trois groupes: les *techniques de destruction*: incinération, bioremédiation et déchloration; les *techniques d'immobilisation*: isolation physique, solidification et stabilisation; et les *techniques de séparation et de concentration*: lavage des sols, désorption thermique et extractions par des solvants. Le Tableau 3 regroupe les différentes options de décontamination et leurs effets vis-à-vis des principaux contaminants présents dans les sols.

**Tableau 3 Options de décontaminations des sites de bois traités (USEPA 1992)**

Contaminants	Méthodes destructives			Méthodes séparatives		
	Incinération	Déchlorination	Bioremédiation	Lavage	Extraction	Désorption
PCDDF	√	√	x	±	±	√
PCP	√	±	±	±	±	√
HAP	√	x	√	±	√	√
As Cr Cu	x	x	x	√	x	±
	± = effet potentiel		x = sans effet	√ = effet démontré		

## 2.6.1. Technique destructives

### 2.6.1.1. Incinération

Cette technique est l'une des plus anciennes utilisées pour traiter les déchets. Elle expose des contaminants organiques contenus dans les sols, les boues, les sédiments ou autres, à des hautes températures (environ 540°C). Deux combustions sont effectuées afin de s'assurer d'éliminer tous les déchets organiques. Les gaz de combustion sont refroidis jusqu'à 170°C pour minimiser la reformation d'organiques dans les émissions de cheminées. Les gaz sont ensuite traités par un équipement de contrôle de la pollution de l'air pour enlever les particules et les acides avant leur rejet dans la cheminée. L'incinération est efficace pour traiter le PCP, les HAP et les PCDDF, mais n'élimine pas les métaux présents dans les sols traités qui doivent être traités par une technique de stabilisation ou de solidification.

### 2.6.1.2. Déchlorination

La déchlorination chimique utilise des mélanges chimiques spéciaux pour traiter les sols, les boues, les sédiments ou les huiles. Une réaction chimique provoquée par les additifs supprime les atomes de chlore des polluants comme le PCP, les PCDDF. Sur les sites de traitement du bois, la déchlorination doit généralement être utilisée en combinaison avec d'autres technologies telles que la désorption thermique ou la bioremédiation car les méthodes ne fonctionnent pas avec des matériaux non chlorés, tels que les HAP. La déchlorination présente une efficacité certaine pour le traitement des PCDDF et, parfois aussi, pour le PCP.

### **2.6.1.3. Bioremédiation**

La bioremédiation utilise des microorganismes pour décomposer les contaminants organiques. Cette technique ressemble à celle utilisée dans le compostage. Les produits organiques sont finalement décomposés en dioxyde de carbone, eau, méthane, ou convertis en matières cellulaires microbiennes. La bioremédiation *in-situ* s'appuie sur les microorganismes qui existent déjà dans le sol. Elle est efficace pour le traitement des HAP légers mais pas pour celui des PCDDF ou des composés métalliques. Pour les traiter, il faut combiner la bioremédiation *in-situ* à une autre technique comme un pompage d'eau souterraine ou une lixiviation des sols. La bioremédiation permet, quant à elle, de traiter des sols un peu plus contaminés, mais nécessite une excavation donc des coûts supplémentaires. La bioremédiation est en générale une bonne méthode mais il faut que les sites à traiter soient choisis spécifiquement, car il s'agit d'une méthode spécifique à certains contaminants. Elle est inefficace pour le traitement des métaux comme l'ACC. Il n'y a pas de données valables quant à l'efficacité de la bioremédiation pour les PCDDF et des HAP lourds.

### **2.6.2. Techniques séparatives**

Les techniques de séparation et de concentration permettent de retirer les contaminants depuis la source même des sols et de les concentrer dans de plus faibles volumes de sol ou de solvant. Certaines de ces techniques nécessitent une excavation des sols, alors que d'autres permettent de les traiter sur place. Parmi les options pour traiter les sols excavés, on distingue le lavage des sols ou lixiviation, l'extraction par solvant et la désorption thermique. Le rinçage des sols est utilisé pour traiter les sols contaminés *in-situ* et *ex-situ* sur site.

#### **2.6.2.1. Lavage des sols**

Pour les retirer du sol, les contaminants sont d'abord dissouts dans une solution de lavage, puis concentrés dans un très faible volume de sol. Des additifs, comme des détergents ou des acides, peuvent être utilisés pour augmenter l'efficacité de la séparation. Les contaminants séparés et concentrés seront ensuite traités par d'autres techniques comme la bioremédiation ou l'incinération. Les eaux de procédé sont épurées et réutilisées dans le processus. Le lavage des sols reste la technique la mieux adaptée pour la décontamination des sols pollués par l'ACC et par le PCP, alors que les techniques destructives (thermiques et chimiques comme la déchlorination) sont les mieux adaptées pour les PCDDF (US Congress 1995).

#### **2.6.2.2. Extraction par des solvants**

L'extraction par solvant utilise des solvants organiques pour extraire les contaminants contenus dans des sols et des boues excavés. Les solvants sont des fluides organiques, par rapport au lavage des sols où l'on utilise de l'eau. Les contaminants organiques sont extraits dans le solvant, puis concentrés pour l'élimination à l'aide d'autres techniques. Dans les méthodes conventionnelles d'extraction par solvants, les alcools, les alcanes, les cétones, ou d'autres liquides similaires sont utilisés pour retirer les contaminants. Après avoir mélangé le solvant et la matière contaminée, le liquide est retiré et le solvant restant est chassé du sol. Le solvant, contenant maintenant les contaminants, est envoyé à un extracteur. Il est ensuite évaporé et recueilli pour la réutilisation, en laissant un résidu concentré de contaminants. L'extraction par solvant n'est pas une technique d'élimination. Les contaminants extraits ont besoin d'être traités par d'autres méthodes. Cette technique se révèle efficace pour traiter les HAP et, dans une moindre mesure, le PCP et les PCDDF. Les métaux ne sont pas concernés par cette méthode.

#### **2.6.2.3. Désorption thermique**

La désorption thermique utilise la chaleur et l'agitation pour évaporer et séparer, mais pas pour éliminer les contaminants organiques des sols, boues et sédiments. Ce processus utilise des séchoirs rotatifs, des vis thermiques, des extracteurs à vapeur et des chambres de distillation. Le matériel contaminé est chauffé entre 90 et 530°C pour évaporer, séparer et concentrer les contaminants organiques. L'avantage de la désorption thermique est que le volume des contaminants séparés qui exigent la destruction éventuelle ou la conservation est considérablement réduit par le processus. Les contaminants séparés doivent être traités par d'autres techniques comme l'incinération ou la neutralisation chimique. Les contaminants sont capturés par condensation ou par adsorption sur charbon actif. La désorption thermique permet l'enlèvement de certains métaux mais s'avère peu efficace pour l'ACC. Elle permet de traiter les PCDDF, le PCP et les HAP.

#### **2.6.3. Techniques d'immobilisation des contaminants**

Une autre alternative pour la remédiation des sites pollués repose sur l'excavation du matériel contaminé. Pour certaines situations (très forte contamination ou contamination confinée), l'excavation, le transport et le stockage dans un site fermé (avec ou sans traitement préalable) peut être envisagé.

#### **2.6.3.1. Stabilisation et solidification**

Malgré un bon traitement, il reste certains contaminants. Pour cette raison, diverses stratégies de contrôle (panneau d'avertissement, bouchons de sol, revêtements, etc.) à long terme sont utilisées pour limiter l'exposition humaine. La zone contaminée peut être couverte par de la terre non-contaminée ou par des plantes adéquates. Des techniques plus sophistiquées peuvent être utilisées comme une barrière en argile composite, une géo-membrane (plastique), une couche de drainage, une couche protectrice, une couche de végétation ou un bouchon d'asphalte durci. Ces techniques peuvent limiter l'exposition humaine directe, permettant un meilleur ruissellement de l'eau et drainage, et de limiter les infiltrations d'eau de surface et la contamination des eaux souterraines.

#### **2.6.3.2. Isolation physique**

Les techniques de solidification et de stabilisation peuvent être utilisées pour réduire la mobilité des contaminants résiduels dans les sols. La solidification désigne des techniques qui intègrent les déchets dans un matériau solide. La stabilisation désigne des techniques qui modifient chimiquement ou lient le matériau pour réduire sa mobilité. Des cendres volantes et de chaux, du ciment et d'autres matériaux semblables sont couramment utilisés. Le matériau peut être injecté dans le sol. Ces techniques d'immobilisation sont les plus fréquemment utilisées pour le contrôle des contaminants inorganiques, tels que les composés métalliques utilisés sur des sites de traitement de bois. L'immobilisation est également utilisée pour des nettoyages des HAP et du PCP, bien que cette solution soit toujours préoccupante pour l'avenir puisque les contaminants sont laissés sur le site. L'isolation physique n'est pas utilisée sur des sites avec des niveaux élevés de contamination organique. Toutefois, la solidification ou la stabilisation peuvent être utilisées à la suite d'un lavage des sols ou d'une bioremédiation.

#### **2.6.4. Synthèse**

Un récapitulatif des différentes études de traitement des sols contaminés par des composés organiques ou inorganiques est présenté au Tableau 4. Ces techniques, détaillées dans la partie suivantes, sont classées selon les méthodes suivantes: traitement biologique, désorption thermique, déchlorination chimique ou mécano-chimique, extraction par des solvants, lavage des sols, lavage acide/basique et solubilisation par des agents chélatants.

**Tableau 4 Efficacité de solubilisation de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDD/F pour différents types de traitement des sols (données compilées par Lucie Coudert)**

Conditions opératoires	Teneurs initiales	Rendement d'extraction (%)	Références
<b>Traitement biologique</b>			
Prétraitement par lavage avec flocculant + Procédé Biotrol®		PCP: 96-98%	USEPA (1992)
0,5 g de biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> et <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 7 jours	[PCP] <sub>0</sub> = 10 mg/kg	PCP: 10-20%	Dercová <i>et al.</i> (2007)
0,5 g de biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> et <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 14 jours		PCP: 20-65%	
0,5 g de biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> et <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 28 jours		PCP: 40-65%	
0,5 g de biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> et <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 7 jours	[PCP] <sub>0</sub> = 100 mg/kg	PCP: 5-20%	
0,5 g de biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> et <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 14 jours		PCP: 5-10%	
0,5 g de biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> et <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 28 jours		PCP: 20-40%	
Biomasse: <i>Trametes versicolor</i> , t = 175 semaines	[PCP] <sub>0</sub> = 1 000 mg/kg	PCP: 95%	Walter <i>et al.</i> (2005)
<b>Désorption thermique</b>			
Présence de CaO (10%), débit de sol = 40-80 kg/h, T = 400°C	[PCP] <sub>0</sub> = 2 900 mg/kg [PCDDF] <sub>0</sub> = 74,9 µg/kg	PCP: > 99,9% PCDDF: 97,9%	Speir <i>et al.</i> (1997)
Présence de CaO (10%), débit de sol = 40-80 kg/h, T = 450°C		PCP: > 99,9% PCDDF: 99,9%	
<b>Déchloration chimique ou mécano-chimique</b>			
Ratio Cl (PCDDF du sol)/CaO = 1/4, Billes d'acier inoxydable ou en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Présence de SiO <sub>2</sub> , t = 1 h		PCP: 98,4%	Wei <i>et al.</i> (2009)
3 traitements mécano-chimique en présence de CaO (ratio sol: CaO = 1: 20), 700 rpm, t = 15 min		OCDD: > 99% OCDF: > 99%	Nomura <i>et al.</i> (2005)
<b>Extraction par des solvants</b>			
Ratio sol/Diméthyléther = 1/1, T = 48°C, t = 25 min, P = 150-350 psi	[PCP] <sub>0</sub> = 1 490 mg/kg [PCDDF] <sub>0</sub> = 15 600 µg/kg	PCP: 95,1% PCDDF: 95,2%	Sahle-Demessie <i>et al.</i> (2000)

**Tableau 4 Efficacité de solubilisation de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDD/F pour différents types de traitement des sols (données compilées par Lucie Coudert) (suite)**

Conditions opératoires	Teneurs initiales	Rendement d'extraction (%)	Références
<b>Lavage des sols</b>			
Eau / MeOH 100/0, T = 25°C	[PCP] <sub>0</sub> = 99 mg/kg	PCP: 50%	Khodadoust <i>et al.</i> (1999)
Eau / MeOH 50/50, T = 25°C		PCP: 88%	
Eau / MeOH 5/95, T = 25°C		PCP: 81%	
Eau / MeOH 0/100, T = 25°C		PCP: 52%	
Ratio sol/solution = 1/20, [Acide lactique] = 100%, T = 25°C	[PCP] <sub>0</sub> = 100 mg/kg	PCP: 70%	Subramanian (2007)
	[PCP] <sub>0</sub> = 137 mg/kg	PCP: 60%	
Ratio sol/solution=1/6, T=49°C, pH=9, Surfactant Makon 12 = 3% en masse	[PCP] <sub>0</sub> = 1 206 mg/kg [PCDD/F] <sub>0</sub> = 29 µg/kg	PCP: 82,6% PCDDF: 10,3%	Sahle-Demessie <i>et al.</i> (2000)
Ratio sol/solution=1/6, T=49°C, pH=9, Surfactant Ipegal CA 720 = 3% en masse		PCP: 63,5% PCDDF: 17,2%	
Ratio sol/solution=1/6, T=49°C, pH=9, Sans surfactant		PCP: 70,1% PCDDF: 20,7%	
Triton X-100 (non ionique) 1%	[PCP] <sub>0</sub> = 1 000 mg/kg	PCP: 85%	Mulligan <i>et Eftekhari</i> (2003)
JBR 425 (anionique) 1%		PCP: 60%	
T = 30°C, pH = 6,5, [SDS] = 0,0012 M	[PCP] <sub>0</sub> = 332 mg/kg	PCP: 74,7%	Banerji <i>et al.</i> (1993)
T = 30°C, pH = 6,5, [SDS] = 0,0015 M	[PCP] <sub>0</sub> = 224 mg/kg	PCP: 30,4%	
T = 30°C, pH = 6,5, [SDS] = 0,0030 M		PCP: 89,7%	
100 g de sol dans 200 mL de sol de lavage ([S,S]-EDDS 0,1M, Brij 98 à 2%, pH 9, t = 20 min)	[As] <sub>0</sub> = 230 mg/kg, [Cr] <sub>0</sub> = 190 mg/kg, [Cu] <sub>0</sub> = 290 mg/kg, [PCP] <sub>0</sub> = 5 mg/kg	As: 70% Cr: 75% Cu: 80% PCP: 90%	Riveiro-Huguet <i>et Marshall</i> (2011)
Extraction à l'aide d'un surfactant 5% (Polyoxyéthylène 10 Lauryléther) assistée par micro-ondes, t = 3 min, P = 700 W		PCP: 100%	Santana <i>et al.</i> (2005)
10 g de sol + 1 g de cyclodextrine 1 - 28 jours - α-cyclodextrine (ACD)		PCP: -% - 45%	Catham <i>et al.</i> (2006)
10 g de sol + 1 g de cyclodextrine 1 - 28 jours - β-cyclodextrine (BCD)		PCP: -% - 50%	
10 g de sol + 1 g de cyclodextrine 1 - 28 jours - Hydroxypropyl-α-cyclodext. (HPACD)		PCP: 81% - 96%	
10 g de sol + 1 g de cyclodextrine 1 - 28 jours - Hydroxypropyl-β-cyclodext. (HPBCD)		PCP: 17% - 73%	
10 g de sol + 1 g de cyclodextrine 1 - 28 jours - Hydroxypropyl-γ-cyclodext. (HPGCD)		PCP: 58% - 80%	

**Tableau 4 Efficacité de solubilisation de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDD/F pour différents types de traitement des sols (données compilées par Lucie Coudert) (suite)**

Conditions opératoires	Teneurs initiales	Rendement d'extraction (%)	Références
<b>Lavage acide/basique</b>			
Ratio Sol/Liquide = 30 g/L, t = 1 h, [HCl] = 1 à 6 M	[As] <sub>0</sub> = 8 mg/g [Cu] <sub>0</sub> = 4 mg/g	As: 64-92% Cu: 41-51%	Moutsatou <i>et al.</i> (2006)
Ratio Sol/Liquide = 30 g/L, t = 1 h, [EDTA] = 0,1 M		As: 13% Cu: 41%	
Ratio Sol/Liquide = 30 g/L, t = 1 h, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 6 M		As: 80% Cu: 30%	
Ratio Sol/Liquide = 30 g/L, t = 1 h, [HNO <sub>3</sub> ] = 6 M		As: 11% Cu: 10%	
Ratio Sol/Liquide = 1/1, t = 1 h, HNO <sub>3</sub>	[As] <sub>0</sub> = 105 mg/kg	As: 1%	Elgh-Dalgren <i>et al.</i> (2009)
Ratio Sol/Liquide = 1/1, t = 1 h, Acide oxalique		As: 74%	
Ratio Sol/Liquide = 1/1, t = 1 h, NaOH		As: 35%	
Ratio Sol/Liquide = 1/1, t = 1 h, MGDA		As: 3%	
50 g de sol, t = 6 h, [HCl] = 2 M	[As] <sub>0</sub> = 1 710 mg/kg	As > 99%	Jang <i>et al.</i> (2007)
50 g de sol, t = 6 h, [NaOH] = 2 M		As > 99%	
40 kg de sol, ratio Sol/Liquide = 1/10, pH 2-3, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[As] <sub>0</sub> = 41 mg/kg	As: 70%	Ko <i>et al.</i> (2005)
40 kg de sol, ratio Sol/Liquide = 1/10, pH 2-3, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		As: 75%	
40 kg de sol, ratio Sol/Liquide = 1/10, pH 2-3, HCl		As: 63%	
<b>Solubilisation par des agents chélatants</b>			
2 g de sol dans 40 mL de solution de lavage, T = 25°C, t = 24 h, [EDTA] = 0,01 à 1 M		As: 65-80%	Lee <i>et al.</i> (2004)
3 g de sol, 20 mL EDTA, Brij 98 à 30 g/L	[Cr] <sub>0</sub> = 8,4 mmol/kg [Cu] <sub>0</sub> = 43 mmol/kg	Cr: 41% Cu: 49%	Eshan <i>et al.</i> (2006)

## 2.7. Techniques de solubilisation des contaminants

### 2.7.1. Composés organiques

La solubilisation du PCP dépend de la composition du sol notamment de sa capacité d'échange anionique (teneur en métaux), de sa teneur en matière organique (acides humiques et fulviques) et de son pH<sub>zpc</sub> (pH de point de charge nulle). Par ailleurs, la température a une forte influence sur la désorption du PCP contenu dans les sols et est optimale à 75°C (Tse *et al.* 2002). Le comportement du PCP en milieux acide et basique au niveau de son extraction des sols est sujet à discussion.

En se basant sur le pKa (4,75) et la solubilité du PCP dans l'eau sous sa forme protonée (14 mg/L), certains auteurs sont d'avis que le PCP est moins complexé par la matière organique et plus soluble en solution pour des pH basiques et donc son extraction dans ce milieu y serait favorisée (Fabre *et al.* 1990; Xiao *et al.* 2008). D'autres auteurs suggèrent que le PCP en milieu basique (sous la forme ionisée) est plus fortement lié à la surface du sol et, ainsi, plus résistant à la désorption. Sous sa forme protonée, la sorption du PCP en milieu acide serait complètement réversible (Banerji *et al.* 1993; DiVincenzo *et al.* 2001; Khodadoust *et al.* 1999). Les principales techniques (*in-situ* ou *ex-situ*) pour la remédiation des sols contaminés par les PCDDF sont la dégradation radiolytique, la déchlorination catalytique, le traitement à l'eau supercritique, la désorption thermique, la photolyse *in-situ*, les extractions par des solvants ou des gaz liquéfiés, la distillation, la mécano-chimie (processus de déchlorination mécanique et chimique) et les processus de biodégradation (Birke *et al.* 2004; Isosaari 2004; Kulkarni *et al.* 2008). Des études de bioremédiation (Jonhson 2008) ont également été réalisées et le procédé Biotrol® a fait l'objet d'un brevet (USEPA 1992). La solubilisation avec des solvants organiques ou des surfactants a montré de bons résultats (Sahle-Demessie *et al.* 2000). Extraction par désorption thermique

La désorption thermique, moins consommatrice en énergie, permet la vaporisation ou la désorption des contaminants, mais pas leur destruction contrairement à l'incinération. Le chauffage du sol entre 90 et 540°C permet d'évaporer, de séparer physiquement le sol et le contaminant puis de concentrer ce dernier. Cette méthode de remédiation permet à la fois de réduire le volume de déchets à gérer, mais même s'il s'avère très efficace pour les contaminants organiques, il ne l'est pas pour les contaminants inorganiques (US Congress 1995). Un procédé de désorption thermique LT<sup>3</sup>- HT permettant simultanément l'élimination du PCP et des PCDDF présents dans les sols a été développé à échelle pilote en Floride, aux États-Unis. Ce procédé traite environ 25 t sol/h. La première étape consiste à sécher le sol à faible température (90°C), alors que la seconde étape permet l'évaporation à très haute température (540°C) des contaminants chlorés (Young *et al.* 2000). Les études effectuées par Speir *et al.* (1997) aux échelles laboratoire et pilote révèlent l'influence de la température de désorption sur l'efficacité du procédé. Les essais réalisés à des températures inférieures à 400°C entraînent la formation de dioxines les plus toxiques. L'influence de la température est plus faible pour la dégradation du PCP présent dans les sols (teneurs finales inférieures à 0,01 mg/kg pour 400°C et 450°C) que celle observée pour les PCDDF ([PCDDF]<sub>f</sub> = 1,57 µg/kg à 400°C versus [PCDDF]<sub>f</sub> = 0.083 µg/kg à 450°C).

### **2.7.1.1. Destruction par incinération**

L'incinération de sols contaminés par des PCP ou des PCDDF est l'une des techniques les plus anciennes. Elle consiste à chauffer le sol à 870-1 200°C en présence d'air entraînant ainsi la combustion et la destruction des composés organiques. La combustion de sols fortement contaminés en PCDDF à des températures supérieures à 1 000°C permet l'enlèvement de plus de 99% des PCDDF (Isosaari 2004). Ce mode de traitement s'avère très efficace pour l'enlèvement du PCP et des PCDDF présents dans le sol, mais il est également très onéreux et nécessite un apport en énergie très important.

### **2.7.1.2. Photodégradation**

La photodégradation *in-situ* or *ex-situ* des composés organiques présents dans le sol s'avère être une technique de remédiation efficace pour de faibles teneurs en PCDDF. Toutefois, ces réactions de photodégradation induites par les rayons UV entraînent la formation de composés moins chlorés donc plus toxiques en termes de toxicité équivalente (Kulkarni *et al.* 2008). Cette méthode de traitement nécessite l'ajout d'un solvant organique qui permet la formation d'un film transparent et brillant à la surface du sol. La présence de ce film facilite la photodégradation des contaminants chlorés présents dans le sol lors de l'irradiation par les rayons UV du soleil ou des lampes UV. Des essais de photodégradation des PCDDF par les rayons UV du soleil ou de lampes UV en présence d'huile d'olive ont été réalisés par Isosaari *et al.* (2004). Après 4 jours d'irradiation par les rayons du soleil (0,65 kJ/g) d'une couche de 1 cm de sol ayant subi des ajouts d'huile d'olive (20% en masse), 48% des PCDDF ont été photodégradés. La présence d'huile d'olive augmente la solubilité des PCDDF favorisant ainsi leur photodégradation.

### **2.7.1.3. Bioremédiation**

Les techniques de bioremédiation font appel à l'utilisation de microorganismes (bactéries, champignons, levures) pour solubiliser les contaminants présents dans le sol. Ces microorganismes vont dégrader les contaminants organiques en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), en eau (H<sub>2</sub>O) et en méthane (CH<sub>4</sub>) en conditions anaérobies ou les convertir en matériaux nécessaires aux cellules. Les travaux de Bollag (1992) portent sur l'immobilisation des chlorophénols dans la matrice organique du sol. Cette technique est utilisée pour transformer les contaminants et réduire leur toxicité et leur mobilité. Les chlorophénols dont le noyau aromatique est un accepteur d'électron sont complexés par les fonctions carboxyliques des acides humiques du sol. D'autres techniques de bioremédiation portent sur la transformation des contaminants organiques chlorés à l'aide de microorganismes (Cabana *et al.* 2007).

Un procédé de bio-traitement, nommé Biotrol<sup>®</sup>, a été développé dans les années 1990. Ce procédé est constitué d'une étape de prétraitement qui consiste en un lavage du sol en présence d'un agent de floculation, suivie d'un traitement biologique. Il permet l'enlèvement de 96 à 98% du PCP fixé au sol (USEPA 1992). Un traitement *in-situ* en conditions aérobies des sols contaminés par des composés organiques a été développé (Procédé DARAMEND<sup>®</sup>). Ce procédé permet d'enlever près de 96% du PCP initialement présent dans le sol. Ce procédé consiste en l'injection d'amendements et de nutriments favorisant le développement de la biomasse indigène présente dans les sols afin de biodégrader le PCP (USEPA 1997). Ce procédé s'avère cependant inefficace dans les cas de contamination mixte avec du PCP et des métaux et n'a pas été testé pour les PCDDF. L'un des avantages de la bioremédiation est le faible coût des matières premières et la possibilité de traitement des sols *in-situ* à condition d'ajouter des nutriments dans le sol afin de permettre le développement de la biomasse. Cette technologie ne s'avère cependant pas efficace pour les sols fortement contaminés ou pour ceux contaminés de longues dates en raison de la forte adsorption du contaminant au sol (Sahle-Demessie *et al.* 2000). Les études réalisées par Dercovà *et al.* (2007) montrent une baisse d'efficacité significative des procédés biologiques lorsque la concentration initiale en PCP est trop élevée (20-40% versus 40-65% pour des teneurs initiales de 100 et 10 mg/kg respectivement). Les études Puhakka (2010) montrent une très bonne décontamination des sols en tri, tétra et pentachlorophénol lors de processus de biorémédiation en lits fluidisés avec des enlèvements supérieurs à 99%.

Les études concernant la dégradation biologique des PCDDF montrent que cette dernière peut se faire par déchloration en milieu réducteur et anaérobie ou par dioxygénation en milieu aérobie. Lors de ces processus microbiologiques, les atomes de chlore sont substitués par des atomes d'hydrogène, rendant la molécule moins toxique (Jonhson 2008). Les travaux de Jonhson (2008) sur la biorémédiation des contaminants organiques indiquent que cette approche ne permet toutefois pas de décontaminer les sols en raison de l'augmentation de la toxicité des PCDDF lors de leurs déchloration.

#### **2.7.1.4. Extraction par des solvants organiques**

De nombreuses techniques utilisant des solvants différents ont fait l'objet d'étude. Les solvants utilisés le plus couramment sont le méthanol, l'éthanol, l'acétone, l'hexane ou le toluène. Selon le solvant utilisé, le lavage des sols est une technique relativement coûteuse, mais très performante pour la remédiation des substances organiques et, plus particulièrement, pour les composés organiques chlorés (Khodadoust *et al.* 1999 et 2005).

L'utilisation de solvants polaires (méthanol, éthanol, acétone, acétonitrile), ou apolaires (hexane, dichlorométhane) permet d'obtenir de bons rendements d'extraction pour les contaminants organiques, mais s'avère inefficace pour les métaux (US Congress 1995). Des rendements satisfaisants de décontamination des sols en PCP ont été montrés avec l'utilisation de ces deux types de solvants organiques (Lee *et al.* 1998, Di Corcia 1973, Tsuda *et al.* 1999). Une étude réalisée par Khodadoust *et al.* (1999) révèle l'efficacité de traitement par lavage à base de mélanges d'eau et de méthanol pour la désorption du PCP, plutôt que de lavages réalisés seulement à l'eau ou avec du MeOH. Les rendements d'extraction du PCP obtenus avec des mélanges composés à 0 – 50 – 95 et 100% de MeOH sont respectivement de 50 – 88 – 81 et 52%. D'après You et Liu (1996), l'ajout de surfactant permet d'améliorer la solubilisation des contaminants, mais il est important de bien sélectionner ce dernier. En effet, leurs résultats révèlent que l'ajout de SDS (dodécylsulfate de sodium) à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC) améliore significativement la désorption du PCP, alors que le surfactant non ionique Triton X-100 inhibe la désorption de ce contaminant. Selon Sahle-Demessie *et al.* (2000), après deux étapes de 25 min en présence de diméthyléther à 48°C, plus de 95% du PCP et des PCDDF initialement présents dans les sols sont solubilisés. Cependant, cette méthode de traitement est inefficace pour les métaux. La solubilisation des PCDDF est également favorable dans l'éthanol. En effet, entre 80 et 98% d'enlèvement des PCDDF est observé après 10 lavages de 30 min réalisés avec une solution composée à 75% d'éthanol (Jonsson *et al.* 2010) pour des sols contenant initialement entre 30 et 1 000 pg/g. L'éthanol est un solvant peu onéreux, peu dangereux et non persistant dans l'environnement. Il a également été utilisé pour décontaminer des sols en HAP (Khodadoust *et al.* 2005). On peut également mentionner l'utilisation d'autres composés dédiés à l'extraction des composés organiques comme le PCP tel que les cyclodextrines (Khodadoust *et al.* 2005), les rhamnolipides (Berselli *et al.* 2004) et les solvants polymères (Hurter *et al.* 1992).

Des solvants partiellement miscibles ou insolubles dans l'eau réduisent l'efficacité de l'extraction. La solubilité des polluants organiques dans le solvant et sa miscibilité avec l'eau sont des facteurs importants pour le choix du solvant, de même que son coût et sa toxicité. De plus, ils doivent être biodégradables, ou du moins, ne pas être persistants dans les sols ou l'environnement, ne pas être toxiques, et leur prix doit être raisonnable pour envisager une application à l'échelle industrielle.

#### **2.7.1.5. Extraction par des acides/bases**

Le lavage des sols est une technique de traitement des sols de plus en plus employée dans le cas de contamination mixte. Ce procédé de remédiation fait appel à une solution aqueuse acide, neutre ou basique pour solubiliser les contaminants. Le comportement du PCP lors de traitement en milieu acide ou basique diffère en fonction des auteurs. Selon Banerji *et al.* (2003), une augmentation du pH de la solution de lavage favorise la solubilisation du PCP puisque ses interactions avec le sol sont plus faibles, alors que la sorption du PCP en milieu basique semble irréversible selon d'autres auteurs DiVincenzo *et Sparks* (2001). Les acides organiques comme l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) ou l'acide citrique sont depuis longtemps utilisés comme complexant des métaux et de certains composés organiques (Khodadoust *et al.* 2005). L'acide lactique a fait l'objet d'une étude par Subramanian (2007) pour ses propriétés à extraire le PCP des sols. Les esters de l'acide lactique ont montré également de bonnes capacités à extraire des huiles, des graisses et des pesticides (Henneberry *et al.* 2004). De plus, des essais sur des métaux comme le plomb et le zinc ont montré une excellente extraction (Khodadoust *et al.* 2005). L'avantage de l'utilisation de cet acide réside dans sa capacité à se biodégrader complètement dans l'environnement en moins de 5 jours. Il est également peu volatile, complètement miscible dans l'eau et non toxique. En raison de ces spécificités, il peut être considéré comme un solvant vert (Datta *et al.* 2006). Les essais d'extraction du PCP par l'acide lactique ont montré une capacité d'extraction de 85% pour une concentration dans l'eau de 25% et un ratio solide/liquide (S/L) de 1 g pour 20 mL et cela en 1 h (Subramanian 2007). Du fait de son  $pK_a = 4,75$ , de la très faible solubilité du PCP dans l'eau et de la très forte solubilité du pentachlorophénate de sodium (PCP-Na), un procédé d'extraction analytique à l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été testé (Xiao *et al.* 2008). Pour un pH supérieur à 7, le PCP est majoritairement sous forme anionique (99%) (World Health Organization 1989), sa mobilité est accrue par sa décomplexation de la matière organique du sol et sa solubilité augmente. Des essais d'extraction ont montré un abattement du PCP de 90% en 20 min pour un ratio de 1 g de sol dans 8 mL de solution à un pH 12,5.

#### **2.7.1.6. Extraction par des surfactants**

L'utilisation de surfactants pour le lavage des sols et de plus en plus étudiée, grâce à leurs propriétés amphotères, pour extraire aussi bien les composés organiques comme le PCP (Paterson *et al.* 1999, Olea *et al.* 2003) ou les HAP, que les métaux (Khodadoust *et al.* 2005). La présence de composés hydrophobes dans les sols requiert l'ajout de surfactant cationique, anionique ou non ionique (US Congress 1995).

Grâce à leurs propriétés, ils augmentent la solubilité des contaminants et la formation de micelles que l'on peut ensuite récupérer grâce à des procédés comme la flottation. Leur utilisation permet de réduire le volume de solvant, leurs coûts sont abordables et ils sont généralement peu toxiques. La pré-concentration et l'extraction du PCP ont été étudiées avec l'utilisation du polyoxyéthylène glycol monoocetyl éther (POE) (Frankewich *et al.* 1994), du Cétrimide (Jin *et al.* 1999), du Triton X-114 (Calvo Seronero *et al.* 2000) ou du polyoxyéthylène lauryl éther (POLE) (González-Toledo *et al.* 2001). Les principaux surfactants pour l'extraction du PCP dans les sols ont été étudiés par You *et al.* (1996), Mulligan *et Eftekhari* (2003) et Kumar *et al.* (2008): il s'agit du sodium dodécyl sulfate (SDS) et du Triton X-100 (TX-100). Le Tergipol NP10, un surfactant non-ionique, a été étudié dans le cadre de l'adsorption du PCP dans les sols (Park *et al.* 2003). L'étude d'Elgh-Dalgren *et al.* (2009) a porté sur une extraction simultanée des HAP et de l'As par des solutions surfactantes, le surfactant le plus performant est l'AG 6202. Un procédé permettant le traitement d'effluents contaminés à la fois par des HAP et des métaux comme le plomb grâce au Cocamidopropyl hydroxysultaine (CAS) a été développé avec succès (Mouton 2008).

Plusieurs études mettant en évidence l'importance du choix de surfactant à utiliser en fonction du type de contaminant considéré ont été réalisées au cours de ces dernières années. Selon, Sahle-Demessie *et al.* (2000), le surfactant Makon 12, qui possède une longue chaîne carbonée, extrait 2 à 4 fois plus de composés organiques que l'Ipegal CA720. Leurs essais montrent également qu'un simple lavage à l'eau s'avère plus efficace pour la solubilisation des PCP et des PCDDF (70,1% et 20,7% respectivement) qu'un lavage en présence d'Ipegal CA720 (63,5% pour le PCP et 17,2% pour les PCDDF). Selon Mulligan *et Eftekhari* (2003), la nature mais aussi la forme sous laquelle se trouve le surfactant joue un rôle important sur son efficacité de solubilisation du PCP ou des PCDDF. L'utilisation de surfactant sous forme de mousse s'avère plus efficace que sous forme liquide car la présence de bulles facilite la désorption par évaporation des contaminants organiques. Des études complémentaires ont été réalisées afin d'évaluer l'efficacité de biosurfactants pour l'enlèvement du PCP avec notamment des rhamnolipides (le plus efficace) fabriqués par les espèces de *Pseudomonas aeruginosa*. Les résultats indiquent que près de 60-61% du PCP est extrait de sols contenant initialement 1 000 mg/kg (Mulligan 2005).

### 2.7.2. Métaux et métalloïdes

L'utilisation d'acides (chlorhydrique, sulfurique et nitrique) est depuis longtemps considérée comme la technique la plus performante pour solubiliser les métaux dans les sols et d'autres matrices polluées et a été largement étudiée (Dermont *et al.* 2008; Janin *et al.* 2009a; Peters 1999). La solubilisation des métaux contenus dans les sols dépend du type de sol (composition en limon, sable et argile), du pH du sol, de la nature, de la concentration et du pH de la solution de lavage ainsi que du type de contaminant et de sa teneur initiale mesurée dans le sol (Nelson-Neale *et al.* 1997). Des conditions trop acides ne sont, cependant, pas favorables à la remédiation des sols car elles entraînent une dénaturation de la structure du sol le rendant inutilisable pour la végétation (Nelson-Neale *et al.* 1997).

Plusieurs procédés d'extraction chimique basés sur la combinaison de deux agents chimiques différents, d'acides inorganiques (acide sulfurique et acide phosphorique) et d'oxydant (peroxyde d'hydrogène) ont également été étudiés tout comme la combinaison d'un agent complexant (acide oxalique ou acide citrique) avec des acides inorganiques ou des oxydants (acide sulfurique, phosphorique, ammoniac ou peroxyde d'hydrogène) ou en combinant l'acide oxalique avec l'EDTA ou le NTA (acide nitrioloacétique) (Elgh-Dalgren *et al.* 2009; Walter *et Cuevas* 1999). L'étude d'Elgh-Dalgren *et al.* (2009) sur un sol issu d'un centre de stockage contaminé par des HAP et de l'As teste de nombreux agents de lavage tels que l'oxalate, des surfactants, de l'hydroxyde de sodium et des combinaisons de surfactants avec de la chaux ou de la soude. Le NaOH a fait l'objet de plusieurs travaux pour solubiliser l'As dans le domaine minier avec des lavages successifs avec HCl et NaOH (Jang *et al.* 2007), mais également le Cr (Nelson-Neale *et al.* 1997) et le Cu (McGrath *et Cegarra* 1992). Selon Elgh-Dalgren *et al.* (2009), la solubilisation de l'As est plus favorable en milieu basique (NaOH) avec près de 35% d'As solubilisé qu'en milieu acide (HNO<sub>3</sub>) avec seulement 1% de l'As extrait. Cette observation est confirmée par les résultats obtenus par Jang *et al.* (2007). En effet, à concentration égale dans la solution de lavage (0,2 M), l'hydroxyde de sodium s'avère plus efficace que l'acide chlorhydrique. À des concentrations plus élevées, plus de 99% de l'As présent est solubilisé. Des essais complémentaires révèlent que la succession de lavage à l'acide chlorhydrique (0,2 M puis 1 M) et à l'hydroxyde de sodium donne de meilleurs rendements d'extraction de l'As. En milieu fortement basique, l'As est majoritairement sous forme d'arséniate pentavalent et sa solubilité augmente, le Cr se trouve sous forme de chromate et le Cu sous forme d'hydroxycuprate (Norkus *et al.* 1996).

Les études effectuées par Moutsatsou *et al.* (2006) montrent que l'acide chlorhydrique (entre 1 à 6 M) est le plus efficace pour la solubilisation de l'As et du Cu avec respectivement 64-92% et 41-51% que l'acide sulfurique, efficace pour la solubilisation de l'As avec près de 80% mais peu efficace pour celle du Cu avec seulement 30%. Selon Lee *et al.* (2004), le pH de la solution de lavage a une influence sur l'efficacité de solubilisation de l'As. Les pH optimums se situent entre 1-3 et 8-11.

Des études ont été réalisées afin d'évaluer l'efficacité de solubilisation des métaux par des agents chélatants (EDTA, NTA, acide citrique). La présence d'agents chélatants dans la solution de lavage favorise la solubilisation des métaux par formation de complexes solubles « métal-agent chélatant ». Cependant, pour que le traitement soit efficace, la chélation du métal doit être plus forte que l'attachement du métal au sol (Nelson-Neale *et al.* 1997). L'EDTA est l'un des agents complexants les plus testés pour la décontamination de sol grâce à sa forte capacité de complexation du Cu sur ces groupements amine et carboxylique. Le lavage de sol en présence d'EDTA à des concentrations comprises entre 0,01 et 1 M permet la solubilisation de 65 à 80% de l'As initialement présent dans les sols (Lee *et al.* 2004). Une étude révèle que l'EDTA, le NTA et l'acide citrique sont des agents chélatants efficaces pour la solubilisation du Cu alors que les ions oxalate et le glyconate sont inefficaces (Dermont *et al.* 2008). Afin d'améliorer l'efficacité des agents chélatants, des études ont été réalisées en ajoutant des surfactants non ioniques et anioniques dans la solution de lavage. L'ajout de Brij 98 dans la solution de lavage composée d'EDTA a permis d'augmenter la solubilisation du Cr et du Cu atteignant respectivement 41 et 49% d'enlèvement après 30 min (Eshan *et al.* 2006). L'un des avantages de cette méthode de traitement par rapport au lavage par des acides est qu'elle est moins destructrice pour les sols. La solubilisation des métaux par des agents oxydants ou réducteurs est un mode de traitement très intéressant même s'il peut s'avérer onéreux. En effet, l'ajout d'agents oxydants tels que le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) permet d'oxyder le Cr sous sa forme hexavalente plus toxique mais également plus soluble. Un enlèvement complet du Cr présent dans les sols est observé pour des concentrations en  $\text{KMnO}_4$  de 0,1 M (Dermont *et al.* 2008).

### 2.7.3. Techniques mixtes de solubilisation

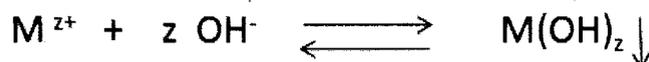
Les acides inorganiques forts, très performants pour les métaux, tendent à détruire les composants organiques, mais le PCP a été montré résistant à la plupart de ces acides. L'utilisation de réactifs tels que l'EDTA, le NTA, l'acide oxalique, le peroxyde d'hydrogène, l'acide oléique peut entraîner un coût de traitement inenvisageable pour son application à échelle industrielle et la solubilisation du PCP reste peu efficace. Les surfactants ont été largement utilisés pour le lavage des sols *in situ* ou *ex situ* afin de solubiliser les polluants organiques et ont également été étudiés pour solubiliser les métaux (Bouchard 2001). La flottation est un procédé minier complexe dont le principe repose sur les propriétés de surface naturelles ou stimulées de la matrice considérée (caractère hydrophile ou hydrophobe). Le système consiste en une pulpe (matrice/eau/agents de flottation) maintenue sous agitation et subissant sur des intervalles de temps bien définis des injections d'air à des débits très précis. Les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles, alors que les particules hydrophiles restent en solution. Les bulles d'air entraînent les particules hydrophobes jusqu'à la surface de la pulpe où elles forment une mousse contaminée. L'utilisation de surfactants pour le lavage des sols et de plus en plus étudiée, grâce à leurs propriétés amphotères, pour extraire aussi bien les composés organiques comme le PCP (Olea *et al.* 2003; Paterson *et al.* 1999), que les métaux (Khodadoust *et al.* 2005). Les études réalisées par Khodadoust *et al.* (2005) révèlent l'efficacité de la combinaison de l'EDTA (0,2 M) et du Tween 80 (5%) pour l'enlèvement simultané du plomb, du zinc et du phénanthrène. Les principaux surfactants étudiés pour la solubilisation du PCP, des PCDDF ou des métaux dans les sols sont le sodium dodécyl succinate (SDS), le Triton X-100, l'Igepal CA-720, l'AG-6202, le Makon 12 et le Tergipol NP10 (Elgh-Dalgren *et al.* 2009; Kumar *et al.* 2008; Mulligan *et al.* 2003; Park *et al.* 2003; Sahle-Demessie *et al.* 2000; You *et al.* 1996). Un procédé permettant le traitement de sols contaminés par des HAP et des métaux, comme le plomb, utilise le principe de la flottation avec du cocamidopropyl hydroxysulfate (CAS), couplé à la lixiviation en milieu salin et acide (Mouton 2008, Mouton *et al.* 2008, 2009). Un procédé de décontamination permettant de solubiliser simultanément l'As, le Cr, le Cu, le PCP et les PCDDF a été mis en place récemment par Riveiro-Huguet *et Marshall* (2011). Le sol contaminé est mélangé à une solution de lavage basique (pH 9) constituée d'un agent chélatant ([S,S]-éthylènediaminesuccinate (EDDS)) à 0,1 M et d'un surfactant non ionique (Brij 98) à 2%. Après 20 min de lavage, près de 70% de l'As, 75% du Cr, 80% du Cu, 90% du PCP et 79% des PCDDF sont solubilisés, mais pour un coût exorbitant en réactifs chimiques de 137 000 US \$/tst.

## 2.8. Méthodes de récupération des contaminants

Les techniques les plus courantes de traitement des effluents contaminés par des métaux sont la précipitation-coagulation, l'électrodéposition et l'échange ionique. Concernant les contaminants organiques tels que le PCP et les PCDDF, les modes de traitement les plus répandus sont les traitements biologiques, l'adsorption sur divers matériaux (charbon actif, chitosane), la filtration ou encore la dégradation par traitement électrochimique.

### 2.8.1. Précipitation-coagulation

La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes ou d'autres sels est couramment utilisée lors du traitement d'effluents industriels et de nombreuses études montrent que la précipitation-coagulation reste la solution la moins coûteuse comparée à l'adsorption, la microfiltration ou l'échange d'ions (Agrawal *et al.* 2006; Blais *et al.* 2008; Djedidi *et al.* 2009a, 2009b). La coagulation chimique permet également un traitement efficace des effluents aussi bien métalliques que pollués par des composés organiques comme le PCP. Plusieurs études menées sur le Cu, le Cr et l'As montrent un bon potentiel de récupération de ces métaux (Janin *et al.* 2009b, 2009c; Kumar *et al.* 2004; Mirza *et al.* 1988). L'inconvénient de la précipitation-coagulation est souvent le manque de contrôle sur la séparation des contaminants et la difficulté à réutiliser la solution lixiviante (neutralisation de l'acidité ou de la basicité pour la précipitation). Dans la majorité des cas, la précipitation des métaux est réalisée en présence d'agents alcalins ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ) donnant naissance à des hydroxydes de métaux comme l'indique l'Équation 2 (Blais *et al.* 2008).



Équation 2 Réaction de précipitation d'un métal sous forme d'hydroxydes

Des études ont montré que la solubilité des hydroxydes de métaux formés dépend du pH de la solution. En effet, la précipitation du Cr est complète pour des pH allant de 6,2 à 6,5 alors que celle du Cu l'est pour des pH situés aux alentours de 7,5 (Teodorescu *et al.* 2002). L'efficacité de traitement des effluents par précipitation-coagulation dépend aussi de l'état d'oxydation du métal. Par conséquent, il est préférable d'oxyder As(III) et de réduire Cr(VI) avant de les précipiter pour obtenir de meilleurs taux d'enlèvement.

L'enlèvement des métaux présents dans les effluents peut être amélioré par ajout d'un coagulant, notamment pour l'As (Janin *et al.* 2009a). Cette étude montre que la présence de chlorure ferrique facilite l'extraction de l'As par co-précipitation de ce métalloïde sous forme  $\text{FeAsO}_4$  ou par adsorption sur les hydroxydes et les oxy-hydroxydes de fer ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{FeOOH}$ ) formés. Une méthode de traitement des effluents métalliques par précipitation-coagulation permettant l'élimination de 99% de l'As, du Cr et du Cu initialement présents a été mise en place par Janin *et al.* (2009a). La précipitation optimale de l'As, du Cr et du Cu a lieu en présence de chlorure ferrique (11 mM) et d'un floculant (Magnafloc 10), à  $\text{pH} = 7$ . Les boues issues de la précipitation-coagulation d'effluents contaminés par des métaux peuvent contenir de 10 à 20 g de métal par kg de boue sèche (Janin *et al.* 2012). Une étude sur l'enlèvement du PCP à l'aide de surfactants cationiques, anioniques et non ioniques a été réalisée et indique que plus de 98% du PCP est extrait après une nuit et ce, quel que soit le floculant utilisé (Shiohara et Borazjani 2000).

### 2.8.2. Échange ionique

L'échange ionique est une technique de récupération très utilisée de nos jours. Il existe une grande variété de résines échangeuses d'ions. Les résines appelées communément « cationiques fortes » et « cationiques faibles » possèdent souvent un groupement sulfonique (sous la forme: résine- $\text{SO}_3^-/\text{H}^+$ ) et carboxylique (sous la forme: résine- $\text{CO}_2^-/\text{H}^+$ ) respectivement, tandis que les résines chélatantes peuvent supporter, entre autres, des groupements bis-picolylamine (faiblement basique: atome d'azote donneur) ou des groupements iminodiacétiques (faiblement acide: atome d'oxygène et basique: atome d'azote) (Diniz *et al.* 2005). De nombreuses études de récupération du Cr et du Cu ou du PCP ont été réalisées avec succès sur les résines Amberlite IRA 900 et IR 120, Dowex M4195, Amberlyst A21 et A21-XLT (Diniz *et al.* 2005; Janin *et al.* 2009b; Li et Sengupta 2001; Sengupta *et al.* 1991; Tenorio et Espinosa 2001). L'enlèvement du Cr et du Cu à l'aide de résine échangeuse d'ions est favorable alors que celui de l'As s'avère plus difficile. Une résine chélatante Lewatit FO36 (groupement fonctionnel  $\text{FeOOH}$ ) permet l'extraction sélective de l'As de la résine (Choong *et al.* 2007). La fixation du Cr trivalent à l'aide de résines échangeuses d'ions a largement été étudiée. Des essais ont été réalisés par Rengaraj *et al.* (2002, 2003) à partir de solutions synthétiques sur des résines cationiques fortes (Amberlite IR 1200H, 1500H, IRN97H, SKN-1, IRN 77). L'adsorption du Cr sur les résines chélatantes (IDA) Lewatit TP 207 et Chelex 100 est efficace et s'avère optimale à  $\text{pH} = 4,5$  avec respectivement 0,341 et 0,288 mmol Cr/g de résine (Gode 2003).

Lin *et al.* (2008) a testé la résine Amberlite IRC 748 (groupement IDA) pour l'extraction du Cu et du Ni en solution synthétique. La sorption du Cu est moins favorable à pH = 1,5 (0,806 mmol/kg) qu'à pH = 4 (1,133 mmol/kg). L'extraction du Cu, du Ni, du Zn, du Mn par la résine M4195 a été étudiée par Diniz *et al.* (2005). Cet auteur a observé que l'affinité de la résine est, en ordre décroissant, Cu >> Ni > Co > Zn > Mn. Un procédé de décontamination d'effluents contaminés à l'As, au Cr et au Cu a été mis en place par Janin *et al.* (2009b). Il permet une extraction sélective du Cu et du Cr par passages successifs dans une colonne contenant une résine chélatante Dowex M4195 pour l'extraction du Cu, puis dans une colonne contenant une résine Amberlite IR120 pour l'extraction du Cr. Ces étapes permettent la fixation de 96% du Cu en solution et de 68% du Cr. Afin d'éliminer le Cr et l'As restants en solution, une étape de précipitation à pH = 4 est effectuée. L'ensemble du procédé de décontamination permet d'extraire 99% des métaux. Une étude de fixation des ions perchlorates ( $\text{ClO}_4^-$ ) ayant une structure similaire au PCP sur la résine Lewatit SR-7 a été réalisée par Yoon *et al.* (2009).

### 2.8.3. Adsorption sur divers matériaux

L'adsorption sur divers types de matériaux naturels ou synthétiques (charbon actif, chitosane, chitine, bentonite, kaolinite) est une technique largement employée pour l'enlèvement des contaminants organiques et inorganiques présents dans les eaux usées. La récupération des contaminants organiques comme le PCP et les PCDDF par adsorption sur des supports de charbon actif constitue une technique économique de récupération (Chi *et al.* 2006). Le charbon actif possède une excellente capacité d'adsorption pour plusieurs types de contaminants. Le charbon actif possède une surface d'adsorption très grande variant habituellement entre 850 et 1 500 m<sup>2</sup>/g. Plus cette surface est grande, plus le charbon actif est efficace. Les essais réalisés par Fabre *et al.* (1990) mettent en évidence l'efficacité d'adsorption du PCP sur le charbon actif (10 à 100 fois supérieure) comparée à la bentonite ou à la kaolinite. Les études montrent que les molécules neutres sont toutefois mieux absorbées que les molécules polaires. Le PCP est favorablement adsorbé aux sites négatifs du charbon actif lorsqu'il se trouve sous sa forme protonée (pH optimum 6). L'adsorption du PCP se fait par complexation entre le groupement carbonyle (-COOH) du charbon actif et le cycle aromatique du PCP (accepteur de e<sup>-</sup>) (Anirudhan *et al.* 2009). La désorption du charbon actif est effectuée en présence de NaOH. Les cycles d'adsorption/désorption réalisés mettent en évidence une perte d'efficacité d'environ 14% après 4 boucles. L'adsorption des PCDDF sur charbon actif est également favorable mais son efficacité dépend fortement de la formulation du charbon et des groupements fonctionnels avec des rendements pouvant varier de 35 à 99% (Khac-Sau *et al.* 2006).

#### 2.8.4. Traitement biologique

La dégradation biologique des contaminants organiques contenus dans les effluents est une méthode qui fait ses preuves depuis de nombreuses années. L'un des procédés les plus utilisés pour le traitement des contaminants organiques présents dans les eaux usées est le traitement par boues activées. Ce procédé consiste en un bioréacteur alimenté en continu, dans lequel la biomasse est brassée et aérée en même temps que les eaux usées. Selon Shanhong et Xiuwen (2009), les microorganismes aérobies et anaérobies présents dans les boues granulaires permettent la biodégradation du PCP présent dans les eaux usées ( $[PCP]_0 = 15 \text{ mg/L}$ ) entraînant, cependant, une accumulation des ions chlorures dans les eaux usées. La combinaison d'un traitement par boues activées provenant des usines de pâte et papier avec un traitement sur biofilm (2-3 cm de charbon actif sur lequel se développe la biomasse) permet de rencontrer d'excellents rendements d'extraction pour le PCP (82 à 100%) avec des teneurs résiduelles dans les effluents inférieures à  $0,23 \text{ } \mu\text{g/L}$  (Muhamad *et al.* 2011).

La combinaison d'un traitement par boues activées, suivi d'une adsorption sur charbon actif, permet d'améliorer de 40 à 60% l'enlèvement du PCP (Tanjore et Viraraghavan 1994). Un traitement biologique permettant de biosorber simultanément le Cr et le PCP présents les effluents de tannerie a été développé par Tripathi *et al.* (2011). L'avantage de ce procédé est son faible coût, son efficacité (60% d'abattement pour Cr et 71% pour PCP) et sa sélectivité.

#### 2.8.5. Filtration

La filtration sur sable ou sur membranes est une technique de séparation permettant l'enlèvement de la matière organique en suspension et dissoute couramment employée pour le traitement des eaux industrielles. Les techniques de séparation sur membrane comprennent les procédés de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF), de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI). Les procédés de filtration consistent à faire circuler le liquide à traiter à travers le milieu ou la membrane filtrante. Selon Kim *et al.* (2002), les PCDDF présentes dans les effluents peuvent être extraites par filtration sur sable avec des rendements d'enlèvement avoisinant les 85-90%. Le traitement des eaux usées par microfiltration, suivie d'osmose inverse, permet de réduire les concentrations en PCDDF de  $3,34 \text{ } \mu\text{g/L}$  à  $2,45 \text{ } \mu\text{g/L}$  soit 27% d'abattement. Ce mode de traitement s'avère cependant très onéreux limitant grandement son application à l'échelle industrielle (Rodriguez *et al.* 2008).

## 2.9. Synthèse bibliographique

La contamination des sols des centres de traitement et de stockage du bois est une problématique rencontrée dans de nombreux pays et la gestion de ces sites a fait l'objet de nombreuses études. La principale difficulté associée à leur gestion est la mixité des contaminants présents, aussi les méthodes thermiques et de biorestaurations utilisées s'avèrent onéreuses ou peu efficaces pour traiter l'ensemble des contaminants. Le lavage des sols est la technique la mieux adaptée pour la décontamination des sols pollués par ces contaminants.

Les solvants polaires comme le méthanol, l'éthanol ou apolaires le dichlorométhane, permettent de bons rendements d'extraction des composés organiques (Di Corcia 1973, Lee *et al.* 1998, Tsuda *et al.* 1999). Les alcools comme l'éthanol et le méthanol sont souvent utilisés pour décontaminer les sols en HAP comme les créosotes et ont été testés pour le PCP (Khodadoust *et al.* 2005). L'acide lactique a été étudié (Subramanian 2007) pour ses propriétés à solubiliser le PCP contenu dans les sols. La température a une forte influence sur la désorption du PCP contenu dans les sols, optimale à 75°C (Tse et Lo 2002). Les principales techniques (*in-situ* ou *ex-situ*) pour la remédiation des sols contaminés par les PCDDF sont la dégradation radiolytique, la déchlorination catalytique, le traitement à l'eau supercritique, la désorption thermique, la photolyse *in-situ*, les extractions par des solvants ou des gaz liquéfiés, la distillation, la mécano-chimie (processus de déchlorination mécanique et chimique) et les processus de biodégradation (Birke 2004; Isosaari 2004; Johnson 2008; Kulkarni *et al.* 2008).

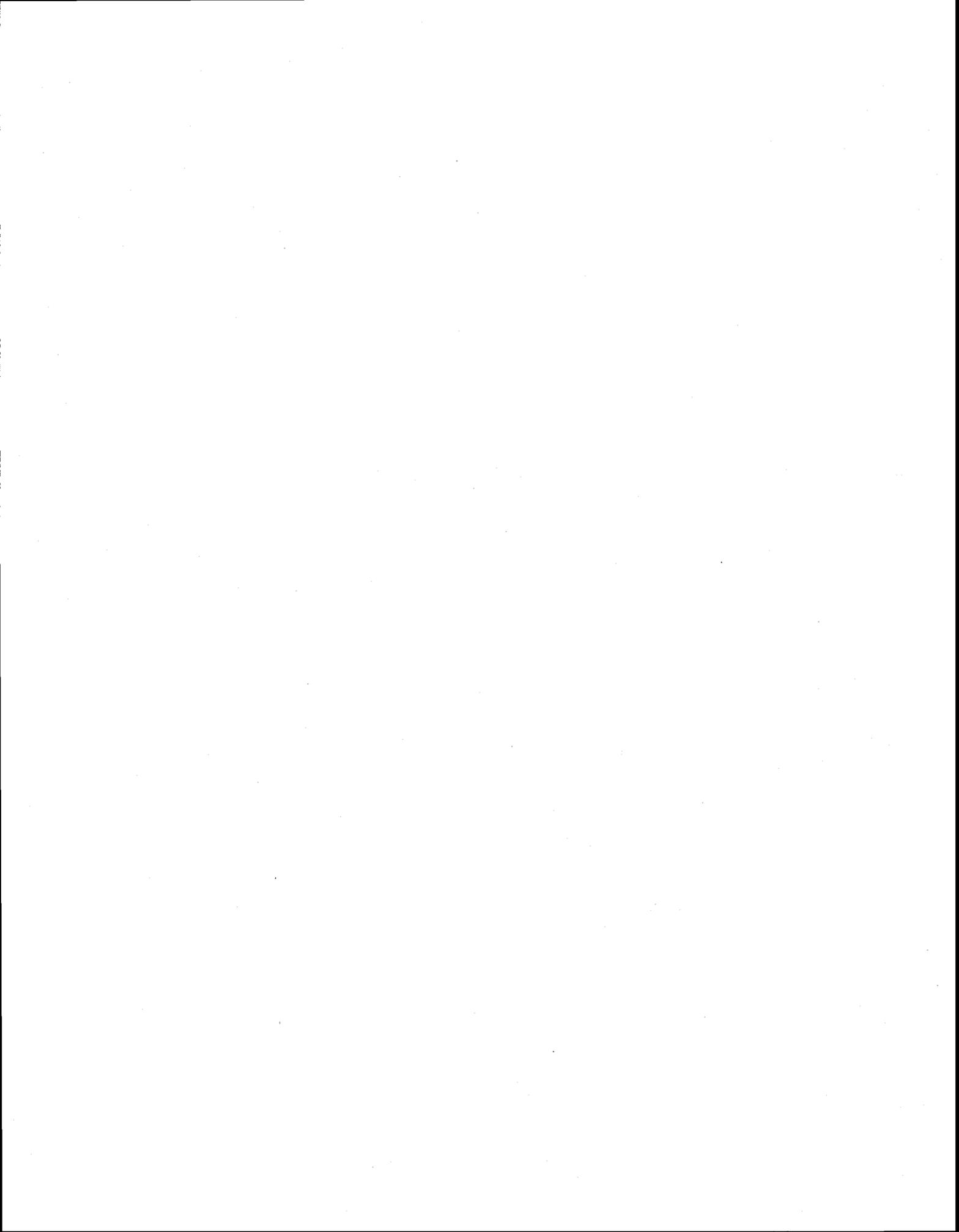
L'utilisation d'acides (chlorhydrique, sulfurique et nitrique) est depuis longtemps considérée comme la technique la plus performante pour solubiliser les métaux dans les sols et d'autres matrices polluées et a été largement étudiée (Dermont *et al.* 2008; Janin *et al.* 2009a; Peters 1999). Plusieurs procédés d'extraction chimique basés sur la combinaison de deux agents chimiques différents (acide oxalique et acide citrique), d'acides inorganiques (acide sulfurique et acide phosphorique) et d'oxydant (peroxyde d'hydrogène) ont également été étudiés tout comme la combinaison d'un agent complexant (acide oxalique ou acide citrique) avec des acides inorganiques ou des oxydants (acide sulfurique, phosphorique, ammoniacal ou peroxyde d'hydrogène) ou en combinant l'acide oxalique avec l'EDTA ou le NTA (acide nitriloacétique) (Elgh-Dalgren *et al.* 2009; Walter et Cuevas 1999). Les acides inorganiques forts, très performants pour les métaux, tendent à détruire les composants organiques, mais le PCP a été montré résistant à la plupart de ces acides.

L'utilisation de surfactants pour le lavage des sols et de plus en plus étudiée, grâce à leurs propriétés amphotères, pour extraire aussi bien les composés organiques comme le PCP (Olea et Gamboa 2003; Paterson *et al.* 1999), que les métaux (Khodadoust *et al.* 2005). Les principaux surfactants étudiés pour la solubilisation du PCP dans les sols sont le sodium dodécyl sulfate (SDS), le Triton X-100, l'Igepal CA-720, le Makon 12 et le Tergipol NP10 (Kumar *et al.* 2008; Mulligan et Eftekhari 2003; Park et Bielefeldt 2003; Sahle-Demessie *et al.* 2000; You *et al.* 1996).

L'ACC, les PCDDF et le PCP sont très fortement fixés au sol notamment à la matière organique, aux oxydes métalliques pour le Cr et aux phases minérales ou au Cu pour l'As, et sont donc très peu mobiles. La majorité de ces contaminants étant localisée dans les 10 premiers cm du sol. Du fait de la nature et du comportement du PCP et des PCDDF dans les sols, l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'utilisation des surfactants dans des techniques de flottation semblent être des agents de solubilisation prometteurs à une température optimale à 75°C. Pour les métaux, l'utilisation d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium permettront de solubiliser efficacement l'As, qui constitue le métal le plus problématique. Les autres agents mentionnés dans cette revue seront également étudiés.

La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes ou d'autres sels est couramment utilisée lors du traitement d'effluents industriels et de nombreuses études montrent que la précipitation reste la solution la moins coûteuse comparée à l'adsorption, la microfiltration ou l'échange d'ions (Agrawal *et al.* 2006; Blais *et al.* 2008; Janin *et al.* 2009b). La coagulation-précipitation permet également un traitement efficace des effluents aussi bien métalliques que pollués par des composés organiques comme le PCP. Plusieurs études menées sur le Cu, le Cr et l'As montrent un bon potentiel de récupération de ces métaux (Janin *et al.* 2009b; Kumar *et al.* 2004; Mirza *et al.* 1988). L'échange ionique est une technique de récupération très utilisée de nos jours. Il existe une grande variété de résines échangeuses d'ions. De nombreuses études de récupération du Cr et du Cu ou du PCP ont été réalisées avec succès sur les résines Amberlite IRA900 et IR120, les Lewatit SP112, TP207, MP500 et FO36, Dowex M4195, Amberlyst A21 et A21-XLT (Diniz *et al.* 2005; Janin *et al.* 2009b; Li et Sengupta 2001; Sengupta *et al.* 1991; Tenorio et Espinosa 2001).

La coagulation chimique permettra également un traitement efficace des effluents aussi bien métalliques que pollués par des composés organiques comme le PCP. De nombreuses études de récupération du Cr et du Cu ou du PCP par échanges d'ions ont été réalisées avec succès. Les PCDDF devront être adsorbées sur des supports d'alumine ou de charbon actif.



### **3. MÉTHODOLOGIE DU PROJET**

#### **3.1. Démarche méthodologique**

Les travaux de recherche ont porté sur l'étude des techniques de solubilisation du PCP et des PCDDF compatibles avec une solubilisation simultanée des métaux dans les sols. Ces techniques devant conduire à une bonne séparation des contaminants, tout en étant techniquement et économiquement viables. Ces études ont été à la fois théoriques (étude bibliographique sur la solubilisation des contaminants) et pratiques (validation de techniques analytiques, élaboration et test de protocoles de solubilisation en laboratoire) avec des sols contaminés prélevés sur site.

Les études ont d'abord permis de sélectionner deux méthodes pour réaliser la lixiviation simultanée des métaux et du PCP: l'une en milieu basique et l'autre en milieu acide. Un premier sol prélevé pour l'étude a été caractérisé. Les essais effectués sur ce sol ont défini les conditions opératoires optimales de chacune des deux méthodes et permis l'optimisation des rendements de lixiviation des procédés.

Trois autres sols prélevés pour l'étude ont également été caractérisés et traités selon les deux méthodes de lixiviation mises au point avec des masses de sols plus importantes pour tester leurs performances sur des teneurs variables en PCP, ACC et PCDDF. Diverses filières de traitement ont également été testées afin d'accroître l'extraction des PCDDF. Ceci comprenait notamment l'application d'étapes successives de lixiviation et flottation en milieu acide et basique, ou encore, l'utilisation combinée de deux ou plus de surfactants, afin de s'assurer une extraction efficace du PCP et des PCDDF.

La récupération de ces contaminants a été étudiée par divers procédés chimiques (précipitation, coagulation/floculation, adsorption et échange d'ions). La précipitation et l'échange ionique ont été étudiés afin de récupérer les trois métaux (As, Cr et Cu) et le PCP. Des essais de récupération des contaminants organiques par adsorption physique sur des supports d'alumine et de charbon actifs ont également été menés. Suite à ces essais, une recirculation des eaux de procédés a été étudiée après traitement des lixiviats par précipitation ou échange ionique.

À partir des deux méthodes sélectionnées pour la solubilisation simultanée des métaux et du PCP, le développement de ces procédés s'est déroulé en cinq étapes:

- L'évaluation de la performance des deux procédés chimiques pour l'enlèvement des PCDDF à partir de différents sols contaminés (quatre sols);
- L'identification, à l'échelle laboratoire, des conditions optimales du procédé le plus performant pour l'enlèvement simultané des métaux (As, Cr, Cu), PCP et PCDDF;
- L'évaluation de la performance de différentes filières de traitement des lixiviats de décontamination, incluant des procédés de précipitation et d'échange ionique pour la récupération des polluants inorganiques et organiques extraits des sols;
- La détermination du potentiel de réutilisation en continu des eaux de procédé (lixiviats de décontamination et eaux de rinçage) pour le traitement des sols;
- La réalisation d'une étude technico-économique du procédé.

### **3.1.1. Performance des procédés pour l'enlèvement des PCDDF**

L'analyse des PCDDF sur de nouveaux essais a permis, dans un premier temps, d'évaluer chacun des deux procédés pour l'enlèvement des PCDDF. Pour la flottation, de nouveaux essais ont été réalisés dans les conditions optimales définies du procédé et ce, avec les trois surfactants les plus performants pour l'enlèvement simultané des métaux et du PCP en milieu sulfurique, soit le Tween 80, le Triton X-100 et le BW. En milieu basique, le procédé a été évalué tel quel et avec l'ajout d'un surfactant de manière à augmenter la solubilisation des PCDDF présents dans les sols. Les huit surfactants (hydrophobes, ioniques ou amphotères) précédemment testés ont été étudiés. Des essais par flottation en milieu basique et avec l'application de 2 ou 3 lavages ont été également réalisés. Des essais de solubilisation par des huiles végétales et des solvants (méthanol et dichlorométhane) selon les conditions décrites dans la littérature ont aussi été réalisés.

Le BW, principal agent moussant utilisé dans la majorité des savons sur le marché en raison de sa biodégradabilité et son absence de toxicité, a été utilisé pour les essais d'optimisation.

### **3.1.2. Identification des conditions optimales à l'échelle laboratoire**

Suite à l'identification du procédé le plus performant à l'échelle laboratoire, les travaux ont porté sur l'optimisation des conditions opératoires. Cette optimisation a permis d'améliorer les rendements de solubilisation des contaminants, tout en réduisant les coûts de procédé associés à la température (coût de chauffage), la durée du procédé (dimensionnement des équipements) et à la consommation des produits chimiques. Les rendements de solubilisation de chacun des contaminants ont été étudiés, en fonction de la température, de la concentration des réactifs (acide/base, surfactant), du pH de la solution lixiviante, du ratio S/L, du temps de réaction, ainsi que du nombre de lavage (lixiviation ou flottation) et/ou de rinçage du sol.

L'optimisation des conditions opératoires a été effectuée par utilisation d'un plan d'expériences. Le logiciel Design Expert 7 (2007, Stat-Ease Inc., Minneapolis) est utilisé dans notre laboratoire pour ce type d'approche. Les conditions optimales identifiées ont permis, à partir d'une nouvelle série d'essais, de calculer les meilleurs rendements de solubilisation observables à l'échelle laboratoire et d'évaluer au niveau technique et économique la faisabilité du procédé. Les résultats de l'analyse technico-économique et les calculs de dimensionnement du procédé à l'échelle pilote ont permis de rendre compte de son potentiel d'adaptation à l'échelle industrielle.

### **3.1.3. Récupération des polluants par précipitation et échange ionique**

Deux technologies de récupération des contaminants extraits des sols ont été évaluées: la coagulation-précipitation et l'échange d'ions. La récupération des contaminants a un fort impact sur la capacité de réutilisation de la solution lixiviante et la production de déchets contaminés (fractions concentrées de contaminants extraits des sols) et donc sur le coût global du procédé. Les essais de récupération des polluants ont donc été réalisés sur les eaux de procédé (lixiviats de décontamination et eaux de rinçage) générées avec la filière optimisée de décontamination des sols.

Divers agents de coagulation (chlorure ferrique, sulfate de fer ou d'aluminium) et de précipitation (acides, bases, sel métalliques) ont été étudiés selon le procédé d'extraction des contaminants choisis. Des études de co-précipitation ont également été conduites selon la technique développée à l'INRS (Janin *et al.* 2009b). Les surnageants, les filtrats et les boues déshydratées ont été analysés pour déterminer leurs teneurs en composés toxiques organiques (PCP, PCDDF) et inorganiques (As, Cr et Cu). La production de boues (déchets dangereux à disposer) a également été mesurée lors de ces recherches.

Les essais de séparation et de récupération des contaminants par échange ionique ont été réalisés sur plusieurs résines (Amberlite IRA 900 et IR 120, les Lewatit SP112/ TP207/ MP500 et FO 36, Dowex M4195, Amberlyst A21 et A21-XLT) ayant montré un certain potentiel pour l'enlèvement des métaux et du PCP dans la littérature (Janin *et al.* 2009c; Li et Sengupta 2001). Puis, des études de fixation des contaminants ont été réalisées sur les résines les plus performantes afin de déterminer les capacités pratiques des résines, les débits et le volume de lixiviats traitables en fonction de la masse de résine. Enfin, divers agents d'élution ont été évalués de manière à récupérer les contaminants et à les disposer de manière optimale. Les résines proviennent de Lanxess Deutschland ou ont été achetées chez Sigma-Aldrich Canada. L'étude de la récupération des contaminants comportait également un volet sur la récupération des PCDDF et éventuellement du PCP en batch ou en faisant passer les lixiviats dans des colonnes en verre remplis d'adsorbants, tels que l'alumine, l'antracite ou des charbons actifs. Plusieurs types de charbons actifs ont été évalués: des charbons actifs en poudre (Hydrodarco R et B) et granulaires (Hydrodarco 4000, Norit C, Aquamerik et Darco). Les charbons actifs proviennent de Norit America ou ont été achetés chez Sigma-Aldrich Canada.

#### **3.1.4. Réutilisation des eaux de procédé**

Le procédé le plus performant sélectionné et optimisé au niveau des paramètres opératoires a été évalué pour le potentiel de réutilisation en continu des eaux de procédé. Cette réutilisation permet en premier lieu de réduire fortement le coût du procédé, de limiter le volume de déchets produit et permet d'avoir une installation à circuit semi-fermé, dont la solution est régénérée et réutilisée en permanence. Cet avantage économique, pratique et permettant un procédé plus écologique est favorisé par l'utilisation de l'échange d'ions comme mode de récupération préférentiel des contaminants. Le procédé choisi a été sujet à des essais à contre-courant (Hammy *et al.* 2005; Meunier *et al.* 2004) pour évaluer la performance du procédé lors de la réutilisation du lixiviat produit, des solutions de rinçage ou de la basicité de la solution.

Le résultat de cette étude a permis de définir les volumes et les temps de traitement des lots de sols et les quantités de produits chimiques nécessaires au procédé. Ces éléments ont ainsi complété l'analyse technico-économique et fournissent un outil supplémentaire pour les calculs de dimensionnement du procédé à l'échelle pilote en privilégiant un procédé à circuit semi-fermé, plus autonome et surtout plus économique.

### 3.1.5. Étude technico-économique

L'analyse technico-économique a été effectuée au terme des essais menés au laboratoire, ceci afin de cibler la technologie la plus performante, d'un point de vue économique et environnemental, pour le traitement de chacun des quatre types de sols étudiés. Les volumes et les masses de chaque intrant (sol, eau, réactifs) et extrant (sols décontaminés, concentrés métalliques et organiques, effluents) du procédé ont été mesurés de manière à établir les bilans massiques et volumiques. Ces travaux permirent d'établir les critères de conception pour la mise à l'échelle industrielle du procédé retenu et de définir avec plus de précisions les coûts d'implantation et d'exploitation de cette technologie. Aussi, les résultats de ces travaux ont permis de définir de manière concrète les modes les plus adéquats de disposition des concentrés organiques et métalliques générés lors du traitement des divers sols.

## 3.2. Méthodologie expérimentale

### 3.2.1. Caractérisation des sols

Les quatre sols utilisés dans ces travaux, nommés F1, S1, S2 et S3, ont été échantillonnés à l'automne 2009 dans la province de Québec (Canada). Les caractéristiques physiques et chimiques de ces sols ont été déterminées. Les pourcentages en solides totaux et le pH ont été mesurés. Le carbone total (C), l'azote total (N) et soufre (S) ont été mesurés par un analyseur Leco CHNS. La granulométrie a été analysée en utilisant six tailles de tamis comme suit: 3,18-2-1-0,5-0,25-0,125 mm comme décrit dans Mercier *et al.* (2001). La teneur en métaux et métalloïdes a été déterminée par plasma à couplage inductif avec détection par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) (Varian, modèle Vista AX simultanée ICP-AES) après une minéralisation du sol.

Une étude de fractionation du Cr, du Cu et de l'As utilisant la méthode de Tessier *et al.* (1979) a été réalisée pour les quatre sols. Cette méthode appliquée habituellement aux métaux cationiques divalents montre la répartition des métaux dans quatre fractions du sol (liée aux carbonates, à la matière organique, aux oxydes métalliques ou dans la fraction résiduelle). L'As, le Cr, le Cu, le PCP et les PCDDF ont également été analysés dans les différentes fractions granulométriques des sols pour déterminer la répartition des contaminants.

### 3.2.2. Essais de lixiviation en erlenmeyer

Les essais de lixiviation en erlenmeyer (250 mL) ont été réalisés en triplicats avec 10 g de sol F1 préalablement tamisé à 1 mm en raison de la granulochimie des contaminants. Le volume de solution a été fixé à 100 mL pour une densité de la pulpe de 10% (p/v). Les essais ont été menés à température ambiante ( $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) pendant 60 min sur une table oscillante à 200 rotations par minute (rpm) (Agitateur, Lab-line Environne-Shaker, modèle 3528). Des acides minéraux (sulfurique, chlorhydrique et nitrique), des bases (hydroxyde de calcium, potassium et sodium), un acide organique (acide lactique) et de l'éthanol ont été évalués pour la solubilisation du PCP et de l'ACC. Les concentrations des acides minéraux et des bases ont été fixées à 1 N. Les concentrations de l'acide lactique et de l'éthanol ont été fixés respectivement à 25% et 50% (V/V par rapport à l'eau), telles que proposées dans la littérature. La solution de lavage et le sol ont été séparés par filtration sous vide (500 hPa) sur papier Whatman 934-AH (taille des pores = 1,5  $\mu\text{m}$ ). Le sol a ensuite été séché à température ambiante pour éviter la volatilisation des organiques avant d'être analysé. Des tests ont également été effectués dans différentes conditions (température, temps, densité de pulpe, concentration de la solution lixiviante) pour améliorer les performances de solubilisation des polluants (mesure indirecte de la différence des teneurs en contaminants avant et après traitement).

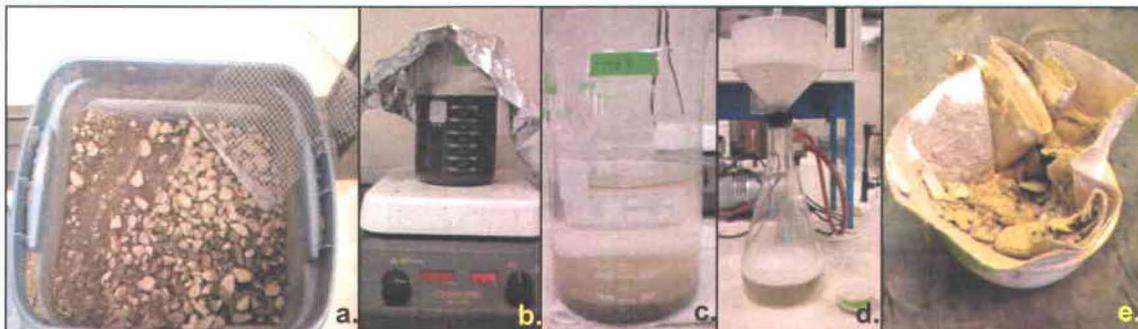
### 3.2.3. Essais de lixiviation en cellule de flottation

Des expériences ont été réalisées avec une cellule de flottation Denver de 1 L (appareil de flottation Wemco). Les essais ont été réalisés avec 100 g de sol sur la fraction inférieure à 2 mm (fraction maximale admissible par l'appareil). Après une période de 30 min d'agitation à 1 200 tours par minute avec 1 L de solution à 60°C, un surfactant a été injecté et trois flottations de 10 min ont été réalisées avec un débit d'air de 2,5 L/min. Les mousses issues de la flottation ont été recueillies sur le haut de la cellule.

Le sol et la mousse restante ont été séparés de la solution de lavage par filtration sous vide (Whatman 934-AH), puis séchés une nuit à température ambiante pour éviter la volatilisation du PCP et des PCDDF. Des essais ont été réalisés dans différentes conditions de fonctionnement (température, densité de pulpe et concentration en acide). Les sols ont été analysés avant et après traitement afin d'estimer les rendements d'enlèvement des contaminants.

### 3.2.4. Essais de lixiviation en bécher de 2 L

La décontamination des sols en bécher de 2 L a été effectuée uniquement sur la fraction sèche de sol: 0-6 mm. Les sols ont donc été tamisés à l'aide d'un tamis carré de 6 mm d'ouverture en diagonale, puis laissés à sécher pendant une nuit sous la hotte. Les étapes de lixiviation ont été réalisées en mélangeant 100 g de sol avec 1 L de solution basique. L'agitation, fixée entre 300 et 750 rpm, a été effectuée à l'aide d'une hélice axiale immergée dans la solution entraînée par un moteur ou à l'aide d'un barreau aimanté. Lors des étapes de lixiviation, la température était fixée à  $70 \pm 7^\circ\text{C}$  à l'aide d'une plaque chauffante et un contrôle régulier de la température du lixiviat a été effectué. Après chaque étape de lixiviation, le mélange a été laissé à décanter pendant au moins 2 h, puis le lixiviat a été récupéré. Après les trois étapes de lixiviation, le sol a été mélangé à 1 L d'eau à température ambiante et sous une agitation forte à 1 150 rpm. La solution a ensuite été laissée à décanter pendant une nuit, avant d'être filtrée sur papier cellulose (porosité = 20-25  $\mu\text{m}$ ). Le sol et le filtre ont été mis à sécher sous la hotte pendant une nuit. Les teneurs en PCP, en PCDDF et en métaux ont été mesurées sur les sols secs.



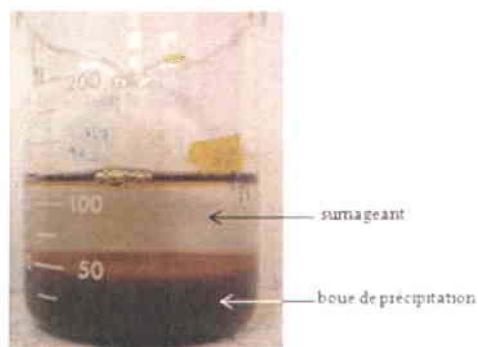
**Figure 6** Décontamination des sols par lixiviation basique: tamisage des sols 0-6 mm (a), lixiviation des sols (b), décantation pendant quelques heures (c), séparation S/L par filtration (d), séchage pendant une nuit des sols décontaminés (e)

### 3.2.5. Traitement des lixiviats par précipitation

Les lixiviats issus du traitement des sols étaient fortement contaminés en métaux, en PCP et en PCDDF. Des essais de précipitation ont été menés pour réduire les teneurs en contaminants et permettre ainsi la recirculation des effluents ou le rejet à l'égout.

Les expériences préliminaires de coagulation ont été réalisées en triplicats sur 100 mL de lixiviat à température ambiante ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) dans des béchers de 200 mL sous agitation magnétique à environ 100 tours par minute. Les lixiviats ont été analysés pour les teneurs en métaux, PCP et PCDDF. La spéciation du Cr (trivalent ou hexavalent) a été déterminée par co-précipitation selon le protocole de l'USEPA (méthode 7195). Une masse de 5 g de carbonate de sodium ou des volumes de 5 mL de coagulants (solution commerciale de sulfate d'aluminium à 48%, sulfate ferrique à 138 g Fe/L et de chlorure ferrique à 152 g Fe/L) ont été ajoutés au lixiviat avec neutralisation du pH (à l'aide d'hydroxyde de sodium ou d'acide sulfurique). Les boues et les surnageants ont été séparés par décantation et la solution analysée.

Des essais complémentaires de précipitation ont été réalisés sur les lixiviats (L1) issus de la première étape de décontamination pour chacun des sols, ainsi que sur un mélange des lixiviats issus de la remédiation des sols S2 et S3. Ces expérimentations d'optimisation de la concentration en sulfate ferrique à ajouter ont été effectuées en triplicats sur 100 mL de solution de lixiviation placés dans des béchers de 200 mL. Le pH de la solution a été ajusté à l'aide d'une solution d'acide sulfurique concentré entre 7,5 et 11,5, en fonction de la concentration de sulfate ferrique que l'on souhaite ajouter. La quantité d'acide sulfurique ajoutée variait et ce, de manière à ce que le pH final soit compris entre 6,0 et 7,0 pour éviter la re-solubilisation des métaux et du PCP lors de l'ajout de  $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$  qui acidifie le milieu. Les quantités de sulfate ferrique (solution à 114 gFe/L) ajoutées étaient de 0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,4 – 0,5 – 0,6 – 0,7 – 0,9 mL pour 100 mL de lixiviat. Après décantation pendant une nuit, le surnageant a été prélevé à l'aide d'une pipette graduée pour analyse des métaux par ICP-AES et du PCP par GC/MS, ainsi que de la coloration par spectrophotométrie UV. Après balayage entre 200 et 800 nm, un pic d'absorption permettant de quantifier l'évolution de la coloration a été observé à 380 nm.



**Figure 7** Photo de la solution de lixiviation après précipitation et décantation

### 3.2.6. Traitement des lixiviats par adsorption et échange ionique

Des expériences d'adsorption et d'échange ionique ont été menées afin d'évaluer leur potentiel pour la récupération sélective de contaminants. Dans un premier temps, les essais ont été réalisés en mode batch pour évaluer les capacités d'adsorption ou d'adsorption du PCP et de l'ACC. Cinq grammes de résine ou d'adsorbant ont été mélangés avec 250 mL de lixiviat dans des erlenmeyers de 500 mL et agités à 200 rpm pendant 24 h, afin de s'assurer que l'équilibre chimique a été atteint. Les résines échangeuses d'ions étudiées sont anioniques (Amberlite A21, Lewatit MP500, Lewatit SR7, Amberlite IRA900), cationiques ou chélatantes (Lewatit TP207, Amberlite IR120, Dowex M4195) ou d'adsorption (Lewatit FO36, Lewatit VPOC, Lewatit AF5). Les adsorbants étudiés étaient l'antracite de trois granulométries (anthra G > 2 mm, 2 mm > anthra M > 0,6 mm et anthra F < 0,6 mm), les charbons actifs granulaires Norit, Aquamerik and Darco (CAG N, CAG A, and CAG D), un charbon actif en poudre (CAP), de l'alumine activée basique type B (Sigma-Aldrich) et de la silice purifiée (Sigma-Aldrich). Les charbons actifs granulaires ont une granulométrie comprise entre 2 et 0,6 mm et une surface spécifique de 1200 à 1400 m<sup>2</sup>/g. Les charbons actifs en poudre ont une granulométrie inférieure à 150 µm et une surface spécifique moyenne de 600 m<sup>2</sup>/g (d'après les fiches techniques du fabricant). Des essais sur colonnes pour les meilleures résines et des tests de cinétiques sur charbons pour l'adsorption des PCDDF ont été réalisés. Des expériences complémentaires sur l'efficacité de plusieurs charbons actifs en poudre (Hydrodarco 4000 – Hydrodarco R – Hydrodarco B) ont été conduites par ajout de 1, 2, 3, 4 et 5 g de charbon à 250 mL de lixiviat.



**Figure 8** Détermination de l'efficacité du charbon actif HR sur la coloration du lixiviat avant (à gauche) et après traitement (à droite) avec 5 g

Afin de s'assurer d'atteindre l'équilibre de la cinétique d'adsorption, le lixiviat et le charbon ont été mis sous agitation à 250 rpm pendant une nuit, puis étaient filtrés sur membrane 934-AH. Des essais de traitement successifs par charbon actif, puis par échange ionique ou par échange ionique, puis par charbon actif, ont été effectués sur les deux meilleurs charbons ayant été identifiés par les tests décrits précédemment, à savoir le CAP (charbon actif en poudre) et Hydrodarco-B (HB).

Les essais de traitement des effluents par adsorption sur charbon actif, puis par échange ionique ont été réalisés sur 250 mL de lixiviat dans des erlenmeyers à chicanes. La résine Amberlite IRA 900 (anionique fortement basique) a été utilisée pour la première série d'expériences, alors que la résine Lewatit SR 7 a été utilisée pour la seconde série d'expériences. Des masses de 1 – 1,5 et 2 g de CAP ont été ajoutés lors de ces tests et les fioles ont été laissées à agiter pendant une nuit, puis les solutions ont été filtrées. Une masse de 0,25 g de résine a ensuite été ajoutée à chaque jour, puis enlevée après une nuit réaction et ce, jusqu'à atteindre une masse totale de résine ajoutée de 0,75 g. Les essais ont été effectués à la fois avec la résine Amberlite IRA 900 et la résine Lewatit SR 7.

**Tableau 5 Planification des essais réalisés pour l'enlèvement des contaminants organiques et de la coloration par CAP puis REI ou REI puis CAP**

Jours	Masse ajoutée (g)	CAP puis REI			Masse ajoutée (g)	REI puis CAP		
		1,0	1,5	2,0		0,25	0,50	0,75
1	Charbon	1,0	1,5	2,0	Résine	0,25	0,50	0,75
2	Résine	+ 0,25	+ 0,25	+ 0,25	Charbon	+ 0,50	+ 0,50	+ 0,50
3	Résine	+ 0,25	+ 0,25	+ 0,25	Charbon	+ 0,50	+ 0,50	+ 0,50
4	Résine	+ 0,25	+ 0,25	+ 0,25	Charbon	+ 0,50	+ 0,50	+ 0,50

Pour les essais de traitement des lixiviats par résine, puis charbon actif, des masses de 0,25 – 0,50 et 0,75 g de résine (Amberlite IRA 900 et Lewatit SR 7) ont été ajoutées au lixiviat et mis à mélanger pendant une nuit. La résine a ensuite été récupérée et des ajouts successifs de 0,50 g de charbon actif CAP ont été réalisés chaque jour jusqu'à atteindre une masse totale de charbon de 1,5 g. Entre chaque ajout de charbon, le lixiviat a été filtré sur membrane Whatman 934-AH pour pouvoir observer l'évolution de la coloration en fonction de la quantité de charbon ajoutée.

Des essais supplémentaires ont été réalisés sur des masses différentes de résine avec seulement la résine Amberlite IRA 900. Ainsi, des masses de 0,2 – 0,4 et 0,6 g de résine ont été ajoutées à 250 mL de lixiviat, puis mis sous agitation pendant une nuit. La résine a ensuite été enlevée, puis des ajouts de 0,5 g de charbon actif ont été effectués chaque jour jusqu'à atteindre une masse totale de charbon de 2,5 g. Ces essais n'ont pas été réalisés avec du charbon actif en poudre (CAP) comme précédemment, mais sur le charbon actif Hydrodarco H-B. Comme précédemment, entre chaque ajout de charbon, le lixiviat a été filtré sur membrane Whatman 934-AH.

### 3.2.7. Méthodes d'analyse

#### 3.2.7.1. Détermination du pH et des solides totaux

Le pH a été déterminée en utilisant un pH-mètre (Fisher Acumet modèle 915) équipé d'une électrode double jonction de Cole-Palmer avec une cellule de référence Ag / AgCl.

Les solides totaux (ST) ont été mesurés en triplicata pour chaque échantillon selon le protocole de la méthode 2540 B de l'APHA (1999). Environ 5,0 g de solides ont été pesés de façon précise ( $m_h$ ) dans une coupelle en aluminium de masse connue ( $m_0$ ). La coupelle était ensuite placée dans un four à 105°C et les solides ont été séchés pendant une nuit entière. Par la suite, l'ensemble « coupelle et solides » a été pesé ( $m_{s+c}$ ) afin de pouvoir déterminer la masse de matières sèches ( $m_s = m_{s+c} - m_0$ ). Le pourcentage d'humidité des solides a ensuite été calculé à partir de l'Équation 3.

$$\% \text{ humidité} = \frac{(m_t - m_s)}{m_t} \times 100$$

Équation 3 Détermination du pourcentage d'humidité

#### 3.2.7.2. Analyse des métaux

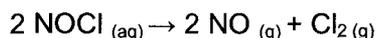
L'analyse des métaux présents dans les sols a été effectuée par ICP-AES après minéralisation acide partielle des sols selon la méthode MA. 205 – Mét/P 1.0 (CEAEQ 2003). La minéralisation a été réalisée sur 1.0 ± 0.5 g de sol pesé précisément, auquel sont ajoutés 3 mL d'acide nitrique concentré. Le mélange était laissé à réagir pendant 15-20 min, puis 6 mL d'acide chlorhydrique concentré étaient ajoutés.

La réaction chimique de formation de l'eau régale (3 volumes de HCl pour 1 volume de HNO<sub>3</sub>) est décrite par l'Équation 4.



**Équation 4 Réaction de formation de l'eau régale**

Le mélange sol-eau régale était ensuite mis à chauffer à 90°C pendant 4-8 h ou jusqu'à ce que la moitié du liquide se soit évaporé. Après la minéralisation, le mélange était transféré dans un tube de 50 mL, puis compléter jusqu'au trait avec de l'eau, avant d'être filtré sur membrane Whatman 934-AH. Le digestat obtenu était ensuite analysé peu de temps après par ICP-AES car avec le temps, le chlorure de nitrosyle se décompose selon l'Équation 5.



**Équation 5 Réaction de décomposition du chlorure de nitrosyle**

### 3.2.7.3. Analyse du PCP

Le PCP a été analysé à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une technique de séparation par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS, marque Perkin Elmer, modèle Clarus 500, avec colonne de type DB-5 de 30 m \* 0,25 mm \* 0,25 µm), après une extraction de type Soxhlet au dichlorométhane pour les solides et une extraction liquide/liquide après dérivation à l'anhydride acétique pour les échantillons aqueux selon la méthode du CEAEQ (méthode MA.400- Phé 1.0) (CEAEQ 2008). L'étalon de recouvrement est le tribromophénol et l'étalon interne le phénanthrène d<sub>10</sub>. Afin de récupérer les PCP contenus dans les sols, un extracteur Soxhlet a été utilisé. Cela permet d'extraire une espèce chimique contenue dans une poudre solide à l'aide d'un solvant. Le solvant utilisé dans cette expérience était le dichlorométhane. Pour cela, environ 20 g de sol sec à analyser ont été pesés précisément dans des cartouches en cellulose, puis placés dans un ballon contenant 300 mL de dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le principe de ce montage est de faire chauffer le ballon jusqu'à ébullition du solvant. Les vapeurs passent dans un tube adducteur, se condensent dans une colonne à réfrigération et retombent dans la cartouche contenant le sol.

La poudre solide baigne alors dans le solvant qui est chauffé par les vapeurs se trouvant en-dessous. Le solvant solubilise alors le PCP et passe ensuite dans un tube siphon avant de retomber dans le ballon. Le solvant continue de s'évaporer pendant que les contaminants s'accumulent dans le ballon. L'extraction se faisait ainsi pendant toute une nuit à raison de 4 cycles/h. Une fois l'extraction au Soxhlet terminée, le chauffage était arrêté et le système était laissé à refroidir. Le dichlorométhane contenu dans l'extracteur et dans le syphon était transféré dans le ballon. La cartouche était retirée et l'ensemble du montage était lavé 1 à 2 fois avec du dichlorométhane de manière à récupérer les traces de PCP pouvant s'y trouver. Le contenu du ballon était ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'un volume de 3-5 mL. Le concentrat était transféré dans un bécher de 250 mL afin d'effectuer une extraction liquide/liquide. Le ballon était rincé plusieurs fois avec du dichlorométhane et les rinçages ont été ajoutés au bécher. Un volume de 20 mL d'une solution de soude à 20 g/L était ensuite ajouté dans le bécher pour réaliser l'extraction liquide/liquide et permettre au PCP de passer en phase aqueuse afin de pouvoir effectuer la dérivation à l'anhydride acétique par la suite. Le dichlorométhane et la soude ont été fortement agités à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15-30 min. Le liquide était ensuite transféré dans une ampoule à décantation. La phase organique (située en dessous) était récupérée pour subir une seconde extraction liquide/liquide comme précédemment. La phase aqueuse (située au-dessus) était récupérée dans un tube en plastique de 50 mL. Après les deux extractions liquide/liquide, le tube était complété à 50 mL avec la solution de soude à 20 g/L. L'échantillon était alors prêt pour effectuer la dérivation des composés phénoliques.

*Remarque: Aucune étape préalable à la dérivation des composés phénoliques n'est nécessaire pour l'analyse du PCP contenu dans les échantillons liquides.*

Pour la dérivation du PCP, un volume de 5 mL d'échantillon était prélevé à l'aide d'une pipette graduée et transféré dans un vial brun de 15 mL. Un volume de 1 mL d'une solution de carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) à 75% (p/v) et 1 mL d'anhydride acétique ( $CH_3COOCOCH_3$ ) ont ensuite été ajoutés à l'échantillon à analyser. Le carbonate de potassium joue le rôle de catalyseur de la réaction, il permet également de retirer le  $CO_2$  en solution et de s'assurer que le milieu réactionnel est basique afin que le PCP soit sous forme anionique pour faciliter la réaction d'estérification. Cette réaction d'estérification permet de rendre le PCP plus volatile et par conséquent, plus facile à analyser par chromatographie en phase gazeuse. Les vials ont été refermés hermétiquement, puis étaient agités légèrement pour permettre le mélange des réactifs.

La réaction d'estérification est assez violente et exothermique, les vials ont donc été ré-ouverts pour permettre au CO<sub>2</sub> de s'échapper. Après une heure, 5 mL de dichlorométhane ont été ajoutés pour effectuer une extraction liquide/liquide permettant à l'ester de PCP de passer en phase organique afin de pouvoir l'analyser par chromatographie en phase gazeuse. Les phases aqueuses et organiques ont été mélangées à environ 150 rpm pendant une nuit pour permettre à la totalité du PCP de passer de la phase aqueuse vers la phase organique. Les deux phases ont ensuite été transférées dans une ampoule à décantation et la phase organique (située en dessous) a été récupérée, puis séchée avec du sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour éliminer toute trace d'eau. Un volume de 500 µL de la phase organique a ensuite été prélevé à l'aide d'une seringue, puis transféré dans un micro-vial de 2 mL dans lequel un étalon interne, le phénantrène-D<sub>10</sub>, était ensuite ajouté (10 µL). Les échantillons ont ensuite été analysés par chromatographie en phase gazeuse.

#### **3.2.7.4. Analyse des PCDDF**

L'analyse des 17 principales polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzofuranes a été réalisée selon la méthode MA.400-D.F. 1.0 du CEAEQ (CEAEQ 2006) par GC-MS avec une colonne RTX-Dioxin de 60 m \* 0,25 mm \* 0,25 µm. L'extraction au Soxhlet se faisait avec du toluène, puis les échantillons ont été purifiés et concentrés à l'aide de colonnes de purification de silices multicouches éluées à l'hexane et d'alumine éluée en trois fractions avec des mélanges d'hexane et de dichlorométhane. La quantification a été réalisée avec des analogues marqués au carbone <sup>13</sup>C. Afin d'analyser les PCDDF contenus dans les sols, entre 15 et 20 g de sol (en fonction de la contamination présumée) ont été pesés précisément. Une extraction au Soxhlet à l'aide de 300 mL de toluène pur a été effectuée pendant une nuit à raison de 3 à 5 cycles par heure afin de solubiliser les PCDDF. L'extrait obtenu a ensuite été évaporé à sec dans le but de faire un échange de solvant. Une fois évaporé à sec, 20 mL d'hexane ont été ajoutés. L'hexane contenant les PCDDF était évaporé à sec et 20 mL d'hexane ont à nouveau été ajoutés, puis évaporés à sec. L'échantillon a ensuite été repris dans 2-4 mL d'hexane et transféré dans un vial brun avant d'être passé sur les colonnes de purification. Les échantillons liquides à analyser ont été transférés dans une bouteille en verre et 100 mL de dichlorométhane ont été ajoutés. Le mélange était ensuite laissé sous agitation rapide pendant 30-60 min afin de permettre aux PCDDF de passer dans la phase organique. Une séparation liquide/liquide a été réalisée à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase organique (située en dessous) a été récupérée dans un ballon, alors que la phase aqueuse a été récupérée dans la bouteille en verre pour subir une seconde extraction liquide/liquide avec 100 mL de dichlorométhane.

Une fois les phases organiques récupérées dans le ballon, quelques grammes de sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) ont été ajoutés de manière à éliminer toute trace d'eau.

#### Préparation des colonnes de purification

La première colonne (20 mm de diamètre intérieur) de purification était constituée d'une couche de laine de verre qui retient les autres couches dans la colonne. La seconde couche était composée de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pour éliminer les traces d'eau qui pourraient provenir des différentes couches de silice imprégnée. Les séries de couches suivantes étaient constituées en alternance de silice pure et de silice imprégnée à l'aide de différents produits chimiques. Les couches de silice permettent de séparer les couches de silice imprégnées les unes des autres et jouent également le rôle de filtre pour retenir les impuretés. La couche de silice imprégnée de nitrate d'argent (10% (p/p) puis conditionnée à l'étuve à  $115^\circ\text{C}$  pendant une nuit) permet de fixer tous les composés soufrés présents dans l'échantillon. La couche de silice imprégnée d'hydroxyde de sodium 1 M (33% - p/p) permet de retenir les composés acides présents dans l'échantillon tels que l'acide humique ou l'acide fulvique. La couche de silice imprégnée d'acide sulfurique (44% - p/p), quant-à-elle, permet de retenir les composés basiques tel que le PCP. Une dernière couche de sulfate de sodium permettait d'éliminer toute trace d'eau se trouvant dans l'échantillon. Toutes les couches présentées ci-dessus étaient constituées de 2 g de produit chimique énuméré, excepté pour la couche de silice imprégnée d'acide sulfurique et de la couche de silice pure située au-dessus, qui étaient composées de 4 g. Les PCDDF ne sont pas retenues sur cette colonne mais sont fixées par la seconde.

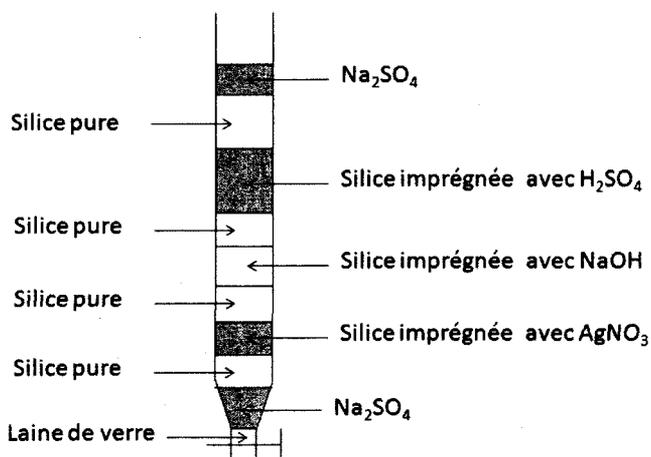


Figure 9 Schéma d'une colonne de purification de silices multicouches

La seconde colonne (6-7 mm de diamètre intérieur) de purification était constituée d'une couche de laine de verre et d'une couche d'alumine basique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) activée à 600°C. L'alumine activée sert à retenir principalement les PCDDF.

*Remarque: les colonnes étaient ensuite conditionnées avec de l'hexane ce qui permet également de vérifier qu'il n'y a pas de bulles d'air entre les couches ou dans ces dernières. Il est important que les colonnes ne soient jamais asséchées durant le temps de la purification.*

#### Purification des échantillons sur colonne de silice multicouche + colonne de d'alumine 3 fractions

L'échantillon concentré et repris dans 2-4 mL d'hexane était passé sur la première, puis sur la seconde colonne de purification. Le vial était rincé 1 à 2 fois avec de l'hexane et le liquide était déposé sur la colonne de purification de manière à récupérer toute trace de PCDDF. La première colonne de purification a été éluée avec de l'hexane pur. La seconde colonne de purification a été éluée dans un premier temps avec de l'hexane pur, puis avec un mélange d'hexane et de dichlorométhane à 1% (v/v) de manière à éluer toutes les impuretés présentes dans l'échantillon. Les PCDDF ont ensuite été éluées à l'aide d'un mélange d'hexane et de dichlorométhane à 50%. L'éluat a été concentré dans un micro-vial brun et évaporé à sec sous jet d'azote. Un volume de 50 µL d'étalon interne a ensuite été ajouté et l'échantillon a été analysé par GC-MS.

#### **3.2.7.5. Mesure de l'absorbance pour évaluer la coloration des effluents**

L'absorbance des effluents a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque Varian, modèle Cary 100. L'effluent dont l'on souhaite mesurer l'absorbance était introduit dans une cuve en quartz. Un balayage entre 200 et 800 nm a été effectué dans le but de déterminer l'existence d'un pic d'absorption qui permettrait de quantifier l'évolution de la coloration des effluents en fonction des traitements (précipitation-coagulation, adsorption sur divers matériaux). Un pic d'absorption a été mis en évidence à 380 nm. Les autres mesures d'absorbance ont été réalisées pour chaque effluent obtenu après traitement par précipitation-coagulation ou adsorption sur divers matériaux par simple lecture de l'absorbance à 380 nm.

## **4. RÉSULTATS ET DISCUSSION**

### **4.1. Caractérisation des sols étudiés**

#### **4.1.1. Granulométrie, paramètres agronomiques et teneurs en métaux**

Les quatre sols étudiés (identifiés F1, S1, S2 et S3) proviennent de trois sites de stockage de bois traité en cours de réhabilitation ou en projet de réhabilitation. Les résultats de l'analyse de ces sols sont présentés au Tableau 6 et indiquent que les quatre échantillons sont relativement différents les uns des autres notamment pour leurs teneurs en matière organique. Ce critère étant significatif pour prédire la mobilité des polluants comme le suggère l'étude bibliographique.

La caractérisation des sols à l'étude montre une contamination variable des quatre sols en métaux et en PCP selon les critères de la politique de protection et de réhabilitation des terrains contaminés du Québec. Le sol F1 est contaminé en As et en PCP avec des valeurs proches du critère C de la "Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés" du MDDEP (MDDEP 2003). Il est fortement contaminé en PCDDF (valeur supérieure au critère C). Le sol S1 est fortement contaminé en As, PCP et PCDDF (valeurs supérieures au critère C). Le sol S2 est très fortement contaminé en As avec une teneur supérieure au critère D du "Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés" du MDDEP (révisé en novembre 2009) et fortement en PCP et en PCDDF. Le sol S3 est fortement contaminé en PCP et en As et très fortement contaminé en PCDDF avec une teneur supérieure au critère D. Le "Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés" du MDDEP interdit l'enfouissement de sols contaminés contenant des teneurs en contaminant supérieures au critère D. Ce critère est de 250 mg As/kg, 74 mg PCP/kg et 5 000 ng TEQ PCDDF/kg.

**Tableau 6 Granulométrie et caractéristiques physico-chimiques des quatre sols étudiés**

Sols	F1	S1	S2	S3	Critère C*
<b>Granulométrie</b>					
% > 3,18 mm	53	31	38	26	
3,18 >% > 2 mm	11	14	13	19	
2 >% > 1 mm	14	17	14	18	
1 >% > 0,5 mm	10	13	12	12	
0,5 >% > 0,25 mm	8	9	9	9	
0,25 >% > 0,125 mm	3	8	8	8	
% < 0,125 mm	1	8	7	7	
<b>Caractéristiques physico-chimiques</b>					
Humidité (%)	6,15	4,82	7,23	6,63	
pH dans CaCl <sub>2</sub> à 25°C	7,2	5,7	7,6	7,0	
pH dans l'eau à 25°C	8,0	6,0	8,0	7,5	
Carbone organique total (g/kg)	23,0	8,2	8,2	13,4	
Carbone total (g/kg)	54,0	10,8	21,1	18,8	
Azote (g/kg)	0,5	0,7	1,7	0,7	
Soufre (g/kg)	2,4	0,6	1,9	0,5	
<i>Éléments (mg/kg) (fraction &lt; 2 mm)</i>					
Al	4 500	780	830	759	-
As	48,5	66,6	265	84,8	50
B	12,0	< 0,1	0,4	< 0,1	-
Ba	22,5	1,7	3,2	3,6	2 000
Ca	8,3	187	2834	620	-
Cd	0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	20
Co	8,3	1,1	1,3	0,7	300
Cr	35,2	93,0	220	73,6	800
Cu	80,1	114	352	144	500
Fe	11 500	1 222	1 975	1 179	-
K	3 000	19,9	53,4	39,4	-
Mn	620	53,1	48,5	32,7	2 200
Ni	21,5	3,1	2,6	1,3	500
Pb	0,1	0,1	0,2	0,1	1 000
Zn	31,5	3,3	13,9	4,6	1 500
PCP (mg/kg)	6,1	14,5	13,3	25,5	5
PCDDF (ng/kg)	1 394	1 375	3 730	6 289	750

\* Critère C de la "Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés" du MDDEP (MDDEP 2003).

#### 4.1.2. Fractionation des métaux

Une étude de fractionation du Cu, du Cr et de l'As sur la fraction inférieure à 2 mm a été réalisée d'après le protocole de Tessier *et al.* (1979), bien que la méthode soit réservée plus spécifiquement aux métaux bivalents. Cette analyse présentée au Tableau 7 suggère que l'As et le Cr sont majoritairement présents dans les fractions résiduelles et liées à la matière organique. Alors que le Cu présente une distribution plus homogène dans les quatre principales fractions (résiduelle, liée aux carbonates, liée aux oxydes métalliques et liée à la matière organique) en fonction de la nature du sol.

**Tableau 7** Distribution (%) des formes de métaux selon l'étude de fractionation des quatre sols étudiés

Sols	F1			S1			S2			S3		
	As	Cr	Cu									
Échangeable	7	6	5	1	0	3	1	0	1	1	1	1
Carbonate	2	4	17	3	2	21	2	3	25	4	3	20
Oxyde	0	1	2	13	9	32	10	10	32	18	13	34
Organique	5	45	16	24	29	20	15	61	29	27	58	26
Résiduel	86	43	61	59	60	24	72	26	12	50	25	19

#### 4.1.3. Granulochimie des contaminants

La répartition granulochimique du Cu, du Cr, de l'As, du PCP et des PCDDF (pour deux sols) a été analysée et est présentée au Tableau 8.

Pour les sols F1 et S1, les contaminants sont concentrés majoritairement dans les fractions les plus fines, les fractions grossières (fractions supérieures à 1 mm pour le sol F1 et supérieures à 2 mm pour le sol S1) pourront être retournées sur site sans traitement.

Pour les sols S2 et S3, les fractions fines sont plus contaminées que les fractions grossières mais toutes les fractions devront être traitées. L'analyse granulochimique pour les PCDDF montre que les fractions fines sont plus contaminées que les grossières, mais que toutes les fractions sont très contaminées. Pour F1 et S1, les analyses de PCDDF ont été réalisées sur la fraction inférieure à 6 mm uniquement.

**Tableau 8 Concentrations des contaminants dans les différentes fractions des quatre sols**

Sols	F1				S1			
	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	PCP (mg/kg)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	PCP (mg/kg)
> 3,18 mm	13,3	13,3	19,6	0,80	16,3	15,1	31,4	0,01
3,18 - 2 mm	16,0	15,7	22,4	0,94	43,9	42,0	90,4	0,01
2 - 1 mm	27,9	25,2	48,2	1,09	62,8	51,1	104	0,96
1 - 0,5 mm	56,2	46,3	81,5	3,61	52,8	66,3	101	1,58
0,5 - 0,25 mm	72,7	65,5	97,0	10,6	66,5	67,7	115	24,2
0,25 - 0,125 mm	62,0	57,1	77,4		167	158	242	
< 0,125 mm	77,5	71,7	99,2		408	292	560	

Sols	S2					S3				
	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	PCP (mg/kg)	PCDDF (ng/kg)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	PCP (mg/kg)	PCDDF (ng/kg)
> 3,18 mm	58,9	52,2	79,4	0,01	3552	49,9	40,5	85,3	24,0	5758
3,18 - 2 mm	136	106	187	0,01		70,6	66,1	118	32,7	
2 - 1 mm	239	181	344	0,39	4112	71,5	68,7	116	28,0	6612
1 - 0,5 mm	315	260	429	0,55	5263	65,7	63,1	107	19,3	8785
0,5 - 0,25 mm	155	138	221	3,54	7430	59,2	51,8	102	70,9	9639
0,25 - 0,125 mm	315	286	386			122	109	194		
< 0,125 mm	490	428	570			254	203	368		

## 4.2. Procédés de solubilisation du PCP et de l'ACC

### 4.2.1. Évaluation d'agents de lixiviation pour le PCP et l'ACC

Les activités de recherche préliminaires visent à mettre au point un procédé pour la décontamination de sols contaminés par des lixiviats de stockage de bois traité et contenant des teneurs problématiques en métaux (As, Cr et Cu) et en PCP. Les recherches sur la solubilisation des contaminants ont comporté plusieurs étapes. Les essais ont été réalisés en triplicats sur la fraction inférieure à 1 mm du sol F1 (seul sol disponible en quantité suffisante au début des essais). Dans un premier temps, plusieurs agents (acide inorganiques, organiques, alcool et bases) ont été évalués pour leurs performances à solubiliser les métaux (principalement le Cu et l'As) et le PCP. Les acides inorganiques et les bases utilisés ont une concentration de 1 N, l'éthanol et l'acide lactique ont des concentrations respectives de 50% et 25%, ces concentrations correspondent aux valeurs optimales identifiées dans les travaux de référence. Une masse de 10 g de sol a été agitée avec 100 mL de solution (pour une densité de pulpe de 10%) à température ambiante pendant 1 h. Les résultats sont présentés à la Figure 10.

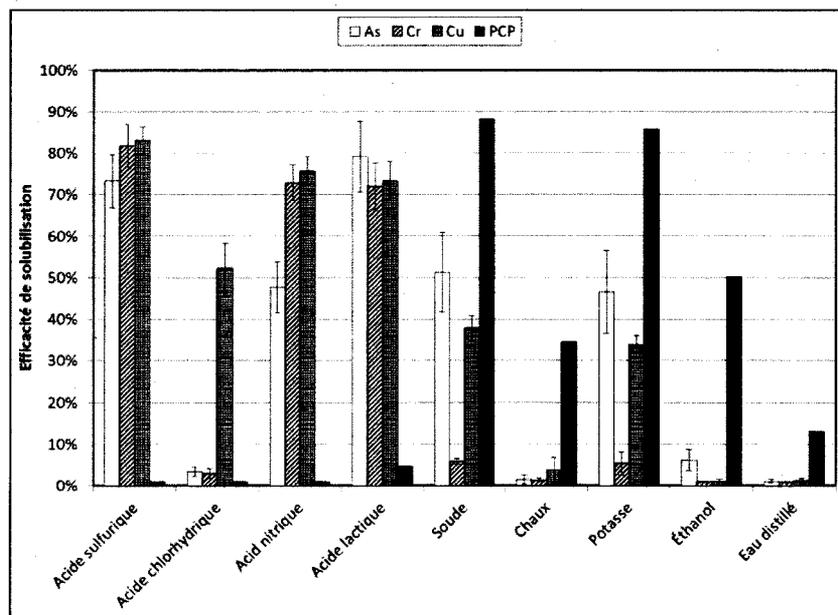


Figure 10 Évaluation d'agents lixivants pour la solubilisation du PCP et de l'ACC de la fraction < 1 mm du sol F1 (T = 20°C, t = 1 h, concentration en acide et en base de 1 N, [lactate] = 25%, [EtOH] = 50%, S/L = 10%)

Les acides sulfurique, nitrique et lactique montrent un bon potentiel pour la solubilisation des trois métaux tandis que l'acide chlorhydrique ne permet pas de solubiliser l'As et le Cr. Contrairement à ce qui avait été observé par Subramanian (2007), l'acide lactique ni aucun des trois acides minéraux ne permet de solubiliser le PCP.

L'éthanol utilisé par Khodadoust *et al.* (2005) pour solubiliser les métaux ne montre pas une bonne solubilisation de l'ACC mais permet de solubiliser 50% du PCP.

La soude et la potasse permettent la meilleure solubilisation du PCP. Ce résultat confirme l'observation faite par Banerji *et al.* (2003) qu'une augmentation du pH de la solution de lavage favorise la solubilisation du PCP puisque ses interactions avec le sol sont plus faibles. Au contraire, il infirme l'interprétation de DiVincenzo et Sparks (2001) que la sorption du PCP en milieu basique semble irréversible. Les hydroxydes de sodium et de potassium permettent également une solubilisation significative de l'As (environ 50%) et du Cu (entre 30 et 40%) présents dans les sols en accord avec la littérature.

L'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium ont été sélectionnés pour la suite des essais afin de développer deux filières de traitement des sols contaminés au PCP et à l'ACC: l'une en milieu acide et l'autre en milieu basique.

L'hydroxyde de sodium a été choisi plutôt que l'hydroxyde de potassium en raison de son coût inférieur et de son efficacité légèrement supérieure. L'acide sulfurique a été choisi au lieu de l'acide lactique en raison de leurs coûts respectifs de 94 et 1 200 \$US/tm (ICIS Chemical Business, 28 August 2006) et ce, bien que l'accumulation d'acide sulfurique puisse provoquer des problèmes d'apparition de minéraux comme le gypse.

#### **4.2.2. Optimisation des conditions opératoires**

Les conditions expérimentales (température, ratio S/L, temps d'expérience, concentration en acide sulfurique ou en soude) ont permis d'optimiser les rendements de solubilisation pour les deux agents sélectionnés. Les Figures 11 à 14 présentent les rendements de solubilisation de l'ACC en milieu sulfurique (figures du haut) et de l'ACC et du PCP en milieu basique (figures du bas) lors de la variation du ratio S/L, de la température, de la concentration en acide ou en base et du temps de réaction.

En émettant comme hypothèse que les variables du procédé sont indépendantes, des essais ont été réalisés en triplicats en faisant varier un paramètre à la fois sur 10 g de sol F1 et 100 mL de solution acide ou basique à 1 N (pulpe de 10%), à une température de 60°C et une agitation de 1 h.

Les propriétés physico-chimiques des quatre sols sont différentes notamment en termes de teneur en matière organique et de pH, toutefois, le comportement des contaminants selon les conditions opératoires sont similaires. Les conditions optimales définies pour le sol S1 seront très proches des conditions optimales des autres sols.

En milieu acide, le ratio S/L ou densité de pulpe a une très grande influence sur la solubilisation des métaux. La solubilisation de l'ACC dépasse 90% pour un ratio S/L de 5 g/L alors qu'elle diminue en dessous de 5% pour un ratio S/L de 20 g/L. En milieu basique, le ratio S/L est moins influent pour la solubilisation des métaux mais réduit la solubilisation du PCP de 99% à 62% lorsqu'elle passe de 5 g/L à 20 g/L de sol. Une densité de pulpe de 10% est un bon compromis entre efficacité de la solubilisation et coût de procédé par rapport à 5%.

La température influence fortement la solubilisation du PCP et de l'ACC, indépendamment du pH de la solution. En milieu acide, la solubilisation des métaux dépasse les 90% lorsque la température atteint 80°C. Toutefois, 60°C est une température permet de réduire le coût de procédé. En milieu basique, il paraît important de fixer la température à 80°C de manière à augmenter les rendements de solubilisation du PCP et de l'As. Ce résultat est en accord avec l'observation de Tse *et al.* (2002) relative à l'influence de la température sur la désorption du PCP contenu dans les sols optimale à 75°C.

La concentration en acide augmente la solubilisation des métaux de 2% à plus de 80% lorsque l'on passe de 0,1 à 1 N. De 1 à 2 N, l'augmentation est moins marquée. En milieu basique, la solubilisation des métaux augmente jusqu'à 40% et 60% respectivement pour Cu et As pour une solution à 2 N. Pour le PCP, un pic de solubilisation est atteint (90%) pour une concentration de 1 N en soude. Dans les deux cas, une concentration de 1 N a été choisie de manière à obtenir une solubilisation suffisante des contaminants tout en limitant l'augmentation des coûts de procédé en réactifs chimiques.

Enfin, l'étude du temps de réaction montre que la cinétique de solubilisation des métaux est rapide et optimale pour 1 h en milieu acide. Au-delà, les métaux auraient tendance à se fixer de nouveau au sol ou à se complexer avec la matière dissoute en solution. Le temps de réaction a peu d'influence en milieu basique si on prend en compte l'erreur relative des triplicats. Les rendements augmentent faiblement en même temps que la durée de l'expérience. Un temps de réaction de 2 h semble une durée adéquate pour la solubilisation des contaminants en milieu basique.

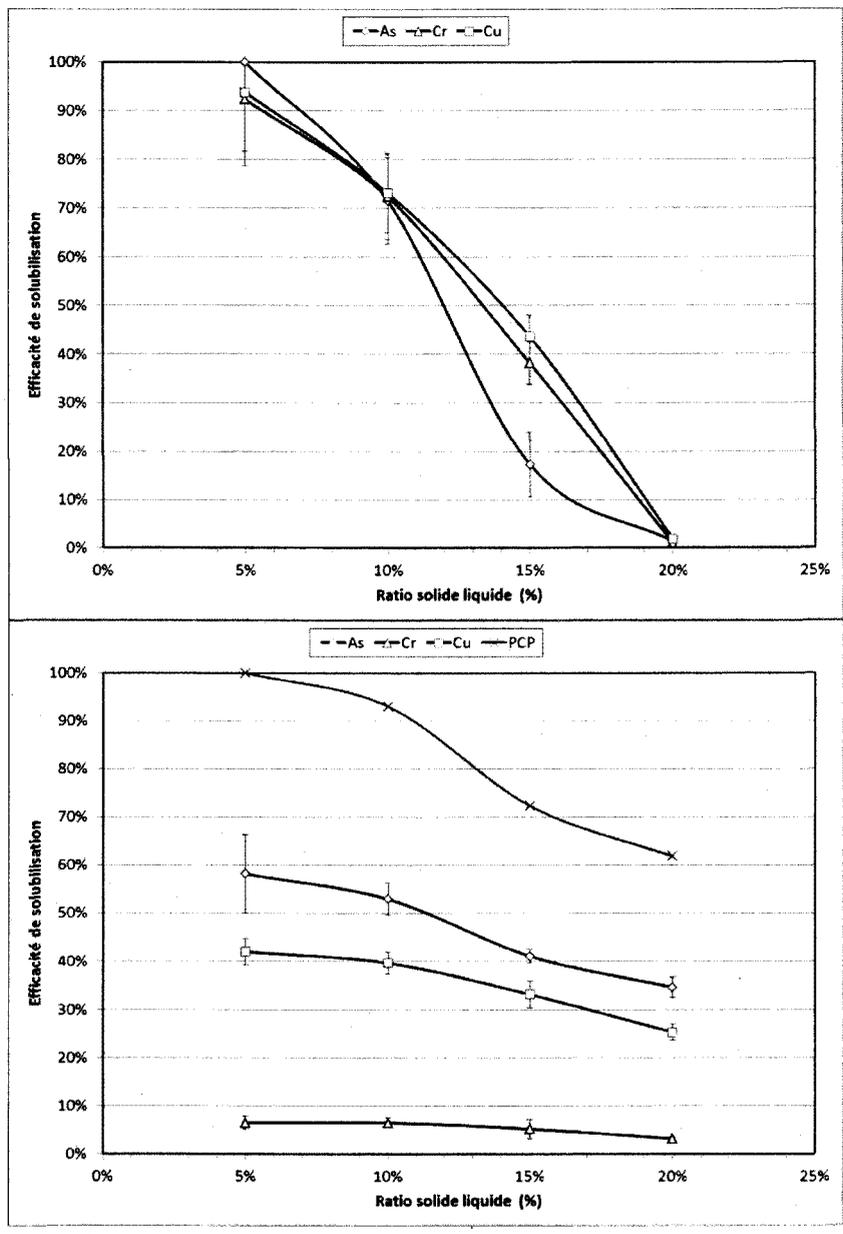


Figure 11

Solubilisation de l'ACC et du PCP de la fraction < 1 mm du sol F1 en milieu sulfurique (en haut) ou en milieu basique (en bas) en fonction du ratio S/L (T = 60°C, t = 1 h, concentration en acide et en base de 1 N)

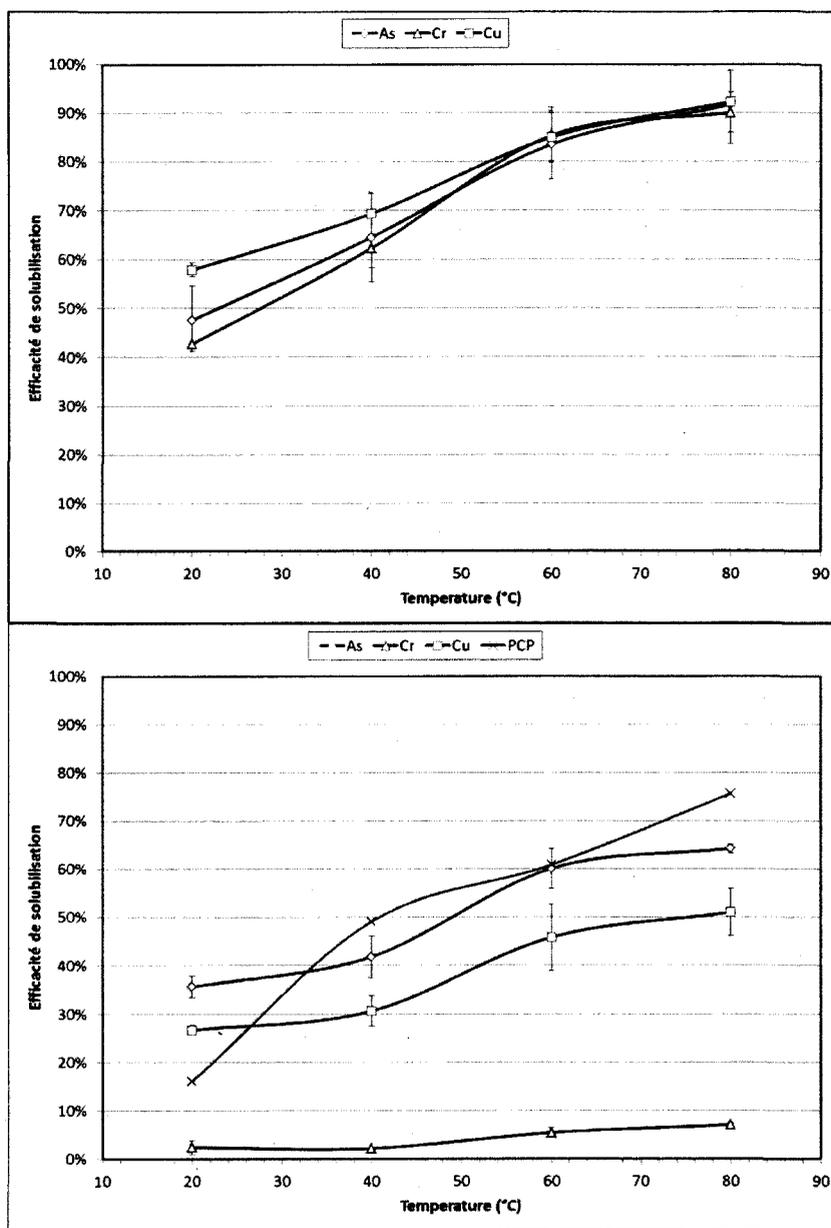


Figure 12

Solubilisation de l'ACC et du PCP de la fraction < 1 mm du sol F1 en milieu sulfurique (en haut) ou en milieu basique (en bas) en fonction de la température (S/L = 10%, t = 1 h, concentration en acide et en base de 1 N)

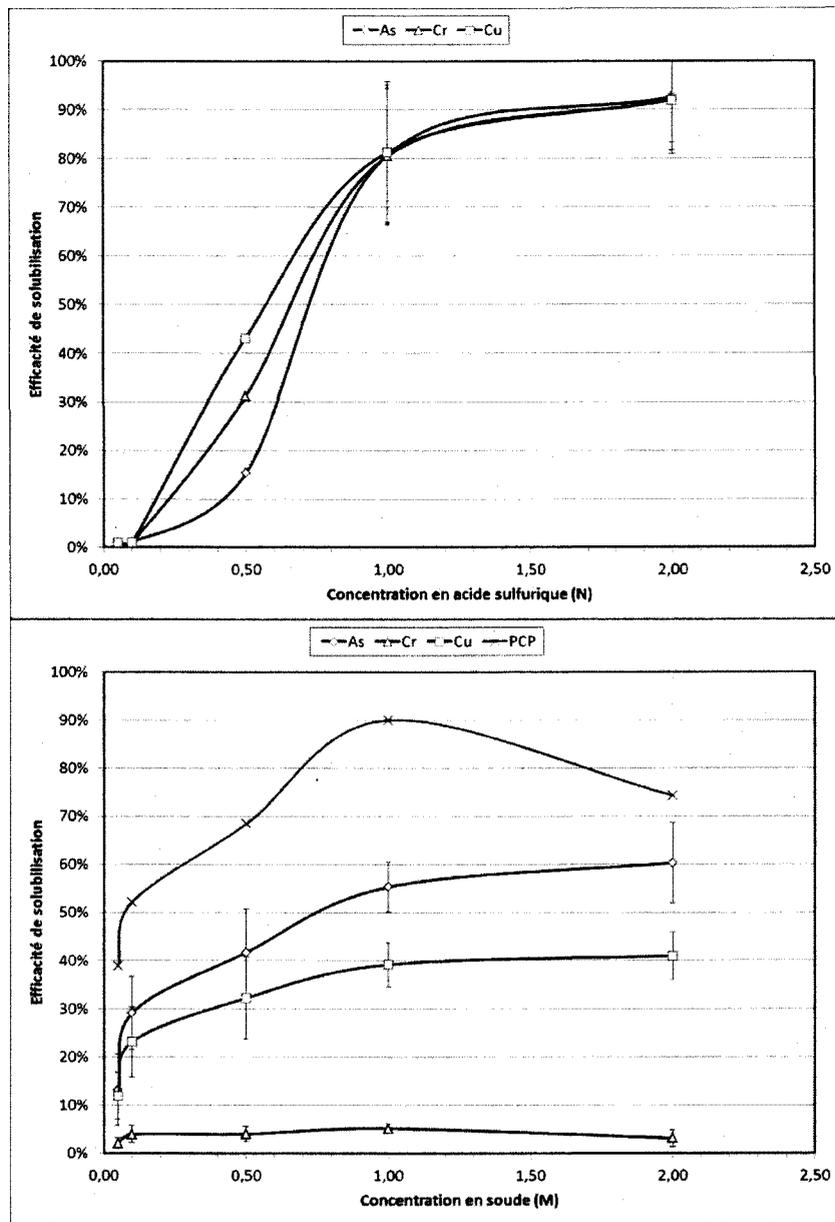


Figure 13

Solubilisation de l'ACC et du PCP de la fraction < 1 mm du sol F1 en milieu sulfurique (en haut) ou en milieu basique (en bas) en fonction de la concentration en acide ou en base ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ,  $S/L = 10\%$ )

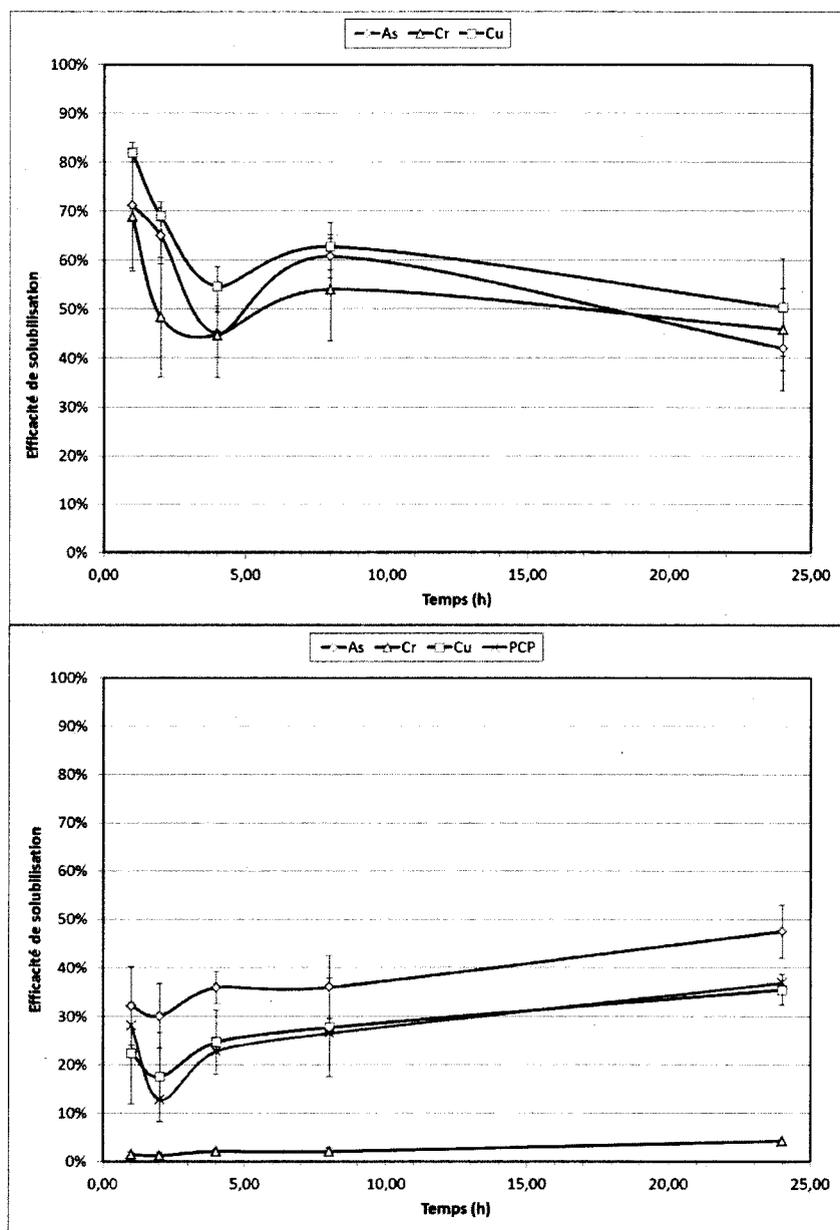


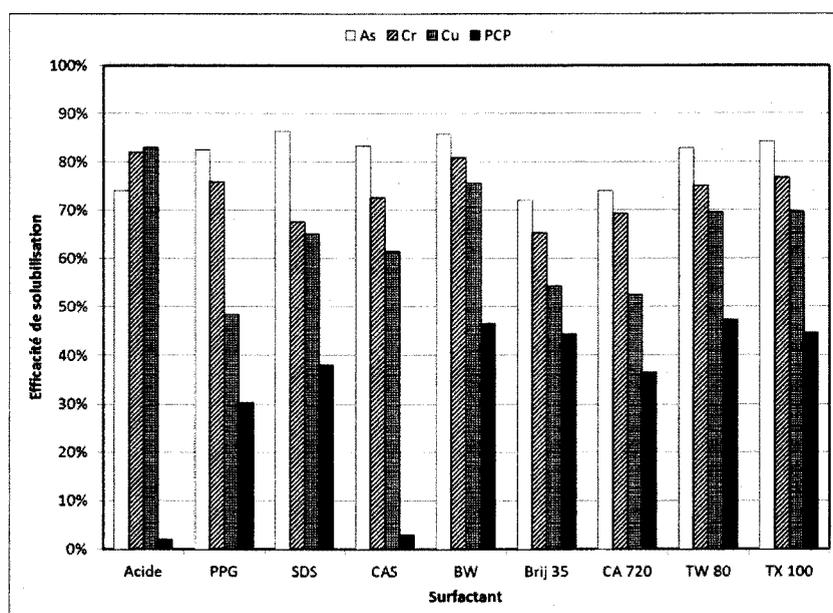
Figure 14

Solubilisation de l'ACC et du PCP de la fraction < 1 mm du sol F1 en milieu sulfurique (en haut) ou en milieu basique (en bas) en fonction du temps de réaction ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $S/L = 10\%$ , concentration en acide et en base de 1 N)

### 4.2.3. Solubilisation du PCP en milieu acide par flottation

L'acide sulfurique étant inefficace pour solubiliser le PCP, des essais de flottation en milieu sulfurique ont été conduits en utilisant plusieurs surfactants. L'appareil de flottation est composé d'une cuve en plexiglass de 1 L et d'un rotor pour brasser le sol en solution. Un dispositif injecte de l'air et permet la formation de micelles entraînant les contaminants issus de la pulpe formée par le sol et l'acide à la surface sous forme de mousse. Huit surfactants ont été testés avec trois cycles de flottation en se plaçant dans les conditions optimales de solubilisation des métaux définis précédemment. Les essais ont été menés sur la fraction 0 – 2 mm du sol S1 (légèrement plus contaminé que le sol F1) avec 100 g de sol et 1 L d'acide sulfurique à 1 N préchauffé à 60°C pendant 1 h. La Figure 15 présente les résultats de solubilisation sans ou avec l'un des huit surfactants utilisés avec une concentration relative à la masse de surfactant par rapport à la masse de sol de 1%. Plusieurs types de surfactants ont été utilisés:

- Non-ioniques: polypropylène glycol (PPG), Brij-35, Igepal-CA720, Tween-80, Triton-X100;
- Anionique: sodium dodécyl succinate (SDS);
- Amphotères: cocamidopropylhydroxy-sultaine (CAS) et bétaine (BW).



**Figure 15** Comparaison de huit surfactants pour la solubilisation du PCP et de l'ACC de la fraction < 2 mm du sol S1 par flottation en milieu acide sulfurique (t = 1 h, T = 60°C, S/L = 10%, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 N, [Surf] = 1%)

On observe que certains surfactants réduisent la solubilisation des métaux. Les surfactants qui permettent la meilleure solubilisation des métaux et du PCP sont le BW, le Tween 80 et le Triton X100. Le biosurfactant amphotère BW permet la meilleure solubilisation des métaux et du PCP et sera choisi pour la suite des essais d'optimisation.

#### 4.2.4. Optimisation des paramètres de flottation

En émettant l'hypothèse que les variables de ce procédé sont indépendantes, de nouveaux essais d'optimisation en milieu sulfurique ont été réalisés sur le sol S1. Il s'agit principalement d'augmenter la solubilisation du PCP lors de la flottation. Les trois paramètres étudiés et présentés dans les Figures 16 à 18 sont respectivement la température à 40, 60 et 80°C; la densité de pulpe à 10, 20 et 30%; et la concentration en acide de 0,1 à 1 N.

En flottation, la solubilisation des métaux semble être moins influencée par la température (Figure 16), mais le PCP reste sensible à la variation de la température. La faible valeur du rendement de solubilisation du PCP pour la température de 60°C semble provenir d'une erreur de manipulation ou d'analyse. Une température de 80°C permettrait d'augmenter légèrement la solubilisation du PCP mais la nature de la cuve de l'appareil ne permettait pas d'utiliser une solution sulfurique à cette température.

Une densité de pulpe de 10% est plus appropriée pour la solubilisation des métaux (Figure 17). Dans ces expériences, les rendements de solubilisation du PCP montrent que la hausse du ratio S/L augmenterait la performance de la flottation.

Une concentration en acide de 0,5 N permet une solubilisation suffisante de l'As, du Cr et du PCP lors de la flottation mais la solubilisation du Cu est légèrement inférieure à cette concentration (Figure 18).

Les conditions optimales de flottation en milieu sulfurique ont été fixées à une température de 60°C, une densité de pulpe de 10% et une concentration en acide de 1 N. Le temps de réaction reste de 1 h avec trois cycles de flottation en utilisant du BW à 1%. La concentration en BW n'a pas fait l'objet d'essais d'optimisation car la concentration de 1% utilisée est déjà très importante.

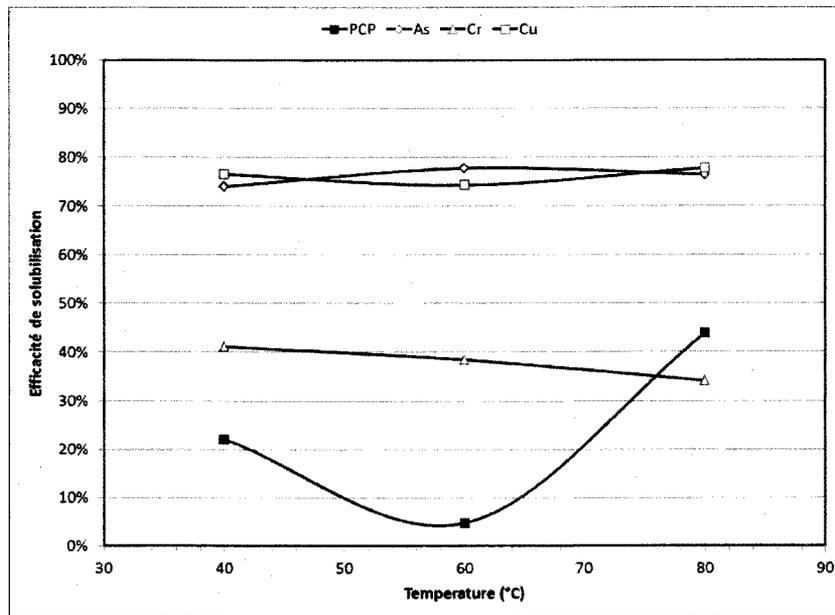


Figure 16

Optimisation de la température lors des essais de flottation en milieu sulfurique pour la fraction < 2 mm du sol S1 (t = 1 h, S/L = 10%, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 N, [Surf] = 1%, pH = 1,75)

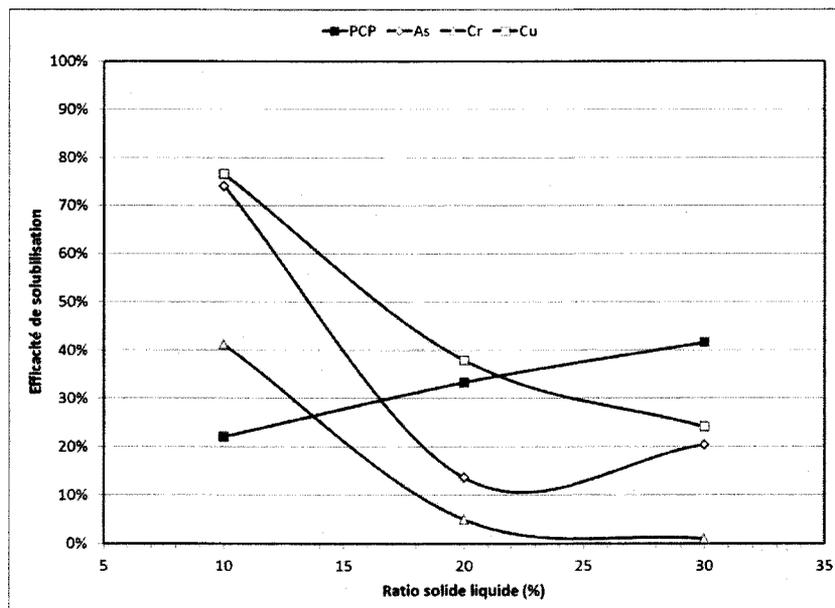
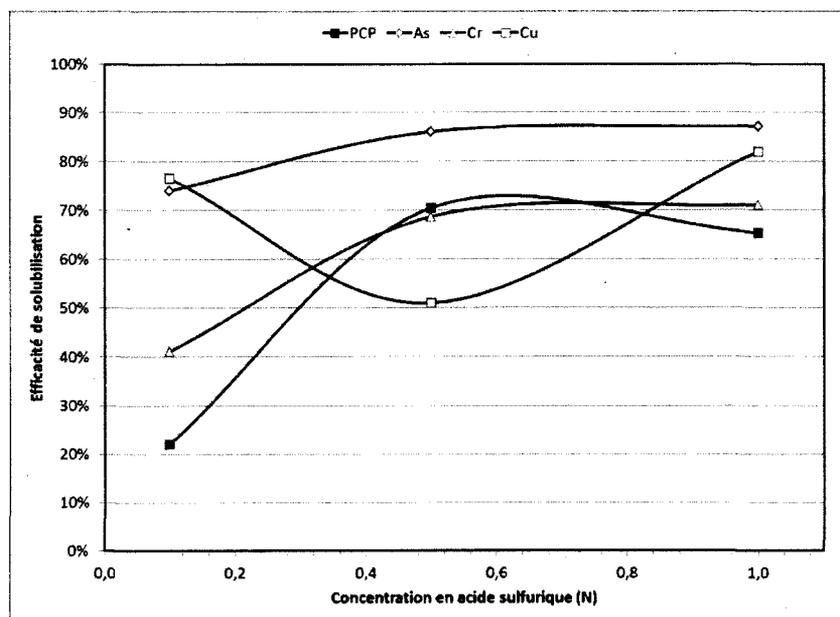


Figure 17

Optimisation du ratio S/L lors des essais de flottation en milieu sulfurique pour la fraction < 2 mm du sol S1 (t = 1 h, T = 60°C, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 N, [Surf] = 1%, pH = 1,75)



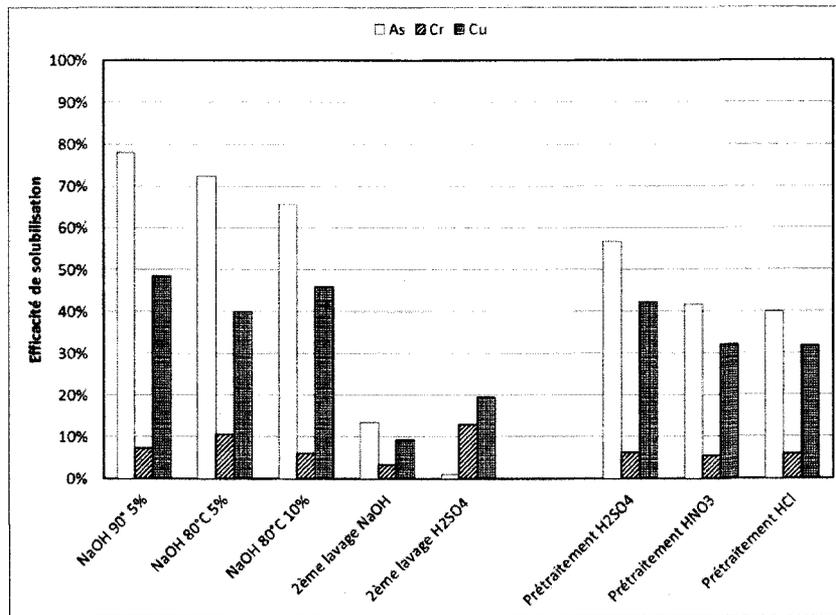
**Figure 18** Optimisation de la concentration en acide lors des essais de flottation en milieu sulfurique pour la fraction < 2 mm du sol S1 (t = 1 h, T = 60°C, S/L = 10%, [Surf] = 1%, pH = 1,75)

#### 4.2.5. Optimisation de la solubilisation des métaux en milieu basique

La lixiviation en milieu sulfurique est très efficace pour les métaux mais nécessite l'ajout d'un surfactant et l'emploi de la technique de flottation pour augmenter la solubilisation du PCP.

Au contraire, la solubilisation en milieu basique est très efficace pour le PCP mais est moins performante pour la solubilisation des métaux. Des essais ont donc été réalisés pour augmenter les rendements de solubilisation des métaux en milieu basique. Trois séries d'essais ont été réalisés sur 10 g de sol F1 (fraction 0 – 1 mm) pendant 2 h.

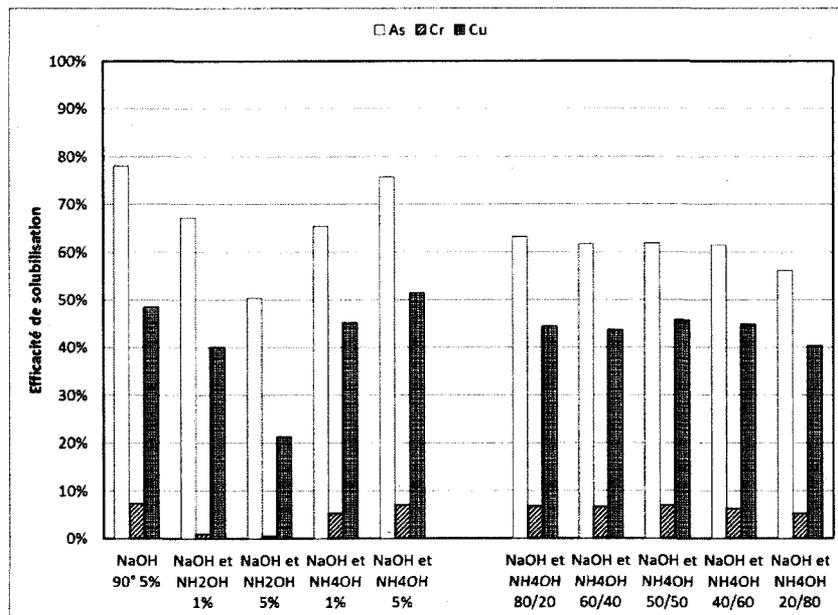
La première série comporte des lavages avec du NaOH avec une densité de pulpe de 5 ou 10% et une température de 80 ou 90°C. Elle comprend également l'évaluation d'un deuxième lavage avec du NaOH ou du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après un premier lavage à 80°C et 10% de pulpe (avec des concentrations en acide et en base fixes de 1 N). Enfin, elle comprend un prétraitement acide du sol avec 10 mL de solution à 1 N avant le lavage du sol avec du NaOH (80°C, 10% et 1 N).



**Figure 19** Optimisation de la lixiviation basique en variant la température, la densité de pulpe, le nombre et la nature des lavages ou avec un prétraitement acide pour la fraction < 2 mm du sol S1

Dans la Figure 19, on constate qu'un deuxième lavage acide ou basique, ou qu'un prétraitement acide du sol ne permet pas de solubiliser davantage de métaux. La température et la densité de pulpe reste les seuls paramètres influençant la solubilisation des métaux: optimales à une température de 90°C et une densité de pulpe de 5%.

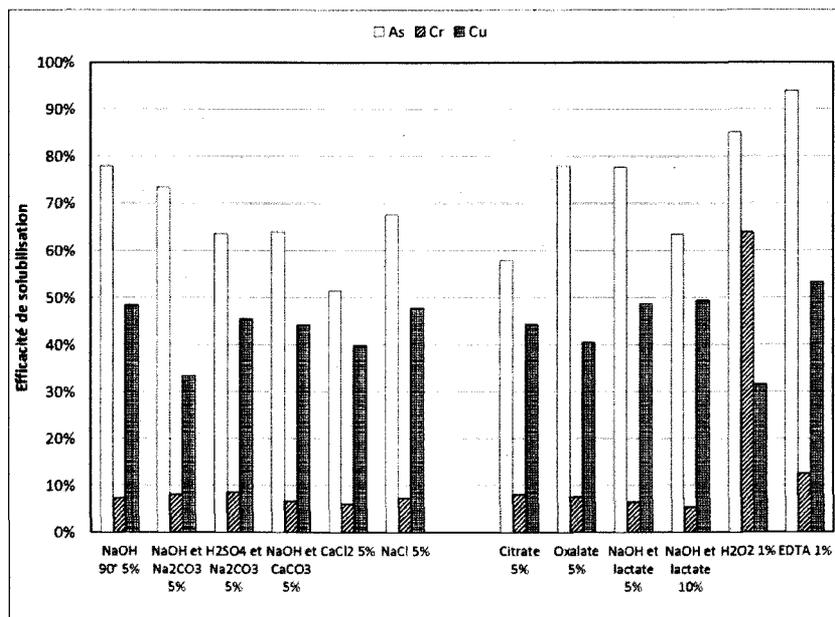
La deuxième série présentée à la Figure 20 étudie l'effet de l'hydroxylamine et de l'ammoniaque sur la solubilisation des métaux. Ces réactifs étant utilisés dans les études de spéciation pour solubiliser les métaux liés aux hydroxydes de fer et de manganèse. Le lavage avec du NaOH à 90°C et une pulpe de 5% est présenté pour des fins de comparaison.



**Figure 20** Optimisation de la lixiviation basique par ajout d'hydroxylamine ou d'hydroxyde d'ammonium pour la fraction < 2 mm du sol S1

On observe que l'ajout d'hydroxylamine n'améliore pas la solubilisation des métaux et voir la réduit lorsque l'on réalise un ajout de 5%. L'ajout d'hydroxyde d'ammonium à 5% semble augmenter légèrement la solubilisation du Cu. Des essais de lavage avec différents mélanges de solution (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 et 20/80% en volume de solution) de soude à 1 M et d'ammoniaque à 1 M ont été réalisés pour vérifier cette observation. Les résultats montrent que la solubilisation des métaux n'est pas améliorée par ces mélanges.

La troisième série d'essais porte sur l'ajout de sels, de chélatants communément utilisé dans la littérature et de peroxyde d'hydrogène utilisé dans les protocoles de spéciation et les protocoles de digestion de matériaux organiques pour solubiliser les métaux complexés à la matière organique. La Figure 21 montre l'effet de l'ajout à la solution basique de masses de 5 g de carbonate de sodium ou de calcium et de chlorure de sodium ou de calcium inspiré de la lixiviation acide en milieu salin développée par Mouton *et al.* (2009). Trois agents chélatants ont été étudiés: les acides oxalique, citrique, lactique et EDTA. Le lavage avec du NaOH à 90°C et une pulpe de 5% est présenté pour des fins de comparaison.



**Figure 21** Optimisation de la lixiviation basique par ajout de sels, d'agents chélatants ou de peroxyde d'hydrogène pour la fraction < 2 mm du sol S1

L'ajout de sels ou d'acides oxalique, lactique et citrique à 5% dans la solution de NaOH n'ont pas permis de solubiliser davantage de métaux. Seuls l'EDTA et le peroxyde d'hydrogène ont permis d'augmenter la solubilisation des métaux. La solubilisation du Cr et de l'As peut être améliorée en ajoutant à la solution basique du peroxyde d'hydrogène. Cet agent permet de détruire une partie de la matière organique du sol et de solubiliser davantage de métaux mais augmente les coûts en réactifs chimiques en raison de son coût élevé. La solubilisation de l'As et du Cu peut être augmentée en ajoutant de l'EDTA à la solution basique. On obtient alors un rendement de solubilisation de l'As supérieure à 90%.

#### 4.2.6. Bilan des deux procédés de lixiviation du PCP et de l'ACC

Les deux procédés (flottation acide et lixiviation basique) ont été comparés pour décontaminer chacun des quatre sols présentant des contaminations variables en métaux et en PCP. Les essais ont été réalisés avec des masses de 100 g de sol (fraction 0 - 2 mm) en bécher de 2 L ou en flottation.

Le sol F1 est modérément contaminé en As et en PCP avec des valeurs proches du critère C. Le sol S1 est plus fortement contaminé en As et en PCP. Le sol S2 est très fortement contaminé en As avec une teneur supérieure au critère D et fortement en PCP. Le sol S3 est très fortement contaminé en PCP et fortement contaminé en As.

Le Tableau 9 présente les résultats de la flottation acide et le Tableau 10, ceux de la lixiviation basique. Les teneurs en contaminants dans les sols ont été mesurées avant et après traitement, la solubilisation correspond à la différence de ces concentrations.

**Tableau 9 Teneurs en contaminants des quatre sols avant et après flottation en milieu acide en présence de surfactant (BW) et rendements de solubilisation (t =1 h, T = 60°C, S/L = 10%, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 N, [Surf] = 1%)**

Sol F1	Contaminant (mg/kg)				Sol S1	Contaminant (mg/kg)			
	As	Cr	Cu	PCP		As	Cr	Cu	PCP
Avant traitement	52,0	60,6	81,5	2,12	Avant traitement	90,6	67,2	143	8,06
Après traitement	3,47	21,8	9,68	0,47	Après traitement	6,59	46,3	21,8	2,97
Solubilisation	93%	63%	88%	78%	Solubilisation	92%	31%	84%	63%
Sol S2	Contaminant (mg/kg)				Sol S3	Contaminant (mg/kg)			
	As	Cr	Cu	PCP		As	Cr	Cu	PCP
Avant traitement	262	199	346	7,01	Avant traitement	91,1	83,0	148	47,2
Après traitement	17,7	39,0	37,9	1,87	Après traitement	15,1	57,5	29,5	30,4
Solubilisation	93%	80%	90%	73%	Solubilisation	82%	30%	79%	36%

La flottation du sol en milieu sulfurique pendant 1 h à 60°C avec trois cycles de flottation en utilisant du BW à 1% permet de solubiliser les métaux avec des rendements moyens respectifs pour le Cr, le Cu et l'As de 51, 85 et 90%. Les teneurs finales en métaux dans les sols sont inférieures au critère B de la politique des sols et terrains contaminés du Québec.

Le PCP est solubilisé du sol à un rendement moyen pour les quatre sols de 62%. La solubilisation est suffisante pour réduire les teneurs en PCP de trois sols en dessous du critère C mais ne permet pas de décontaminer efficacement le sol S3.

**Tableau 10 Teneur en contaminants des quatre sols avant et après lixiviation basique et rendement de solubilisation (t = 2 h, T = 80°C, S/L = 10%, [NaOH]= 1 N)**

Sol F1	Contaminant (mg/kg)				Sol S1	Contaminant (mg/kg)			
	As	Cr	Cu	PCP		As	Cr	Cu	PCP
Avant traitement	52,0	60,6	81,5	2,12	Avant traitement	90,6	67,2	143	8,06
Après traitement	20,6	55,5	49,6	0,49	Après traitement	6,63	22,6	19,9	1,35
Solubilisation	59%	8%	41%	77%	Solubilisation	92%	66%	91%	83%
Sol S2	Contaminant (mg/kg)				Sol S3	Contaminant (mg/kg)			
	As	Cr	Cu	PCP		As	Cr	Cu	PCP
Avant traitement	262	199	346	7,01	Avant traitement	91,1	83,0	148	47,2
Après traitement	62,1	151	185	0,61	Après traitement	13,5	54,2	66,6	0,92
Solubilisation	74%	21%	48%	91%	Solubilisation	84%	34%	58%	98%

La lixiviation basique des sols pendant 2 h à 80°C permet de solubiliser le Cr, le Cu et l'As avec des rendements moyens respectifs de 32, 60 et 77%. Trois des quatre sols ont des teneurs en métaux inférieures au critère B après traitement. La teneur en As du sol S2 après traitement est supérieure au critère C. Pour le PCP, le rendement moyen pour les quatre sols est de 87%. Les teneurs en PCP des quatre sols sont inférieures aux critères et relativement proches du critère B.

Ces deux procédés de décontamination présentent globalement une bonne efficacité pour le traitement de ce type de sol pollué à l'As et au PCP. La flottation en milieu sulfurique est très performante pour solubiliser les métaux dans les sols mais moins performante lorsque la concentration en PCP est importante. La lixiviation basique permet une bonne décontamination des sols en PCP mais elle est moins performante pour de fortes concentrations en As.

Ces deux procédés doivent maintenant être évalués pour traiter l'ensemble des contaminants, c'est-à-dire pour solubiliser les PCDDF présentes dans ces sols à concentrations supérieures au critère C, voir au critère D (pour S3) de la réglementation du Québec.

### 4.3. Procédé de solubilisation du PCP, de l'ACC et des PCDDF

#### 4.3.1. Évaluation des deux procédés pour la solubilisation des PCDDF

Les teneurs problématiques en PCDDF des sols n'avaient pas été prises en considération, ni étudiées initialement. L'analyse des PCDDF réalisée habituellement par un laboratoire accrédité est très dispendieuse en raison de la complexité de l'analyse et de la toxicité des produits. La méthode d'analyse du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec a donc été mise en place à l'INRS pour permettre de poursuivre les recherches sur la décontamination de ces sols. L'analyse des PCDDF, permet dans un premier temps d'évaluer chacun des deux procédés pour l'enlèvement des PCDDF. Le sol S1 a été analysé avant et après traitement dans les conditions optimales déterminées précédemment:

- Flottation en milieu sulfurique de 1 h à 60°C avec une densité de pulpe de 10%, une concentration en acide de 1 N et trois cycles de flottation en utilisant du BW à 1%;
- Lixiviation basique de 2 h à 80°C avec une densité de pulpe de 10% et une concentration en NaOH de 1 N.

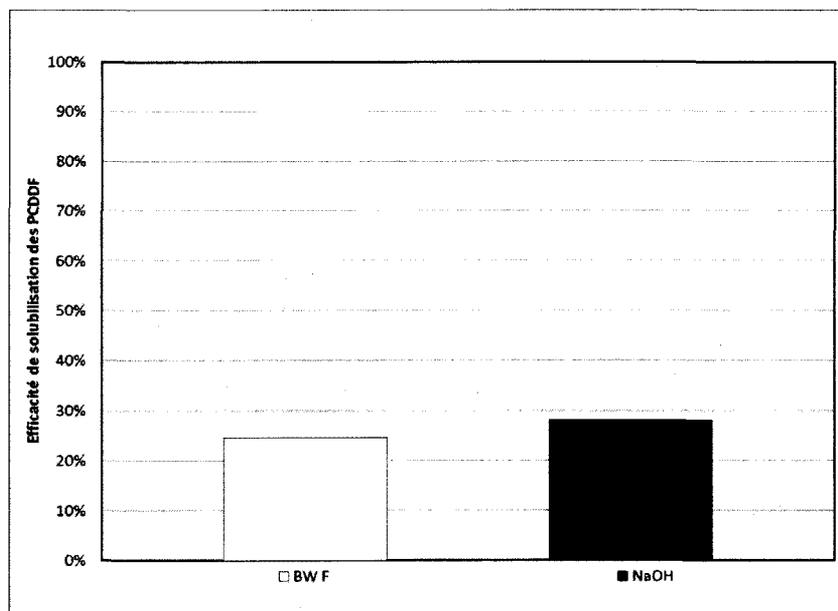


Figure 22

Comparaison de la solubilisation des PCDDF (teneur initiale de 1 375 ng TEQ/kg) du sol S1 après flottation en milieu acide sulfurique et lixiviation en milieu basique

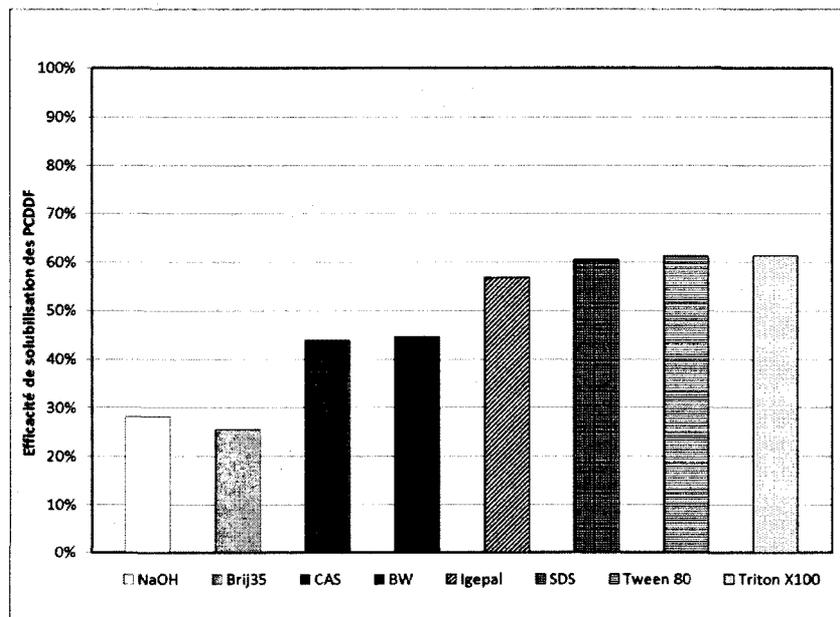
La Figure 22 présente les résultats de solubilisation des PCDDF (teneur initiale de 1 375 ng TEQ/kg) du sol S1 par les deux méthodes. Les résultats montrent que la solubilisation des PCDDF après trois flottations est légèrement inférieure à celle après un lavage en milieu basique avec des rendements respectifs de 25 et 28%.

En ce qui concerne le procédé de flottation acide, de nouveaux essais de lixiviation en milieu acide et flottation ont été réalisés avec les trois surfactants les plus performants pour l'enlèvement simultané des métaux et du PCP en milieu acide. Les surfactants les plus performants en milieu acide (Triton X100 et Tween 80) donnent des rendements inférieurs à celui obtenu avec le BW.

Les données montrent que la solubilisation des contaminants par lavage basique est beaucoup plus efficace pour le PCP et les PCDDF que le lavage acide couplé à la flottation :

- La solubilisation du PCP par flottation acide est peu efficace pour le sol fortement contaminé en PCP;
- La comparaison des deux techniques pour les PCDDF indique que le lavage acide avec trois flottations est moins efficace que lavage basique avec un lavage à l'aide d'un surfactant.

Le procédé de lixiviation basique a été évalué avec l'ajout d'un surfactant de manière à augmenter la solubilisation des PCDDF présents dans les sols (cf. Figure 23). Sept surfactants (hydrophobes: Brij-35, Igepal-CA720, Tween-80, Triton-X100, ioniques: sodium dodécyl succinate (SDS) ou amphotères: cocamidopropyl hydroxysulfate (CAS), cocamidopropylbetaine (BW)) ont été étudiés dont des surfactants commerciaux et deux biosurfactants. Les essais de lixiviation basique ont été réalisés dans un bécher de 2 L dans les conditions optimales avec des masses de 100 g de sol S1 tamisé à 6 mm (teneur en PCDDF de 1 375 ng/kg) et 1% de surfactant (1 g de surfactant pour 100 g de sol).

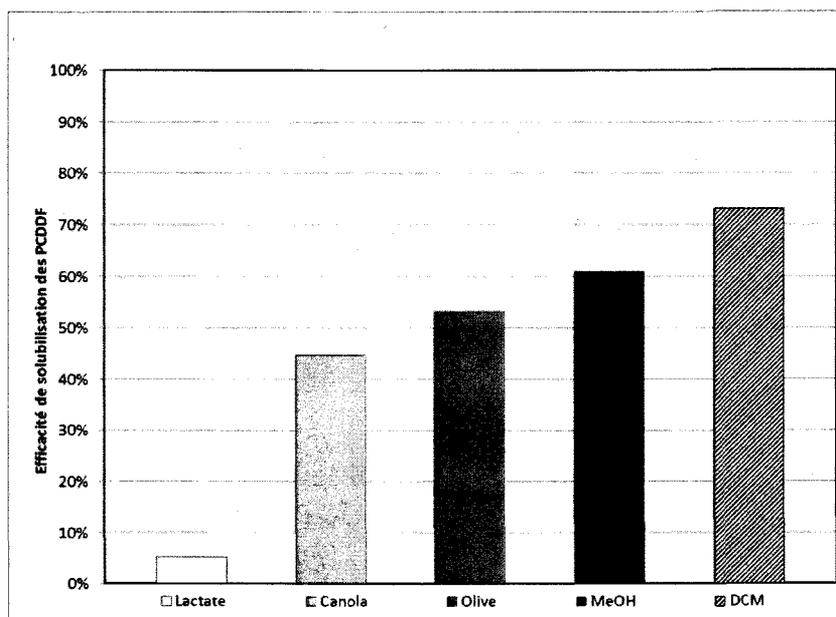


**Figure 23 Solubilisation des PCDDF du sol S1 en milieu basique sans ou avec 7 surfactants (t = 2 h, T = 80°C, S/L = 10%, [NaOH]= 1 N, [Surf] = 0 ou 1%)**

La Figure 23 montre que les biosurfactants amphotères ne sont pas les plus efficaces pour la solubilisation des PCDDF. Les surfactants hydrophobes Tween 80 et Triton X100 ainsi que le surfactant anionique SDS donnent les meilleurs rendements de solubilisation (60-61%).

L'hydroxyde de sodium permet d'extraire les acides humiques et fulviques du sol et solubilise les contaminants organiques comme le PCP et les PCDDF. La soude induit aussi une désorption des colloïdes sur lesquels les métaux se fixent préférentiellement. L'usage des surfactants permet de diminuer la tension interfaciale entre les molécules et ainsi d'augmenter la solubilisation des contaminants grâce à la formation de micelles.

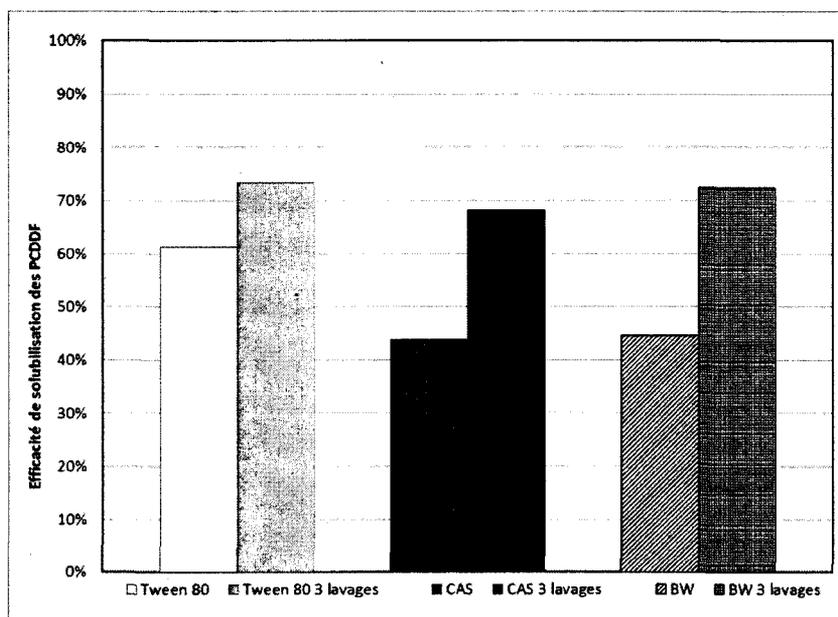
Afin d'obtenir la meilleure solubilisation des PCDDF, d'autres techniques et produits chimiques ont été évalués. Un acide organique (acide lactique), deux huiles commerciales (olive et canola) et deux solvants (méthanol MeOH et dichlorométhane DCM) ont été étudiés et les résultats sont présentés à la Figure 24. Le lavage à l'acide lactique a été réalisé avec une concentration de 25%. Les extractions S/L ont été réalisées avec 20 mL d'huile ou de solvant pour 100 g de sol à température ambiante.



**Figure 24 Solubilisation des PCDDF du sol S1 après un lavage avec de l'acide lactique et des extractions solides liquides avec des huiles commerciales et des solvants**

L'acide lactique étudié par Subramanian (2007), efficace pour le PCP et les métaux, ne permet pas de solubiliser les PCDDF au-delà de 5%. Les huiles, dont l'huile d'olive étudié par Isoaari *et al.* (2004), et les solvants organiques (étudiés par Sahle-Demessie *et al.* 2001) permettent de solubiliser les PCDDF avec des rendements respectifs de 53% et 73% pour l'huile d'olive et le dichlorométhane. Le méthanol apparaît moins performant que le dichlorométhane avec un rendement de solubilisation de 61%. Ces produits mêmes utilisés dans des conditions expérimentales « économiques » (20 mL pour 100 g de sol) engendrent des coûts de procédé trop élevés pour envisager une application industrielle. La régénération des huiles par photochimie ou des solvants par distillation pourraient réduire les coûts et rendre ces techniques applicables.

Une troisième série d'essais a été réalisée avec le Tween 80 et les deux biosurfactants (CAS et BW) pour évaluer l'influence du nombre de lavage sur la solubilisation des PCDDF. Les essais présentés à la Figure 25 montrent la solubilisation des PCDDF avec un ou trois lavages.



**Figure 25 Solubilisation des PCDDF avec un ou trois lavages en milieu basique avec un surfactant ( $t = 2$  h,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $S/L = 10\%$ ,  $[\text{NaOH}] = 1$  N,  $[\text{Surf}] = 1\%$ )**

L'augmentation du nombre de lavage augmente la solubilisation des PCDDF. Le Tween 80 et le BW permettent de solubiliser plus de 70% des PCDDF avec trois lavages, soit autant que le dichlorométhane. La solubilisation des métaux, du PCP et des PCDDF par lavage avec un surfactant reste la technique la plus économique pour solubiliser les contaminants en une seule étape. Le BW étant un surfactant non toxique et biodégradable, il sera utilisé pour la suite des essais réalisés dans le cadre de ce doctorat.

#### 4.3.2. Optimisation par la méthodologie de plan d'expérience

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité de solubilisation des contaminants. Une approche par utilisation de plan d'expérience en surface de réponse a été envisagée afin d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur l'efficacité du procédé et définir les conditions optimales de décontamination en termes de rendements d'extraction et de coûts opératoires. Les paramètres étudiés sont la concentration en soude et en surfactant, la température et la durée de lixiviation. Pour l'ensemble des expérimentations réalisées sur 100 g de sol S1, le ratio S/L lors des étapes de lixiviation (trois étapes) et de rinçage (1 étape) a été fixé à 10%.

Les 29 expérimentations décrites dans le plan d'expérience permettent d'évaluer l'influence des conditions expérimentales sur chacun des cinq contaminants. Le Tableau 11 présente les essais réalisés et les résultats obtenus. Les températures sont de 20, 50 et 80°C. Les lavages sont de 30, 90 et 150 min. Les concentrations en surfactant sont de 0, 1 et 2% et les concentrations en soude de 0,5, 1,0 et 1,5 M.

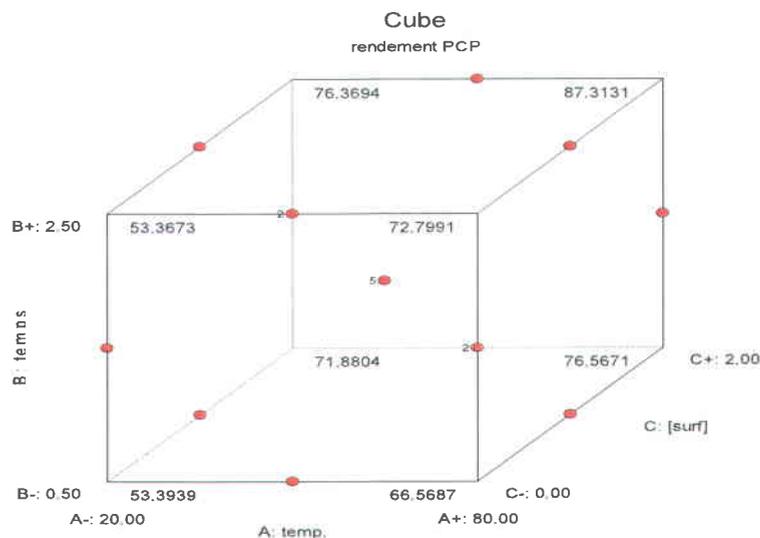
Le plan en surface de réponse Box Benhken étudié dispose de quatre facteurs numériques à trois niveaux (12 expériences) complété par cinq réplicats au centre du domaine expérimental.

Ce type de plan peut être représenté par des cubes pour chacune des six réponses dont les 12 expériences sont situées au milieu des arêtes et les réplicats au centre du cube comme le suggère la Figure 26.

**Tableau 11 Conditions testées et résultats de l'optimisation par la méthodologie des plans d'expériences pour le procédé en milieu basique**

Éch.	Temp. (°C)	Temps (h)	Concentration		Enlèvement (%)				
			Surf (%)	NaOH (M)	PCP	PCDDF	As	Cr	Cu
1	20	0,5	1	1,0	68%	34%	51%	23%	34%
2	80	0,5	1	1,0	81%	54%	80%	36%	49%
3	20	2,5	1	1,0	67%	62%	65%	39%	48%
4	80	2,5	1	1,0	86%	65%	89%	47%	60%
5	50	1,5	0	0,5	69%	68%	79%	33%	50%
6	50	1,5	2	0,5	86%	74%	83%	42%	58%
7	50	1,5	0	1,5	69%	64%	88%	51%	58%
8	50	1,5	2	1,5	84%	9%	89%	48%	57%
9	20	1,5	1	0,5	72%	62%	58%	23%	43%
10	80	1,5	1	0,5	83%	69%	88%	37%	54%
11	20	1,5	1	1,5	74%	30%	72%	40%	53%
12	80	1,5	1	1,5	81%	45%	90%	21%	56%
13	50	0,5	0	1,0	61%	35%	78%	45%	59%
14	50	2,5	0	1,0	62%	60%	83%	29%	46%
15	50	0,5	2	1,0	78%	62%	75%	42%	50%
16	50	2,5	2	1,0	84%	60%	85%	51%	61%
17	20	1,5	0	1,0	57%	35%	63%	36%	47%
18	80	1,5	0	1,0	73%	64%	86%	39%	54%
19	20	1,5	2	1,0	76%	73%	63%	28%	47%
20	80	1,5	2	1,0	83%	83%	89%	54%	57%
21	50	0,5	1	0,5	74%	40%	78%	31%	49%
22	50	2,5	1	0,5	83%	31%	77%	5%	46%
23	50	0,5	1	1,5	75%	62%	75%	38%	49%
24	50	2,5	1	1,5	86%	77%	86%	41%	53%
25	50	1,5	1	1,0	81%	51%	84%	41%	57%
26	50	1,5	1	1,0	78%	54%	84%	44%	57%
27	50	1,5	1	1,0	82%	55%	79%	23%	47%
28	50	1,5	1	1,0	77%	39%	86%	45%	58%
29	50	1,5	1	1,0	78%	48%	84%	39%	57%

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 rendement PCP  
 X1 = A: temp.  
 X2 = B: temps  
 X3 = C: [surf]  
 Actual Factor  
 D: [NaOH] = 1.00



**Figure 26** Représentation des expériences du plan Box Behnken dans un cube pour la réponse « rendement PCP ». Les expériences sont situées au milieu des arêtes et les réplicats au centre du cube

L'utilisation du logiciel Expert Design 8.0 (State Ease, 2008) a permis de compiler et d'analyser l'ensemble des réponses obtenues. Une méthode matricielle basée sur les moindres carrés a été utilisée afin de modéliser le procédé de décontamination. Cette modélisation mathématique prend la forme d'une équation polynomiale quadratique. L'étape suivante consiste à vérifier la significativité du modèle mathématique établi pour chacun des traitements du sol à l'aide de tests statistiques tels que l'analyse de la variance (ANOVA). L'ANOVA est une méthode statistique permettant d'évaluer si la relation existant entre plusieurs variables est significative ou non. Selon Expert Design 8.0, il est défini que les coefficients du modèle sont non significatifs si la probabilité P est supérieure à 0,001. Les tests de Fisher (F) permettent d'évaluer, dans un premier temps, la significativité du modèle par rapport au résidu et dans un second temps, la significativité de l'erreur liée au manque d'ajustement du modèle par rapport à l'erreur pure expérimentale.

Les significativités des modèles et les équations quadratiques sont données pour chaque contaminant dans les Tableaux 12 à 16. Les graphiques présentés dans les Figures 27 à 31 montrent les variations entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par les modèles mathématiques obtenus pour chaque contaminants.

**Tableau 12** Significativité du modèle et équations quadratiques pour la réponse rendement du PCP

Test ANOVA du modèle linéaire de surface de réponse pour le rendement d'enlèvement des PCP						
Source	Carrés	df	Carrés	Valeurs	Prob > F	
<b>Modèle</b>	1624,64	14	116,04	14,5544	< 0,0001	<b>Significatif</b>
<b>Manque d'ajustement</b>	96,64	10	9,66	2,5814	0,1870	<b>Non-significatif</b>

Équations proposées

**Facteurs codés**

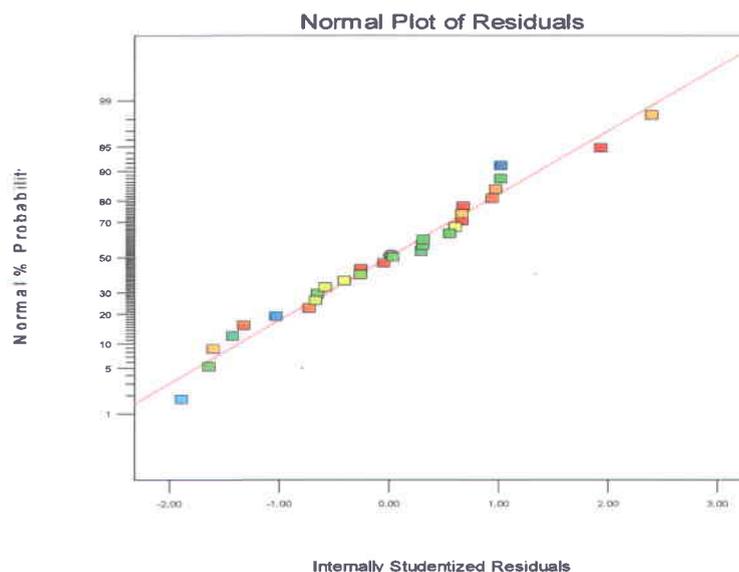
PCP (enl. %) =  $79,08 + 6,02*A + 2,67*B + 8,25*C + 0,01*D + 1,56*A*B - 2,12*A*C - 1,02*A*D + 1,12*B*C + 0,56*B*D - 0,48*C*D - 2,59*A^2 - 1,89*B^2 - 4,82*C^2 + 1,93*D^2$

**Facteurs actuels**

PCP (enl. %) =  $47,56 + 0,54*temp. + 3,49*temps + 20,71*[surf] - 12,74*[NaOH] + 0,05*temp.*temps - 0,07*temp.*[surf] - 0,06*temp.*[NaOH] + 1,12*temps*[surf] + 1,12*temps*[NaOH] - 0,97*[surf]*[NaOH] - 0,01*temp.^2 - 1,89*temps^2 - 4,82*[surf]^2 + 7,74*[NaOH]^2$

Design-Expert® Software  
rendement PCP

Color points by value of  
rendement PCP:  
86.1421  
57.1381



**Figure 27** Variations entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le modèle mathématique pour le PCP

**Tableau 13** Significativité du modèle et équations quadratiques pour la réponse rendement de l'As

Test ANOVA du modèle linéaire de surface de réponse pour le rendement d'enlèvement de l'As						
Source	Carrés	df	Carrés	Valeurs	Prob > F	
<b>Modèle</b>	2805,29	14	200,37	34,6306	< 0,0001	<b>Significatif</b>
<b>Manque d'ajustement</b>	54,20	10	5,42	0,8091	0,6438	<b>Non-significatif</b>

Équations proposées

**Facteurs codés**

As (enl. %) =  $83,65 + 12,45*A + 3,98*B + 0,52*C + 3,03*D - 1,11*A*B + 0,92*A*C - 2,87*A*D + 1,38*B*C + 3,12*B*D - 0,82*C*D - 8,07*A^2 - 4,25*B^2 + 0,37*C^2 + 0,63*D^2$

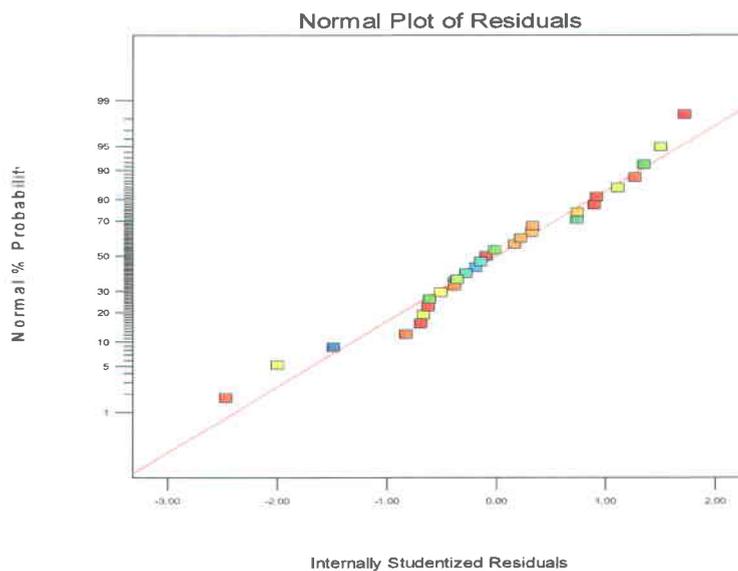
**Facteurs actuels**

As (enl. %) =  $20,19 + 1,52*temp. + 10,98*temps - 2,19*[surf] + 2,83*[NaOH] - 0,03*temp.*temps + 0,03*temp.*[surf] - 0,19*temp.*[NaOH] + 1,38*temps*[surf] + 6,25*temps*[NaOH] - 1,65*[surf]*[NaOH] - 0,01*temp.^2 - 4,25*temps^2 + 0,37*[surf]^2 + 2,54*[NaOH]^2$

Design-Expert® Software  
rendement As

Color points by value of  
rendement As:

90 2534  
51 448



**Figure 28** Variations entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le modèle mathématique pour l'As

**Tableau 14** Significativité du modèle et équations quadratiques pour la réponse rendement du Cr

Test ANOVA du modèle linéaire de surface de réponse pour le rendement d'enlèvement du Cr					
Source	Carrés	df	Carrés	Valeurs	Prob > F
<b>Modèle</b>	2064,31	14	147,45	1,7205	0,1607 <b>Non-significatif</b>
<b>Manque d'ajustement</b>	875,11	10	87,51	1,0781	0,5142 <b>Non-significatif</b>

Équations proposées

**Facteurs codés**

Cr (enl. %) =  $38,15 + 3,70*A - 0,09*B + 2,61*C + 5,68*D - 1,27*A*B + 5,65*A*C - 8,41*A*D + 6,18*B*C + 7,27*B*D - 2,87*C*D - 2,87*A^2 - 2,26*B^2 + 6,63*C^2 - 4,52*D^2$

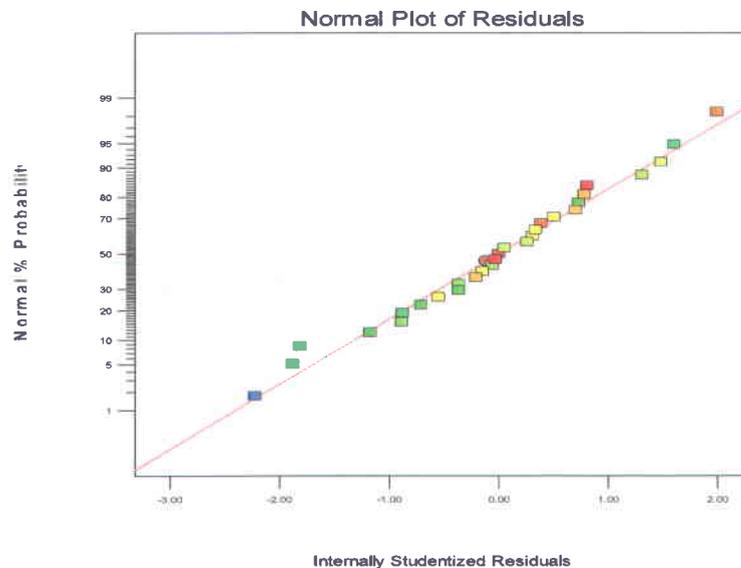
**Facteurs actuels**

Cr (enl. %) =  $-2,89 + 0,87*temp. - 11,90*temps - 23,61*[surf] + 59,57*[NaOH] - 0,04*temp.*temps + 0,18*temp.*[surf] - 0,56*temp.*[NaOH] + 6,18*temps*[surf] + 14,54*temps*[NaOH] - 5,75*[surf]*[NaOH] - 0,01*temp.^2 - 2,26*temps^2 + 6,63*[surf]^2 - 18,11*[NaOH]^2$

Design-Expert® Software  
rendement Cr

Color points by value of  
rendement Cr:

53.7119  
5.02649



**Figure 29** Variations entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le modèle mathématique pour le Cr

**Tableau 15** Significativité du modèle et équations quadratiques pour la réponse rendement du Cu

Test ANOVA du modèle linéaire de surface de réponse pour le rendement d'enlèvement du Cu						
Source	Carrés	df	Carrés	Valeurs	Prob > F	
<b>Modèle</b>	812,86	14	58,06	3,1950	0,0188	<b>Significatif</b>
<b>Manque d'ajustement</b>	170,36	10	17,03	0,8108	0,6429	<b>Non-significatif</b>

Équations proposées

**Facteurs codés**

Cu (enl. %)

$$= 55,27 + 4,75*A + 2,16*B + 1,29*C + 2,34*D$$

$$- 0,56*A*B + 0,88*A*C - 1,93*A*D + 6,01*B*C + 1,75*B*D - 2,13*C*D$$

$$- 4,04*A^2 - 3,54*B^2 + 1,38*C^2 - 1,05*D^2$$

**Facteur actuels**

Cu (enl. %)

$$= 19,65 + 0,73*temp. + 4,24*temps - 7,68*[surf] + 18,57*[NaOH]$$

$$- 0,01*temp.*temps + 0,02*temp.*[surf] - 0,12*temp.*[NaOH] + 6,01*temps*[surf] +$$

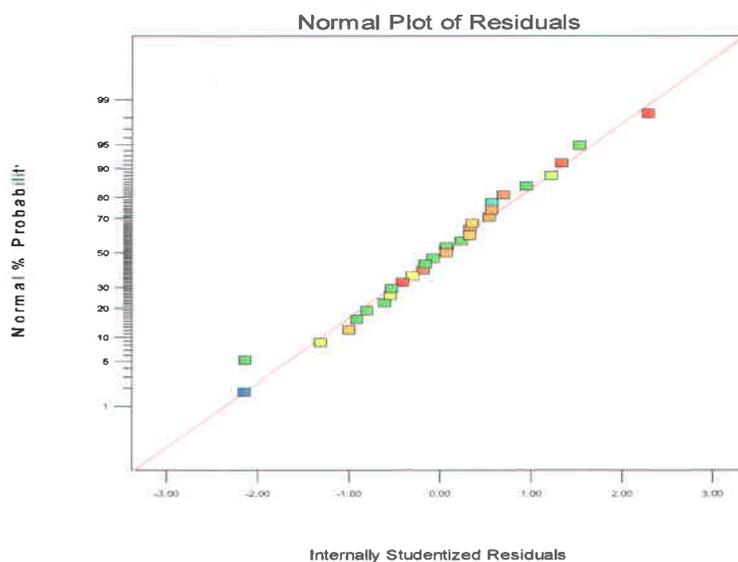
$$3,50*temps*[NaOH] - 4,26*[surf]*[NaOH]$$

$$- 0,01*temp.^2 - 3,54*temps^2 + 1,38*[surf]^2 - 4,20*[NaOH]^2$$

Design-Expert® Software  
rendement Cu

Color points by value of  
rendement Cu:

51,4477  
34,269



**Figure 30** Variations entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le modèle mathématique pour le Cu

**Tableau 16** Significativité du modèle et équations quadratiques pour la réponse rendement des PCDDF

Test ANOVA du modèle linéaire de surface de réponse pour le rendement d'enlèvement des PCDDF						
Source	Carrés	df	Carrés	Valeurs	Prob > F	
<b>Modèle</b>	1332,26	4	333,06	1,2002	0,3364	<b>Non-significatif</b>
<b>Manque d'ajustement</b>	6488,99	20	324,44	7,5898	0,0311	<b>Significatif</b>

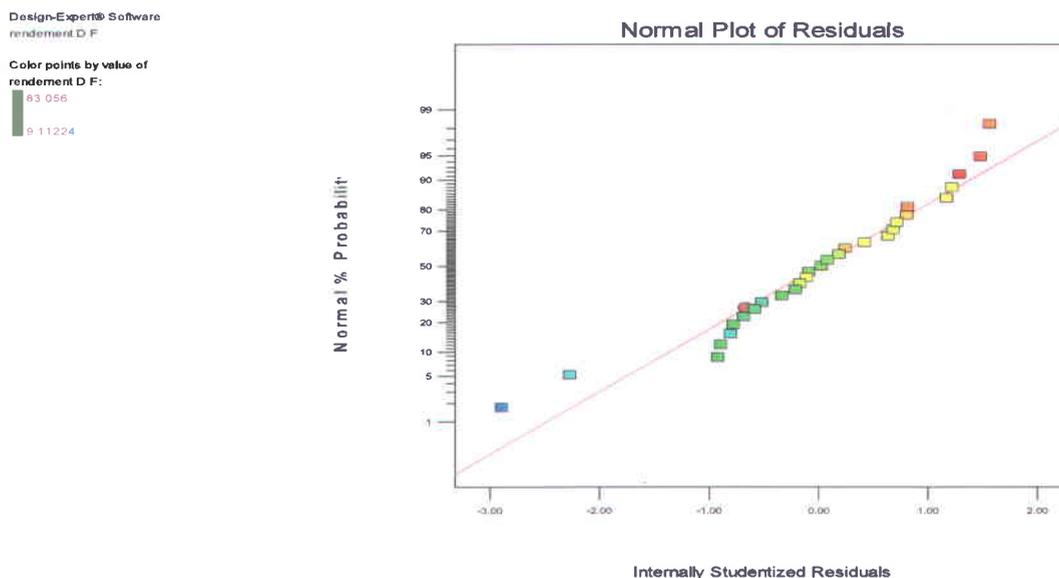
Équations proposées

**Facteurs codés**

PCDDF (enl. %) =  $53,94 + 6,99*A + 5,65*B + 2,90*C - 4,65*D$

**Facteurs actuels**

PCDDF (enl. %) =  $40,19 + 0,23*temp. + 5,65*temps + 2,90*[surf] - 9,30*[NaOH]$



**Figure 31** Variations entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le modèle mathématique pour les PCDDF

On observe que le modèle est significatif et le manque d'ajustement non significatif pour le PCP, l'As et le Cu. Donc, pour ces contaminants, le modèle proposé par le plan Box Benhken sera valide. Pour le Cr, les teneurs dans les sols avant et après traitement sont trop faibles pour observer un modèle significatif bien que l'erreur sur les résultats soit non significative. Pour les PCDDF, le manque d'ajustement du modèle est significatif en raison de l'erreur sur les résultats (en particulier à cause du pourcentage d'erreur sur les analyses) et le modèle non significatif.

L'analyse de la variance nous permet de définir les conditions optimales pour maximiser la solubilisation des contaminants et minimiser les coûts de procédés. Le logiciel propose alors 50 solutions classées par « préférences » (*desirability*) dont les 10 premières sont présentées au Tableau 17.

**Tableau 17 Solution proposées par ANOVA pour maximiser les rendements de solubilisation et minimiser les coûts de procédés**

Paramètres	Unités	Contraintes	Limites	
			Bas	Haut
Température de réaction (A)	(°C)	Dans la gamme	20	80
Temps de réaction (B)	(h)	Dans la gamme	0,5	2,5
[surfactant] ajouté (C)	(%)	Dans la gamme	0	2
[NaOH] ajouté (D)	(M)	Dans la gamme	0,5	1,5
Enlèvement de PCP	(% enl.)	Maximiser	57	86
Enlèvement de PCDDF	(% enl.)	Maximiser	9	83
Enlèvement de Cu	(% enl.)	Maximiser	34	61
Enlèvement de Cr	(% enl.)	Maximiser	5	54
Enlèvement de As	(% enl.)	Maximiser	51	90
Coût de traitement	(\$/tst)	Minimiser	105	341

Solutions proposées	T (°C)	Temps (h)	[surf] (%)	[NaOH] (M)	PCP (%)	PCDDF (%)	Cu (%)	Cr (%)	As (%)	Coût (\$/tst)
1	80.00	2.09	2.00	0.50	89.44	71.82	62.42	52.73	90.35	138.31
2	80.00	2.11	2.00	0.50	89.49	71.95	62.46	52.61	90.26	138.26
3	79.99	1.98	2.00	0.50	89.14	71.21	62.20	53.25	90.72	138.60
4	80.00	1.92	2.00	0.50	88.95	70.88	62.05	53.52	90.88	138.77
5	80.00	2.04	2.00	0.50	89.28	71.5	62.33	53.02	90.55	138.72
6	80.00	1.91	2.00	0.50	88.91	70.80	62.01	53.58	90.92	138.80
7	80.00	1.89	2.00	0.50	88.86	70.72	61.96	53.65	90.95	138.84
8	79.97	1.87	2.00	0.50	88.78	70.59	61.89	53.73	91.00	138.88
9	80.00	1.94	1.99	0.50	89.04	70.97	62.02	53.20	90.80	138.70
10	79.61	1.84	2.00	0.50	88.68	70.33	61.80	53.71	91.06	138.77

Les rendements de solubilisation prédits pour l'As, le PCP et les PCDDF sont respectivement de 90%, 89% et 72%. Les conditions optimales sont une température de 80°C, des concentrations de 0,5 M en NaOH et 2% en BW et 2 h de temps de réaction pour un coût en produits chimiques de 138 \$/tst. L'ensemble des réponses donnée par l'analyse de variance peut être représentée en trois dimensions sous forme d'une surface de réponse comme le montre la Figure 32. La « préférence » des solutions est représentée en fonction de deux paramètres tandis que les deux autres paramètres sont fixés.

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Desirability

● Design points above predicted value

1.000

0.000

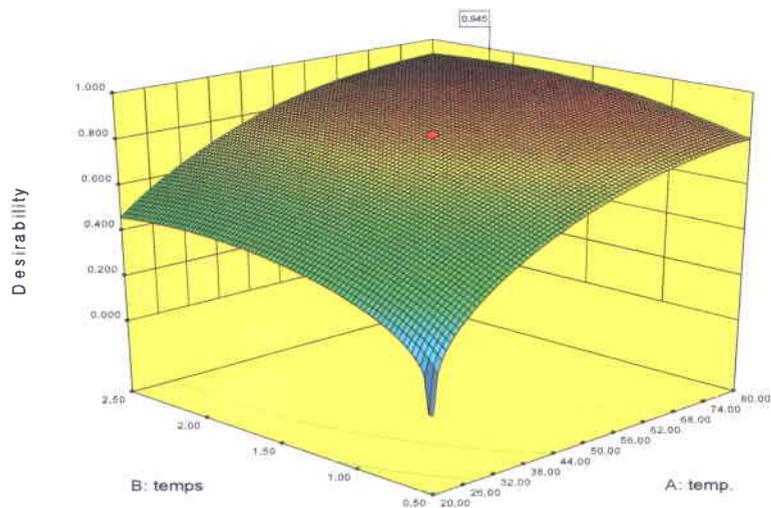
X1 = A: temp.

X2 = B: temps

Actual Factors

C: [surf] = 2.00

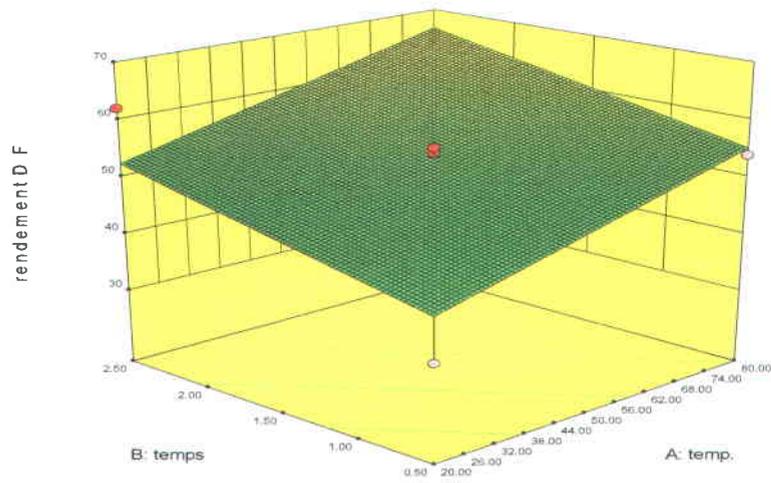
D: [NaOH] = 0.50



**Figure 32** Surface de réponse de la préférence des solutions en fonction du temps et de la température (concentrations en base et en surfactant fixées à 0,5 M et 2% respectivement)

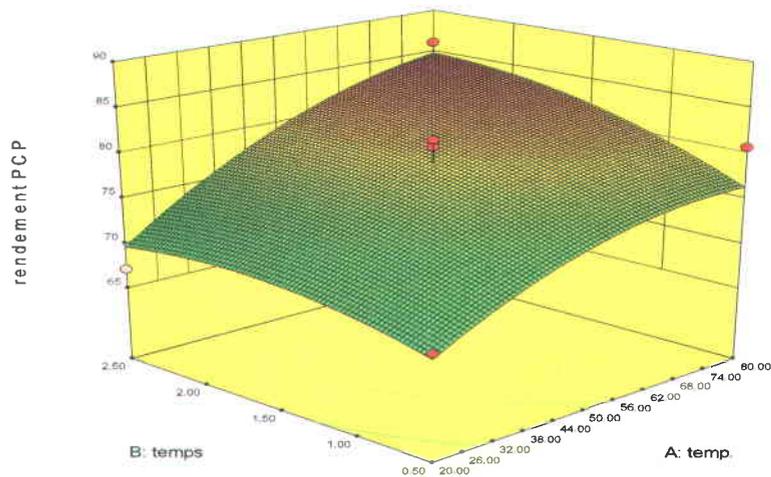
De manière similaire, chacune des réponses peut être représentée en trois dimensions en fixant deux paramètres et en représentant le rendement de solubilisation par rapport aux deux autres paramètres. Les Figures 33 à 37 représentent les surfaces de réponses pour les PCDDF, l'As et le PCP. Malgré le fait que le modèle soit non significatif, on observe que l'augmentation du temps et de la température permet d'augmenter la solubilisation des PCDDF. La représentation en fixant les paramètres temps et températures pour observer l'influence des concentrations en surfactant et en soude n'est pas observable.

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 rendement D F  
 ● Design points above predicted value  
 ○  
 83.056  
 9.11224  
 X1 = A: temp.  
 X2 = B: temps  
 Actual Factors  
 C: [surf] = 1.00  
 D: [NaOH] = 1.00



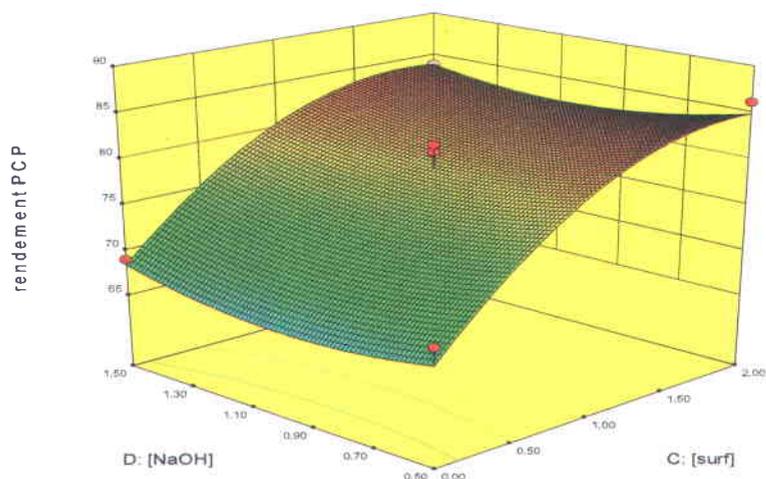
**Figure 33** Surface de réponse du rendement des PCDDF en fonction du temps et de la température (concentrations en base et en surfactant fixées à 1 M et 1% respectivement)

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 rendement PCP  
 ● Design points above predicted value  
 ○  
 86.1421  
 57.1381  
 X1 = A: temp.  
 X2 = B: temps  
 Actual Factors  
 C: [surf] = 1.00  
 D: [NaOH] = 1.00



**Figure 34** Surface de réponse du rendement du PCP en fonction du temps et de la température (concentrations en base et en surfactant fixées à 1 M et 1% respectivement)

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 rendement PCP  
 ● Design points above predicted value  
 0  
 86.1421  
 87.1381  
 X1 = C: [surf]  
 X2 = D: [NaOH]  
 Actual Factors  
 A: temp. = 50.00  
 B: temps = 1.50

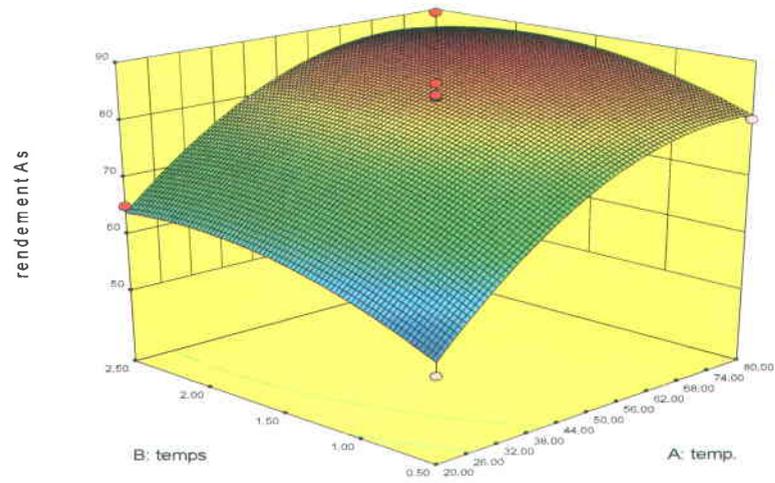


**Figure 35** Surface de réponse du rendement du PCP en fonction des concentrations en soude et en surfactant ( $t = 90 \text{ min}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ )

Pour le PCP, on observe que l'augmentation du temps et de la température permet d'augmenter la solubilisation du PCP comme pour les PCDDF. La concentration en BW est plus influente que celle en NaOH, on obtient donc des rendements similaires avec du BW à 2% et de la soude à 0,5 M et avec du BW à 2% et de la soude à 1,5 M.

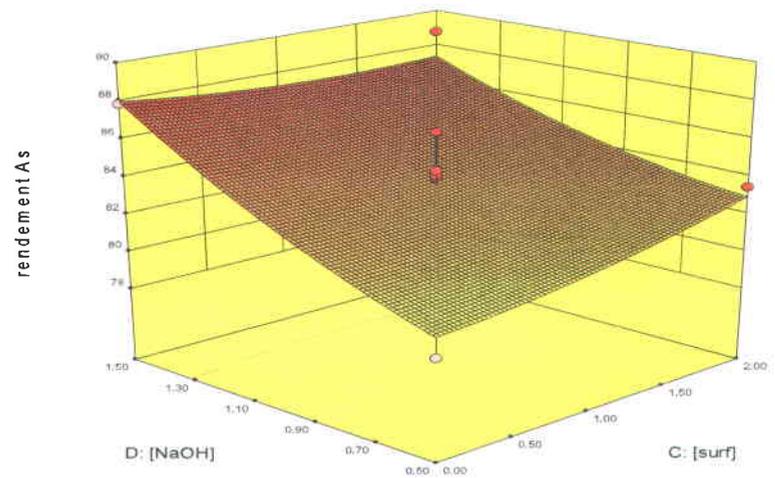
Comme pour les PCDDF et le PCP, l'augmentation du temps et de la température permet d'augmenter la solubilisation de l'As. Concernant les concentrations en soude et en BW, on constate que, contrairement au PCP, la base est plus influente que le surfactant. On obtient des rendements similaires avec de la soude à 1,5 M avec ou sans surfactant.

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 rendement As  
 ● Design points above predicted value  
 ○  
 90.2534  
 51.448  
 X1 = A: temp.  
 X2 = B: temps  
 Actual Factors  
 C: [surf] = 1.00  
 D: [NaOH] = 1.00



**Figure 36** Surface de réponse du rendement de l'As en fonction du temps et de la température (concentrations en base et en surfactant fixées à 1 M et 1% respectivement)

Design-Expert® Software  
 Factor Coding: Actual  
 rendement As  
 ● Design points above predicted value  
 ○  
 90.2534  
 51.448  
 X1 = C: [surf]  
 X2 = D: [NaOH]  
 Actual Factors  
 A: temp. = 50.00  
 B: temps = 1.50



**Figure 37** Surface de réponse du rendement de l'As en fonction des concentrations en soude et en surfactant (t = 90 min, T = 50°C)

### 4.3.3. Application des conditions définies par le plan d'expérience aux autres sols

L'optimisation des conditions expérimentales a été réalisée pour le sol S1. Des essais de validation des rendements prédits ont été faits sur chacun des quatre sols en triplicats. Le Tableau 18 présente les rendements de solubilisation des contaminants pour chaque sol, la moyenne et le pourcentage d'erreur des triplicats.

Les conditions optimales définies par le plan d'expériences ne s'appliquent qu'au PCP, à l'As et au Cu. Il y a non-significativité des modèles pour le Cr car les teneurs initiales dans les sols et les rendements de solubilisation sont trop faibles et les PCDDF en raison de l'erreur d'analyse sur les différentes expériences.

**Tableau 18 Rendements de solubilisation (%) des contaminants pour les quatre sols après 3 lavages dans les conditions définies par le plan d'expériences (t = 2 h, T°C = 80°C, S/L = 10%, [NaOH] = 0,5 M, [BW] = 2%)**

	As	Cr	Cu	PCP
F1 T1	81	61	63	89
F1 T2	83	62	67	94
F1 T3	81	58	61	91
<i>Moyenne</i>	81	60	64	91
<i>Erreur (δ/M)</i>	2	3	5	2
S1 T1	87	54	50	98
S1 T2	89	49	52	98
S1 T3	87	52	54	95
<i>Moyenne</i>	88	52	52	97
<i>Erreur (δ/M)</i>	2	5	4	2
S3 T1	83	49	68	66
S3 T2	81	49	63	63
S3 T3	82	54	67	64
<i>Moyenne</i>	82	51	66	64
<i>Erreur (δ/M)</i>	1	6	4	3
S2 T1	81	58	60	95
S2 T2	74	44	56	94
S2 T3	72	43	55	93
<i>Moyenne</i>	76	49	57	94
<i>Erreur (δ/M)</i>	6	17	5	1

Pour le sol S1, les rendements de solubilisation obtenus sont semblables (88% pour 90% prédit pour As) ou supérieures (97% pour 89% prédit pour le PCP) aux rendements prédits.

Pour l'As, les rendements de solubilisation pour les sols F1, S1, S2 et S3 sont respectivement de 81%, 88%, 82% et 76% donc légèrement inférieurs à ceux attendus en particulier pour le sol S3. Pour le PCP, les rendements de solubilisation pour les sols F1, S1, S2 et S3 sont respectivement de 91%, 97%, 64% et 94%. Ils sont supérieurs aux rendements prédits sauf pour le sol S2. Pour le Cr et le Cu, les rendements moyens pour les quatre sols sont de 50% pour le Cr et 60% pour le Cu. Les pourcentages d'erreurs des triplicats sont très faibles pour les quatre contaminants et les quatre sols, ce qui indique une bonne reproductibilité des essais décontamination.

#### 4.3.4. Optimisation du procédé pour la solubilisation des PCDDF

Les sols traités dans les conditions optimales ont été analysés en PCDDF. Le Tableau 19 donne les teneurs initiales et finales en contaminants des quatre sols et les rendements de solubilisation.

**Tableau 19** Teneurs initiales et finales en contaminants après 3 lavages pour les quatre sols traités par lixiviation basique dans les conditions optimales définies par le plan d'expérience et rendements de solubilisation (t = 2 h, T°C = 80°C, S/L = 10%, [NaOH] = 0,5 M, [BW] = 2%)

	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	PCP (mg/kg)	PCDDF (ng/kg)
<b>Sol F1</b>					
Avant traitement	52,0	60,6	81,5	2,12	1 394
Après traitement	9,88	24,3	29,3	0,19	878
<i>Enlèvement</i>	81%	60%	64%	91%	37%
<b>Sol S1</b>					
Avant traitement	90,6	67,2	143	8,06	1 375
Après traitement	10,8	32,3	68,7	0,24	385
<i>Enlèvement</i>	88%	52%	52%	97%	72%
<b>Sol S2</b>					
Avant traitement	262	199	346	7,01	3 730
Après traitement	62,7	101	148	0,42	970
<i>Enlèvement</i>	76%	49%	57%	94%	74%
<b>Sol S3</b>					
Avant traitement	91,1	83,0	148	47,2	6 289
Après traitement	16,4	40,7	50,2	17,0	943
<i>Enlèvement</i>	82%	51%	66%	64%	85%

Les conditions du plan d'expérience (t = 2 h, T°C = 80°C, S/L = 10%, [NaOH] = 0,5 M, [BW] = 2%) permettent de solubiliser efficacement et à un coût raisonnable les métaux et le PCP mais les rendements de solubilisation pour les PCDDF sont insuffisants. Les teneurs finales en PCDDF dans les sols sont supérieures au critère C de 750 ng/kg (excepté pour le sol S1).

Les conditions ont donc été modifiées pour permettre la décontamination des sols en As, Cr, Cu, PCP et PCDDF en dessous du critère C de la politique de protection et de réhabilitation des terrains contaminés du Québec.

Les paramètres les plus influant pour la solubilisation des PCDDF sont les concentrations en NaOH et en BW. De nouveaux essais ont été menés sur les quatre sols en augmentant la concentration en NaOH de 0,5 à 0,75 M et la concentration en BW de 2 à 3%. Les résultats de solubilisation des contaminants sont présentés au Tableau 20.

**Tableau 20 Teneurs initiales et finales en contaminants après 3 lavages pour les quatre sols traités par lixiviation basique dans les conditions définies par le plan d'expérience et rendements de solubilisation (t = 2 h, T = 80°C, S/L = 10%, [NaOH] = 0,75 M, [BW] = 3%)**

	<b>As (mg/kg)</b>	<b>Cr (mg/kg)</b>	<b>Cu (mg/kg)</b>	<b>PCP (mg/kg)</b>	<b>PCDDF (ng/kg)</b>
<b>Sol F1</b>					
Avant traitement	52,0	60,6	81,5	2,12	1 394
Après traitement	15,6	20,5	29,6	0,02	270
<i>Enlèvement</i>	70%	66%	64%	99%	81%
<b>Sol S1</b>					
Avant traitement	90,6	67,2	143	8,06	1 375
Après traitement	9,98	36,3	41,5	0,02	147
<i>Enlèvement</i>	89%	46%	71%	100%	89%
<b>Sol S2</b>					
Avant traitement	262	199	346	7,01	3 730
Après traitement	45,6	87,9	99,3	0,03	874
<i>Enlèvement</i>	83%	56%	71%	100%	77%
<b>Sol S3</b>					
Avant traitement	91,1	83,0	148	47,2	6 289
Après traitement	20,1	64,0	60,3	4,0	603
<i>Enlèvement</i>	78%	23%	59%	92%	90%

En utilisant des concentrations plus élevées en soude et en BW, la solubilisation des contaminants augmente. Avec du BW à 3% et de la soude à 0,75 M, les teneurs finales en As, en Cr, en Cu, en PCP et en PCDDF pour les quatre sols sont inférieures au critère C (excepté pour les PCDDF du sol S2).

Les différences de solubilisation des PCDDF pour les quatre sols sont représentées à la Figure 38. Le graphique représente les teneurs en PCDDF :

- Des sols non-traités;
- Après un lavage avec du NaOH à 0,5 M et du BW à 2%;
- Après trois lavages avec du NaOH à 0,5 M et du BW à 2%;
- et après trois lavages avec du NaOH à 0,75 M et du BW à 3%.

Pour le sol S3, deux essais complémentaires ont été réalisés avec de l'éthanol ou du méthanol à 10% dans la solution de NaOH à 0,5 M et 2% de BW.

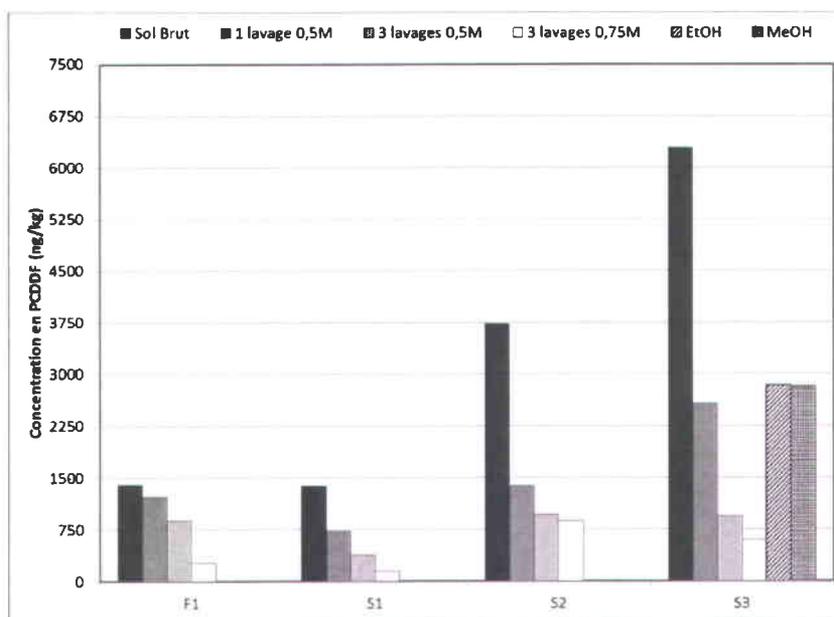


Figure 38 Teneurs initiales et finales en PCDDF dans les quatre sols après différents lavages

L'ajout d'alcools dans la solution lixivante basique ne permet pas d'augmenter les rendements de solubilisation des PCDDF. Pour le sol S2, il sera nécessaire d'augmenter la concentration en soude à 1 M et/ou la concentration en surfactant à 4% pour réduire la teneur en PCDDF en dessous du critère C de la réglementation.

#### 4.4. Caractérisation des lixiviats

Les procédés de flottation acide et de lixiviation basique génèrent deux types de lixiviats, l'un acide et l'autre basique. Ces deux lixiviats ont fait l'objet d'études de traitements par précipitation, par échange ionique et par adsorption de manière à récupérer les contaminants et à réutiliser les eaux du procédé. La spéciation des contaminants a une grande influence sur leurs récupérations, en particulier dans le cas d'échange ionique. D'après les diagrammes de Pourbaix (Takino, 2005), le Cu est présent essentiellement au degré d'oxydation (+II) dans le lixiviat et l'As au degré d'oxydation (+V) (Vink, 1996). Dans le cas du Cr, le lixiviat peut contenir deux états d'oxydation: Cr(III) ou Cr(VI). Le Cr(III) sera préférentiellement sous forme cationique (ex:  $\text{Cr}^{3+}$ ) alors que le Cr(VI) sera préférentiellement sous forme anionique ( $\text{CrO}_4^-$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) (Barnhart, 1997).

Les lixiviats issus du traitement des quatre sols ont été mélangés de manière à avoir une concentration moyenne en contaminants. Ils ont été caractérisés pour leurs teneurs en métaux et pour la spéciation du Cr. Les Tableaux 21 et 22 présentent les teneurs en métaux et la spéciation du Cr pour les lixiviats acide et basique respectivement. La teneur en contaminant des lixiviats sera présentée dans les parties suivantes en raison de sa variation au cours des différentes études. Le lixiviat acide contient beaucoup plus de métaux que le lixiviat basique en raison de la solubilisation par l'acide sulfurique des oxydes de fer, d'aluminium, de magnésium et de manganèse.

Le lixiviat acide contient 20% de Cr(VI) donc plusieurs espèces de Cr (anioniques:  $\text{CrO}_4^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et cationiques  $\text{Cr}^{3+}$ ) présentes en solution et la récupération du Cr totale sera plus difficile. L'As est sous forme d'anions arséniate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) tandis que le cuivre est sous sa forme cationique  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans le lixiviat basique, le Cu est au degré d'oxydation +(II) et la majorité du Cr est au degré d'oxydation +(III). En raison des conditions opératoires de lixiviation ( $\text{pH} > 12$  et  $T > 70^\circ\text{C}$ ), le Cr et le Cu sont présents majoritairement sous formes anioniques combinés aux ions hydroxyde:  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  (Norkus *et al.* 1996 et 2004). L'As sera présent sous forme d'anions arséniate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ).

Cette spéciation des métaux a été confirmée par modélisation à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5). L'arsenic est présent à 99% sous forme  $\text{AsO}_4^{3-}$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Le chrome est présent majoritairement sous forme  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  mais également sous forme de  $\text{CrO}_2^-$ . Toutefois cette forme en solution basique est très peu référencée dans la littérature. Le cuivre est présent à 99% sous forme  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ .

**Tableau 21 Teneurs (mg/L) en métaux et éléments dans le lixiviat acide et spéciation du Cr (%)**

Al	Ca	Co	Fe	K	Li	Mg	Mn
66,7	489	0,37	444	41,9	2,43	250	46,1
Na	Ni	Pb	Si	Sn	Zn	Cr(III)	Cr(VI)
71,7	0,72	0,38	65,2	1,71	1,70	80%	20%

**Tableau 22 Teneurs (mg/L) en métaux et éléments dans le lixiviat basique et spéciation du Cr (%)**

Al	B	Cd	Co	Fe	K
10,9	3,39	0,98	0,02	7,51	2,43
Mg	Mn	Ni	Zn	Cr(III)	Cr(VI)
15,3	0,38	0,05	0,02	98%	2%

#### 4.5. Traitement des lixiviats par précipitation

La décontamination par lavage de sols contaminés par des composés organiques (PCP et PCDDF) et inorganiques (As, Cr et Cu) génère de grands volumes d'effluents concentrés en contaminants. Le rejet des effluents industriels dans les égouts municipaux pour les villes de Québec et de Montréal est strictement réglementé (< 15 pg PCDDF/L, < 1 mg PCP et As/L et As, < 5 mg Cr et Cu/L) (MDDEP 2011, Ville de Québec 2003). Un traitement avant rejet dans les égouts sanitaires ou unitaires s'avère nécessaire lorsque les teneurs en contaminants excèdent les normes fixées.

##### 4.5.1. Traitement du lixiviat acide

Lors du lavage des sols par flottation, les polluants sont concentrés dans des milieux différents. Les contaminants organiques sont concentrés dans la mousse, tandis que les métaux sont solubilisés dans le lixiviat. Toutefois, une partie du PCP se retrouve en solution aqueuse.

Les essais de précipitation sur le lixiviat acide ont été menés sur 100 mL de lixiviat. Dans un premier temps, plusieurs réactifs ont été évalués pour précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes, de carbonates et avec l'aide de coagulants tels que les sulfates et chlorures de fer et d'aluminium.

Le Tableau 23 présente les résultats de récupération des métaux avec l'ajout en excès de bases (l'ammoniaque, la chaux et la soude), de sels (les chlorures et carbonates de sodium, les sulfates et chlorures de fer et d'aluminium) seuls ou en combinaison afin d'augmenter le pH.

On constate que l'ajout de coagulants sans modification du pH ne permet pas de précipiter les métaux. L'ajout de bases seules ne permet pas de précipiter l'As. Afin d'obtenir une bonne élimination de l'As, du Cr et du Cu, il est nécessaire d'ajouter un sel, ferrique de préférence, pour éliminer l'As et de se placer au pH favorisant la précipitation de chacun des trois métaux.

Les combinaisons de soude et de sels (sulfates de fer et d'aluminium et chlorure ferrique) ainsi que le carbonate de sodium en excès donnent les meilleurs résultats d'enlèvement des métaux.

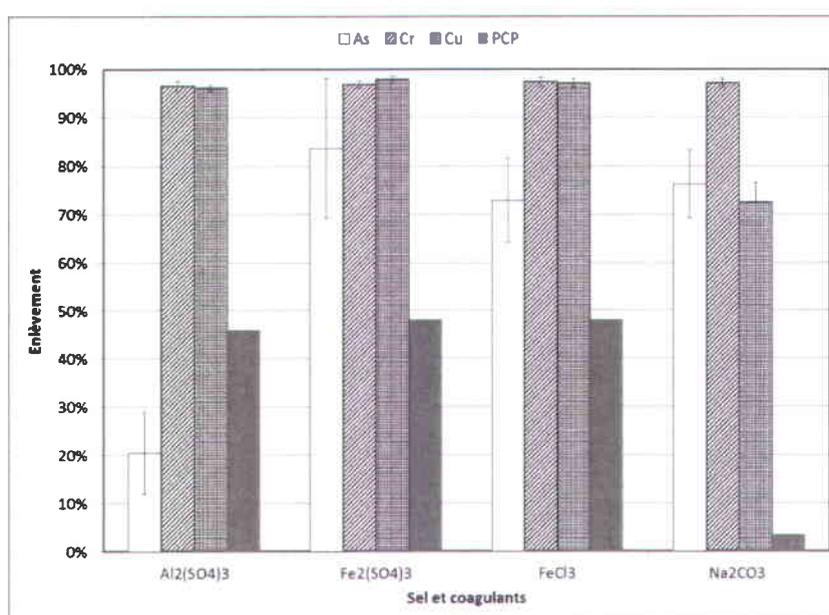
**Tableau 23 Évaluation de différents réactifs pour précipiter les métaux du lixiviat acide**

Réactif	Volume de réactif	Concentration du réactif	Enlèvement (%)		
			As	Cr	Cu
NH <sub>4</sub> OH	25 mL	1,5 mol/L	18%	18%	18%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7 g	-	95%	99%	90%
Ca(OH) <sub>2</sub>	20 mL	250 g/L	12%	12%	1%
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub>	20 mL + 10 mL	175 g/L et 250 g/L	37%	10%	12%
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub>	20 mL + 10 mL	175 g/L et 250 g/L	20%	0%	1%
FeCl <sub>3</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub>	20 mL + 10 mL	175 g/L et 250 g/L	14%	0%	0%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH	4 g + 10 mL	- et 10 mol/L	8%	100%	94%
NaCl + NaOH	4 g + 10 mL	- et 10 mol/L	11%	99%	91%
Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaOH	20 mL + 10 mL	175 g/L et 10 mol/L	62%	99%	95%
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + NaOH	20 mL + 10 mL	175 g/L et 10 mol/L	57%	98%	97%
FeCl <sub>3</sub> + NaOH	20 mL + 10 mL	175 g/L et 10 mol/L	67%	100%	97%
FeCl <sub>3</sub>	20 mL	175 g/L	12%	0%	0%
FeS <sub>2</sub>	20 mL	75 g/L	0%	15%	0%
NH <sub>4</sub> OH	5 mL	1,5 mol/L	15%	17%	16%
NaOH	10 mL	10 mol/L	31%	99%	96%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4 g	-	24%	24%	17%

La précipitation des métaux a été optimisée avec les quatre réactifs les plus performants. Une masse de 5 g de carbonate de sodium ou 5 mL de coagulants (solution commerciale de sulfate d'aluminium à 48%, sulfate ferrique à 138 g Fe/L et chlorure ferrique à 152 g Fe/L) ont été ajoutés à 100 mL de lixiviat avec neutralisation du pH (à l'aide d'hydroxyde de sodium). Le Tableau 24 donne les concentrations de contaminants dans le lixiviat avant et après précipitation. Les rendements de précipitations sont présentés à la Figure 39.

**Tableau 24 Teneurs (mg/L) en contaminants du lixiviat acide avant et après précipitation**

	As	Cr	Cu	PCP
Concentration initiale	4,89	4,22	8,24	0,42
Concentration après précipitation avec				
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,89 ± 0,33	0,15 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,23
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,80 ± 0,12	0,14 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,22
FeCl <sub>3</sub>	1,33 ± 0,12	0,11 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,22
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,16 ± 0,08	0,12 ± 0,01	2,27 ± 0,09	0,41



**Figure 39 Rendement de précipitation des contaminants dans le lixiviat acide (essais réalisés sur 200 mL de lixiviat acide avec 5 g de sel ou 5 mL de sulfate d'aluminium à 48% ou sulfate ferrique à 138 g Fe/L ou chlorure ferrique à 152 g Fe/L)**

Il peut être observé que les concentrations initiales dans le lixiviat sont faibles en particulier pour le PCP, qui se trouve majoritairement dans la mousse.

Les trois coagulants sont efficaces pour l'enlèvement du Cu et du Cr avec des rendements de précipitations supérieurs à 95%. Pour l'As, le sulfate ferrique est plus efficace que le chlorure ferrique avec des rendements respectivement de 83% et 72%, tandis que le sulfate d'aluminium permet d'atteindre seulement 20% d'enlèvement de l'As. Les bilans de masse n'ont pas été réalisés dans cette partie.

Le carbonate de sodium montre une très bonne récupération du Cr (> 95%) et une assez bonne récupération de l'As et du Cu. Ce résultat est intéressant en raison du faible prix de ce produit par rapport à la coagulation conventionnelle avec ajustement du pH.

La précipitation de l'As est due à la fois à la précipitation d'arséniate de fer ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et à l'adsorption de l'As sur les hydroxydes de fer. Le Cr précipite essentiellement sous forme de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Au-dessus de pH 5 le Cu précipite sous forme d'hydroxyde  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et co-précipite avec les hydroxydes de fer (Janin et al. 2009b, 2009c). D'autres interactions métal-métal dû à la présence de ces trois métaux en solutions provoquent la formation de composés mixtes comme  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuCrO}_4$  (Blais et al. 2008). Ces mécanismes sont détaillés plus précisément dans la section suivante.

#### 4.5.2. Traitement du lixiviat basique

Les études de précipitation du lixiviat basique ont été menées en deux temps. La première partie a été réalisée sur des mélanges de lixiviats issus du traitement des quatre sols puis des sols S2 et S3 (les plus contaminés) afin de sélectionner le meilleur réactif, le pH de précipitation et la quantité optimale de réactif. La deuxième partie a été réalisée sur les lixiviats de trois sols (S1, S2 et S3) séparément afin d'optimiser la quantité de réactif en fonction de la teneur en contaminants et le coût de traitement des lixiviats.

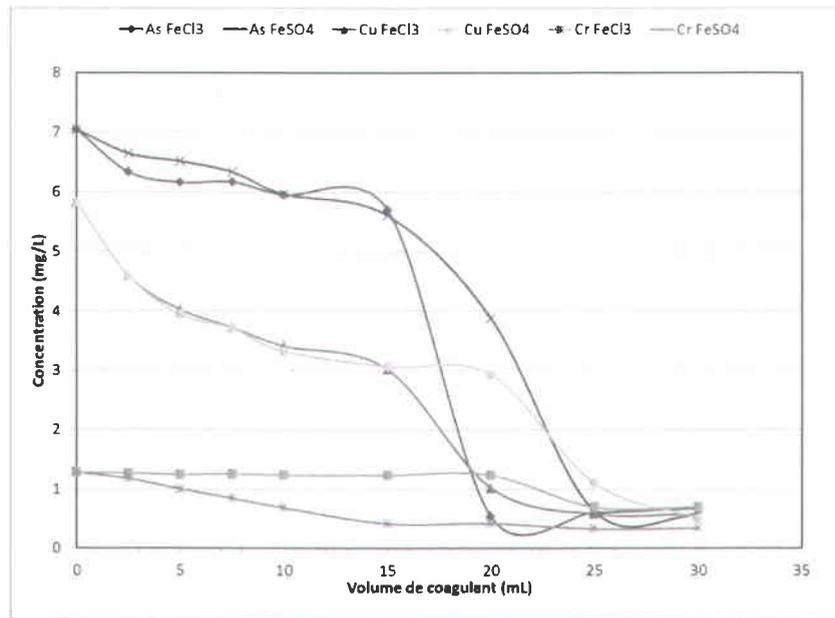
##### 4.5.2.1. Essais de précipitation sur un mélange de lixiviat des quatre sols

Les essais de précipitation ont été menés sur 100 mL de lixiviat. Dans un premier temps, plusieurs réactifs ont été évalués pour précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes avec l'aide de coagulants tels que les sulfates et chlorures de fer et d'aluminium. Le Tableau 25 présente les résultats de récupération des métaux avec l'ajout en excès de sulfates et chlorures de fer et d'aluminium seuls ou en combinaison avec de l'acide sulfurique afin de diminuer le pH à 7.

**Tableau 25** Évaluation de réactifs pour précipiter les métaux du lixiviat basique

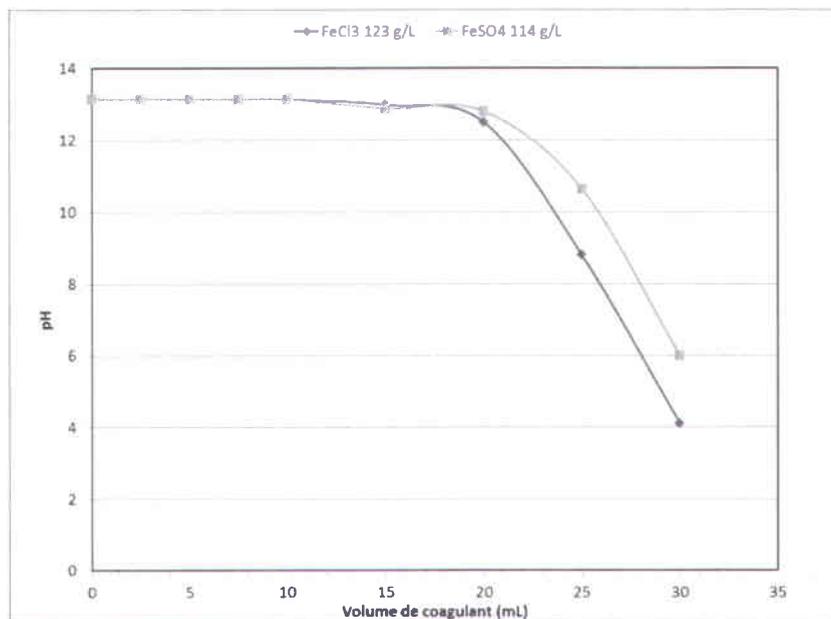
Réactif	Volume de réactif (mL)	pH		Enlèvement (%)			
		Initial	Final	As	Cr	Cu	PCP
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	13,80	13,40	74	99	66	55
Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	13,80	13,60	0	29	6	43
FeCl <sub>3</sub>	10	13,80	13,20	100	41	59	7
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	13,80	7,20	97	99	89	81
Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	13,80	7,40	88	98	59	81
FeCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	13,80	7,20	98	69	76	79

La précipitation des contaminants peut être réalisée avec ou sans ajout d'acide soit à pH 7 ou à pH 13. Le chlorure ferrique et le sulfate ferrique permettent la meilleure récupération des métaux sans ajout d'acide. Cette méthode est très intéressante car elle permet de conserver le pH de la solution lixiviante et on peut alors envisager de la réutiliser pour d'autres lavages. Avec neutralisation, le sulfate ferrique apparaît légèrement plus performant que les deux autres coagulants. Ces deux méthodes ont été comparées en termes de coût et d'efficacité. Les Figures 40 et 41 représentent respectivement les variations de la teneur en contaminants dans le lixiviat et du pH du lixiviat en fonction du volume de chlorure ou de sulfate ferrique ajouté.



**Figure 40** Variation de la teneur en contaminants dans le lixiviat en fonction du volume de coagulant. Essais réalisées sur 100 mL de lixiviat basique.

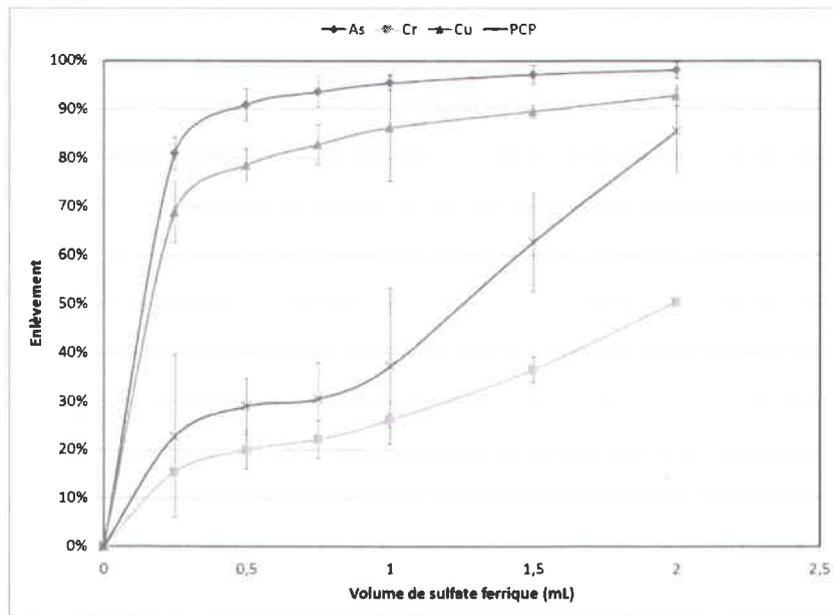
Dans ces graphiques, on observe que la quantité de contaminants diminue à partir de 15 mL de coagulant ajoutés et est inférieure à 1 mg/L (normes de rejet des eaux usées pour l'As dans les communautés métropolitaines de Québec et Montréal) à partir de 25 mL ajoutés. Parallèlement, le pH diminue à partir de 20 mL de coagulant ajouté et on observe que la précipitation des métaux est bien reliée à la neutralisation du pH. Le sulfate ferrique permet de précipiter plus rapidement les métaux que le chlorure ferrique et de conserver le pH basique de la solution. Toutefois, la consommation de plus de 10 mL de coagulant au coût de 0,35 à 0,50 \$/kg (pour le sulfate et le chlorure ferrique respectivement) rend cette méthode trop onéreuse.



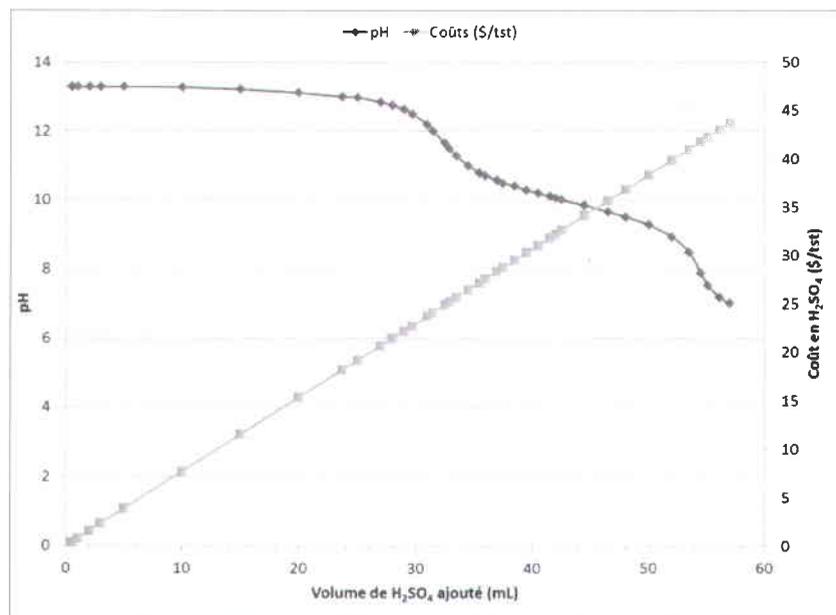
**Figure 41** Variation du pH en fonction du volume de coagulant. Essais réalisées sur 100 mL de lixiviat basique.

Les essais d'optimisation sur le mélange de lixiviat ont donc été réalisés avec du sulfate ferrique et avec neutralisation du pH à l'aide d'acide sulfurique. Les essais présentés à la Figure 42 ont été menés en triplicats sur 200 mL de lixiviat contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L. L'utilisation de 2 mL de sulfate ferrique contenant 114 gFe/L sur 200 mL de lixiviat avec neutralisation du pH à l'aide d'acide sulfurique permet l'enlèvement de 98% de l'As, 92% du Cu, 50% du Cr et 86% du PCP.

L'utilisation d'un volume inférieur à 2 mL de coagulant pour traiter 200 mL de lixiviat est très économique, le coût de précipitation dépend majoritairement du volume d'acide nécessaire à la neutralisation. Une analyse du coût en acide de la neutralisation a donc été réalisée sur 300 mL de lixiviat et de l'acide sulfurique dilué (acide concentré 18,4 M dilué par 10). La Figure 43 présente la variation du pH et le coût en acide sulfurique par tonne de sol traité en fonction du volume d'acide ajouté. Pour atteindre la neutralité, le coût correspond au volume d'acide utilisé est de 45 \$/tst.



**Figure 42** Récupération des contaminants par précipitation en fonction du volume de sulfate ferrique. Essais réalisés sur 200 mL de lixiviat contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L.



**Figure 43** Évolution du pH et du coût en acide en fonction du volume d'acide sulfurique ajouté pour le traitement de 300 mL des eaux de lixiviation.

Étant donné le faible coût de l'acide sulfurique (0,1 \$/kg) utilisé pour neutraliser le pH, cette méthode de récupération des contaminants est très efficace tout en étant relativement économique. Les inconvénients sont la production de boues métalliques qui constituent des déchets dangereux et la neutralisation du pH qui limite la réutilisation de la solution.

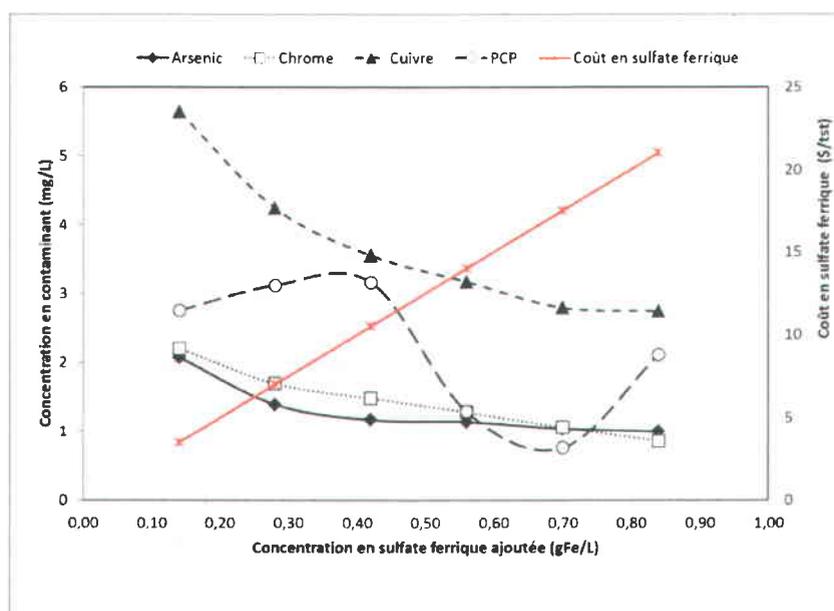
Des analyses de PCDDF sur le lixiviat brut avant et après précipitation avec 2 mL de sulfate ferrique montrent un enlèvement très faible (17%) de ces contaminants. Les teneurs initiales et finales en PCDDF ayant été évaluées respectivement à 127 et 105 ng/L pour une norme de rejet de 15 pg/L (inférieure à la limite de détection disponible pour cette analyse).

#### 4.5.2.2. Essais de précipitation sur un mélange de lixiviats des sols S2 et S3

La teneur en contaminants du premier mélange étant assez faible, un deuxième mélange a été réalisé avec les lixiviats des sols S2 (le plus contaminé en métaux) et S3 (le plus contaminé en organiques). Les essais de précipitation ont été réalisés en triplicats sur 100 mL de lixiviat avec des ajouts de 0,1 à 0,6 mL de sulfate ferrique et ajustement du pH entre 7,00 et 7,30 à l'aide d'acide sulfurique. Le Tableau 26 présente la teneur en contaminants (moyenne et écart-type) de la solution après chaque ajout de sulfate ferrique et le rendement d'extraction relatif à la concentration initiale. Ces résultats de précipitation (concentration finale en contaminants) sont représentés à la Figure 44 avec le coût en sulfate ferrique de la précipitation en fonction de la concentration en sulfate ferrique ajoutée. L'objectif des essais de précipitation est de réduire le teneur en contaminants en dessous des normes de rejets à l'égout fixées à 5 mg/L pour le Cr et le Cu et 1 mg/L pour l'As et le PCP (réglementation des communautés urbaines de Québec et Montréal). Des ajouts respectifs de 0,5 et 0,6 mL de sulfate ferrique pour le PCP et l'As permettent de respecter la réglementation. Le coût en sulfate ferrique est inférieur à 22 \$/tst.

**Tableau 26 Concentrations en contaminants et rendements d'extraction par précipitation après différents ajouts de sulfate ferrique pour le mélange S2-S3 (procédé basique)**

Sulfate ferrique (mL)		As	Cr	Cu	PCP
0	Teneur (mg/L)	14,48	2,40	8,22	6,42
0,1	Teneur (mg/L)	2,07 ± 0,43	2,20 ± 0,32	5,64 ± 0,38	2,75
	Enlèvement (%)	85,7 ± 3,0	16,5 ± 0,5	31,4 ± 4,6	57,2
0,2	Teneur (mg/L)	1,39 ± 0,06	1,69 ± 0,02	4,24 ± 0,13	3,12
	Enlèvement (%)	90,4 ± 0,4	29,8 ± 0,7	48,5 ± 1,6	51,4
0,3	Teneur (mg/L)	1,17 ± 0,06	1,17 ± 0,04	3,55 ± 0,05	3,16
	Enlèvement (%)	91,9 ± 0,4	38,4 ± 1,5	57,6 ± 0,6	50,8
0,4	Teneur (mg/L)	1,14 ± 0,12	1,28 ± 0,08	3,17 ± 0,13	1,29
	Enlèvement (%)	92,1 ± 0,8	46,8 ± 3,3	61,4 ± 1,6	79,9
0,5	Teneur (mg/L)	1,04 ± 0,03	1,06 ± 0,07	2,79 ± 0,17	0,76
	Enlèvement (%)	92,8 ± 0,2	55,9 ± 3,0	66,1 ± 2,1	88,2
0,6	Teneur (mg/L)	1,00 ± 0,17	0,86 ± 0,06	2,74 ± 0,11	2,11
	Enlèvement (%)	93,1 ± 1,2	64,1 ± 2,7	66,7 ± 1,3	67,1



**Figure 44 Concentration en contaminants et coût en sulfate ferrique de la précipitation en fonction de la concentration en sulfate ferrique ajoutée (relié au traitement du lixiviat par le procédé basique)**

#### **4.5.2.3. Essais de précipitation sur les lixiviats des sols S1, S2 et S3**

Les essais de précipitation ont ensuite été optimisés pour chacun des trois sols S1, S2 et S3 afin de déterminer le volume de sulfate ferrique permettant de rencontrer les critères de rejets. Les Tableaux 27, 28 et 29 présentent les teneurs en contaminants (moyenne et écart-type) du lixiviat de chacun des sols (S1, S2 et S3 respectivement) après chaque ajout de sulfate ferrique et le rendement d'extraction relatif à la concentration initiale. Les essais de précipitation ont été réalisés en triplicats sur 100 mL de lixiviat avec des ajouts de 0,1 à 0,9 mL de sulfate ferrique et ajustement du pH entre 7,00 et 7,30 à l'aide d'acide sulfurique.

**Tableau 27 Concentrations en contaminants et rendements d'extraction par précipitation après différents ajouts de sulfate ferrique et ajustement du pH à environ 7 pour le sol S1 (procédé basique)**

Volume de sulfate ferrique		As		Cr		Cu		PCP
		Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	
0 mL	Teneur (mg/L)	5,81		1,50		4,45		1,27
0,1 mL	Teneur (mg/L)	0,52	0,00	0,81	0,03	1,58	0,37	0,07
	Rdt extraction (%)	90,99	0,07	45,45	2,99	64,41	8,41	94,49
0,3 mL	Teneur (mg/L)	0,54	0,01	0,79	0,41	1,56	0,69	0,05
	Rdt extraction (%)	90,72	0,25	47,36	27,11	64,80	15,43	96,06
0,5 mL	Teneur (mg/L)	0,51	0,01	0,51	0,12	0,84	0,04	1,00
	Rdt extraction (%)	91,24	0,21	63,65	7,92	81,56	0,88	21,26
0,7 mL	Teneur (mg/L)	0,51	0,01	0,67	0,20	2,69	1,77	0,13
	Rdt extraction (%)	91,24	0,15	55,56	13,09	39,51	39,86	89,76
0,9 mL	Teneur (mg/L)	0,53	0,01	0,80	0,27	0,77	0,03	0,03
	Rdt extraction (%)	90,88	0,15	46,44	17,71	82,62	0,73	97,64

**Tableau 28 Teneur en contaminants et rendement d'extraction par précipitation après différents ajouts de sulfate ferrique et ajustement du pH à environ 7 pour le sol S2 (procédé basique)**

Volume de sulfate ferrique		As		Cr		Cu		PCP
		Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	
0 mL	Teneur (mg/L)	12,47		0,76		10,29		2,95
0,1 mL	Teneur (mg/L)	0,05	0,00	0,02	0,00	0,15	0,00	2,47
	Rdt extraction (%)	99,63	0,01	97,14	0,02	98,51	0,03	16,27
0,3 mL	Teneur (mg/L)	0,03	0,00	0,02	0,00	0,08	0,00	0,53
	Rdt extraction (%)	99,78	0,01	97,37	0,05	99,19	0,03	82,03
0,5 mL	Teneur (mg/L)	0,03	0,00	0,03	0,00	0,07	0,02	0,11
	Rdt extraction (%)	99,80	0,00	97,36	0,07	90,87	0,16	96,27
0,7 mL	Teneur (mg/L)	0,27	0,02	0,21	0,02	3,00	2,18	0,03
	Rdt extraction (%)	97,87	0,13	72,19	2,77	70,84	21,17	99,66
0,9 mL	Teneur (mg/L)	0,25	0,01	0,20	0,00	0,54	0,02	0,15
	Rdt extraction (%)	97,97	0,07	74,02	0,22	94,78	0,23	94,92

**Tableau 29 Teneur en contaminants et rendement d'extraction par précipitation après différents ajouts de sulfate ferrique et ajustement du pH à environ 7 pour le sol S3 (procédé basique)**

Volume de sulfate ferrique		As		Cr		Cu		PCP
		Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	
0 mL	Teneur (mg/L)	5,25		1,09		5,66		13,91
0,1 mL	Teneur (mg/L)	0,66	0,02	0,64	0,05	2,15	0,25	3,66
	Rdt extraction (%)	87,40	0,42	41,58	6,30	62,09	4,46	73,69
0,3 mL	Teneur (mg/L)	0,15	0,01	0,12	0,00	0,37	0,02	0,47
	Rdt extraction (%)	97,15	0,17	89,47	0,15	93,55	0,27	96,62
0,5 mL	Teneur (mg/L)	0,03	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,32
	Rdt extraction (%)	99,52	0,02	98,16	0,03	99,07	0,06	97,70
0,7 mL	Teneur (mg/L)	0,02	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	0,16
	Rdt extraction (%)	99,53	0,02	98,13	0,08	99,12	0,02	98,92
0,9 mL	Teneur (mg/L)	0,03	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,10
	Rdt extraction (%)	99,67	0,29	98,81	1,03	99,48	0,45	99,28

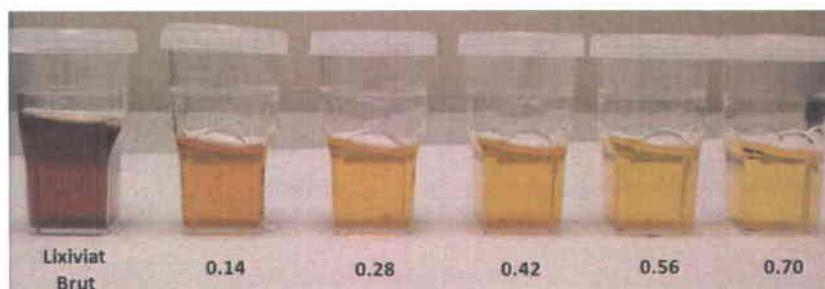
Ces données ont été regroupées au Tableau 30 en fonction de la concentration en sulfate ferrique ajoutée afin d'associer un coût à chaque condition de précipitation (cf. Figure 44). Le lixiviat du sol S2 est le plus contaminé en As tandis que le lixiviat du sol S3 est le plus contaminé en PCP. Pour le sol S1, un ajout de 0,1 mL (0,14 g Fe/L) suffit à rencontrer les critères de rejets. Pour ce sol, les coûts de procédé liés au traitement des lixiviats par précipitation seront donc très faibles (< 5 \$/tst). Pour les sols S2 et S3, un ajout de 0,3 mL (0,42 g Fe/L) permet de rencontrer les critères pour les métaux et le PCP pour un coût de 12 \$/tst. Étant donné le coût en acide de 45 \$/tst, la récupération des contaminants par précipitation est très économique malgré la production de boues contaminés à un volume très inférieurs à celui du volume d'eau à traiter.

**Tableau 30 Teneurs en contaminants initiales et finales et rendement de précipitation pour les lixiviats des trois sols en fonction de la concentration en sulfate ferrique ajoutée (procédé basique)**

Concentration en Fe (g/L)		0	0,14	0,42	0,7	0,98	1,26
Sol S1	As (mg/L)	5,8	0,52 ± 0,00	0,54 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,53 ± 0,01
	% As		91,0 ± 0,1	90,7 ± 0,5	91,2 ± 0,2	91,2 ± 0,1	90,9 ± 0,2
	Cr (mg/L)	1,5	0,81 ± 0,03	0,79 ± 0,41	0,54 ± 0,12	0,67 ± 0,20	0,80 ± 0,27
	% Cr		45,4 ± 3,0	62,8 ± 5,8	63,6 ± 0,7	55,6 ± 13,1	53,1 ± 18,9
	Cu (mg/L)	4,4	1,58 ± 0,37	1,56 ± 0,69	0,84 ± 0,04	0,76 ± 0,00	0,77 ± 0,03
	% Cu		64,4 ± 8,1	64,8 ± 15,4	81,6 ± 2,7	82,9 ± 0,0	82,6 ± 0,7
	PCP (mg/L)	1,3	0,07	0,05	1,00	0,13	0,03
	% PCP		94,5	96,1	21,3	89,8	97,6
Sol S2	As (mg/L)	12,5	0,05 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,27 ± 0,02	0,25 ± 0,01
	% As		99,6 ± 0,1	99,8 ± 0,0	99,8 ± 0,3	97,9 ± 0,3	98,0 ± 0,1
	Cr (mg/L)	0,8	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,21 ± 0,02	0,20 ± 0,00
	% Cr		97,1 ± 0,0	97,4 ± 0,0	97,4 ± 0,2	72,2 ± 2,8	74,0 ± 0,2
	Cu (mg/L)	10,3	0,15 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,07 ± 0,02	0,60 ± 0,00	0,54 ± 0,02
	% Cu		98,5 ± 0,0	99,2 ± 0,0	99,3 ± 0,2	94,1 ± 0,5	94,8 ± 0,2
	PCP (mg/L)	3,0	2,47	0,53	0,11	0,01	0,15
	% PCP		16,3	82,0	96,3	99,7	94,9
Sol S3	As (mg/L)	5,3	0,66 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00
	% As		87,4 ± 0,4	97,2 ± 0,2	99,5 ± 0,0	99,5 ± 0,0	99,7 ± 0,3
	Cr (mg/L)	1,1	0,64 ± 0,05	0,12 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00
	% Cr		41,6 ± 6,3	89,5 ± 0,2	98,2 ± 0,0	98,1 ± 0,1	98,8 ± 1,0
	Cu (mg/L)	5,7	2,15 ± 0,25	0,37 ± 0,02	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00
	% Cu		62,1 ± 4,5	93,6 ± 0,3	99,1 ± 0,1	99,1 ± 0,0	99,5 ± 0,5
	PCP (mg/L)	13,9	3,66	0,47	0,32	0,15	0,10
	% PCP		73,7	96,6	97,9	98,9	99,3

#### 4.5.2.4. Évolution de la coloration des surnageants en fonction de la concentration en sulfate ferrique

La présence de matière organique (acide humique, fulvique, etc...), responsable de la forte coloration brune-orangée de l'effluent, peut s'avérer être un obstacle pour le rejet de ce dernier dans les égouts. En plus de son efficacité pour l'enlèvement des contaminants organiques et inorganiques, le sulfate ferrique favorise l'élimination de la matière organique. L'évolution de la coloration des effluents issus de la décontamination des sols en fonction de la concentration en fer ajoutée lors de la précipitation-coagulation est illustrée à l'aide de la Figure 45.



**Figure 45** Évolution de la coloration des surnageants de précipitation-coagulation en fonction de la concentration en sulfate ferrique (en g Fe/L) ajoutée (procédé basique)

Plus la concentration en  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  augmente, plus le surnageant obtenu devient clair. L'augmentation de la quantité de sulfate ferrique de 0,14 à 0,70 g Fe/L réduit significativement la coloration de l'effluent passant ainsi du brun-orangé foncé au jaune pâle.

Afin de quantifier l'efficacité de l'ajout de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  sur la réduction de la coloration des effluents, l'absorbance des effluents a été mesurée avant et après précipitation-coagulation. Les résultats obtenus sont en accord avec les observations faites à partir de la coloration des surnageants. L'augmentation de la concentration en sulfate ferrique de 0,14 à 0,70 g/L permet de réduire de 7 à 65% l'absorbance de l'effluent et, par conséquent, la coloration observée. Malgré l'efficacité du sulfate ferrique pour réduire la coloration, la matière organique n'est pas suffisamment enlevée pour permettre la recirculation de cette eau sans perte d'efficacité. Un traitement plus efficace pour l'élimination de la matière organique devra être mis en évidence.

De manière générale, le traitement par précipitation chimique apparaît plus avantageux économiquement mais devra être complété par un traitement du surnageant de précipitation par charbon actif avant rejet pour respecter la norme de 15 pg PCDDF/L.

## 4.6. Traitement du lixiviat basique par échange ionique

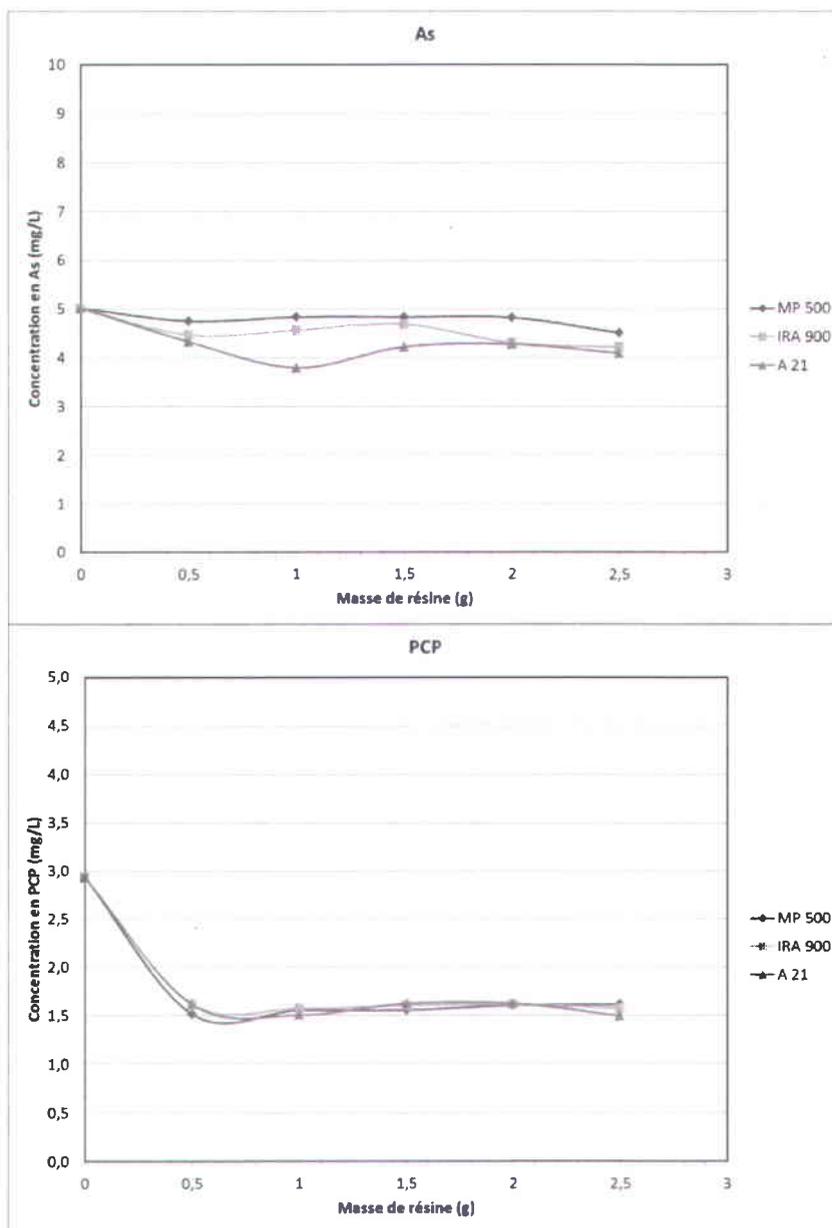
Un des inconvénients de la précipitation est la neutralisation de l'effluent empêchant la réutilisation de la solution à son pH initial. Des expériences d'échange ionique ont été menées afin d'évaluer le potentiel des résines pour la récupération sélective de contaminants et la réutilisation des eaux de lavage. Le réemploi de la solution basique permettrait de diminuer très fortement le coût de procédé majoritairement relié au prix de la soude. Les essais ont été réalisés en mode batch à l'aide d'erenmeyer ou en colonne à l'aide d'une pompe péristaltique et une colonne Omnifit de 60 mL.

Les tests en batch sur le lixiviat ont été réalisés sur plusieurs résines ayant montré un certain potentiel pour l'enlèvement des métaux et du PCP dans la littérature (Janin *et al.* 2009c, Ping Li *et* Sen Gupta 2001). Des masses de 0,5 à 2,5 g de résine ont été mélangées avec 250 mL de lixiviat dans des erlenmeyers de 500 mL et agité à 200 rpm pendant 24 h afin de s'assurer que l'équilibre chimique a été atteint. Les résines échangeuses d'ions étudiées sont trois résines anioniques (Amberlite A21, Lewatit MP500, Amberlite IRA900) et trois résines cationiques ou chélatantes (Lewatit TP207, Amberlite IR120, Dowex M4195).

Pour l'As et le PCP, les essais ont été réalisés avec les résines anioniques uniquement. Pour le Cr et le Cu, les 6 six résines ont été étudiées en raison de leur spéciation en milieu fortement basique: sous forme de cations divalent (Cu) ou trivalent (Cr) et sous forme d'anions divalent (Cu) ou monovalent (Cr). Les Figures 46 et 47 présentent respectivement l'adsorption de l'As et du PCP par les résines anioniques et l'adsorption du Cr et du Cu par les résines anioniques et cationiques.

La Figure 46 montre qu'aucune résine n'est capable de fixer l'As en solution. Les trois résines anioniques fixent 50% du PCP en solution et la masse de résine n'influe pas sur son adsorption. Dans le cas où le PCP n'est pas ionique, l'absorption du PCP peut être faite par le biais d'interactions hydrophobes entre le groupement benzénique du PCP et le squelette (copolymère styrène-divinylbenzène) de la résine.

Pour le Cr, le groupement fonctionnel de la résine n'a pas d'influence sur l'adsorption. Le Cr peut se fixer sur les résines anioniques ou cationiques sous forme d'anions ou de cations. La concentration en Cr en solution est trop faible par rapport à la masse de résine utilisée pour conclure à une forme majoritairement anionique ou cationique de cet élément en solution. Dans le cas du Cu, on observe qu'il se fixe majoritairement sur les résines anioniques. Le Cu en solution est donc majoritairement sous forme anionique dans le lixiviat basique.



**Figure 46** Adsorption de l'As et du PCP par des résines anioniques en batch (essais réalisés sur 100 mL de lixiviat basique contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L)

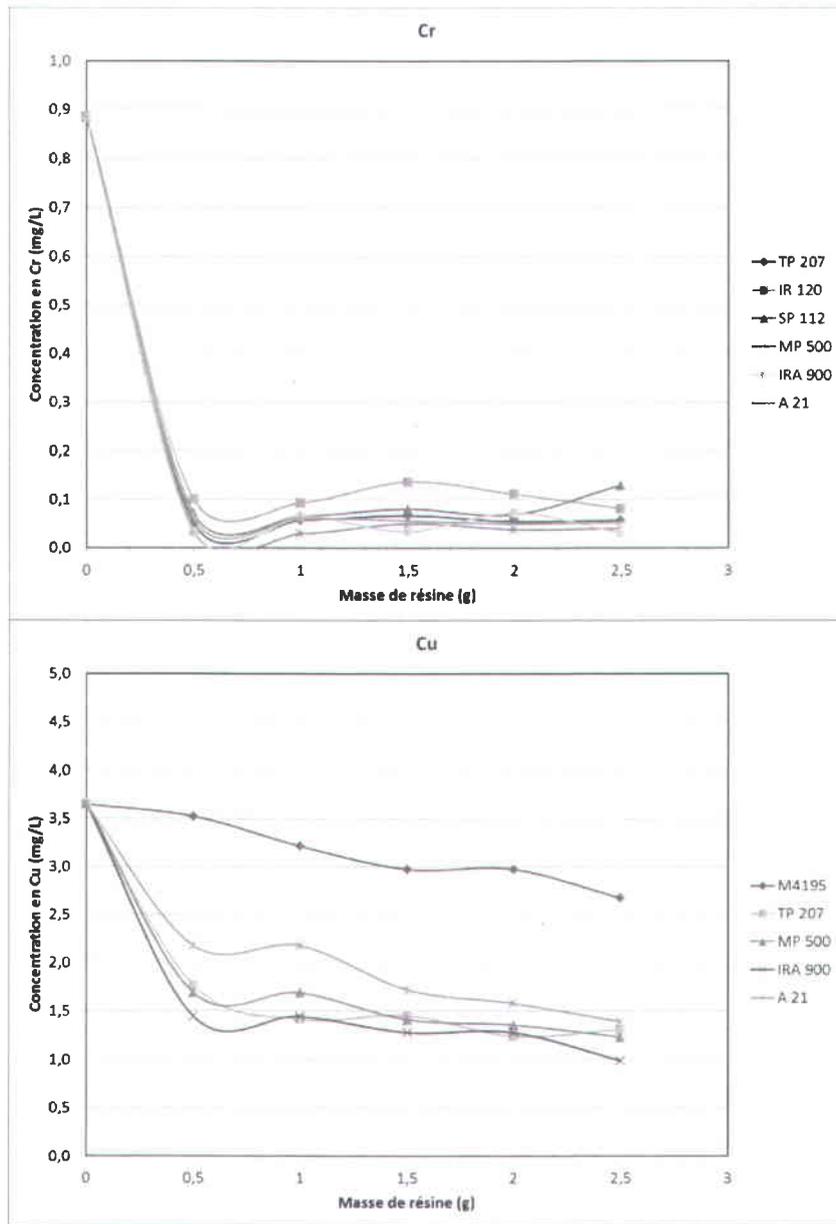


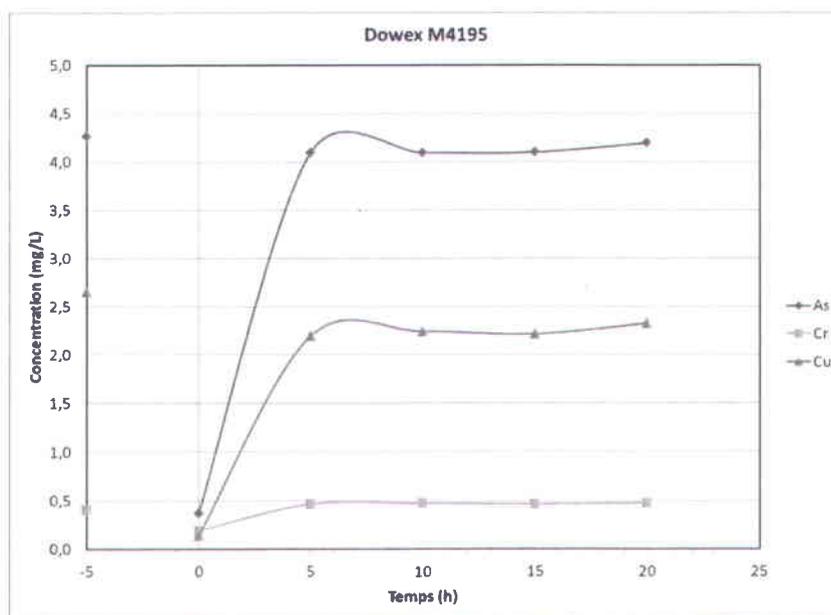
Figure 47

Adsorption du Cr et du Cu par des résines anioniques et cationiques en batch (essais réalisés sur 100 mL de lixiviat basique contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L)

Les résines anioniques ayant une affinité similaire pour les contaminants, le dosage de leurs capacités pratiques a été réalisé. Les capacités d'échanges de ces résines sont de 1,0 à 1,1 eq/L (capacités théoriques données par le fabricant). Le dosage des ions chlorures fixés sur la résine lors de son conditionnement par la méthode de Charpentier-Volhard a permis de définir les capacités pratiques des résines. Les capacités des résines Lewatit MP500, Amberlite IRA900 et Amberlite A21 mesurées sont respectivement de 0,97 - 0,84 et 0,72 eq/L.

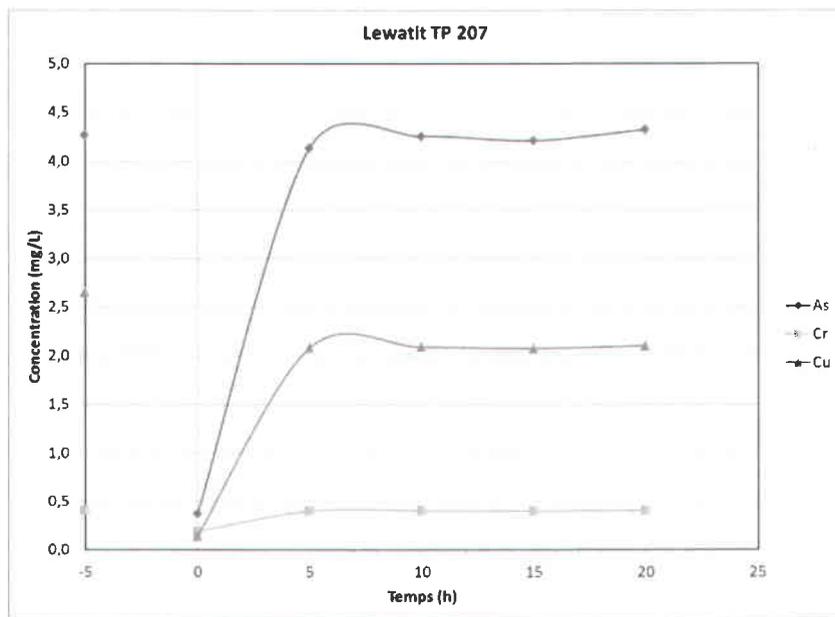
Des essais en colonne avec 60 mL de résines ont été réalisés avec les deux meilleures résines cationiques (résines chélatantes Dowex M4195 et Lewatit TP207 avec des groupements bis-picolylamine et iminodiacétate respectivement), la meilleure résine anionique (Lewatit MP500 avec un groupement ammonium quaternaire) et une résine spécifique à l'adsorption de l'As (Lewatit FO 36 avec des groupements oxy-hydroxydes de fer: FeOOH). Un volume de 6 L de lixiviat a été passé en contre-courant sur la résine à un débit de 3 mL/min. Les courbes de fixation sont présentées aux Figures 46 à 49.

Les points en abscisse -5 représentent la teneur initiale en contaminant du lixiviat.

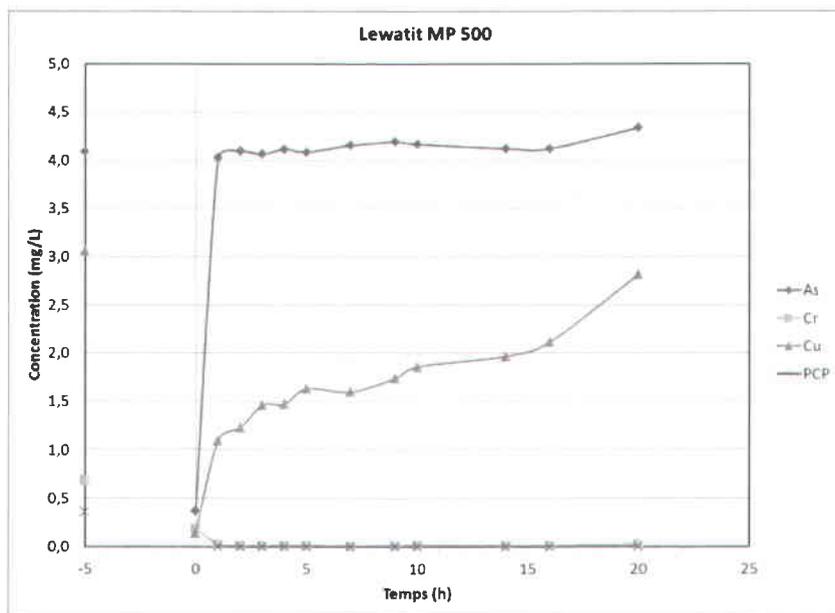


**Figure 48** Fixation des contaminants sur la Dowex M4195 (débit = 3 mL/min, 60 mL de résine, lixiviat basique contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L)

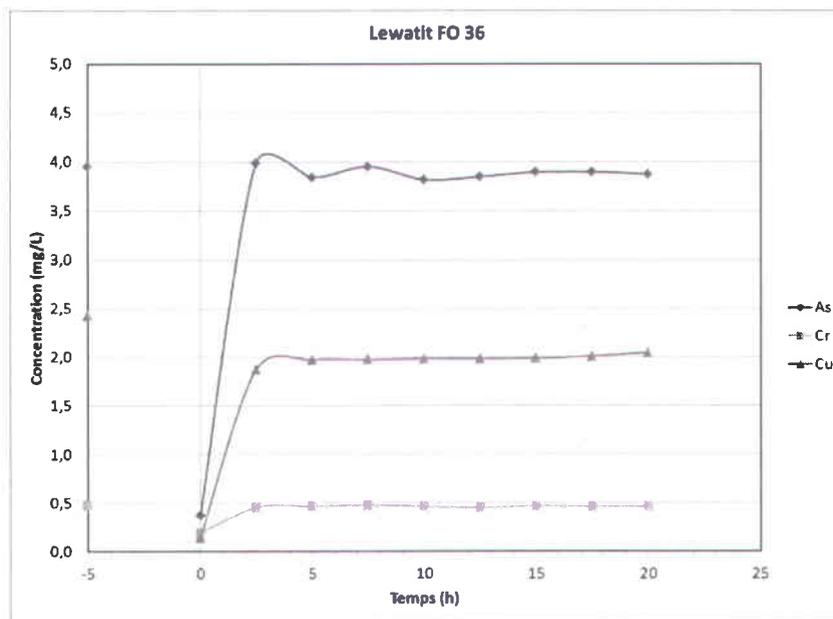
)



**Figure 49** Fixation des contaminants sur la Lewatit TP 207 (débit = 3 mL/min, 60 mL de résine, lixiviat basique contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L)



**Figure 50** Fixation des contaminants sur la Lewatit MP500 (débit = 3 mL/min, 60 mL de résine, lixiviat basique contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L)



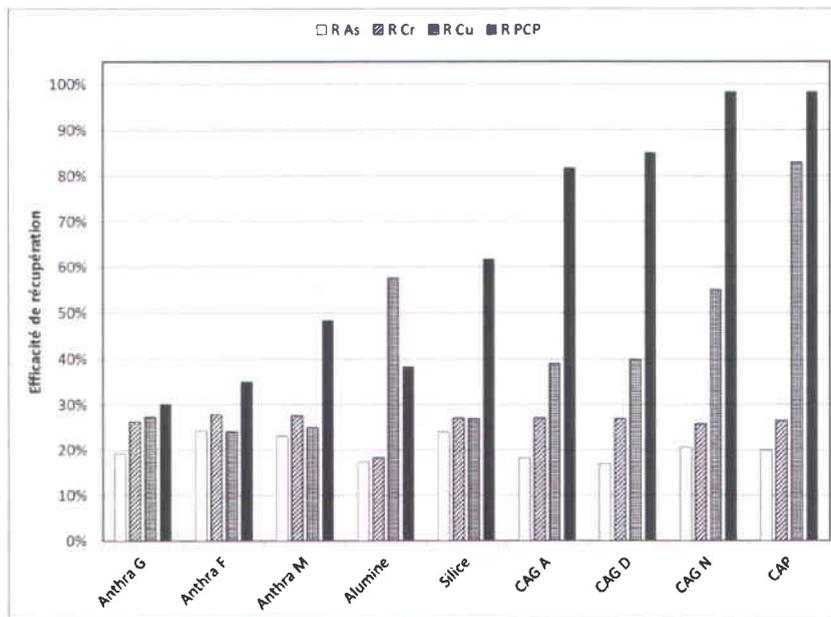
**Figure 51** Fixation des contaminants sur la Lewatit FO36 (débit = 3 mL/min, 60 mL de résine, lixiviat basique contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L)

Les résines chélatantes, TP 207 et M4195, ne permettent pas de retenir les métaux en colonne. L'hydroxyde de sodium est souvent utilisé comme éluant pour la plupart des résines échangeuses d'ions. Les métaux sont donc élués de la résine à cause de la nature basique de la solution. Dans la Figure 50, on constate que la Lewatit MP 500 permet de fixer et de retenir le Cu mais la nature de la solution provoque son élution au cours du temps. Dès 5 h, la concentration en Cu de la solution sortant de la colonne contient plus de 50% du Cu présent initialement dans le lixiviat. Le Cr et le PCP sont très bien retenus sur la résine même après 20 h, en accord avec les études effectuées par Li et SenGupta (2001) sur la fixation du PCP. La fixation de l'As sur la résine Lewatit FO36 est inefficace. Dans ce cas encore, cela peut être attribué à la nature de la solution, la soude étant utilisée habituellement pour régénérer cette résine. L'échange ionique avec les résines utilisées dans cette étude ne permet pas la récupération sélective des contaminants, ni le réemploi de la solution basique. D'autres résines ont été étudiées pour fixer les contaminants sans qu'ils soient élués par la solution de soude. L'adsorption sur des supports d'alumine ou de charbon actifs peut également permettre de récupérer les contaminants et de régénérer la solution lixivante. Ces résultats sont présentés dans la partie suivante.

## 4.7. Traitement du lixiviat basique par adsorption et échange ionique

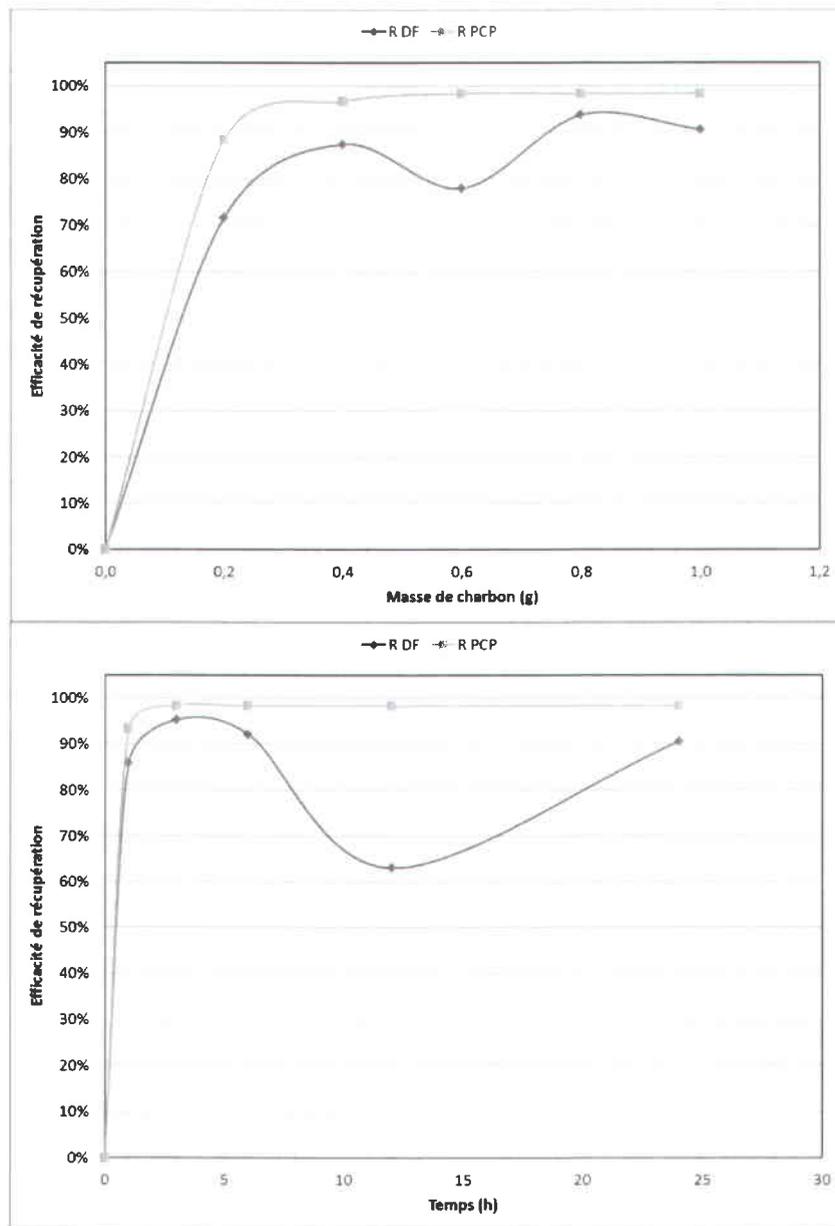
### 4.7.1. Évaluation d'adsorbants

L'enlèvement des contaminants par adsorption a été étudié avec plusieurs matériaux en mode batch. Les essais ont été menés avec des masses de 5 g d'adsorbants mises en contact avec 250 mL de solution pendant 24 h sur une table oscillante. Les matériaux testés sont trois granulométries d'antracite (grossières > 2,5 mm, intermédiaires entre 2,5 mm et 250 µm, fines < 250 µm), de l'alumine activée (type B), de la silice purifiée, trois charbons actifs en grains (CAG) (Aquamerik, Darco et Norit C) et un charbon actif en poudre (CAP). Les essais présentés à la Figure 50 ont été menés avec un lixiviat basique de pH = 13,09 contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L. Les charbons actifs adsorbent les acides, les ions complexes, les polymères et les composés non-polaires par des interactions hydrophobes de types London-Van der Waals. Des réactions de précipitation et d'échanges ioniques avec les atomes d'oxygène et de fer peuvent également avoir lieu au sein du charbon. La Figure 52 montre que l'adsorption du Cr et de l'As est assez faible et similaire quel que soit le type de matériau utilisé. L'alumine permet de fixer 58% du Cu en solution. Les CAG et CAP montrent la meilleure efficacité pour l'adsorption du PCP. Le CAP et le CAG Norit C sont les adsorbants les plus efficaces pour la récupération du Cu et du PCP.



**Figure 52** Récupération des contaminants à l'aide d'adsorbants (5 g d'adsorbant pour 250 mL de lixiviat basique contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L)

Des études d'adsorption des PCDDF en fonction de la masse de charbon et de cinétique d'adsorption ont été réalisées avec le charbon Norit C. Les essais ont été menés avec des masses de 0,2 à 1 g de charbon et 100 mL de lixiviat pendant 24 h. La cinétique a été réalisée avec 1 g de charbon dans 100 mL de lixiviat pendant 1, 3, 6, 12 et 24 h. Les résultats sont présentés à la Figure 53. La concentration en PCDDF analysée est de 127 ng/L.



**Figure 53** Influence de la masse de Norit C et cinétique d'adsorption du PCP et des PCDDF (lixiviat basique contenant 0,6 mg PCP/L et 127 ng PCDDF/L)

On observe que l'adsorption du PCP et des PCDDF atteint respectivement 97% et 87% avec 0,4 g de charbon pour 100 mL de lixiviat. Avec 0,8 g de charbon, l'adsorption des PCDDF atteint 94%. La cinétique d'adsorption des contaminants organiques est très rapide avec des taux d'enlèvement après 3 h de contact de 98% et 95% pour le PCP et les PCDDF, respectivement.

Comme les charbons ne permettent pas un enlèvement efficace des métaux, des résines ont également été étudiées.

#### 4.7.2. Évaluation de résines échangeuses d'ions et d'adsorption

Plusieurs résines étudiées précédemment et de nouvelles résines ont été évaluées pour fixer les contaminants. Les essais ont été menés sur du lixiviat contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L de pH 13,09. La résine cationique TP 207 et les résines anioniques IRA 900 et MP 500 ainsi qu'une nouvelle résine anionique spécifique à la fixation en milieu NaOH (Lewatit SR7) ont été utilisées seules ou en combinaison. Les résines AF5 et VPOC sont des résines d'adsorption commercialisées par Lewatit. La résine spécifique à l'As a également été réutilisée. Les essais ont été menés en batch pendant 24 h dans 250 mL avec 1 g de résine.

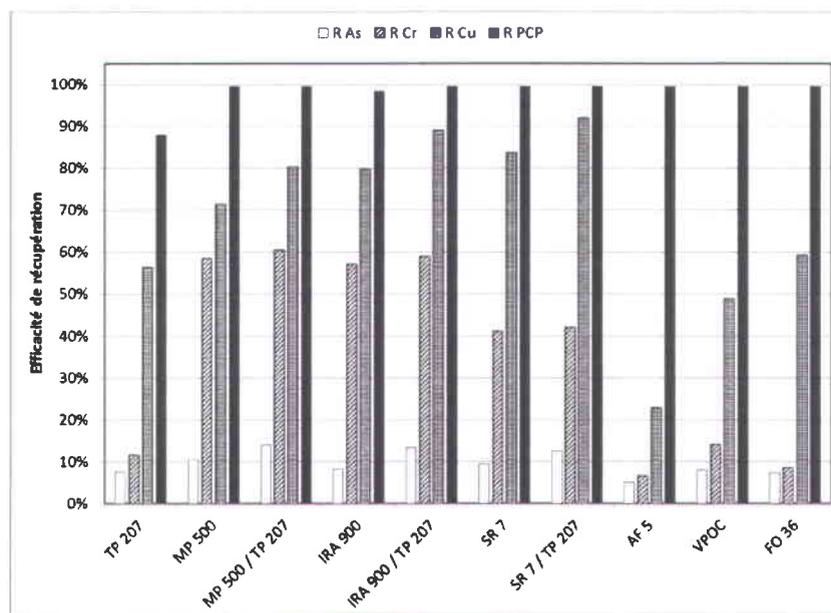
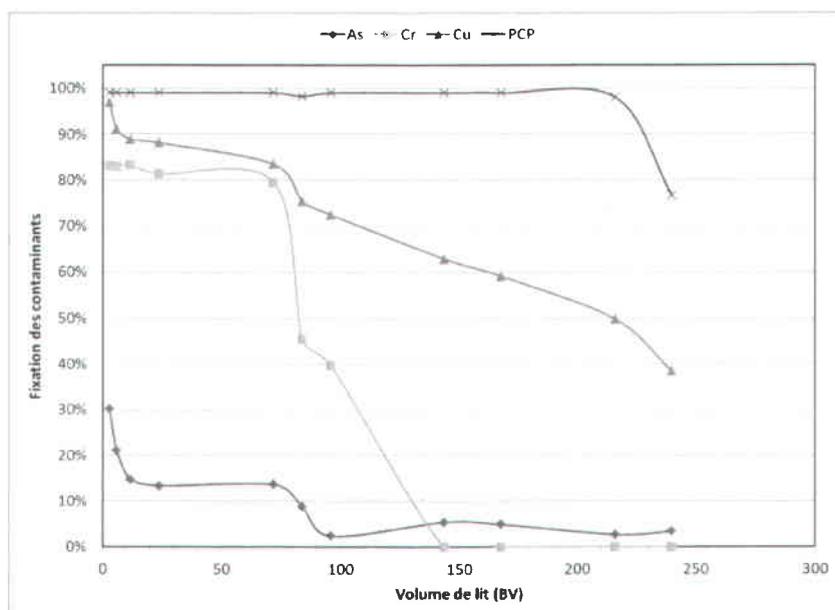


Figure 54 Récupération des contaminants à l'aide de résines (1 g de résine pour 250 mL de lixiviat basique contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L)

La Figure 54 montre les efficacités de récupération des métaux et du PCP sur les différentes résines. La résine cationique (TP207) ne permet pas d'améliorer significativement les taux de récupération des résines anioniques. Toutes les résines anioniques et résines d'adsorption permettent un très bon enlèvement du PCP en solution. La résine SR7 est la plus performante pour l'enlèvement du Cu. Une nouvelle étude de fixation sur colonne a été réalisée avec la résine SR7 avec le passage de 18 L de lixiviat sur 60 mL de résine à un débit de 3 mL/min (180 mL par heure soit trois volumes de lit (BV) par heure) pendant 80 h (240 BV). La fixation a été réalisée en contre-courant. Les courbes de fixation sont présentées à la Figure 55.



**Figure 55** Fixation des contaminants sur 60 mL de SR7 en colonne à un débit de 3 mL/min (lixiviat basique contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L et 0,6 mg PCP/L)

La résine SR7 est beaucoup moins affectée par le phénomène d'éluion des contaminants provoqué par la nature du lixiviat. La fixation du PCP est de plus de 98% jusqu'à 220 BV de fixation. Les rendements de fixation du Cu et de l'As diminuent progressivement tandis que celui du Cr chute à 72 BV. On peut identifier une percée à 72 BV pour les trois métaux, bien que l'As soit très peu retenu sur la résine.

Une élution de la résine a été réalisée en utilisant une solution de NaCl à 300 g/L. L'élution s'est faite en courant continu à un débit de 5 mL/min (300 mL par heure soit 5 BV/h). Les graphiques de la Figure 56 montrent la concentration en métaux dans l'éluat et le pourcentage de métaux élués par rapport au nombre de volumes de lit de NaCl passés au travers la colonne.

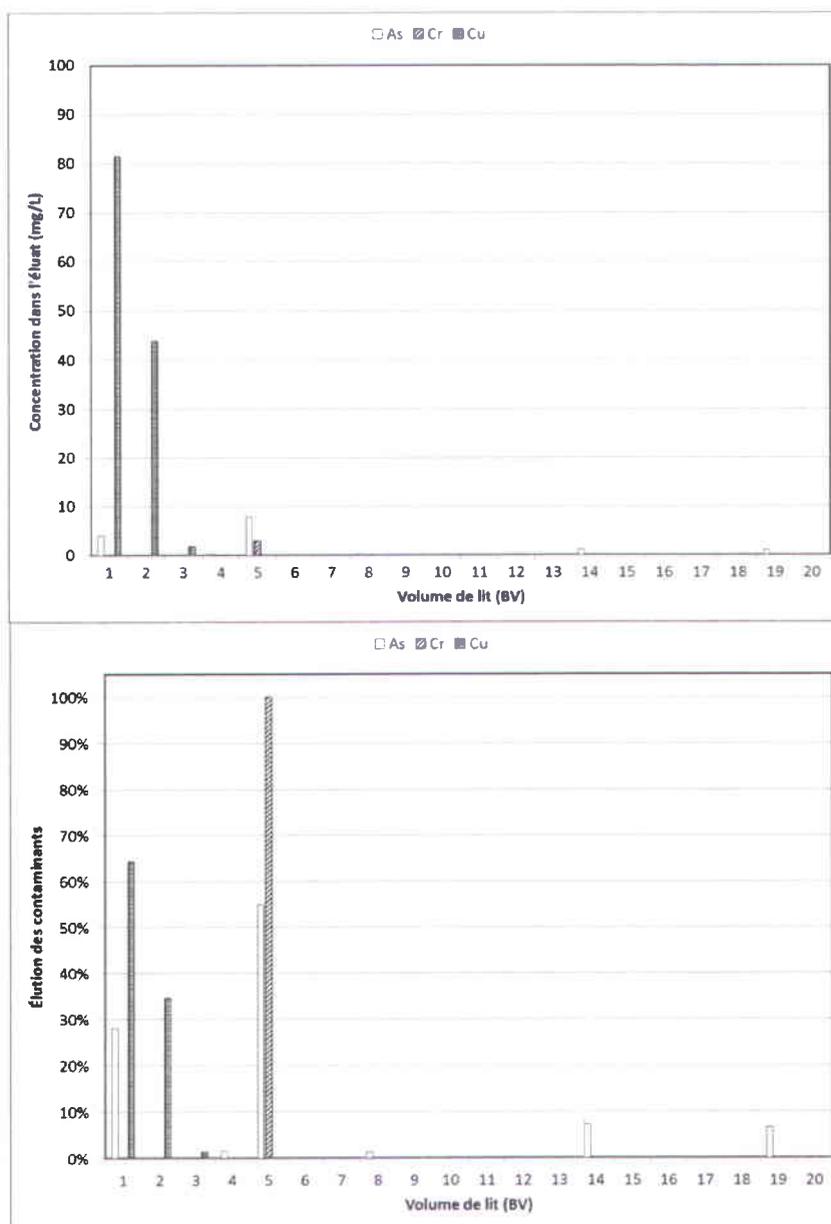


Figure 56 Concentration des contaminants dans l'éluat et taux d'élution avec du NaCl à 300 g/L (élution de 60 mL de SR7 en colonne à un débit de 5 mL/min)

Les graphiques montrent que le Cu sort de la colonne essentiellement dans les deux premiers BV avec plus de 97% de Cu élué. 99% du Cr sort de la colonne lors du 5<sup>ème</sup> BV d'élution, mais cela ne représente qu'un pic de 3 mg/L de Cr. Pour l'As, l'élution est divisée en plusieurs fractions dont près de 80% dans le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>ème</sup> BV. Aucune trace de PCP n'a été détectée lors de l'élution, ce qui suggère qu'il se fixe de manière irréversible sur la résine. En considérant un volume de percée de 72 BV et un volume d'élution de 3 BV, on obtient un facteur de concentration de 24 lors du traitement du lixiviat basique par échange ionique sur la résine Lewatit SR7.

#### **4.7.3. Évaluation des adsorbants, résines et de la précipitation pour l'enlèvement des PCDDF et leurs potentiel pour la recirculation de la solution lixiviante**

Les meilleures adsorbants et résines ont été comparés à la précipitation pour l'enlèvement des PCDDF contenues dans le lixiviat. La Figure 57 présente les taux de récupération de l'ensemble des contaminants obtenus par traitement du lixiviat par absorption (résine anionique Lewatit SR7), adsorption (résine Lewatit VPOC, charbon actif granulaire Norit C, charbon actif en poudre CAP) et précipitation au sulfate ferrique. 200 mL lixiviat contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L, 0,6 mg PCP/L et 120 ng PCDDF/L a été traitée avec 1 g de résine ou 5 g de charbon pendant 24 h ou 2,5 mL de sulfate ferrique avec neutralisation du pH à l'aide d'acide sulfurique.

La précipitation est la technique la plus performante pour l'enlèvement des métaux et du PCP mais ne permet pas d'éliminer les PCDDF au-delà de 17%. Le charbon granulaire est plus performant que le charbon en poudre. Parmi les différentes résines et charbons, la résine SR7 est la plus efficace pour l'enlèvement de l'ensemble des contaminants.

Les avantages et inconvénients de ces techniques sont regroupés au Tableau 31.

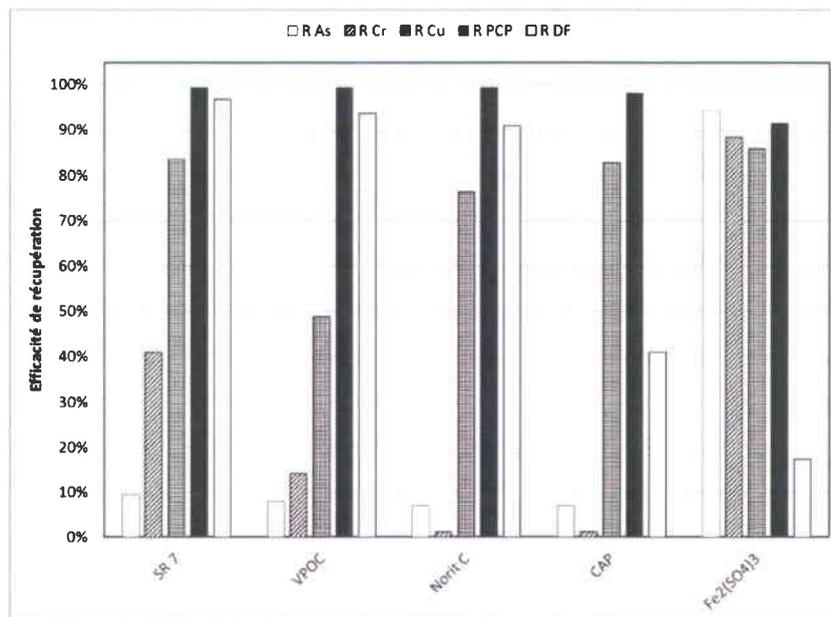


Figure 57 Taux de récupération des contaminants après traitement du lixiviat par absorption, adsorption ou précipitation (essais réalisés sur 200 mL lixiviat contenant 7,05 mg As/L, 1,28 mg Cr/L, 5,83 mg Cu/L, 0,6 mg PCP/L et 120 ng PCDDF/L)

Tableau 31 Synthèse de l'effet des différents traitements sur les contaminants et la réutilisation du lixiviat

Récupération	Nom	As	Cr	Cu	PCP	PCDDF	Fixation	Élution	Réutilisation de la solution
Résines anioniques	MP 500	x	v	v	v	-	x	-	v
	IRA 900	x	v	v	v	-	x	-	v
	SR 7	x	v	v	v	v	v	x	v
Résines d'adsorption	VPOC	x	x	x	v	v	v	x	v
	AF 5	x	x	x	v	v	-	v	v
Charbon actifs	Norit C	x	x	v	v	v	x	v	v
	CAP	x	x	v	v	v	-	v	v
Précipitation	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	v	v	v	v	x	-	-	x

On peut déduire du Tableau ci-dessus les conclusions suivantes:

- Seule la précipitation permet l'enlèvement de l'As;
- Le Cr est enlevé par les résines anioniques et la précipitation, tandis que le Cu est enlevé par les résines anioniques, la précipitation et les charbons actifs;

- Le PCP est éliminé par l'ensemble des types de récupération mais les PCDDF ne sont pas éliminées par la précipitation;
- Les résines anioniques MP500 et IRA900, et les charbons actifs ne permettent pas de fixer les contaminants sur colonne à cause de l'élution provoquée par la soude;
- Les résines SR et VPOC fixent les contaminants mais la matière organique colmate de manière irréversible la résine empêchant toute régénération (phénomène appelé en anglais « *irreversible organic fouling* »);
- La précipitation ne permet pas de réutiliser la solution basique en raison de la neutralisation du pH.

La récupération des contaminants en vue de réutiliser la solution lixivante peut se faire en combinant une résine et un charbon afin d'éliminer la majorité des métaux (sauf l'As) et des constituants organiques (dont PCP et PCDDF) de la solution. Les prix des charbons et des résines étant relativement importants, l'étude suivante se propose de définir des masses de charbons et de résines suffisantes pour traiter et réutiliser le lixiviat avec un prix compétitif au prix de la soude utilisée dans la solution lixivante.

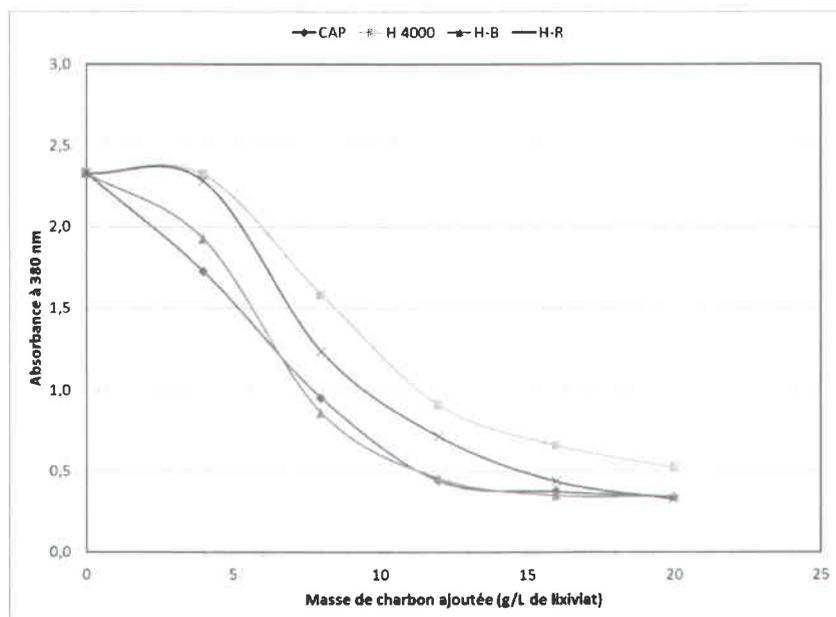
#### 4.7.4. Récupération des contaminants par adsorption et échange ionique

##### 4.7.4.1. Évaluation de nouveaux charbons

Trois nouveaux charbons actifs (Hydro Darco 4000, Hydro Darco B et Hydro Darco R de la marque Norit) ont été testés pour l'enlèvement des métaux et de la matière organique en solution. Des masses de 1 à 5 g de charbons ont été ajoutées à 250 mL de lixiviat (mélange des lixiviats des sols S2 et S3) et agités pendant 24 h pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les teneurs initiales et finales ainsi que les rendements de récupération sont présentés au Tableau 32. Une mesure de l'absorbance au spectromètre UV-vis a été faite à une longueur d'onde de 380 nm pour évaluer l'enlèvement de la matière organique responsable de la coloration de la solution. Les charbons testés ne permettent pas d'enlever efficacement l'As et le Cr. Le CAP et le HB sont les plus efficaces pour l'enlèvement du Cu et du PCP respectivement. L'enlèvement de la coloration du lixiviat par les différents charbons est représenté à la Figure 58 et illustré dans les photos de la Figure 59.

**Tableau 32 Comparaison de plusieurs charbons actifs pour l'enlèvement de la couleur et des contaminants**

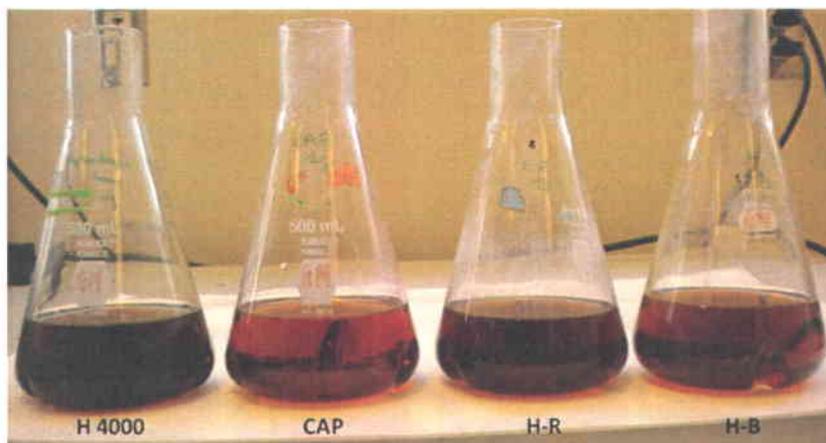
Charbon actif	Quantité ajoutée (g)	1		2		3		4		5	
		Teneur (mg/L)	Rdt (%)								
CAP	As (mg/L)	10,80	0,0	10,79	0,0	11,20	0,0	11,04	0,0	11,26	0,0
	Cr (mg/L)	2,07	0,0	2,04	0,1	2,06	0,0	2,04	0,5	2,05	0,0
	Cu (mg /L)	8,96	10,8	4,14	58,8	2,70	73,1	2,33	76,7	2,20	78,0
	PCP (mg/L)	0,29	94,7	0,27	95,1	0,09	98,4	0,03	99,5	0	100,0
	Absorbance	1,7272	25,9	0,9519	59,2	0,4401	81,1	0,3735	84,0	0,3397	85,4
H 4000	As (mg/L)	10,79	0,0	10,64	0,3	10,62	0,5	10,59	0,7	10,83	0,0
	Cr (mg/L)	2,04	0,1	2,02	1,1	2,03	0,7	2,04	0,5	2,06	0,0
	Cu (mg /L)	8,43	16,0	6,53	34,9	4,10	59,2	2,92	70,9	2,42	75,8
	PCP (mg/L)	2,61	52,2	1,13	79,3	0,14	97,4	0,06	98,9	0,04	99,3
	Absorbance	2,3244	0,3	1,5859	32,0	0,9098	61,0	0,6590	71,7	0,5224	77,6
H B	As (mg/L)	10,22	4,2	10,11	5,3	9,99	6,3	10,86	0,0	10,30	3,5
	Cr (mg/L)	1,98	3,1	1,97	3,5	1,97	3,6	2,03	0,9	1,99	2,6
	Cu (mg /L)	8,82	12,1	6,17	38,5	3,69	63,2	2,84	71,7	2,33	76,7
	PCP (mg/L)	2,9	46,9	0,05	99,1	0,01	99,8	0,04	99,3	0,05	99,1
	Absorbance	1,9268	17,3	0,8603	63,1	0,4560	80,4	0,3494	85,0	0,3456	85,2
H R	As (mg/L)	10,62	0,5	10,69	0,0	10,73	0,0	10,60	0,6	10,92	0,0
	Cr (mg/L)	2,04	0,3	2,03	0,8	2,04	0,4	2,03	0,6	2,07	0,0
	Cu (mg /L)	9,26	7,7	7,74	22,8	5,27	47,5	3,10	69,1	2,50	75,0
	PCP (mg/L)	3,58	34,4	0,24	95,6	0,06	98,9	0	100,0	0,01	99,8
	Absorbance	2,2831	2,1	1,2364	47,0	0,7146	69,3	0,4350	81,3	0,3269	86,0



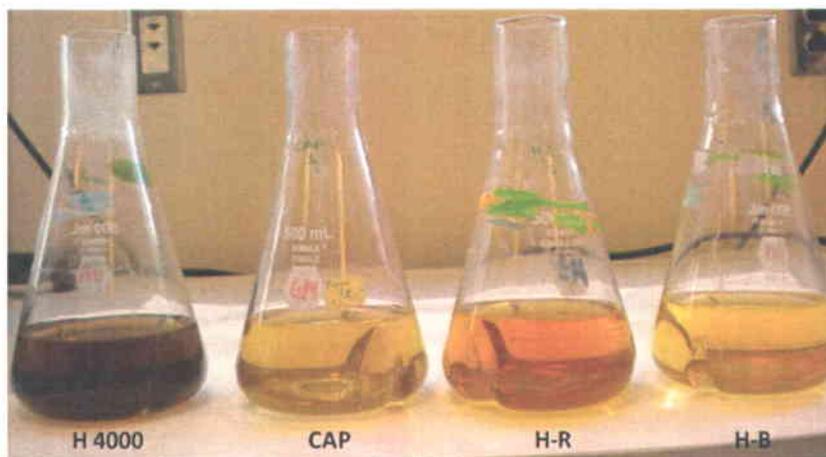
**Figure 58** Diminution de l'absorbance de la solution en fonction de la masse de charbon actif ajoutée (ajouts de 1 à 5g de charbons pour 250 mL de lixiviat)

Le charbon H4000 est le moins performant pour l'enlèvement de la coloration donc de la matière organique en solution tandis que les charbons HB et CAP sont les plus performants. Ces résultats sont nettement visibles dans les photos de la Figure 59. L'objectif étant de réutiliser la solution basique pour faire de nouveau lavage de sol, le lixiviat traité doit contenir le moins possible de contaminants mais surtout être débarrassé de la matière organique qui empêcherait une bonne solubilisation des contaminants.

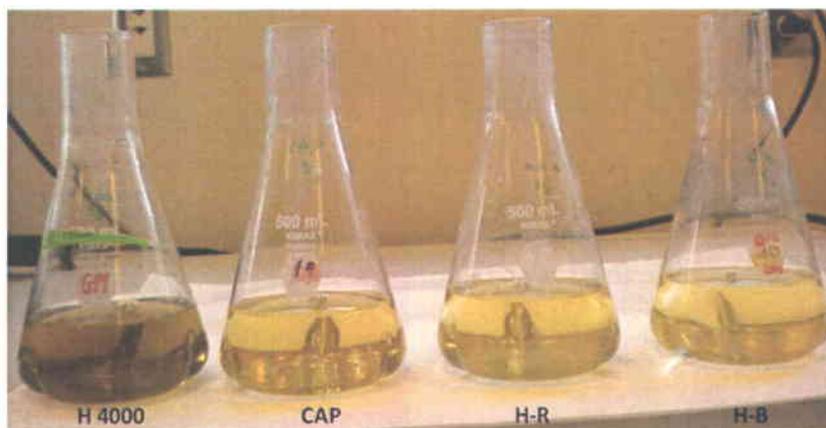
En terme de coût, le CAP à un prix (pour des formats à la tonne) de 3,96 \$/kg, presque deux fois plus cher que le HB avec un prix de 2,61 \$/kg. Le prix des résines varie entre 7 \$/L de résine pour l'IRA900, 11 \$/L pour la SR7 et jusqu'à 28 \$/L pour la résine VPOC. Le coût de traitement en charbon ou en résine plus le coût de disposition des matériaux comme déchets dangereux doit être inférieur au prix de la soude (prix de base de 0,6 \$/kg) consommée. La masse produite de déchets doit être au moins 10 fois inférieure à celui de la masse de sol traité. L'utilisation de résine ou de charbon seule est beaucoup trop onéreuse pour permettre un traitement économiquement intéressant des lixiviats car les résines ne peuvent pas être régénérées et réutilisées et la quantité de charbon utilisée est trop importante. L'utilisation combinée de charbon et de résine (plus efficace que les charbons) permet de réduire la masse d'adsorbant utilisée et donc le coût de traitement des lixiviats.



1 g de charbon



3 g de charbon



5 g de charbon

**Figure 59** Comparaison de l'efficacité pour différents masses de charbons actifs (H 4000 – CAP – HR – HB, ajouts de 1 à 5g de charbons pour 250 mL de lixiviat)

#### 4.7.4.2. Régénération du lixiviat par traitement à l'aide de résine et de charbon actif

Les essais de régénération du lixiviat ont été réalisés avec les résines SR7 et IRA 900 et des ajouts de charbon actif en poudre CAP puis avec la résine IRA 900 et des ajouts de charbon actif HB (l'IRA 900 et le HB étant moins onéreux que la SR 7 et le CAP respectivement). Un calcul économique a été réalisé afin de définir des masses de résines et de charbons pertinentes pour les expériences. Le Tableau 33 présente les coûts de traitement en \$ par tonne métrique de sol traité de 250 mL de lixiviat (issus du traitement de 25 g de sol) relatifs à l'utilisation combinée de 0 à 1 g de résine et de 0 à 5 g de charbon.

**Tableau 33 Coûts de traitement du lixiviat par l'utilisation de résines et de charbons**

Coût (\$/tst) pour 250 mL de lixiviat (25 g de sol)	Masse (g) de résine IRA 900 (10,39 \$/kg)											
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
<b>Masse (g) de HDB (2,61 \$/kg)</b>	0,0	0	42	83	125	166	208	249	291	332	374	416
	0,5	52	94	135	177	218	260	302	343	385	426	468
	1,0	104	146	188	229	271	312	354	395	437	478	520
	1,5	157	198	240	281	323	364	406	448	489	531	572
	2,0	209	250	292	333	375	417	458	500	541	583	624
	2,5	261	303	344	386	427	469	510	552	593	635	677
	3,0	313	355	396	438	479	521	563	604	646	687	729
	3,5	365	407	449	490	532	573	615	656	698	739	781
	4,0	418	459	501	542	584	625	667	709	750	792	833
	4,5	470	511	553	594	636	678	719	761	802	844	885
	5,0	522	564	605	647	688	730	771	813	854	896	938

On remarque que l'utilisation seule de 5 g de charbon ou 1 g de résine comme c'était le cas dans les expériences précédentes n'est pas réalisable économiquement. De plus, la masse d'absorbant et d'adsorbant ne doit pas dépasser 2,5 g pour limiter le volume de déchet.

L'efficacité de deux résines différentes (Amberlite IRA 900 et Lewatit SR 7) a été testée au travers ces différents essais. Les rendements d'extraction de l'As, du Cr, du Cu et du PCP en fonction des quantités de charbon et de résine ajoutées sont présentés à la Figure 60.

La réalisation des essais en batch permet de s'affranchir du phénomène d'élution en continu provoquée par la solution de soude observé pour les charbons et les résines. Après un contact prolongé, les contaminants et la matière organique se fixent de manière irréversible sur la résine dont la coloration change radicalement. Plus la masse de résine est importante et plus le temps de contact nécessaire à sa saturation est important.

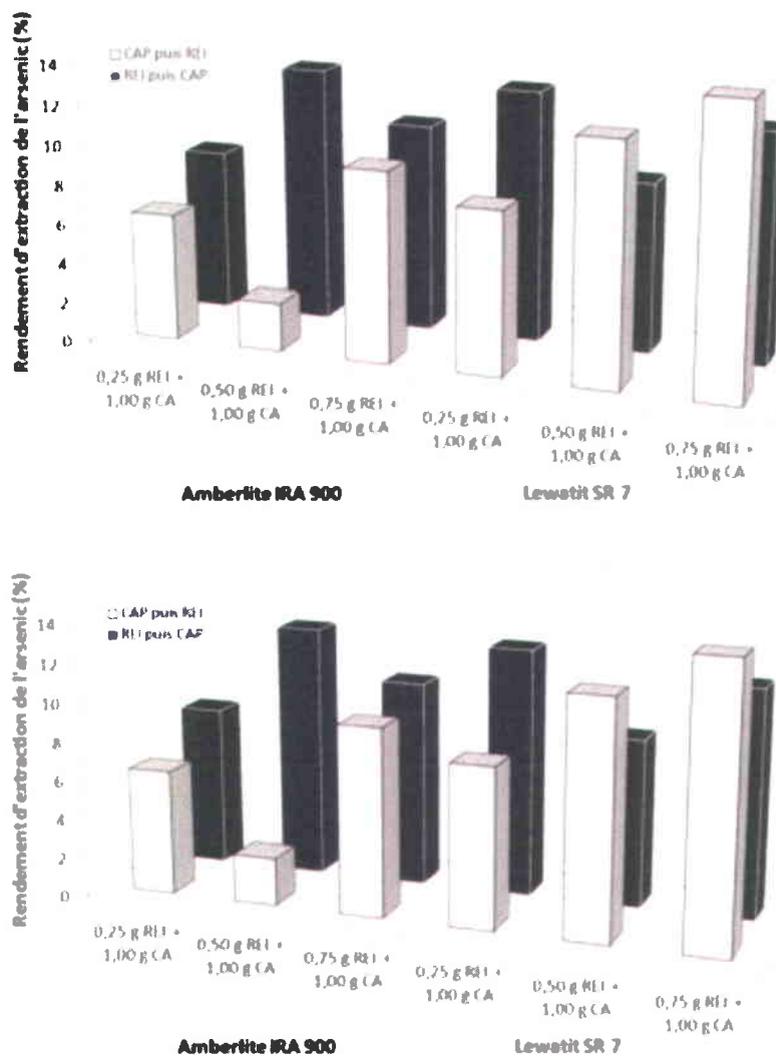
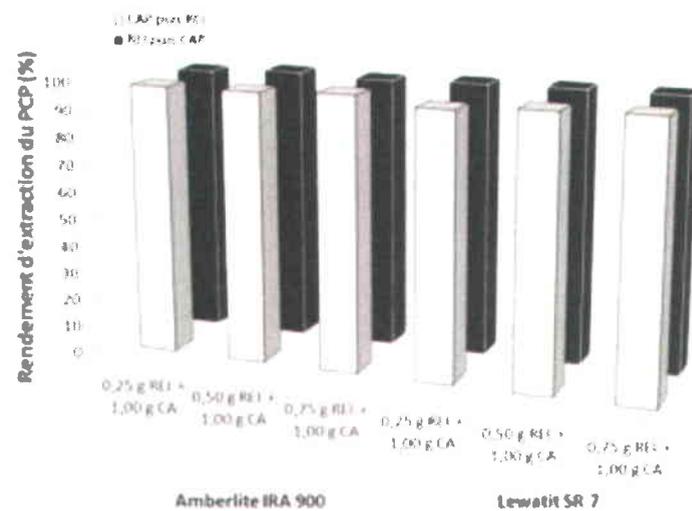
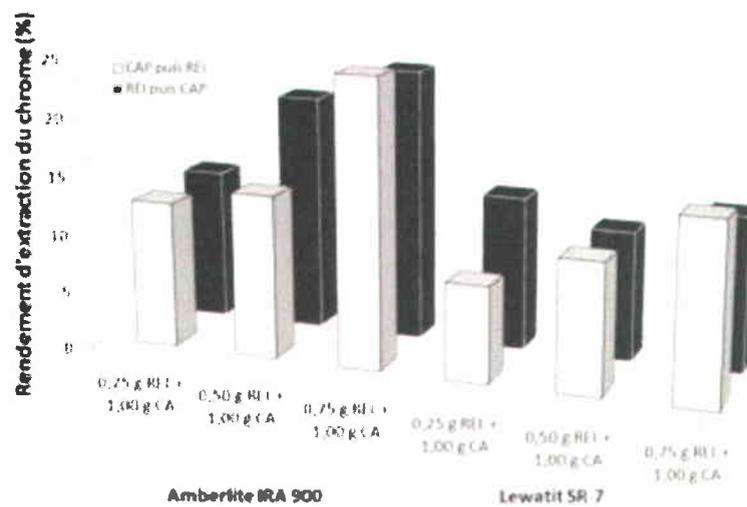


Figure 60

Rendements d'extraction de l'As, du Cr, du Cu et du PCP des effluents issus de la décontamination des sols (250 mL d'effluent, t = 24 h pour chaque ajout de CA ou de REI, [As]<sub>0</sub> = 14,5 mg/L, [Cr]<sub>0</sub> = 2,41 mg/L, [Cu]<sub>0</sub> = 8,22 mg/L et [PCP]<sub>0</sub> = 6,42 mg/L)



**Figure 61bis** Rendements d'extraction de l'As, du Cr, du Cu et du PCP des effluents issus de la décontamination des sols (250 mL d'effluent, t = 24 h pour chaque ajout de CA ou de REI,  $[As]_0 = 14,5$  mg/L,  $[Cr]_0 = 2,41$  mg/L,  $[Cu]_0 = 8,22$  mg/L et  $[PCP]_0 = 6,42$  mg/L)

Les résultats indiquent que le couple résine Lewatit SR 7/CAP est légèrement plus efficace pour l'élimination de l'As que le couple résine Amberlite IRA 900/CAP (2-13% d'enlèvement pour IRA 900/CAP vs 8-16% pour SR 7/CAP) alors que pour le Cr, le couple Amberlite IRA 900/CAP s'avère plus performant (13-23% pour IRA 900/CAP vs 5-15% pour SR 7/CAP). Concernant le Cu et le PCP, les performances des deux couples de résines/CAP semblent similaires avec des rendements d'extraction compris entre 30 et 85% pour le Cu et entre 96 et 99% pour le PCP.

Les résultats mettent en évidence l'efficacité de traitement des résines puisqu'une augmentation de la masse introduite entraîne une amélioration des rendements d'extraction observés et ce principalement pour l'élimination du Cr et du Cu. L'enlèvement de l'As et du PCP est peu influencé par la quantité de résine introduite.

Les essais effectués par adsorption sur charbon actif, puis par échange ionique sur résine (CAP puis REI), sont représentés par les histogrammes blancs sur la Figure 60 alors que les essais de traitement réalisés par échange ionique, puis par adsorption sur charbon actif (REI puis CAP) sont représentés par les histogrammes noirs. Ces différents essais montrent que le traitement des effluents par échange ionique, puis par adsorption sur charbon actif (REI puis CAP) est plus efficace en termes d'enlèvement de l'As, du Cr et du Cu que le traitement par adsorption sur charbon actif suivi de l'échange ionique (CAP puis REI). Concernant le PCP, l'enchaînement des modes de traitement des effluents ne semble pas avoir d'impact direct sur l'élimination du contaminant puisque, dans les deux cas, plus de 96% du PCP est extrait quel que soit les résines utilisées. Pour la suite des essais, l'enchaînement REI puis CA, avec comme résine l'Amberlite® IRA 900, sera retenu puisqu'il permet d'obtenir de bons résultats pour l'enlèvement du Cu et du PCP (> 65% pour Cu et > 98% pour PCP) et des rendements plus ou moins satisfaisants pour l'As et le Cr (> 10% pour As et > 15% pour Cr).

#### 4.7.4.3. Enlèvement de la coloration

Les résultats permettant d'observer l'évolution de la coloration des effluents obtenus après traitement par adsorption sur charbon actif puis par échange ionique ou inversement sont présentés au Tableau 34.

**Tableau 34 Absorbance et rendements d'adsorption par rapport à l'absorbance initiale après traitement par charbon actif puis par échange d'ions ou inversement (250 mL de lixiviat, t = 24 h, Absorbance initiale = 2,3311)**

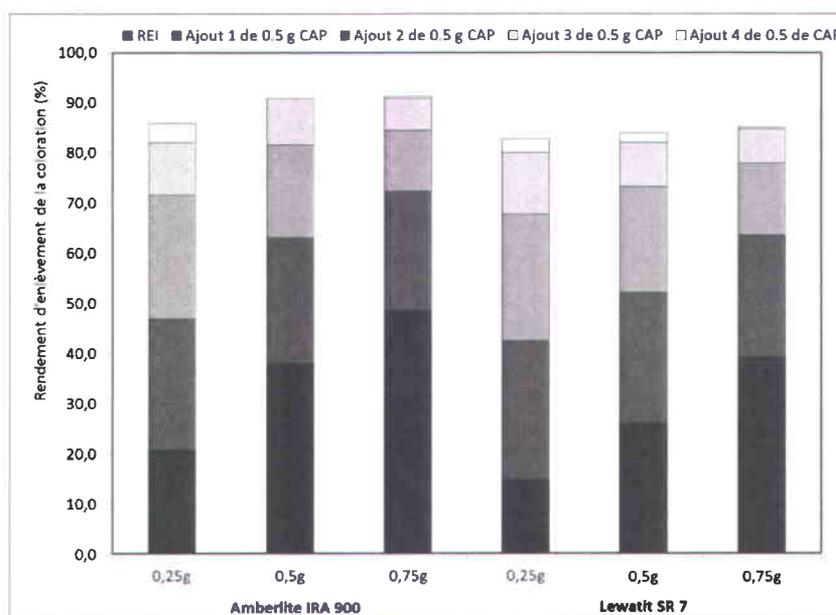
		Amberlite IRA 900 (g)			Lewatit SR7 (g)		
		0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75
<b>1,0 g de charbon</b>							
CAP puis REI	Absorbance	1,1259	0,8356	0,6327	1,3645	0,9280	0,6857
	Rendement d'élimination (%)	<b>51,7</b>	<b>64,2</b>	<b>72,9</b>	<b>41,5</b>	<b>60,2</b>	<b>70,6</b>
REI puis CAP	Absorbance	0,6632	0,4298	0,3604	0,7520	0,6239	0,5143
	Rendement d'élimination (%)	<b>71,5</b>	<b>81,6</b>	<b>84,4</b>	<b>67,7</b>	<b>73,2</b>	<b>77,9</b>
<b>1,5 g de charbon</b>							
CAP puis REI	Absorbance	1,1282	0,7411	0,5415	0,9772	0,7364	0,5931
	Rendement d'élimination (%)	<b>51,6</b>	<b>68,2</b>	<b>76,8</b>	<b>58,1</b>	<b>68,4</b>	<b>74,6</b>
REI puis CAP	Absorbance	0,4175	0,2140	0,2144	0,4665	0,4184	0,3558
	Rendement d'élimination (%)	<b>82,1</b>	<b>90,8</b>	<b>90,8</b>	<b>80,0</b>	<b>82,1</b>	<b>84,7</b>

Ces résultats nous permettent, dans un premier temps, de remarquer que plus la masse de charbon ou de résine introduite augmente et plus l'absorbance mesurée diminue. Par exemple, l'augmentation de la masse de charbon de 1 à 1,5 g permet de diminuer l'absorbance de l'effluent de 6 à 10% mais cela a pour conséquence une augmentation des coûts de traitement des effluents de 53 \$/tst.

Tout comme pour l'enlèvement des contaminants, la résine Amberlite IRA 900 se démarque par rapport à la résine Lewatit SR7 de par son efficacité de traitement pour la réduction de la coloration de l'effluent et ce, quel que soit la masse de résine ou de charbon considérée. En effet, pour des masses de matériaux adsorbants identiques, l'utilisation de la résine Amberlite IRA 900 permet d'améliorer de 5 - 10% l'abaissement de l'absorbance par rapport à la résine Lewatit SR7. De plus, la même observation concernant l'enchaînement des modes de traitement peut être effectuée à savoir qu'un traitement par échange ionique, puis par adsorption sur charbon actif s'avère plus performant pour l'élimination de la coloration des effluents. L'un des inconvénients liés à un premier traitement des effluents par échange ionique est la saturation immédiate de la résine avec une fixation de la matière organique qui semble irréversible (élution complète très difficile voire impossible). Cependant, l'un des avantages de la saturation de la résine échangeuse d'ions est l'obtention d'un déchet solide (résine) au lieu de déchets liquides (solution d'élution) rendant la gestion des déchets plus facile.

La distribution des rendements d'enlèvement de l'absorbance par échange ionique (Amberlite IRA 900 et Lewatit SR7), puis par adsorption sur charbon actif, est présentée à la Figure 61.

Ces résultats indiquent que lors de la première journée qui consiste en l'ajout de l'échangeur ionique, la masse de résine introduite a une influence sur le rendement d'enlèvement de l'absorbance. L'augmentation de la masse de résine ajoutée de 0,25 à 0,75 g permet d'améliorer de 20% à 50% l'abattement de l'absorbance dans le cas de la résine Amberlite IRA 900 et de 10% à 40% dans le cas de la résine Lewatit SR7. L'ajout de 0,5 g de charbon lors de la seconde journée permet d'améliorer l'enlèvement de l'absorbance de 20-25% dans le cas de l'Amberlite IRA 900 et 15-20% dans celui de la Lewatit SR 7 et ce, quel que soit la masse de résine introduite au Jour 1. Lors des deuxième et troisième ajouts de charbon (Jour 3 et 4), le manque d'efficacité observée entre les ajouts de 0,25 et 0,75 g de résine du Jour 1 est compensé petit à petit, pour arriver à des rendements d'enlèvement quasiment identiques lors du dernier ajout de charbon. Les résultats indiquent également que le dernier ajout de charbon (Jour 5) n'est efficace que pour les essais réalisés avec 0,25 g de résine.

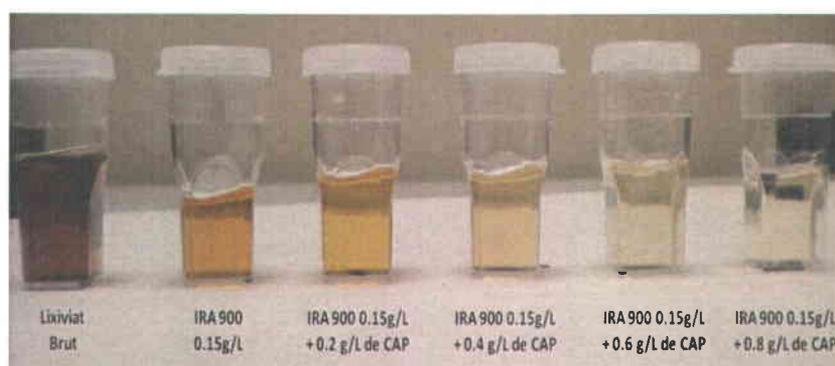


**Figure 62** Rendements d'enlèvement de l'absorbance en fonction des quantités de résine et de charbon introduites (250 mL d'effluent, t = 24 h entre chaque ajout, Absorbance initiale = 2,3311)

L'enlèvement de la coloration dans les mêmes conditions est illustré à la Figure 61 pour des masses de 0,25 et 0,75 g de résine IRA 900. Comme pour le Cr et le Cu, il apparaît que la résine IRA 900 enlève davantage de matière organique que la résine SR 7. La décoloration du lixiviat et le traitement du lixiviat est donc plus performant et plus économique avec la résine Amberlite IRA 900 qu'avec la résine Lewatit SR 7.

D'après les photos de la Figure 62, une bonne décoloration du lixiviat est obtenue avec 0,15 g/L de résine IRA 900 et 0,6 g/L de CAP ou 0,3 g/L de résine IRA 900 et 0,4 g/L de CAP.

Le coût de la résine étant quatre fois supérieur à celui du charbon, il est préférable de diminuer la masse de résine utilisée. Sans l'utilisation de résine ou de charbon de manière complémentaire, une masse de charbon de 5 g ou une masse de résine de 1 g serait nécessaire à l'obtention d'une décoloration similaire.



IRA 900 0,15 g/L + CAP



IRA 900 0.3 g/L + CAP

**Figure 63** Enlèvement de la couleur par échange ionique puis adsorption sur charbon actif

De nouveaux essais ont été réalisés avec la résine Amberlite IRA 900 et le charbon actif Hydro Darco B (plus économique que le CAP). Les essais ont été réalisés avec un ajout initial de 0,2 à 0,6 g de résine et 5 ajouts de 0,5 g de charbon sur 250 mL de lixiviat. Les Figures 63, 64, 65 et 66 représentent respectivement les taux d'enlèvement de l'As, du Cr et du Cu et l'enlèvement de la matière organique (assimilée à la coloration) après un ajout de résine IRA 900 et des ajouts de charbon HB. On observe sur les Figures 63, 64 et 65 que les rendements maximums atteints pour les métaux sont respectivement de 14%, 16% et 84% pour As, Cr et Cu. Le rendement d'extraction du PCP est supérieur à 99% dans chacun des essais. Pour l'As et le Cr, seuls les deux premiers ajouts de charbon permettent d'améliorer les rendements d'extraction. Dans le cas du Cu, les quatre premiers ajouts permettent d'enlever des quantités significatives. Dans la Figure 66, on remarque que la décoloration du lixiviat est équivalente quel que soit le volume de résine utilisé initialement et que le maximum est atteint après le quatrième ajout de charbon. Toutefois, 3 ajouts de charbons sont suffisants pour obtenir un bon enlèvement de la matière organique en solution.

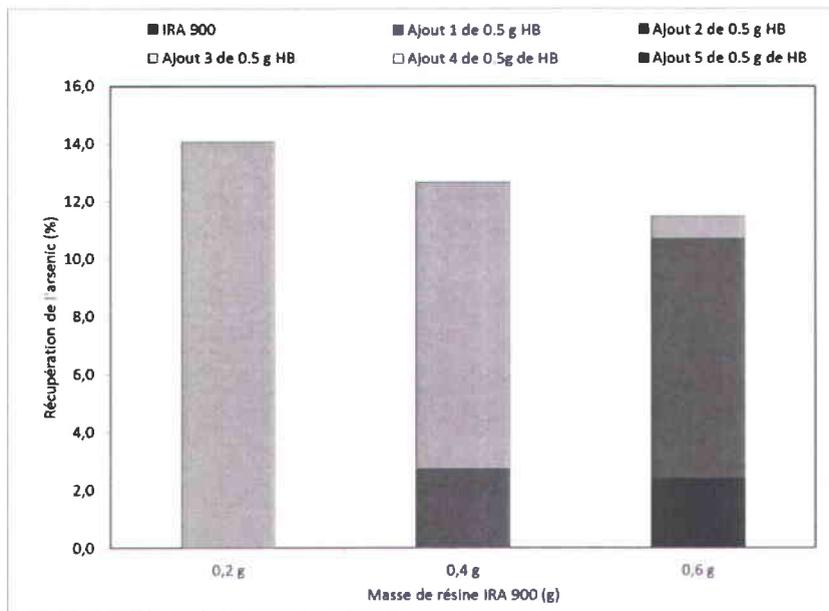
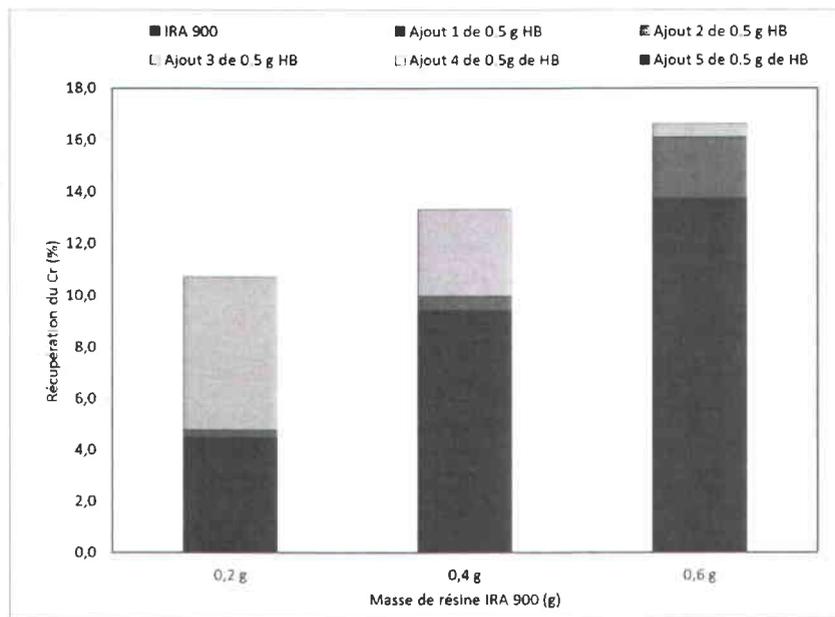
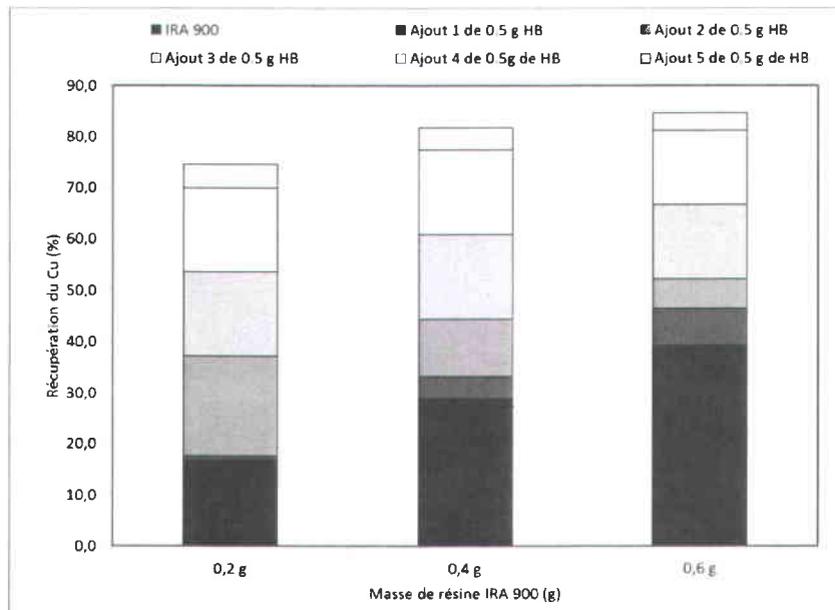


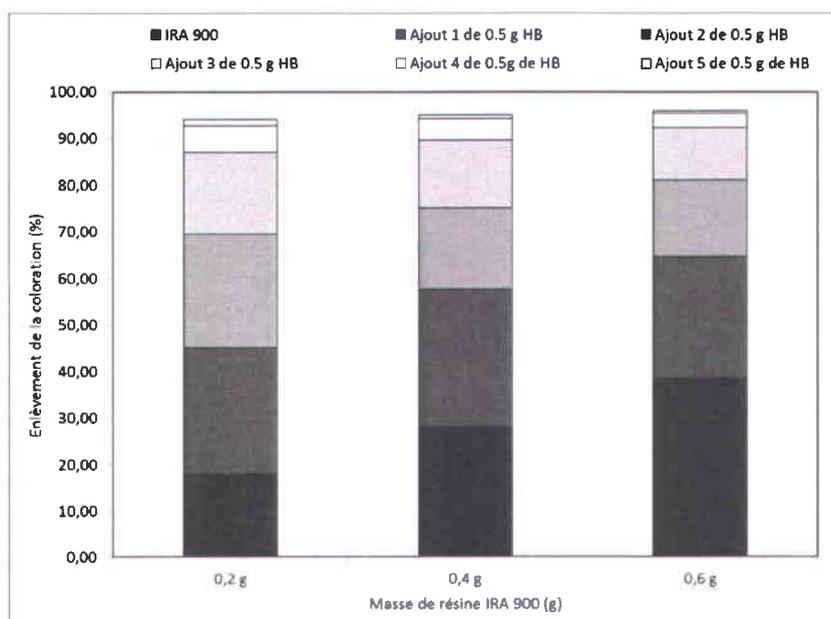
Figure 64 Extraction de l'As avec la résine IRA 900 puis du charbon actif HB



**Figure 65** Extraction du Cr avec la résine IRA 900 puis du charbon actif HB



**Figure 66** Extraction du Cu avec la résine IRA 900 puis du charbon actif HB



**Figure 67 Extraction de la matière organique avec la résine IRA 900 puis du charbon actif HB**

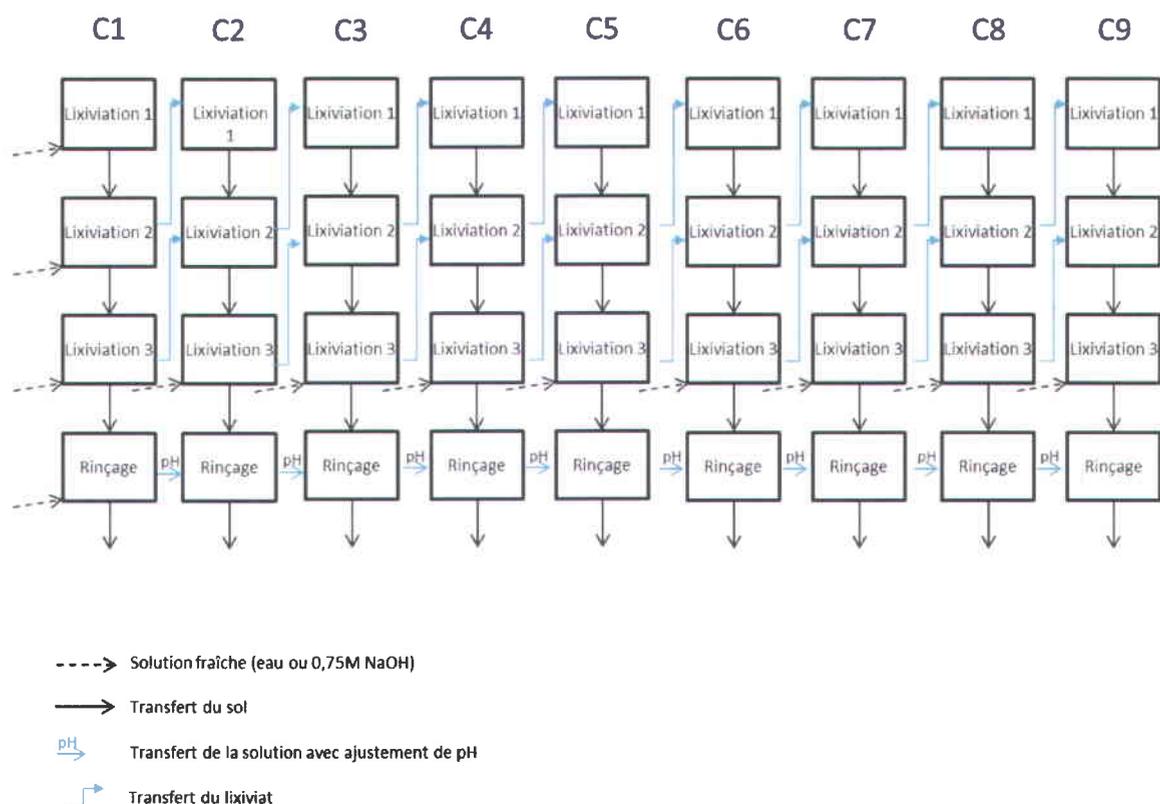
D'après les résultats obtenus sur l'enlèvement des contaminants et de l'absorbance par échange ionique sur résine Amberlite IRA 900 puis par adsorption sur CAP, les conditions optimales de traitement sont obtenues avec 0,5 g de résine puis trois ajouts successifs de 0,5 g de CAP. Ces masses entraînent un coût de traitement des effluents estimé à 364 \$/tst. Dans le cas d'une utilisation plus économique de 0,2 g de résine et de trois ajouts de 0,5 g de charbon, on obtient un coût de traitement de 240 \$/tst. Le coût de la solution de NaOH pour le lavage des sols varie de 120 à 240 \$/tst pour une concentration de 0,5 à 1 M. Le coût de traitement est donc supérieur ou égale au coût de la solution, mais ne comprend pas le coût de disposition des déchets générés par ce type de traitement. Le traitement de 250 mL d'effluent issu de la décontamination des sols à l'aide de 0.5 g de résine échangeuse d'ions permet de réduire la masse de déchets à gérer d'un facteur 50 (1 tm de sol décontaminé génère 20 kg de résine contaminée). Les teneurs en contaminants mesurées dans les effluents après un traitement dans les conditions décrites précédemment sont de 12,3 mg As/L, 1,86 mg Cr/L, 1,58 mg Cu/L et 0,01 mg PCP/L avec des rendements d'extraction respectifs de 14, 23, 81 et 99,8%. Les concentrations en As après traitement par échange ionique puis adsorption sur charbon actif sont trop élevées pour pouvoir envisager un rejet dans les égouts (< 1 mg/L d'après la norme). Un pré- ou post-traitement des effluents par précipitation-coagulation ou une recirculation des effluents dans le procédé de décontamination peuvent, quant-à-eux, être possibles.

## 4.8. Recirculation des eaux de procédé

### 4.8.1. Essais de lavages en contre-courant

L'opération des procédés de lixiviation en mode contre-courant (Yu *et al.* 2007, Zakharov 2005) a été étudiée afin de réduire la consommation de réactifs et d'accroître les rendements de solubilisation des contaminants. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'applicabilité du procédé de décontamination des sols contaminés en contre-courant, c'est-à-dire en boucles fermées en réutilisant les lixiviats et les eaux de rinçage d'une boucle (X) vers la boucle suivante (X+1) afin d'améliorer la productivité du procédé. Le procédé de décontamination comprend trois étapes de lixiviation respectivement nommées: « Lixiviation 1 », « Lixiviation 2 » et « Lixiviation 3 », suivies par une étape de rinçage nommée: « Rinçage 1 ». Dans le cadre d'une recirculation des effluents d'une boucle de décontamination vers la suivante, l'effluent de la « Lixiviation 3 » de la boucle X est réutilisé pour la « Lixiviation 2 » de la boucle X+1 après réajustement du volume à 1 L avec de la solution de lixiviation fraîche. L'effluent de la « Lixiviation 2 » est réutilisé pour la « Lixiviation 1 » de la boucle suivante après réajustement du volume à 1 L avec la solution de lixiviation fraîche.

Les expériences de lavage en contre-courant ont été réalisées sur neuf lots de 100 g de sols (S2 et S3) de granulométrie inférieure à 6 mm. La solution basique est chauffée à 80°C, une fois la température optimale atteinte, le sol et le surfactant sont introduits dans le bécher de 2 L et agité pendant 2 h. Après avoir laissé décanter pendant environ 1 h, le surnageant obtenu est récupéré dans une bouteille en plastique d'un 1 L, le pH et le volume sont mesurés et le volume est ajusté à 1 L avec de la solution fraîche. Le traitement se fait selon plusieurs boucles composées de trois étapes de lixiviation (L1, L2, L3) de 2 h chacune et d'une étape de rinçage. Au cours de cette expérience, neuf boucles ont été réalisées. Comme le traitement se fait en boucle fermé et en contre-courant, le surnageant obtenu à l'étape de lixiviation 3 est réutilisé à l'étape 2 dans la boucle suivante, et celui de l'étape 2 à l'étape 1. Pour l'étape 3, une solution fraîche est ajoutée. Le lixiviat issu du premier lavage est conservé pour un traitement ultérieur. L'étape de rinçage se fait d'abord avec de l'eau dans la boucle 1, puis son pH est réajusté à 7 avant de pouvoir le réutiliser dans la boucle suivante. Après l'étape de rinçage s'en suit une séparation S/L par filtration afin de récupérer l'eau de rinçage et une masse de sol. Celui-ci est ensuite préparé pour une analyse des contaminants. La Figure 67 présente le diagramme des 9 boucles avec la recirculation des eaux de lavage et de rinçage.



**Figure 68** Diagramme de lavages des sols en contre-courant avec recirculation des eaux de lavage et de rinçages

Le Tableau 35 présente les teneurs en contaminants des sols S2 et S3. Le sol S2 est fortement contaminé en As et moyennement en PCP tandis que le sol S3 est fortement contaminé en PCP et modérément en As.

**Tableau 35** Teneurs (mg/kg) en contaminants des sols S2 et S3 (fraction < 6 mm) utilisés pour les essais de lavage en contre-courant

Sols	As	Cr	Cu	PCP
S2	202	165	325	2,77
S3	78,4	89,4	133	23,1

#### 4.8.1.1. Évolution des teneurs en contaminants organiques et inorganiques dans les effluents

Les eaux de rinçage pour chacun des deux sols ont été réutilisées de la boucle 1 à la boucle 9 pour le rinçage du sol suivant en neutralisant le pH à l'aide d'acide sulfurique. Des prélèvements ont été faits afin d'observer une éventuelle accumulation des contaminants dans les effluents. La Figure 68 présente les teneurs en PCP et en métaux dans les eaux de rinçage des sols S2 et S3.

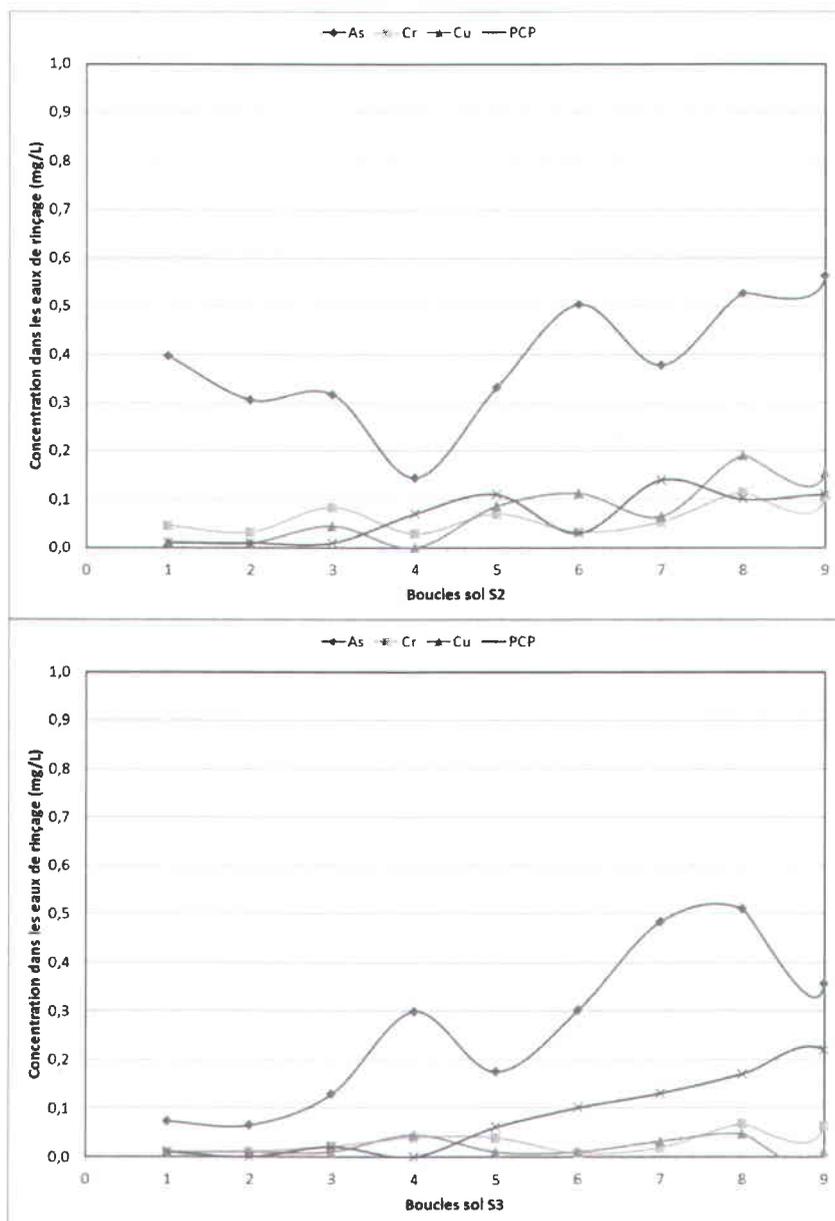


Figure 69 Concentrations en PCP et en métaux dans les eaux de rinçage des sols S2 et S3

La Figure 69 présente les teneurs en PCP et en métaux dans les eaux de lavage n°1 des sols S2 et S3.

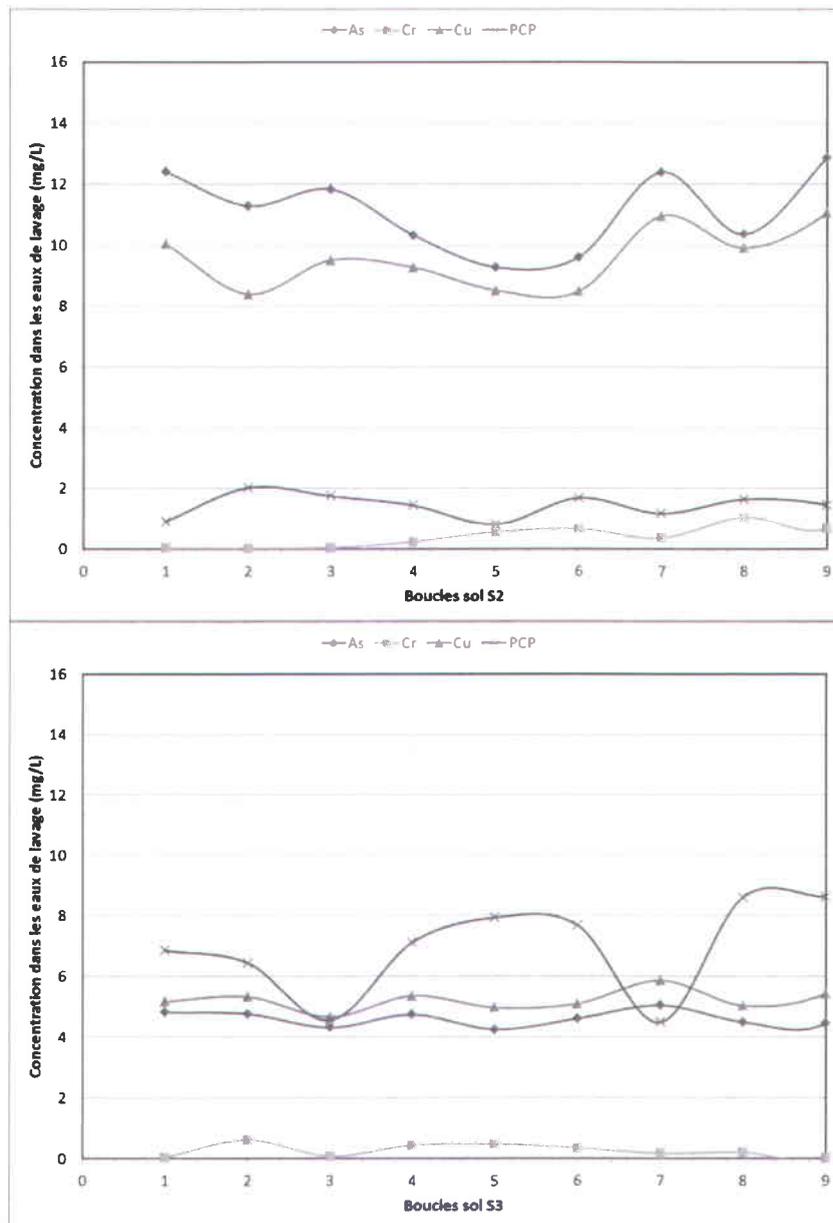


Figure 70 Concentrations en PCP et en métaux dans les eaux de lavage n°1 des sols S2 et S3

On remarque sur les figures précédentes que les teneurs en contaminants de la boucle 1 et de la boucle 9 sont assez proches et qu'il n'y a pas de fortes accumulations des contaminants au fil des boucles, que ce soit pour les eaux de lavages ou de rinçages. Pour les eaux de rinçages,

l'As passe de 0,4 à 0,6 mg/L et le PCP de 0,01 à 0,15 mg/L pour le sol S2. Pour le sol S3, l'As passe de 0,1 à 0,4 mg/L et le PCP de 0,01 à 0,22 mg/L. Les eaux de rinçage peuvent donc être recirculées de nombreuses fois et rejetées sans traitement poussé car les concentrations en contaminants sont inférieures aux limites de rejets des eaux.

Afin de maintenir une décontamination efficace des sols au fil des boucles, la teneur en contaminants des eaux de lavage (solution de NaOH à 0,75 M avec du BW à 3%) doit également restée constante. Les solutions du lavage no.°3 sont utilisées pour les lavages no.°2 des boucles suivantes et les solutions du lavage no.°2 sont utilisées pour les lavages no.°1 des boucles suivantes. Les solutions de lavages no.°1 (dans lesquelles se concentrent les contaminants) des 9 boucles sont analysées en métaux et PCP et conservées pour la réalisation d'essais de récupération.

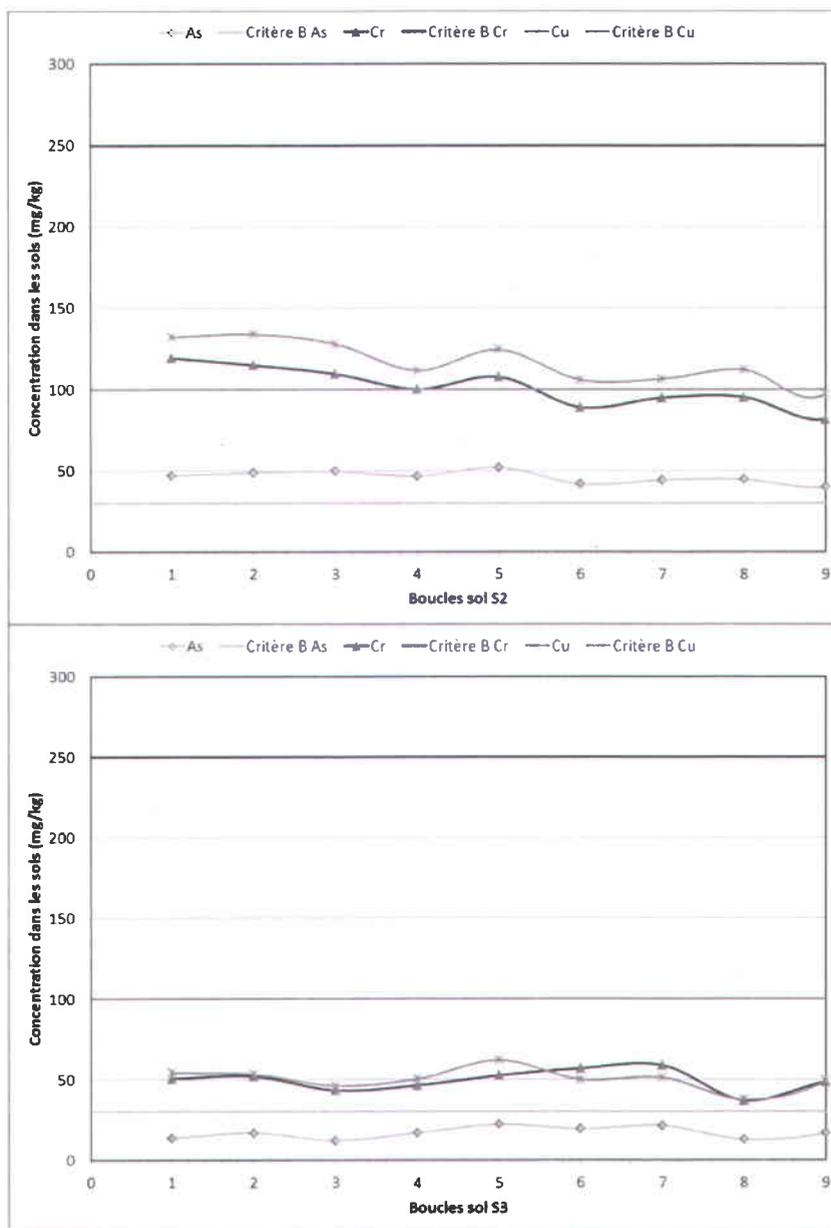
Dans ce cas encore, on ne remarque pas d'accumulation des contaminants au fil des boucles. Pour les sols S2 et S3, l'augmentation des teneurs en métaux et en PCP dans le lixiviat est très faible. Les teneurs moyennes en As et PCP sont respectivement de 12,5 et 2,5 mg/L pour S2 et de 5 et 7,5 mg/L pour S3. Ces résultats suggèrent que le lavage des sols en contre-courant pourra être réalisé pour de nombreuses boucles sans perte d'efficacité du procédé.

#### 4.8.1.2. **Évolution de la teneur en contaminants dans les sols**

L'accumulation des contaminants dans les eaux de rinçage et de lavage suggérant une perte d'efficacité n'a pas été observée. Les neuf échantillons de chacun des sols traités doivent répondre aux critères de décontamination des sols, c'est-à-dire que la teneur en contaminant doit être inférieure au critère B, voir au critère C du règlement sur la réhabilitation des terrains contaminés du Québec. La Figure 70 présente les teneurs finales en métaux pour les sols S2 et S3 et le critère B de la politique pour chacun des trois métaux.

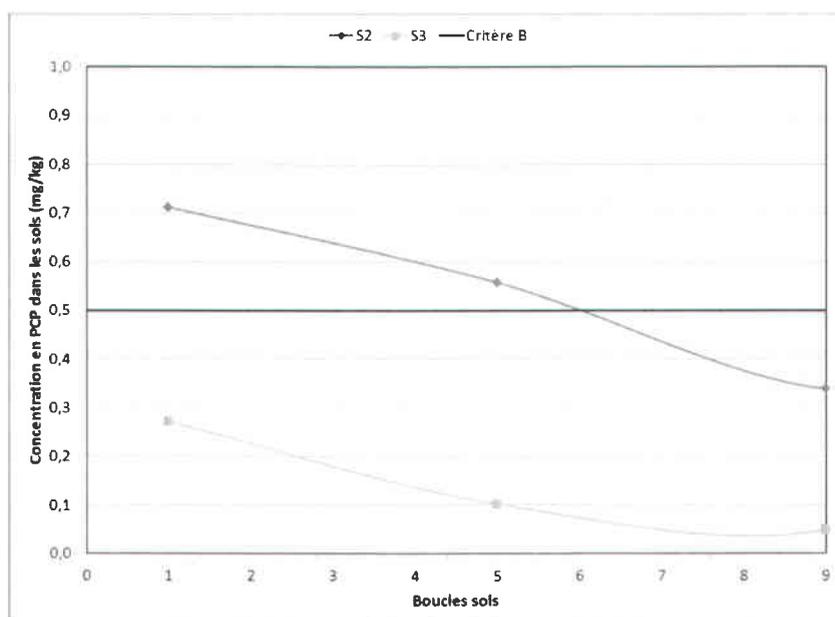
Dans le cas du sol S2, fortement contaminé en métaux, les teneurs finales en As sont légèrement supérieures au critère B, mais restent inférieures au critère C de 50 mg/kg. Pour le Cu, les teneurs finales sont supérieures au critère B pour les boucles 1 à 5 mais inférieures au critère à partir de la boucle 6. Dans le cas du sol S2, on constate que les teneurs en métaux diminuent au fil des boucles donc que le lavage des sols en contre-courant permet d'améliorer l'efficacité du procédé.

Pour le sol S3, les teneurs finales en métaux restent relativement constantes sans gain ni perte d'efficacité. Les teneurs pour les trois métaux sont inférieures au critère B de la politique après traitement.



**Figure 71** Teneurs finales en métaux pour les sols S2 et S3 après traitement en contre-courant et critère B du règlement sur la réhabilitation des terrains contaminés du Québec

La Figure 71 présente les teneurs finales en PCP pour les sols S2 et S3 et le critère B de la politique.



**Figure 72** Teneurs finales en PCP pour les sols S2 et S3 après traitement en contre-courant et critère B du règlement sur la réhabilitation des terrains contaminés du Québec (critère C = 5 mg/kg)

Pour les sols S2 et S3, on observe une bonne décontamination en PCP et un gain d'efficacité au fil des boucles. Les teneurs en PCP du sol S2 sont légèrement supérieures au critère B mais sont inférieures au critère après la sixième boucle. Pour le sol S3, le plus contaminé en PCP, les teneurs finales sont inférieures au critère réglementaire B de la boucle 1 à la boucle 9.

Le lavage des sols en contre-courant permet donc de décontaminer les sols sans perte d'efficacité et sans accumulation de contaminants dans les eaux de lavage et de rinçage. On note même un gain d'efficacité dans la solubilisation des métaux et du PCP pour le sol S2 et du PCP pour le sol S3. Ces résultats de lavage en contre-courant améliorent le procédé et permettent de réduire fortement les volumes de solution et les coûts de traitement des sols.

#### **4.8.2. Essais de recirculation en contre-courant après échange ionique**

Le lavage des sols en contre-courant permet d'obtenir une décontamination suffisante sans perte d'efficacité. Les essais suivants étudient la possibilité de recirculer les effluents issus du premier lavage et de travailler en circuit fermé. Les lavages s'effectuent en contre-courant comme précédemment (les solutions du lavage no.°3 sont utilisées pour les lavages no.°2 des boucles suivantes et les solutions du lavage no.°2 sont utilisées pour les lavages no.°1 des boucles suivantes) mais les solutions de lavage no.°1 sont traitées par échange ionique et utilisées pour le lavage no.°3 des boucles suivantes. Ces essais de recirculation en contre-courant (boucles 10 à 15) représentés à la Figure 72 ont été réalisés à la suite des essais de contre-courant effectués précédemment (boucles 1 à 9).

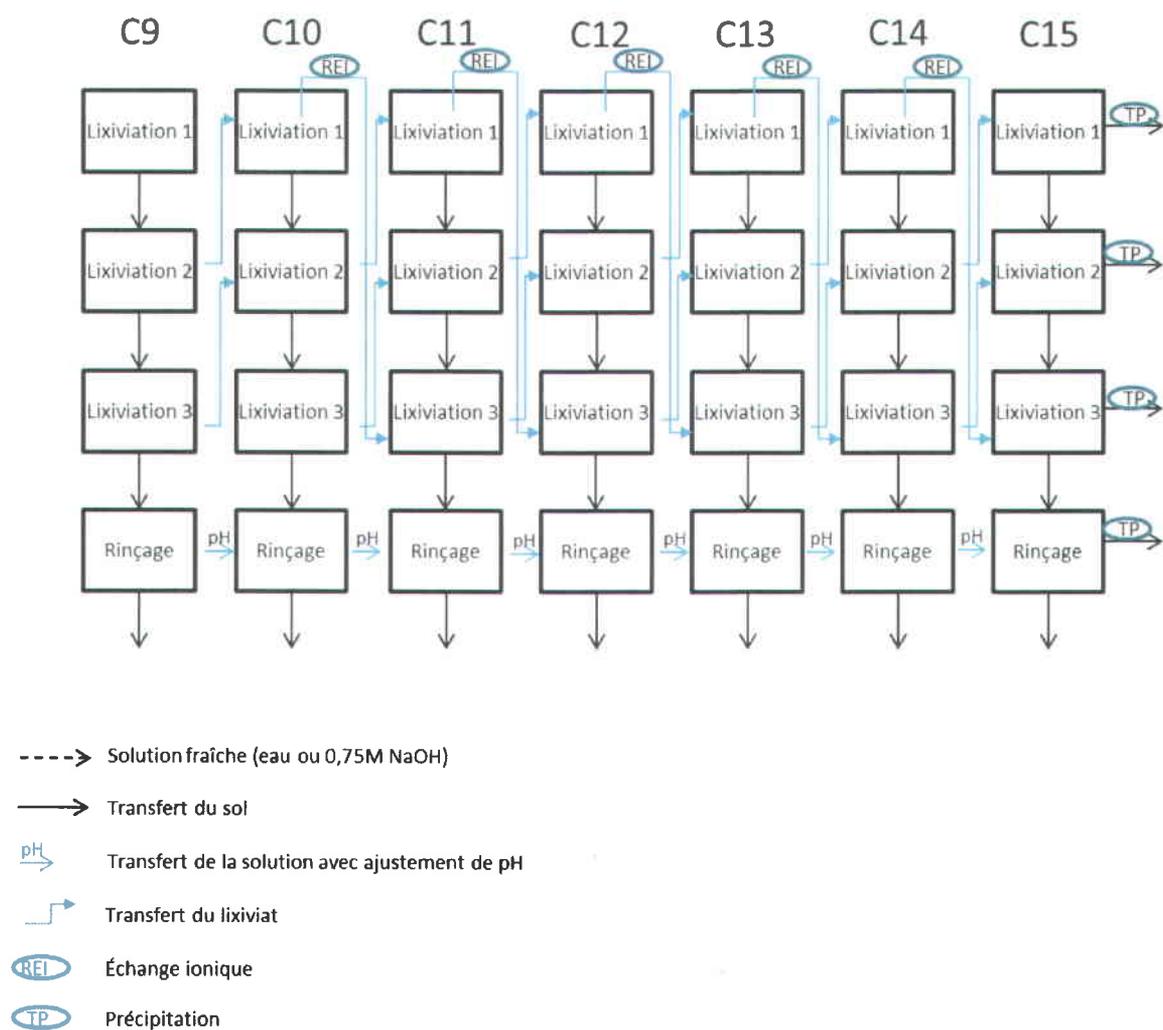
##### **4.8.2.1. Traitement des effluents par échange ionique en vue d'une recirculation**

Les solutions de lavage n°1 (dans lesquelles se concentrent les contaminants) ont été traitées par échange ionique avant d'être réutilisées pour le troisième lavage de la boucle suivante. Le lixiviat (environ 900 mL) a été mis en contact avec une masse précise de résine Amberlite IRA 900 (1g de résine pour 100 mL de lixiviat) et agité pendant une nuit sur table oscillante à 200 rpm. Le volume du lixiviat ainsi traité a ensuite été réajusté à 1 L avec une solution fraîche de NaOH, un nouveau volume de surfactant a été ajouté puis la solution a été utilisée pour les lavages no.°3.

##### **4.8.2.2. Évolution des teneurs en contaminants organiques et inorganiques dans les effluents**

Les Figures 73 et 74 présentent les teneurs en contaminants respectivement dans les eaux de rinçage et de lavage pour les sols S2 et S3 au fil des 15 boucles réalisées.

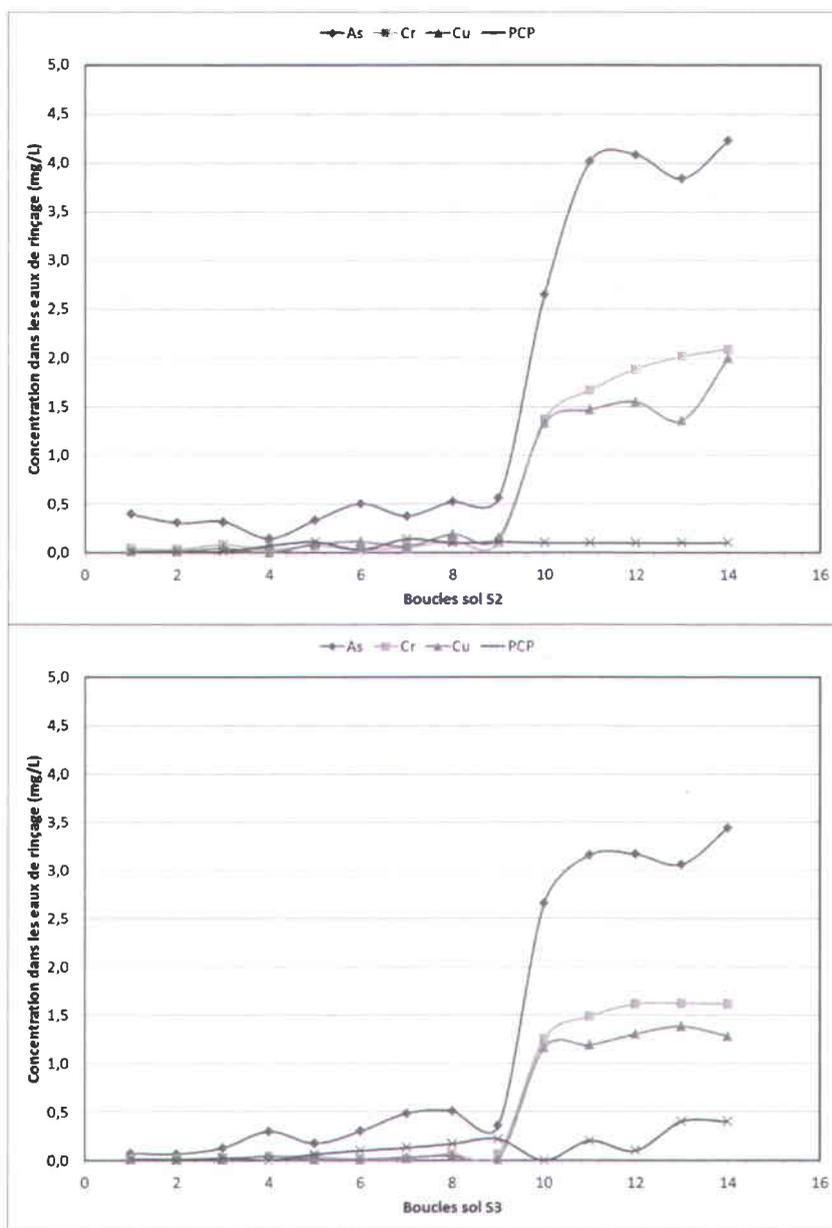
Pour les eaux de rinçage, les teneurs en contaminants augmentent fortement dès la boucle no.°10 (première boucle de recirculation des effluents du lavage no. 1). Ce résultat suggère que les sols ou les eaux interstitielles des sols contiennent encore des contaminants après le troisième lavage et que la décontamination est insuffisante. Les teneurs en contaminants des eaux de rinçage restent toutefois stables de la boucle 11 à la boucle 15.



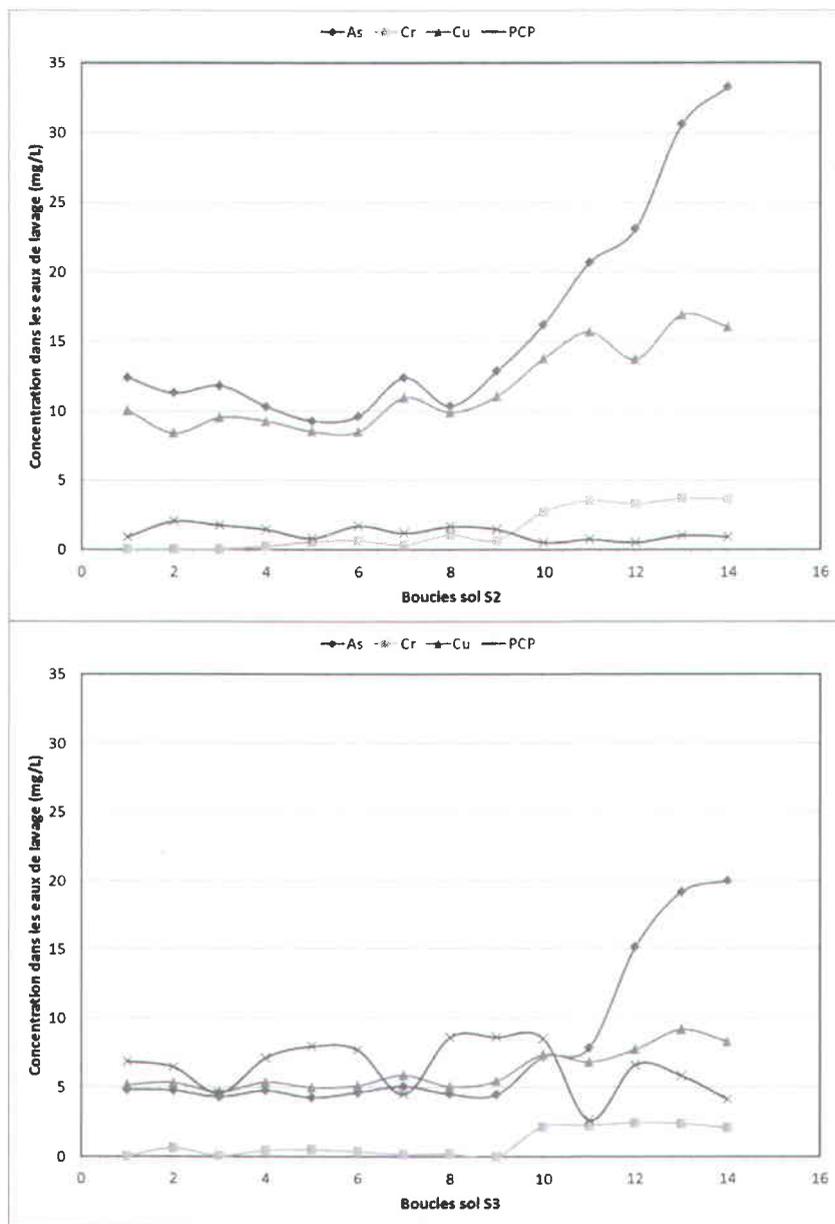
**Figure 73** Diagramme de lavage des sols en contre-courant avec recirculation des eaux de rinçage et de lavage après traitement du lixiviat n°1 par échange ionique

Dans le cas des eaux de lavage, les teneurs en Cr et en Cu augmentent légèrement lors des boucles de recirculation, sans accumulation importante. Pour l'As, les teneurs dans les eaux du lavage no. 1 augmentent graduellement au fil des boucles 10 à 15. Cette accumulation de l'As dans les eaux de lavage est due au traitement des lixiviats par échange ionique qui est inefficace pour l'enlèvement de l'As en solution.

Les teneurs en PCP dans les eaux de lavage diminuent légèrement au fil des boucles de recirculation. Le traitement par échange ionique est efficace pour le PCP.



**Figure 74** Concentrations en PCP et en métaux dans les eaux de rinçage des sols S2 et S3 avec la recirculation des eaux suite à l'échange ionique (boucles 10 à 15)



**Figure 75** Concentrations en PCP et en métaux dans les eaux du premier lavage des sols S2 et S3 avec la recirculation des eaux suite à l'échange ionique (boucles 10 à 15)

#### 4.8.2.3. Évolution des teneurs en métaux et en PCP dans les sols en fonction des boucles de décontamination

La Figure 75 présente les teneurs en métaux dans les sols après traitement avec recirculation des effluents en contre-courant pour les sols S2 et S3.

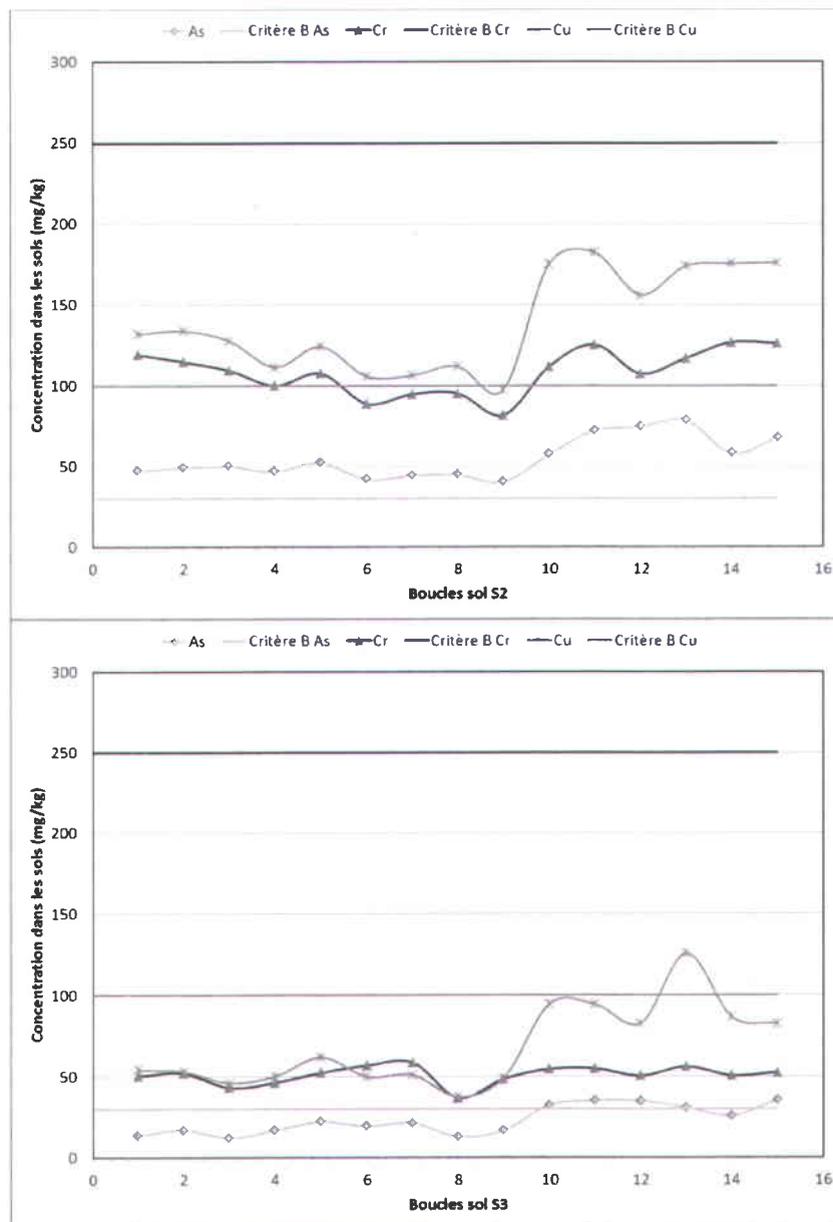
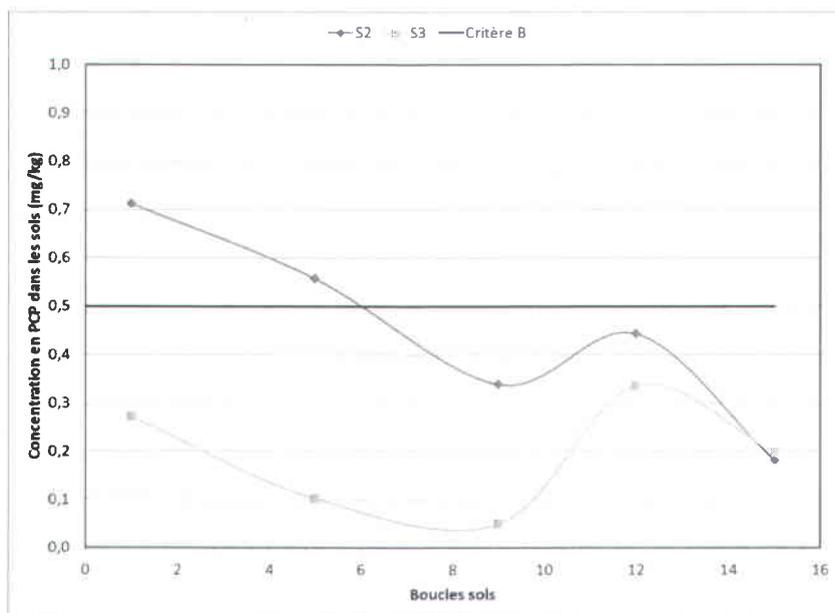


Figure 76 Teneurs finales en métaux pour les sols S2 et S3 après traitement en contre-courant avec recirculation et critère B du règlement sur la réhabilitation des terrains contaminés du Québec

Pour les deux sols, on observe une augmentation significative des teneurs finales en métaux de la boucle 9 (traitement en contre-courant) à la boucle 10 (traitement en contre-courant avec recirculation). Les teneurs en Cu dépassent le critère B lors de la recirculation et les teneurs en As dépassent le critère B pour le sol S3 et le critère C pour le sol S2. L'échange ionique n'est pas assez performant pour permettre une recirculation efficace des eaux de procédé, c'est à dire sans accumulation des contaminants ni perte d'efficacité dans la décontamination. La Figure 76 présente les teneurs en PCP après traitement au cours des 15 boucles.



**Figure 77** Teneurs finales en PCP pour les sols S2 et S3 après traitement en contre-courant avec recirculation et critère B du règlement sur la réhabilitation des terrains contaminés du Québec critère (C = 5 mg/kg)

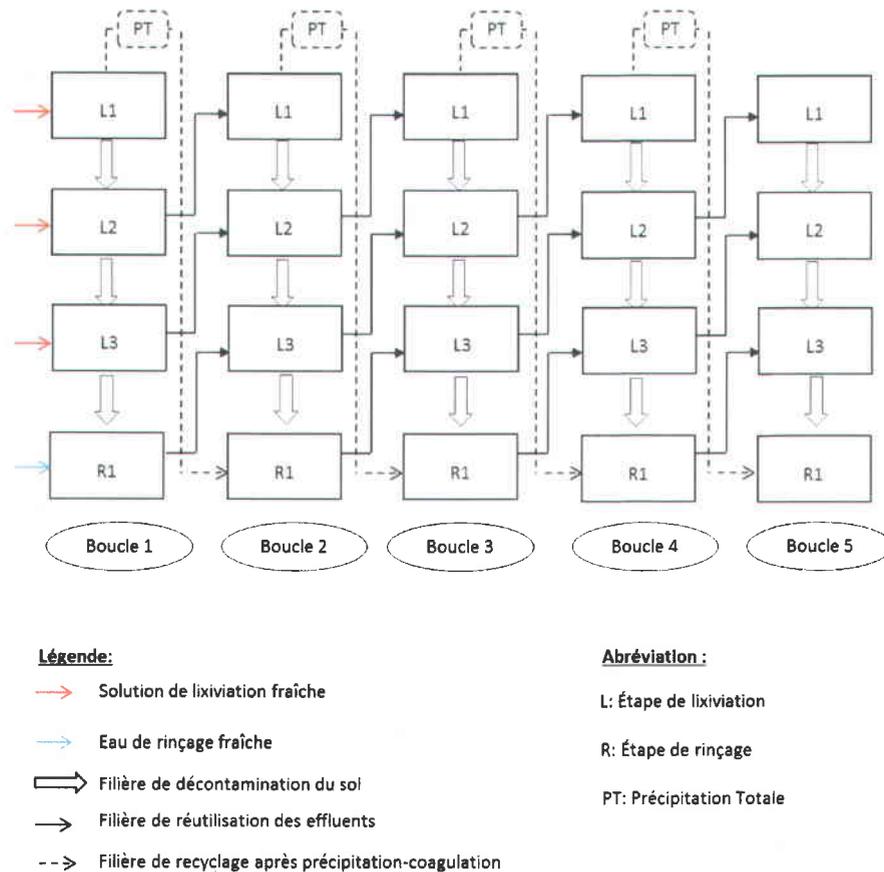
Les teneurs en PCP après traitement augmentent de la boucle 9 à la boucle 12 puis diminuent jusqu'à la boucle 15. Les teneurs finales en PCP restent toujours inférieures au critère B du règlement sur la réhabilitation des terrains contaminés des boucles 6 à 15. On peut en conclure que le traitement des sols en contre-courant avec recirculation est favorable pour le PCP pour lequel on observe une amélioration de l'efficacité de traitement (diminution de la teneur en PCP dans les effluents et dans les sols traités).

Bien que le traitement en contre-courant soit performant pour la décontamination des sols, la recirculation des effluents en circuit fermé ne permet pas d'obtenir un traitement efficace des sols. L'échange ionique permet de réduire la matière organique en solution et d'enlever une bonne partie des métaux et des contaminants organiques mais l'effluent n'est pas assez décontaminé (en particulier pour l'As) pour permettre sa réutilisation dans le troisième lavage. L'augmentation de la quantité de résine ou l'ajout de charbon actif permettrait d'améliorer le traitement de l'effluent mais il en résulterait une forte augmentation des coûts de récupération des contaminants et donc des coûts de procédé.

Des essais de recirculation en contre-courant après précipitation ont donc été mis en place pour décontaminer les sols en circuit fermé. Le lixiviat no.°1 est alors traité par précipitation, le surnageant utilisé pour le rinçage du sol et le rinçage utilisé pour le troisième lavage après ajout de base et de surfactant.

### 4.8.3. Essais de recirculation en contre-courant après précipitation

Les essais ont été effectués sur les sols contaminés S1, S2 et S3 sur un ensemble de cinq boucles afin d'observer si une perte d'efficacité concernant l'enlèvement des contaminants est observée lorsqu'on recircule les effluents. Un schéma complet des cinq boucles de décontamination est présenté à la Figure 77.



**Figure 78** Schéma du principe de décontamination des sols contaminés en contre-courant avec recirculation des effluents issus de la lixiviation 1 après précipitation-coagulation à pH 7

La décontamination en contre-courant avec recirculation des effluents consiste à réutiliser les effluents issus de la remédiation de la boucle X pour le traitement du sol de boucle X+1 comme présenté dans la section précédente.

Étant donné que les effluents sont réintroduits dans le procédé pour une autre boucle de décontamination, une accumulation des contaminants dans les effluents et une perte d'efficacité d'extraction des contaminants présents dans les sols peuvent être envisagées tout au long des boucles de décontamination. Comme précédemment, le lixiviat no. 3 est utilisé pour le lavage no. 2 de la boucle suivante et le lixiviat no. 2 est utilisé pour le lavage no. 1 de la boucle suivante. L'effluent issu du lavage no. 1 est traité par précipitation-coagulation en présence de sulfate ferrique (3 mL de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) pour 1 L de lixiviat pour les boucles no.°1 et no.°2, 5 mL pour 1 L de lixiviat pour les boucles no.°3 et no.°4 et 7 mL pour 1 L de lixiviat pour la boucle no.°5. Le surnageant de précipitation est complété à 1 L avec de l'eau avant d'être réutilisé pour faire le rinçage 1. Les eaux de rinçage sont réutilisées pour le lavage no. 3 après réajustement avec de l'eau puis ajout de soude (30 g pour S2 et S3, 20 g pour S1) et de surfactant (3 mL pour S2 et S3, 2 mL pour S1).

Les boues de précipitation sont pesées afin de connaître la masse exacte de boues produites et leur taux d'humidité est mesuré en triplicats. Le volume et le pH de chaque effluent avant et après réajustement à 1 L sont mesurés afin d'observer l'accumulation d'hydroxyde de sodium au cours des boucles. Les teneurs en contaminants organiques et inorganiques présents dans les différents types de sols étudiés au cours de ce projet sont indiqués au Tableau 36.

**Tableau 36 Teneurs en métaux, en PCP et en PCDD/F dans les différents sols étudiés**

Type de sols	Sols		
	S1	S2	S3
As (mg/kg)	64,7	193	75,5
Cr (mg/kg)	75,4	151	71,8
Cu (mg/kg)	98,0	257	121
PCP (mg/kg)	5,98	11,2	34,0
PCDDF (ng TEQ/kg)	1 375	3 730	6 289

Les teneurs en As, Cr, Cu, PCP et PCDDF mesurées dans les sols varient en fonction du type de sol considéré. Les teneurs en Cr dans les sols étudiés ne dépassent pas le critère B alors que celles en As, PCP et PCDDF excèdent systématiquement le critère C. Afin d'évaluer la possibilité d'applicabilité du procédé de décontamination des sols en contre-courant avec recirculation des effluents après traitement, des essais ont été réalisés sur un sol très contaminé en métaux (S2), sur un sol très contaminé en composés organiques (S3) et sur un sol moyennement contaminé en métaux et en organiques (S1).

#### 4.8.3.1. Traitement des effluents par précipitation-coagulation en vue d'une recirculation

La décontamination de sol en contre-courant avec recirculation des effluents peut entraîner une accumulation en contaminants (As, Cr, Cu, PCP) et en matière organique présente dans le sol. Afin de limiter les éventuelles pertes d'efficacité de ce procédé à cause d'une accumulation trop importante en contaminants, un traitement des effluents issus de la première étape de décontamination (lavage no. 1) est effectué par précipitation-coagulation à pH 7.

Les teneurs en métaux et en PCP mesurées dans les effluents avant et après traitement par précipitation-coagulation, ainsi que les volumes de surnageants et les quantités de boues produites pour les sols S1, S2 et S3 sont présentés dans les Tableaux 37 à 39 respectivement.

Après précipitation-coagulation, les volumes de surnageants sont compris entre 0,5 et 0,65 L. La recirculation de ce surnageant pour effectuer le rinçage de la boucle de décontamination suivante permet ainsi de limiter la consommation en eau du procédé de 35 à 50% comparé à un procédé de décontamination en contre-courant sans recirculation de l'effluent (lixiviat no. 1).

Au cours des deux premières boucles de décontamination, les traitements de précipitation ont été effectués avec une concentration en sulfate ferrique de 0,42 g Fe/L. L'accumulation de matière organique au cours de ces deux boucles a rendu le traitement moins efficace et le surnageant était encore très coloré pour B2SL1. Afin d'éviter une perte d'efficacité du procédé à cause d'une eau de rinçage trop chargée en matière organique, la concentration en sulfate ferrique a été augmentée pour la précipitation des boucles no.°3 et no.°4 à 0,7 g Fe/L et à 0,98 g Fe/L pour la boucle no.°5. L'augmentation de la concentration en sulfate ferrique lors de la précipitation a permis de réduire de manière efficace les teneurs en As, Cr, Cu et PCP dans les surnageants. Les concentrations en contaminants mesurées après traitement sont inférieures à 1 mg As/L, à 2 mg Cr et Cu/L et à 0,5 mg PCP/L. Les rendements d'extraction des contaminants sont respectivement de 87-94%, 40-60%, 80-85% et >98% pour l'As, le Cr, le Cu et le PCP. On constate que les rendements de solubilisation du chrome sont nettement inférieurs à ceux du cuivre et de l'arsenic. Du fait de la réduction du chrome (VI) en chrome (III) par la matière organique du sol, le chrome est davantage immobilisé dans le sol et plus dur à solubiliser par la soude. Pour le cuivre et l'arsenic qui ne changent pas de degré d'oxydation lors de leur migration dans les sols, la solubilisation apparaît plus facile.

**Tableau 37 Teneurs en As, Cr, Cu et PCP dans les effluents issus de la décontamination du sol S1 avant et après traitement par précipitation-coagulation**

	B1	B2	B3	B4	B5
<b>Lixiviât 1</b>					
Volume (L)	0,87	0,88	0,83	0,72	0,80
As (mg/L)	5,88	5,83	6,05	6,00	6,58
Cr (mg/L)	1,73	2,10	2,34	2,35	2,21
Cu (mg/L)	8,26	5,05	5,00	5,02	5,72
PCP (mg/L)	1,70	1,97	2,48	2,78	0,50
<b>Surnageant</b>					
Volume (L)	0,63	0,64	0,59	0,54	0,62
As (mg/L)	0,75	0,78	0,76	0,76	0,73
As enlèvement (%)	87,3	86,7	87,5	87,4	88,9
Cr (mg/L)	0,85	1,26	0,94	0,88	0,75
Cr enlèvement (%)	50,9	39,8	59,8	62,7	66,0
Cu (mg/L)	1,26	1,04	0,91	0,91	0,91
Cu enlèvement (%)	84,7	79,4	81,9	82,0	84,1
PCP (mg/L)	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00
PCP enlèvement (%)	99,4	98,5	99,6	98,9	100
<b>Boues de précipitation</b>					
Masse de boues produites (g)	231	311	423	465	570
Taux d'humidité (%)	95,6	96,2	95,1	94,1	92,2
<b>Facteur de réduction des déchets</b>	8,6	7,4	4,0	2,6	1,8

**Tableau 38 Teneurs en As, Cr, Cu et PCP dans les effluents issus de la décontamination du sol S2 avant et après traitement par précipitation-coagulation**

	B1	B2	B3	B4	B5
<b>Lixiviat 1</b>					
Volume (L)	0,87	0,85	0,81	0,68	0,85
As (mg/L)	11,9	13,2	13,9	14,5	15,3
Cr (mg/L)	1,96	1,95	2,62	2,25	2,73
Cu (mg/L)	10,2	11,0	11,5	12,4	13,9
PCP (mg/L)	2,79	4,44	5,77	5,67	4,45
<b>Surnageant</b>					
Volume (L)	0,63	0,69	0,63	0,63	0,57
As (mg/L)	0,86	0,87	0,81	0,82	0,81
As enlèvement (%)	92,7	93,4	94,2	94,3	94,7
Cr (mg/L)	0,78	1,42	0,77	1,09	0,82
Cr enlèvement (%)	60,3	27,5	70,7	51,5	70,0
Cu (mg/L)	1,76	1,73	1,46	1,50	1,87
Cu enlèvement (%)	82,7	84,2	87,3	88,0	86,6
PCP (mg/L)	0,02	1,78	0,00	0,37	0,03
PCP enlèvement (%)	99,3	59,9	100	93,5	99,3
<b>Boues de précipitation</b>					
Masse de boues produites (g)	226	256	383	465	476
Taux d'humidité (%)	94,1	94,6	94,0	93,3	92,5
<b>Facteur de réduction des déchets</b>	6,5	6,2	3,5	2,2	2,4

**Tableau 39 Teneurs en As, Cr, Cu et PCP dans les effluents issus de la décontamination du sol S3 avant et après traitement par précipitation-coagulation**

	B1	B2	B3	B4	B5
<b>Lixiviat 1</b>					
Volume (L)	0,89	0,89	0,81	0,87	0,85
As (mg/L)	5,31	6,10	5,99	6,27	6,68
Cr (mg/L)	1,03	1,89	1,93	1,69	1,94
Cu (mg/L)	5,91	6,08	6,02	6,56	7,16
PCP (mg/L)	19,5	20,0	26,1	23,3	5,41
<b>Surnageant</b>					
Volume (L)	0,57	0,61	0,58	0,56	0,48
As (mg/L)	0,77	0,74	0,74	0,74	0,75
As enlèvement (%)	85,4	87,8	87,7	88,3	88,9
Cr (mg/L)	0,72	1,10	0,76	1,03	0,72
Cr enlèvement (%)	29,6	42,0	60,6	38,9	63,1
Cu (mg/L)	1,10	1,23	0,99	1,17	1,10
Cu enlèvement (%)	81,4	79,7	82,1	82,1	84,6
PCP (mg/L)	0,05	0,28	0,06	0,16	0,06
PCP enlèvement (%)	99,7	98,6	99,8	99,3	98,9
<b>Boues de précipitation</b>					
Masse de boues produites (g)	272	320	446	477	463
Taux d'humidité (%)	94,1	94,1	92,5	93,1	91,2
<b>Facteur de réduction des déchets</b>	<b>5,5</b>	<b>4,7</b>	<b>2,4</b>	<b>2,6</b>	<b>2,1</b>

L'augmentation de la concentration en sulfate ferrique ainsi que l'accumulation de la matière organique présente dans les lixiviats au cours des boucles entraîne une augmentation de la quantité de boues humides produites de 231 g pour la boucle no.°1 à 570 g boucle no.°5 pour la décontamination de 100 g de sol S1 (tableau 37). Les boues produites au cours de ce procédé contiennent environ 92-96% d'eau. Les boues produites au cours de ce procédé contiennent environ 92-96% d'eau. Les teneurs en métaux de ces boues n'ont pas été analysées mais étant donnée la présence de contaminants tels que le PCP et les PCDDF, elles sont considérées comme des déchets dangereux. Leur gestion s'avère donc délicate et onéreuse (300 \$/tm). Cependant, la décontamination des sols à l'aide de ce procédé permet réduire de manière considérable le volume de déchets à gérer (facteur de réduction compris entre 1,8 et 8,6) ainsi que le coût associé à cette gestion.

#### 4.8.3.2. Évolution des teneurs en contaminants organiques et inorganiques dans les effluents du procédé avec précipitation du lavage L1

La Figure 78 illustre l'évolution des teneurs en As, Cr, Cu et PCP dans les effluents issus de la première étape de décontamination (lavage no. 1) du sol S2 (le plus contaminé en métaux) en fonction des boucles de remédiation.

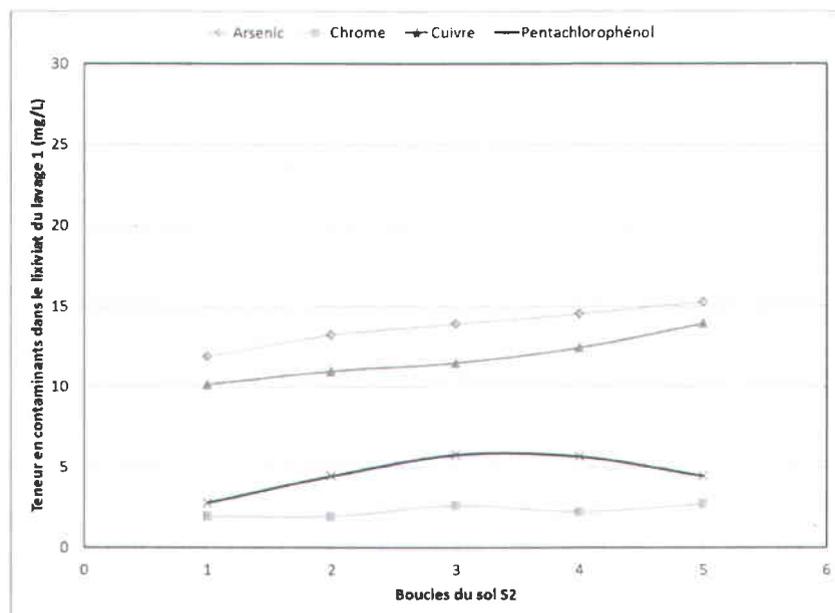


Figure 79 Évolution des teneurs en As, Cr, Cu et PCP dans les lixiviats issus de la première étape de décontamination par lavage du sol S2

Ces résultats mettent en évidence une légère accumulation de l'As et du Cu dans les lixiviats avec des concentrations en As de 12 à 15 mg/L entre les boucles no.°1 et no.°5 et des teneurs en Cu de 10 à 14 mg/L. Aucune tendance n'est observée concernant les teneurs en Cr mesurées dans les effluents au cours des différentes boucles de décontamination. Les concentrations en PCP semblent légèrement augmenter dans les lixiviats au cours des trois premières boucles (de 2,8 mg/L pour B1 à 5,8 mg/L pour B3) pour ensuite diminuer au cours des boucles suivantes. Des évolutions similaires concernant les concentrations en contaminants présents dans les lixiviats issus de la décontamination des deux autres sols, S1 et S3, ont été observées.

Concernant le sol le plus contaminé en composés organiques, les teneurs en PCP dans les effluents augmentent au cours des trois premières boucles (19,5 à 26,1 mg/L) pour finalement diminuer aux boucles no.°4 et 5. Ces résultats sont présentés au Tableau 40. Les termes en rouge correspondent à des dépassements aux normes de rejet des effluents dans les égouts.

La séparation S/L entre chaque étape de décontamination après décantation est délicate mais elle est néanmoins assez reproductible comme le montre les volumes d'effluent récoltés. Après chaque étape de lixiviation, de 800 à 900 mL d'effluent sont récupérés ce qui représente une perte d'environ 10 à 20%. Cette perte provient de l'éventuelle évaporation de la solution de lavage pendant l'étape de lixiviation mais essentiellement de la difficulté de ne pas entraîner le sol dans la partie liquide lors de la séparation ce qui limite la récupération de l'effluent.

Concernant les eaux de rinçage, récoltées après filtration, les volumes recueillis varient entre 1,07 et 1,35 L représentant un gain de 10 – 35% par rapport au volume introduit initialement. Ce gain peut être expliqué par l'accumulation des différentes pertes d'effluents au cours des étapes de lixiviation. Les mesures de pH des différents effluents (lixiviats et eaux de rinçage) mettent en évidence une augmentation du pH. Cette élévation du pH reflète l'accumulation des ions hydroxyde au fur et à mesure des boucles, nous permettant d'envisager un gain d'efficacité du procédé de décontamination au cours des boucles.

Les teneurs en As, Cr, Cu et PCP mesurées dans les eaux de rinçage (< 1,8 mg/L) sont beaucoup plus faibles que celles observées pour les effluents de lixiviations. Les faibles teneurs en contaminants permettent de souligner l'efficacité de traitement des effluents par précipitation (utilisation de  $B_xL1$  pour  $B_{x+1}R1$ ) et du procédé de décontamination en général.

Lors de l'étape de rinçage, les quantités de contaminants résiduelles sont très faibles, mettant en évidence l'efficacité des trois étapes de lixiviation. Une légère accumulation des contaminants est observée au cours des trois premières boucles puis une diminution lors de la boucle no. 4 puis une stabilisation en boucle no. 5. La diminution des concentrations en contaminants organiques et inorganiques au cours de la boucle no.°4 peut être due à une augmentation de la concentration en sulfate ferrique utilisée lors de la précipitation de B3L1. L'utilisation d'un surnageant mieux décontaminé lors du rinçage de la quatrième boucle peut expliquer la diminution des teneurs en contaminants dans le rinçage de la boucle no.°4.

**Tableau 40** Volume, pH et teneurs en contaminants organiques et inorganiques des effluents issus de la première étape de lixiviation (L1) et de rinçage (R1) des sols S1, S2 et S3 (les termes en rouge correspondent à des dépassements aux normes de rejet des effluents dans les égouts)

Boucles	Sol S1					Sol S2					Sol S3				
	B1	B2	B3	B4	B5	B1	B2	B3	B4	B5	B1	B2	B3	B4	B5
<b>Lixiviation 1</b>															
Volume final (L)	0,87	0,88	0,83	0,72	0,80	0,87	0,85	0,81	0,68	0,85	0,89	0,89	0,81	0,87	0,85
pH final	12,8	13,1	13,1	13,1	13,4	12,7	13,2	13,2	13,5	13,5	12,9	13,1	13,2	13,5	13,5
As (mg/L)	5,89	5,83	6,05	6,00	6,58	11,9	13,2	13,9	14,6	15,3	5,31	6,10	5,99	6,27	6,68
Cr (mg/L)	1,73	2,10	2,34	2,35	2,21	1,96	1,95	2,62	2,25	2,73	1,03	1,89	1,92	1,69	1,94
Cu (mg/L)	8,26	5,05	5,00	5,02	5,72	10,2	11,0	11,5	12,4	14,0	5,91	6,08	6,02	6,56	7,16
PCP (mg/L)	1,70	1,97	2,48	2,78	0,50	2,79	4,44	5,77	5,67	4,45	19,5	20,0	26,1	23,3	5,41
<b>Rinçage 1</b>															
Volume final (L)	1,07	1,28	1,26	1,36	1,33	1,10	1,33	1,35	1,33	1,24	1,13	1,26	1,25	1,31	1,16
pH final	11,7	12,4	12,6	13,0	13,2	12,2	12,8	13,0	13,3	13,1	12,1	12,6	12,7	12,9	12,9
As (mg/L)	1,10	0,74	0,75	0,87	0,85	0,86	0,92	0,93	1,03	0,93	0,80	0,90	1,03	0,89	0,85
Cr (mg/L)	0,78	0,71	0,72	0,96	0,95	0,84	0,90	1,17	0,91	0,98	0,76	0,84	1,19	0,84	0,92
Cu (mg/L)	0,99	0,62	0,64	1,08	1,04	0,67	1,48	1,84	1,75	1,71	0,65	1,36	1,47	1,04	1,14
PCP (mg/L)	0,32	0,32	0,06	0,06	0,05	0,06	0,03	0,80	0,21	0,11	0,04	0,40	0,06	0,22	0,12

#### 4.8.3.3. Évolution des teneurs en métaux, PCP et PCDDF dans les sols en fonction des boucles de décontamination

La Figure 79 représente l'évolution des teneurs résiduelles en métaux et en PCP mesurées dans les sols S3 (le plus contaminé en organiques) en fonction des boucles de décontamination. Les teneurs en contaminants métalliques restent constantes au fil des 5 boucles. Concernant le PCP, les teneurs mesurées dans les sols après décontamination sont très faibles mettant en évidence l'efficacité du procédé de décontamination en contre-courant avec recirculation des effluents suite à la précipitation à pH 7. Les teneurs en PCDDF diminuent de la boucle 1 à la boucle 3 puis est équivalente de la boucle 3 à la boucle 5.

Les teneurs en métaux et en PCP sont inférieures au critère B de la politique de protection et de réhabilitation des terrains contaminés tandis que les teneurs en PCDDF sont inférieures au critère C pour les boucles 3 et 5.

Des évolutions similaires des teneurs résiduelles en contaminant dans les sols sont observés pour les deux autres sols ayant fait l'objet de cette étude.

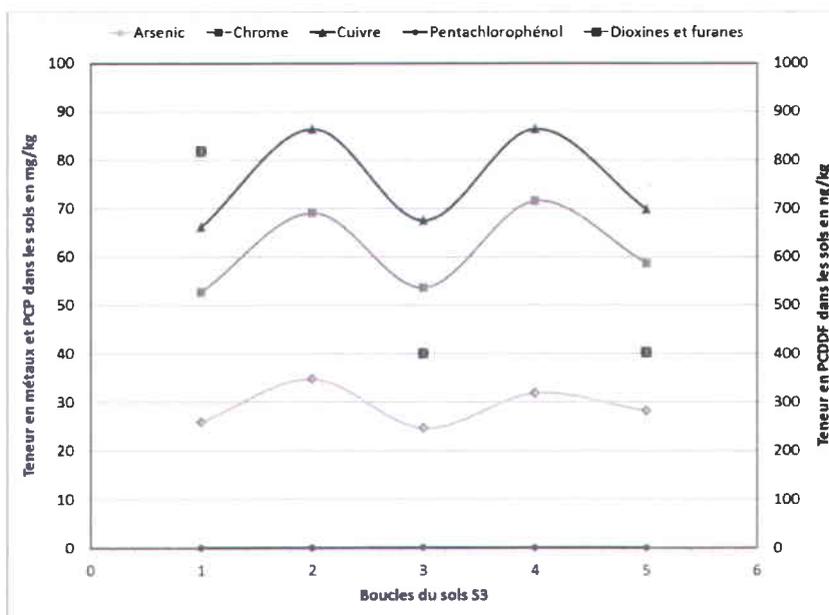


Figure 80 Évolution des teneurs en contaminants organiques et inorganiques dans le sol S3 au cours des boucles de décontamination ( $[As]_0 = 75$  mg/kg,  $[Cr]_0 = 71$  mg/kg,  $[Cu]_0 = 121$  mg/kg,  $[PCP]_0 = 40$  mg/kg et  $[PCDDF]_0 = 6289$  ng/kg) avec recirculation et précipitation à pH 7

Les teneurs en As, Cr, Cu, PCP et PCDDF dans les sols (S1, S2 et S3) avant et après décontamination, ainsi que les rendements d'extraction associés, sont présentés au Tableau 41. Les analyses détaillées des 17 isomères de PCDDF dans les sols S1, S2 et S3 (sols bruts et sols traités des boucles 1 et 5) lors de ces essais de recirculation sont présentées en Annexe 1.

Les teneurs initiales en As et PCP du sol S1 excèdent le critère C tandis que les teneurs en PCDDF excèdent le critère D. Après remédiation, les teneurs en PCP sont inférieures au critère B excepté pour la boucle no.°1 pour laquelle la teneur en PCP excède légèrement le critère B (1,62 mg/kg). Concernant les PCDDF, le procédé de décontamination s'avère efficace permettant au sol de rencontrer la norme (teneurs inférieures au critère C) avec des rendements de solubilisation supérieurs à 77%.

Aucune tendance à l'accumulation des contaminants organiques et inorganiques n'est observée au cours des 5 premières boucles ce qui permet d'envisager une application à l'échelle pilote du procédé avec ces conditions opératoires (trois étapes de lixiviation de 2 h avec une solution de NaOH à 0,5 N et un ratio surfactant/sol de 2%) pour ce sol.

Le sol S2 est 1 à 3 fois plus contaminé que le sol S1 avec des teneurs en Cu dépassant le critère B et des teneurs en As et PCP excédant le critère C. Les teneurs en PCDDF excèdent le critère D. Les teneurs en contaminants dans les sols après décontamination respectent les valeurs du critère B sauf pour As et les PCDDF. Pour le Cu, la décontamination des sols est beaucoup plus efficace pour les boucles no. 4 et no. 5 avec plus de 90% d'enlèvement pour ce contaminant. Les teneurs en As et en PCDDF mesurées dans les sols pour les trois premières boucles sont encore très élevées avec 58 à 74% d'élimination pour As et 68 à 80% pour les PCDDF. Il sera nécessaire d'augmenter la concentration en soude lors des lavages (de 0,75 à 1 M) de manière à gagner en efficacité et diminuer les teneurs finales en As et en PCDDF en dessous du critère C.

**Tableau 41 Teneurs en As, Cr, Cu, PCP et PCDDF dans les sols S1, S2 et S3 avant et après décontamination par lavage basique en contre-courant avec recirculation des effluents**

Sol		Sol initial	Boucle 1		Boucle 2		Boucle 3		Boucle 4		Boucle 5	
		Teneur (mg/kg)	Teneur (mg/kg)	Enlèvement (%)								
S1	As	64,7	16,8	74,1	16,4	74,6	18,6	71,3	16,1	75,2	17,7	72,6
	Cr	75,4	39,5	47,6	41,8	44,6	49,8	34,0	36,2	52,0	43,6	42,2
	Cu	98,0	-	-	73,3	25,2	82,8	15,6	50,9	48,1	57,6	41,3
	PCP	5,98	1,62	72,9	0,07	98,8	0,35	94,2	0,02	99,6	0,02	99,6
	PCDDF*	1375	266	80,7	-	-	318	76,9	-	-	177	87,1
S2	As	193	50,4	73,9	53,2	72,4	80,7	58,1	10,9	94,4	17,6	90,9
	Cr	151	93,6	37,9	96,1	36,3	140	7,30	20,1	86,7	30,3	79,9
	Cu	257	163	36,4	141	44,9	182	29,2	22,9	91,1	36,2	85,9
	PCP	11,2	0,70	93,8	0,02	99,8	0,02	99,8	0,27	97,6	1,93	82,8
	PCDDF*	3730	1180	68,4	-	-	748	79,9	-	-	965	74,1
S3	As	75,5	25,9	65,7	34,7	54,0	24,6	67,5	31,8	57,8	28,2	62,6
	Cr	71,8	52,7	26,7	69,1	3,77	53,6	25,4	71,5	0,43	58,7	18,3
	Cu	121	66,2	45,4	86,4	28,8	67,5	44,4	86,4	28,8	69,8	42,5
	PCP	40,0	0,02	99,9	0,02	99,9	0,05	99,9	0,02	99,9	0,02	99,9
	PCDDF*	6289	818	87,0	-	-	400	93,6	-	-	402	93,6

\* Ces teneurs sont exprimées en ng TEQ/kg.

L'accumulation des ions hydroxyde améliore de façon significative l'efficacité du procédé pour l'enlèvement de l'As aux boucles no. 4 et 5 avec des rendements d'extractions supérieures à 90% et des teneurs inférieures au critère B. Concernant la solubilisation du PCP, le procédé s'avère très performant avec des rendements de solubilisation compris entre 94 et 99% pour les boucles no. 1 à 4. Une perte d'efficacité du procédé inexplicable est cependant observée à la boucle no. 5 avec une teneur finale dans le sol de 1,93 mg/kg. Ces différents résultats ne montrent aucune tendance de perte d'efficacité du procédé mais révèle l'importance d'adapter les conditions opératoires en augmentant la concentration en soude et en surfactant en fonction de la nature du sol et de sa teneur en contaminants.

La contamination du sol S3 est principalement de nature organique avec des teneurs en PCP supérieures au critère C et en PCDDF au critère D. La forte contamination en PCDDF de ce sol interdit son enfouissement et nécessite véritablement une décontamination. Cependant, le procédé de décontamination en contre-courant avec recirculation des effluents s'avère très efficace pour l'enlèvement de ces deux contaminants. Lors des cinq boucles, les teneurs en PCP résiduelles dans les sols sont inférieures 0,05 mg/kg représentant plus de 99% d'enlèvement. Malgré une contamination initiale en PCP de ce sol 4 à 8 fois plus importante que pour les autres sols étudiés, il semblerait que la solubilisation du PCP soit plus facile.

Concernant les PCDDF, les rendements de solubilisation varient de 87 et 94% et ce quel que soit la boucle considérée. Les résultats indiquent une amélioration du procédé de décontamination entre la boucle no. 1 et les boucles no. 3 à 5 avec des teneurs finales réduites de moitié (800 ng TEQ/kg pour B1 et 400 ng TEQ/kg pour B3 et B5).

Ces résultats obtenus à partir de trois sols de contamination très différente mettent en évidence l'efficacité du procédé en contre-courant avec recirculation des effluents et encouragent une application à une échelle pilote.

#### 4.8.4. Bilans de masse lors de la décontamination en contre-courant avec recirculation des effluents

Le processus de décontamination des sols comprend plusieurs étapes de lavage et de rinçage du sol. Entre chacune de ces étapes, le sol et la solution sont séparés par décantation dans le cas des lavages et filtration lors des rinçages. Le sol est ensuite séché sous une hotte aspirante puis broyé avant d'être conservé en vue de son analyse. À chacune de ces étapes, une partie de sol (et donc une partie des contaminants présents) peut ainsi être perdue.

Des bilans de masse ont donc été réalisés afin de ne pas surévaluer la performance du procédé par la perte des contaminants dans les fractions fines du sol (là où les contaminants sont localisés majoritairement). Au cours des cinq boucles de décontamination en contre-courant avec recirculation des effluents, de nombreuses données ont été recueillies pour les trois sols:

- Les masses de sol initiales et finales;
- Les concentrations initiales et finales en contaminants des sols;
- Les volumes et les pH des solutions de lavages et de rinçages;
- Les concentrations en contaminants des différentes solutions;
- Les volumes et taux d'humidité des boues de précipitation.

Ces données ont été regroupées en trois tableaux (1 par sol) et sont présentées en Annexe 2. À partir de ces données, des bilans de masses ont été calculés pour les sols et les métaux. Les bilans de masse (rapport sortie/entrée) sont calculés à partir des analyses de sols (teneurs initiales et finales), des analyses de solutions de lavages et de rinçages (sortie) et /ou des analyses des boues et surnageants de précipitation. En raison de la marge d'erreur des analyses de contaminants organiques, le calcul pour PCP et PCDDF n'est pas significatif à l'échelle laboratoire.

Les bilans de masse moyens (5 boucles) pour S1 sont respectivement de 98%, 103% et 102% pour le sol, As et Cu. Ces valeurs très proches du 100% suggèrent une absence de perte de contaminants dans les fractions fines du sol et confirment la performance du procédé pour les métaux.

Les bilans de masse pour S2 sont respectivement de 96%, 79% et 78% pour le sol, As et Cu. Pour ce sol, les bilans en As et Cu sont proches des 80% qui est la limite acceptable pour un bilan massique. Les résultats indiquent dans ce cas la possibilité d'une légère perte de contaminants dans les fractions fines du sol.

Les bilans de masse pour S3 sont respectivement de 96%, 106% et 105% pour le sol, As et Cu. Ces bilans de masses sont tout à fait acceptables. Ces valeurs légèrement supérieures à 100% indiquent une teneur en contaminants supérieure en sortie et infirment l'hypothèse d'une perte de contaminants lors du procédé.

La diminution des masses de sol en sortie peut s'expliquer en raison de la solubilisation d'une partie du sol (matière organique notamment) en milieu fortement basique et à température élevé. Les métaux et le PCP étant répartis dans les fractions du sol de manière similaire, l'absence de perte de métaux dans les fines fractions du sol peut être corrélée au bilan de masse du PCP. Les bilans de masse établis pour les trois sols lors de la décontamination en contre-courant avec recirculation des effluents confirment donc la performance de ce procédé.

#### **4.8.5. Avantages de la décontamination en contre-courant avec recirculation des effluents.**

La décontamination des sols en contre-courant avec recirculation des effluents possède de nombreux avantages en plus de celui démontré ci-dessus à savoir un gain d'efficacité d'enlèvement des contaminants organiques et inorganiques. Le principal avantage d'un tel procédé de décontamination en contre-courant est économique. Le recyclage des effluents tout au long du procédé permet de réduire considérablement la consommation en matières premières (produits chimiques, eau de procédé, etc.). Une étude comparative des consommables nécessaires à la décontamination de 1 tm de sol sans contre-courant, avec contre-courant mais sans recirculation de l'effluent final (lixiviat no. 1) et avec contre-courant et recirculation a été réalisée et les résultats sont présentés au Tableau 42. Les quantités en eau, en hydroxyde de sodium et en surfactant ont été calculées pour un procédé de décontamination comportant trois étapes de lixiviation à 0,75 N et 3% de BW et une étape de rinçage. Dans le cas du procédé de décontamination sans contre-courant, chaque étape de lixiviation ou de rinçage est effectuée avec une solution fraîche alors que dans le cas du contre-courant, nous avons considéré que 80 à 90% des lixiviats sont recyclés et que 50 à 65% du surnageant de précipitation est réintroduit en solution de rinçage.

Lors des essais, l'accumulation des composants au fil des 5 boucles n'a pas réduit les performances du procédé et aucune purge n'a été réalisée. Dans le cas d'un grand nombre de boucles, une accumulation des ions sulfates et sodium est à prévoir mais, étant donnée la grande solubilité du sulfate de sodium, cette accumulation ne devrait pas être problématique. Une augmentation de la quantité de sulfate ferrique lors des étapes de précipitation sera toutefois nécessaire afin de réduire l'accumulation de matières organiques et inorganiques dans la solution lixivante.

Dans le cas d'une décontamination sans contre-courant, nous avons considéré que tous les effluents (lixiviats no. 1, 2 et 3) doivent être précipités avant de pouvoir être rejetés dans les égouts alors que dans le cas du contre-courant, seul le lixiviat no. 1 est traité, les autres étant recyclés dans le procédé. Pour les calculs économiques, nous avons considéré les coûts unitaires suivants: eau: 0,05 \$/m<sup>3</sup> – NaOH: 0,5 \$/kg – Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 0,35 \$/kg – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,08 \$/kg – surfactant BW: 1 \$/kg – gestion des boues de précipitation: 300 \$/t.

Selon les résultats obtenus, la consommation en eau peut être réduite de façon significative. Dans un processus normal, 40 m<sup>3</sup> d'eau sont utilisés pour décontaminer une 1 tm de sol alors que la consommation en eau du procédé de décontamination en contre-courant sans recirculation ne consomme que 13 à 16 m<sup>3</sup> et avec recirculation que 6 à 13 m<sup>3</sup> soit 2,5 à 6,7 fois moins d'eau de consommée lors d'une décontamination sans contre-courant. La consommation en soude et en surfactant peut être largement réduite puisqu'une partie (80-90%) des lixivats est réutilisée pour la lixiviation de la boucle de décontamination suivante. Dans un processus de décontamination sans recirculation, 900 kg de NaOH et 90 kg de BW sont requis, ce qui représente un coût de 540 \$/tst. En contre-courant, la consommation en soude et en surfactant diminue d'un facteur 2,1 à 2,5, ce qui ne représente plus qu'un coût de 220 à 250 \$/tst. Concernant la gestion des effluents, la décontamination en contre-courant avec ou sans recirculation permet de réduire par 2, 4 à 3 les coûts liés à la consommation en sulfate ferrique, en acide sulfurique et en gestion des boues de précipitation produites. Les coûts de traitement des effluents diminuent ainsi de 183 \$/tst à 62 – 76 \$/tst.

D'un point de vue économique, la décontamination des sols en contre-courant permet de réduire les coûts de décontamination liés aux consommables et à la gestion des déchets produits de 641 \$/tst pour un procédé conventionnel (sans contre-courant) à seulement 280 à 320 \$/tst, soit une réduction d'un facteur 2. Les coûts de décontamination des sols en contre-courant ainsi que l'efficacité d'enlèvement des contaminants permettent d'envisager une application à l'échelle pilote puis industrielle de ce procédé de décontamination.

**Tableau 42 Quantités des consommables requises pour la décontamination des sols avec ou sans contre-courant, avec ou sans recirculation des effluents et les coûts associés**

	Procédé sans contre-courant		Procédé en contre-courant sans recirculation		Procédé en contre-courant avec recirculation	
	Quantité (par tst)	Coût (\$/tst)	Quantité (par tst)	Coût (\$/tst)	Quantité (par tst)	Coût (\$/tst)
Eau (m <sup>3</sup> )	40,0	2	13,0 – 16,0	0,7 – 0,8	6,5 – 12,5	0,3 – 0,6
Hydroxyde de sodium (kg)	900	450	360 – 420	180 - 210	360 - 420	180 - 210
Surfactant (kg)	90,0	90	36 - 42	36 – 42	36 - 42	36 – 42
Sulfate ferrique (kg)	90,0	31,5	30 - 70	11 – 25	30 - 70	11 – 25
Acide sulfurique (kg)	660	52,8	220	17,6	220	17,6
Boues de précipitation (kg)	330	99,0	110	33,0	110	33,0
<b>Total</b>		<b>641</b>		<b>279 - 329</b>		<b>278 - 329</b>

#### 4.9. Synthèse du procédé

De nombreux terrains au Canada sont sujets à une problématique de contamination par des métaux et/ou des polluants organiques, et présentent un danger potentiel pour l'environnement (les écosystèmes et la biodiversité) et la santé humaine. Étant donné l'absence de technologies appropriées, les approches retenues ont été la stabilisation chimique ou solidification, ou encore, l'excavation et l'enfouissement des sols contaminés. Les recherches effectuées ont permis d'identifier deux filières technologiques efficaces pour l'enlèvement des métaux (As, Cr et Cu) et du PCP à partir de quatre sols contaminés. Puis un procédé de remédiation de sol contaminés par des métaux, du PCP et des PCDDF a été développé en mettant en évidence l'efficacité de la soude et d'un surfactant (BW) pour la solubilisation de ces contaminants.

Les deux procédés (flottation acide et lixiviation basique) ont été comparés pour décontaminer chacun des quatre sols présentant des contaminations variables en métaux et en PCP. Un sol est modérément contaminé en As et en PCP avec des valeurs proches du critère C et un sol plus fortement contaminé en As et en PCP. Les deux autres sols sont très fortement contaminés en As avec une teneur supérieure au critère D et fortement en PCP ou très fortement contaminé en PCP et fortement contaminé en As. Les teneurs en PCDDF de ces sols sont à des concentrations supérieures au critère C voir au critère D de la réglementation du Québec. Les essais ont été réalisés avec des masses de 100 g de sol (fraction 0 - 2 mm) en bécher de 2 L ou en cellule de flottation.

La flottation du sol en milieu sulfurique pendant 1 h à 60°C avec trois cycles de flottation en utilisant du BW à 1% permet de solubiliser les métaux avec des rendements moyens respectifs pour le Cr, le Cu et l'As de 51, 85 et 90%. Les teneurs finales en métaux dans les sols sont inférieures au critère B. Le PCP est solubilisé du sol à un rendement moyen pour les quatre sols de 62%. La lixiviation basique des sols pendant 2 h à 80°C permet de solubiliser le Cr, le Cu et l'As avec des rendements moyens respectifs de 32, 60 et 77%. Trois des quatre sols ont des teneurs en métaux inférieures au critère B après traitement. Pour le PCP, le rendement moyen pour les quatre sols est de 87%. Les teneurs des quatre sols sont inférieures aux critères C et relativement proches du critère B.

L'optimisation du procédé de lixiviation basique par la méthodologie des plans d'expériences a permis la décontamination des quatre sols avec des teneurs finales en As, en Cr, en Cu, en PCP et en PCDDF inférieures au critère C (excepté pour les PCDDF de l'un des quatre sols).

Plusieurs modes de traitement ont été étudiés dans le but de pouvoir rejeter ces effluents dans les égouts ou de pouvoir les recycler dans le procédé de décontamination sans risque de perte d'efficacité. Des études de récupération par précipitation, adsorption et échange ionique permettant l'élimination des métaux, du PCP et de la matière organique responsable de la coloration brune des lixiviats. Les résultats ont permis de montrer l'efficacité du traitement par précipitation-coagulation avec des teneurs finales en arsenic et PCP inférieures à 1 mg/L et en chrome et cuivre à 5 mg/L. Un traitement par échange ionique avec une résine fortement cationique suivi par une adsorption sur charbon actif permet l'élimination de plus de 99 % du PCP et une réduction de 90 % de l'absorbance. Le coût de ce traitement est cependant relativement élevé, 240 - 364 \$/tst par rapport au traitement par précipitation-coagulation qui est de 76 \$/tst.

Afin de réduire les coûts de décontamination des sols, des essais ont été réalisés afin d'évaluer l'applicabilité de ce procédé en contre-courant avec recirculation des effluents après traitement par précipitation-coagulation. Cette étude consiste à observer des éventuels pertes ou gains d'efficacité du procédé. Aucune perte d'efficacité du procédé n'a été mise en évidence lors de cette étude. Les résultats soulignent une amélioration de la solubilisation des contaminants dans les dernières boucles liée à l'accumulation de soude et de BW au cours des boucles. Ces essais révèlent l'importance d'adapter les conditions opératoires (concentrations en soude et BW) en fonction de la nature du sol et des contaminants pour obtenir une décontamination optimale.

D'un point de vue économique, la décontamination des sols en contre-courant permet de réduire les coûts de traitement sans aucune perte d'efficacité. Ces résultats sont très encourageants et permettent d'envisager une application industrielle de ce procédé

## 5. ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE

La mise en œuvre de nouvelles filières ou procédés d'assainissement des eaux usées ou de traitement de matrices polluées requiert une connaissance suffisante des coûts d'exploitation de ces technologies.

### 5.1. Schéma de procédé

La première étape de l'étude technico-économique d'une filière de traitement consiste à préparer un schéma de procédé complet comprenant l'ensemble des étapes de la filière et identifiant tous les intrants et extrants du procédé. Les intrants comprennent notamment la matrice à traiter, l'eau de procédé, les produits chimiques, etc. Les extrants, quant à eux, incluent les matrices traitées (effluent final, déchet traité, etc.), les sous-produits de traitement (boues, résidus, cendres, etc.), la vapeur ou fumée, etc. Il est important également d'identifier les solutions ou solides recirculées à l'intérieur du procédé. Le schéma du procédé développé dans le cadre de ce doctorat est présenté à la Figure 80.

### 5.2. Définition des paramètres opératoires et d'exploitation

Le développement d'un modèle utile d'évaluation technico-économique d'une filière de traitement nécessite la définition d'un nombre important de paramètres (variables) lesquels pourront être modifiés au besoin, ceci afin d'évaluer leur effet sur la performance économique dans différentes conditions d'exploitation de la technologie.

Les variables à définir comprennent d'abord des paramètres d'exploitation de base, tels que ceux énumérés ci-dessous:

- Période d'opération (FJOA) (jrs/an);
- Capacité de traitement de l'usine (FCAJ) (t ou m<sup>3</sup>/jr);
- Nombre d'heures d'opération par jour (FNHO) (h/jr);
- Facteur d'efficacité d'opération (FEFF) (%);
- Revenus unitaire de traitement (REUN) (\$/t ou m<sup>3</sup>).

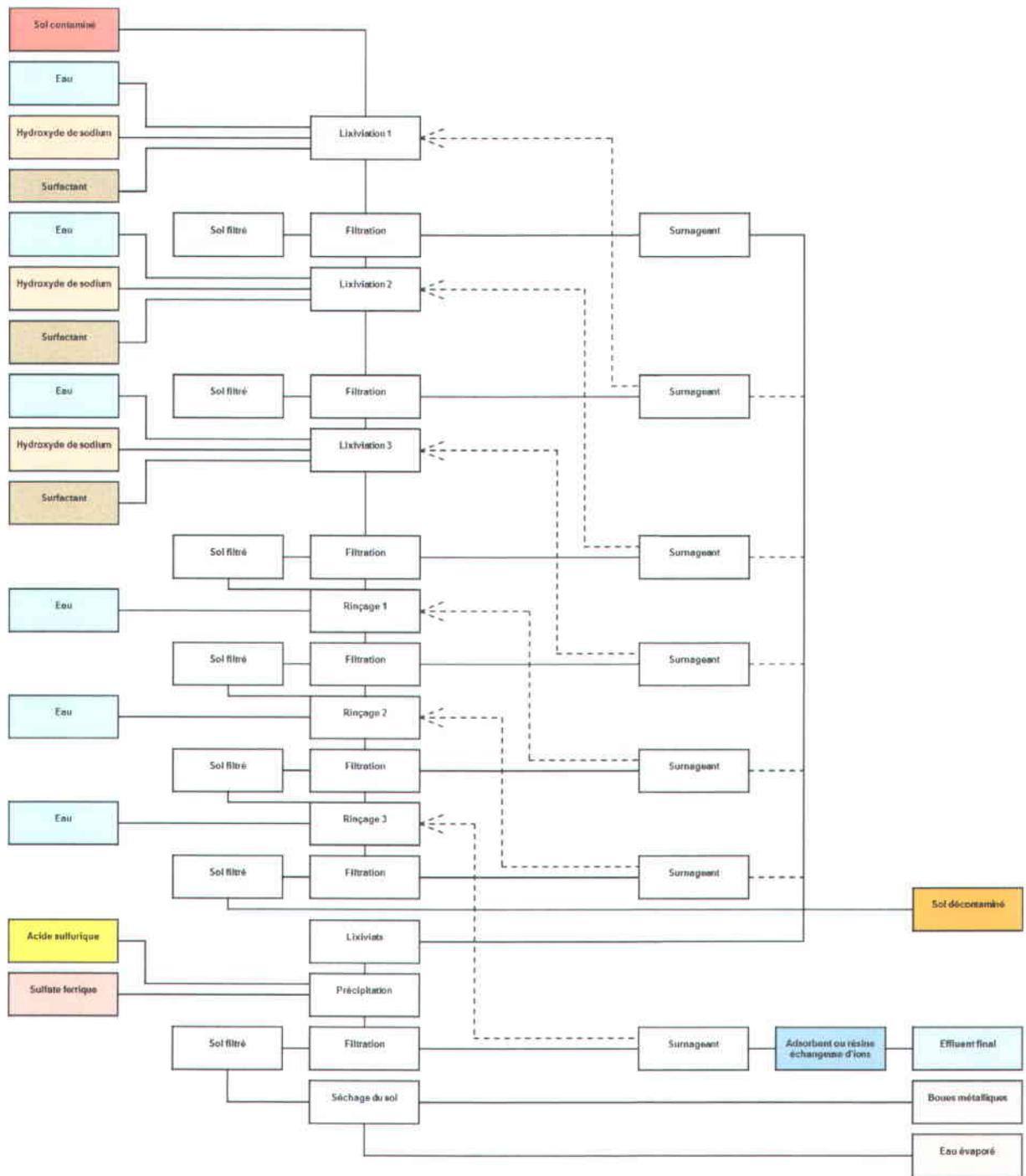


Figure 81 Schéma du procédé complet développé pour le traitement des sols contaminés

Des paramètres de marché de base doivent également être identifiés comme variables. Les principaux paramètres de cette catégorie sont identifiés ci-dessous:

- Taux d'inflation annuel (FINF) (%/an);
- Taux d'intérêt annuel (FINT) (%/an);
- Taux d'escompte annuel (FTES) (%/an);
- Imposition sur le revenu (FIMP) (% des revenus bruts);
- Taux d'échange (FTAC) (\$US/\$Can);
- Marshall and Swift Equipment Cost Index (MSECI) (indice actualisé).

Une étude technico-économique doit également considérer certains paramètres liés à l'investissement initial (paramètres de capitalisation):

- Période d'amortissement (FAMO) (années);
- Durée de vie des équipements (FVIE) (années);
- Fonds de roulement (FROP) (% des coûts fixes en capitaux).

L'évaluation des coûts directs d'opération requiert, d'autre part, de définir un ensemble de paramètres, dont les plus communs sont ceux décrits ci-dessous:

- Coûts unitaires de produits chimiques (FCPA) (\$/kg);
- Coût unitaire de la main d'œuvre (FTMO) (\$/h);
- M.O. pour l'entretien (FSUB) (% M.O. opération);
- Coût unitaire de l'électricité (FCUE) (\$/kWh);
- Coût unitaire de l'eau de procédé (FEAU) (\$/m<sup>3</sup>);
- Coût unitaire du gaz naturel (FPDI) (\$/M Btu);
- Coût unitaire de gestion des déchets et produits:
  - Transport et disposition de déchets réguliers (FTDR) (\$/t);
  - Transport et disposition de déchets spéciaux (FTDS) (\$/t);

- Transport et disposition de déchets dangereux (FTDD) (\$/t);
- Entretien et réparation (FMAI) (% capital/an);
- Matériaux courants (FMCO)(% capital/an);
- Frais de laboratoire (FLAB) (% M.O. opération);
- Brevets et redevances (FBRR) (\$Can/t ou m<sup>3</sup>).

Une analyse économique complète doit également prendre en considération les coûts indirects et généraux. Pour ce faire, quelques paramètres de base doivent être définis:

- Dépenses administration (FSAD) (% M.O. opération et supervision);
- Avantages sociaux et marginaux (FASM) (% M.O. opération et supervision);
- Frais généraux (FADM)(% M.O. opération et supervision);
- Assurances et taxes (FASS) (% coûts fixes en capitaux/an);
- Marketing et ventes (FMAV) (% coûts totaux);
- Recherche et développement (FRED) (% coûts totaux).

Finalement, le modèle devrait également comprendre un ensemble de paramètres techniques spécifiques à chaque étape du procédé. Par exemple, le temps de rétention hydraulique (TRH), le contenu en solides, la consommation des réactifs chimiques, la siccité des boues ou résidus après déshydratation, le temps de stockage des solutions, etc.

### 5.3. Bilans massique et volumique

Une fois, le schéma de procédé préparé et les variables définies, l'étape suivante consiste en la préparation d'une table de bilan massique et volumique. Cette table qui peut être élaborée sur un chiffrier sert aux calculs des éléments suivants pour chacune des étapes du procédé:

- Volume (L);
- Masse humide (kg);
- Poids sec (kg);

- Solides totaux (% p/p);
- Densité (kg/L).

Il est particulièrement important que cette table comprenne le calcul de ces éléments pour tous les intrants et extrants du procédé. Généralement, le bilan est généré pour un volume ou une masse spécifique de matrice traitée (ex. 1 m<sup>3</sup> ou 1 t.m.). Cette table doit se terminer par un calcul du bilan des volumes, des masses humides et des poids secs de tous les intrants et extrants. Une valeur près de 100% est recherchée, bien qu'un écart de ± 10 à 15% soit souvent acceptable. Le Tableau 43 présente les bilans massiques pour le procédé développé.

**Tableau 43 Bilans massique et volumique pour chaque étapes du procédé**

**Bilan massique**

Étapes	Code	Volume (L)	Masse humide (kg)	Poids sec (kg)	Solides totaux (% p/p)	Densité (kg/L)
Sol contaminé	SLD1	427,81	1176,47	1000,00	85,00	2,750
<b>Lixiviation</b>	<b>LIX1</b>	<b>10000,00</b>	<b>11019,96</b>	<b>1273,29</b>	<b>11,55</b>	<b>1,102</b>
Eau de procédé	EAU1	125,75	125,75	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS1	0,00	0,00	0,00	95,93	1,840
Surfactant	SUR1	2,00	2,00	2,00	100,00	1,000
Hydroxyde de sodium	NAOH	44,44	64,44	20,00	31,03	1,450
Chlorure de sodium	NaCl	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000
<b>Centrifugation</b>	<b>CEN1</b>	<b>10000,00</b>	<b>11019,96</b>	<b>1273,29</b>	<b>11,55</b>	<b>1,102</b>
Centrat	CNT1	9216,36	9619,96	293,29	3,05	1,044
Culot de centrifugation	CUC1	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
<b>Lixiviation</b>	<b>LIX2</b>	<b>10000,00</b>	<b>10860,75</b>	<b>1226,38</b>	<b>11,29</b>	<b>1,086</b>
Eau de procédé	EAU2	230,08	230,08	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS2	0,00	0,00	0,00	95,93	1,840
Surfactant	SUR2	2,00	2,00	2,00	100,00	1,000
Hydroxyde de sodium	NAOH	44,44	64,44	20,00	31,03	1,450
Chlorure de sodium	NaCl	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000
<b>Centrifugation</b>	<b>CEN2</b>	<b>10000,00</b>	<b>10860,75</b>	<b>1226,38</b>	<b>11,29</b>	<b>1,086</b>
Centrat	CNT2	9216,36	9460,75	246,38	2,60	1,027
Culot de centrifugation	CUC2	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
<b>Lixiviation</b>	<b>LIX3</b>	<b>10000,00</b>	<b>10816,36</b>	<b>1200,00</b>	<b>11,09</b>	<b>1,082</b>
Eau de procédé	EAU3	648,08	648,08	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS3	0,00	0,00	0,00	95,93	1,840
Surfactant	SUR3	20,00	20,00	20,00	100,00	1,000
Hydroxyde de sodium	NAOH	444,44	644,44	200,00	31,03	1,450
Chlorure de sodium	NaCl	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000
<b>Centrifugation</b>	<b>CEN3</b>	<b>10000,00</b>	<b>10816,36</b>	<b>1200,00</b>	<b>11,09</b>	<b>1,082</b>
Centrat	CNT3	9216,36	9416,36	220,00	2,34	1,022
Culot de centrifugation	CUC3	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
<b>Lixiviation</b>	<b>LIX4</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>1,000</b>
Eau de procédé	EAU4	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS4	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Surfactant	SUR4	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Hydroxyde de sodium	NAOH	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Chlorure de sodium	NaCl	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
<b>Centrifugation</b>	<b>CEN4</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>1,000</b>
Centrat	CNT4	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Culot de centrifugation	CUC4	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
<b>Lixiviation</b>	<b>LIX5</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>1,000</b>
Eau de procédé	EAU5	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS5	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Surfactant	SUR5	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Hydroxyde de sodium	NAOH	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Chlorure de sodium	NaCl	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
<b>Centrifugation</b>	<b>CEN5</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>1,000</b>
Centrat	CNT5	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Culot de centrifugation	CUC5	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
<b>Rincage</b>	<b>RIN1</b>	<b>10783,64</b>	<b>11400,00</b>	<b>980,00</b>	<b>8,60</b>	<b>1,057</b>
Eau de procédé	EAU6	600,00	600,00	0,00	0,00	1,000
<b>Centrifugation</b>	<b>CEN6</b>	<b>10783,64</b>	<b>11400,00</b>	<b>980,00</b>	<b>8,60</b>	<b>1,057</b>
Centrat	CNT6	10000,00	10000,00	0,00	0,00	1,000
Culot de centrifugation	CUC6	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
<b>Rincage</b>	<b>RIN2</b>	<b>10783,64</b>	<b>11400,00</b>	<b>980,00</b>	<b>8,60</b>	<b>1,057</b>
Eau de procédé	EAU7	600,00	600,00	0,00	0,00	1,000
<b>Centrifugation</b>	<b>CEN7</b>	<b>10783,64</b>	<b>11400,00</b>	<b>980,00</b>	<b>8,60</b>	<b>1,057</b>
Centrat	CNT7	10000,00	10000,00	0,00	0,00	1,000
Culot de centrifugation	CUC7	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
<b>Rincage</b>	<b>RIN3</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>1,000</b>
Eau de procédé	EAU8	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
<b>Centrifugation</b>	<b>CEN8</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>1,000</b>
Centrat	CNT8	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Culot de centrifugation	CUC8	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Sol décontaminé	SLD1	783,64	1400,00	980,00	70,00	1,787
<b>Stockage lixiviat</b>	<b>SLX1</b>	<b>10049,09</b>	<b>10421,39</b>	<b>284,00</b>	<b>2,73</b>	<b>1,037</b>
<b>Précipitation</b>	<b>PRE1</b>	<b>10229,33</b>	<b>10746,02</b>	<b>577,43</b>	<b>5,37</b>	<b>1,051</b>
Hydroxyde de sodium	NAOH	0,00	0,00	0,00	10,63	1,450
Chaux inerte	CAO1	0,00	0,00	0,00	-4,76	1,050
Chlorure ferrique	CFE1	19,12	28,17	9,04	32,11	1,473
Acide sulfurique	ACS6	161,12	296,46	284,39	95,93	1,840
Polymère	POL1	0,00	0,00	0,00	0,50	1,005
<b>Centrifugation</b>	<b>CEN9</b>	<b>10229,33</b>	<b>10746,02</b>	<b>577,43</b>	<b>5,37</b>	<b>1,051</b>
Centrat	CNT9	10116,00	10612,68	537,43	5,06	1,049
Culot de centrifugation	CUC9	113,33	133,33	40,00	30,00	1,176
<b>Effluent final</b>	<b>EFF1</b>	<b>716,00</b>	<b>1212,68</b>	<b>537,43</b>	<b>44,32</b>	<b>1,694</b>
<b>Séchage des résidus</b>	<b>SEC1</b>	<b>113,33</b>	<b>133,33</b>	<b>40,00</b>	<b>30,00</b>	<b>1,176</b>
Résidus métalliques	REM1	22,11	42,11	40,00	95,00	1,905
Eau évaporée	VAP1	91,23	91,23	0,00	0,00	1,000
<b>Bilan de masse</b>						
Entrants		1612,97	2746,02	1557,43		
Extrants		1612,97	2746,02	1557,43		
E/I (%)		100,00	100,00	100,00		

## 5.4. Dimensionnement des équipements

Une fois le bilan de masse établi, il est alors possible de passer au dimensionnement des équipements requis selon un scénario spécifique, c'est à dire pour une capacité de traitement donnée.

Dans un premier temps, il faut noter que la capacité de traitement des équipements est fonction de son temps d'utilisation. Il est donc de mise de préciser le Temps horaire d'utilisation de l'équipement (TEHU) (min/h). De même, il faut nécessairement préciser si le procédé est utilisé à temps complet, soit 24 h /24 h, ou autrement. La variable FNHO (Nombre d'heures d'opération par jour) (h/jr) doit donc être considérée dans les calculs. De plus, lors du dimensionnement des équipements, il est commun de sur dimensionner un peu ceux-ci pour tenir compte des fluctuations opératoires. Ainsi, un Facteur de sécurité (FASE) de 20% est souvent utilisé lors du dimensionnement.

## 5.5. Coûts en capitaux

### 5.5.1. Estimation des coûts d'achat et de transport des équipements

Le Coût d'achat (incluant le transport) des différents équipements (CATE) constituant la filière de traitement peut être estimé à l'aide l'Équation 6.

**Équation 6**      $CATE = X \times (CAP)^Y \times (MSECI)_{(a/o)}$

*X:*                    *Constante de coût pour l'équipement considéré;*

*Y:*                    *Facteur de mise à l'échelle;*

*CAP:*                *Capacité de l'équipement;*

*MSECI<sub>(a)</sub>:*        *Valeur actualisée de l'indice Marshall and Swift Equipment Cost Index;*

*MSECI<sub>(o)</sub>:*        *Valeur à l'origine de l'indice Marshall and Swift Equipment Cost Index.*

L'indicateur économique Marshall and Swift Equipment Cost Index (MSECI ou M&S index) a été instauré en 1926 (valeur de 100) pour l'actualisation des prix d'achat des équipements dans différentes industries. Une valeur globale représentant l'ensemble des secteurs industriels est également disponible. Cet indice est mis à jour à tous les trimestres de chaque année et peut

être consulté dans la revue *Chemical Engineering* ([www.che.com](http://www.che.com)). La valeur de l'indice MSECI était de 1477,7 et 1462,9 respectivement au premier et second trimestre de 2009.

### 5.5.2. Estimation du coût total d'investissement

Une fois les coûts des équipements établis, les autres constituantes du coût total d'investissement peuvent être estimées à l'aide de facteurs multiplicatifs (facteur de Lang). La sommation des coûts directs, indirects, des frais de gestion de construction et des frais contingents donne les Coûts fixes totaux en capitaux (TCFC). Le Coût total d'investissement (INVE) peut ensuite être obtenu en additionnant le montant de TCFC et le montant du Fonds de roulement (TFOR).

### 5.5.3. Coûts directs

Le Coût d'achat et de transport des équipements (CATE) ne constitue par la seule composante économique des Coûts directs totaux en capitaux (CDTC). Ceux-ci comprennent également les frais d'installation et d'isolation des équipements, les coûts d'instrumentation et de contrôle, les coûts pour les conduites et la tuyauterie, et les coûts associés au système électrique. De plus, les coûts directs doivent également prendre en considération les coûts associés à la construction des bâtiments de procédés et de services, l'acquisition du terrain et son aménagement, ainsi que les facilités et services.

## 5.6. Coûts directs d'opération

Les Coûts directs d'opération (CADO) comprennent plusieurs items budgétaires, dont notamment les produits chimiques, la main-d'œuvre d'opération et de supervision, l'électricité, l'eau de procédé, les carburants, les frais de gestion et disposition des déchets, les coûts d'entretien et réparation, les matériaux courants, les frais d'analyses de laboratoire et les frais de brevets et redevances.

### 5.6.1. Coûts en produits chimiques

Les coûts en produits chimiques sont calculés en multipliant le coût unitaire de chaque produit (FCPA) par la consommation respective de chacun de ces réactifs. Le coût total en produits chimiques est ensuite obtenu par la sommation de chacun des coûts pour chaque produit. Ce coût exprimé en  $\$/\text{m}^3$  ou  $\$/\text{t}$  de matrice traitée est ensuite multiplié par la capacité annuelle de traitement ( $\text{m}^3/\text{an}$  ou  $\text{t}/\text{an}$ ), pour obtenir le Coût annuel en produits chimiques (COPC) ( $\$/\text{an}$ ).

À titre indicatif, le Tableau 44 regroupe quelques informations et prix unitaires (à l'échelle industrielle) pour quelques produits chimiques utilisés dans des technologies environnementales. Les prix d'autres produits sont disponibles sur le site web: <http://www.icis.com/StaticPages>.

**Tableau 44 Prix unitaires de quelques réactifs chimiques**

Produits	P.M. (g/mole)	Concentration	Densité (kg/L)	Unités	Coûts unitaires
Acide sulfurique	98,06	96,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,84	\$Can/kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100%)	0,125
Acide phosphorique		85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,69	\$Can/kg H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (100%)	0,820
Bicarbonate de sodium	84,00	100% NaHCO <sub>3</sub>	2,17	\$Can/kg NaHCO <sub>3</sub> (100%)	0,550
Chlorure de sodium	58,45	100% NaCl	2,17	\$Can/kg NaCl (100%)	0,05
Chlorure ferrique	162,20	32% FeCl <sub>3</sub> , 424 g FeCl <sub>3</sub> /L	1,32	\$Can/kg FeCl <sub>3</sub> (100%)	0,50
Chaux inerte	74,08	100% Ca(OH) <sub>2</sub>	2,21	\$Can/kg Ca(OH) <sub>2</sub> (100%)	0,14
Hydroxyde d'ammonium	35,00	100% NH <sub>4</sub> OH		\$Can/kg NH <sub>4</sub> OH (100%)	0,50
Hydroxyde de sodium	40,00	450 g/L NaOH	1,45	\$Can/kg NaOH (100%)	0,60
Peroxyde d'hydrogène	34,00	66% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,10	\$Can/kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (100%)	1,60
Polymère anionique		100% Magnafloc 10		\$Can/kg Polymère (100%)	7,00
Polymère cationique		100% Percol 789		\$Can/kg Polymère (100%)	7,00
Sulfure de sodium	78,00	100% Na <sub>2</sub> S		\$Can/kg Na <sub>2</sub> S (100%)	0,20
Surfactant		100% CAS	1,11	\$Can/kg CAS (100%)	1,00
Sulfate d'ammonium		100% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		\$Can/kg (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100%)	0,165

### 5.6.2. Coûts de main-d'œuvre d'opération

L'estimation des besoins en main-d'œuvre d'opération (en heures d'opération par jour) peut être réalisée par la sommation des besoins spécifiques à chaque équipement identifiés par différentes sources (Peter et Timmerhaus 1991, Ulrich 1984).

### 5.6.3. Coûts des utilités

#### 5.6.3.1. Électricité

Le coût en électricité est basé sur la puissance installée de chaque équipement (kW) multiplié par le temps d'utilisation par jour (h/jr), ce qui donne la consommation énergétique par jour (kWh/jr) pour chacun des équipements. La consommation énergétique totale est obtenue par la sommation des consommations individuelles de chaque équipement. Cette consommation est ensuite multipliée par le nombre de jours d'opération par an (FJOA) et par le coût unitaire de l'électricité (FCUE), ce qui permet d'obtenir le Coût annuel en électricité (COAE).

#### 5.6.3.2. Eau de procédé

Les coûts en eau de procédé sont calculés en multipliant le coût unitaire de l'eau de procédé (FEAU) ( $\$/m^3$ ) par la consommation requise en eau de procédé ( $m^3$  eau/ $m^3$  ou  $m^3$  eau/t de matrice traitée) déterminée lors de la préparation du bilan massique. Ce coût exprimé en  $\$/m^3$  ou  $\$/t$  de matrice traitée est ensuite multiplié par la capacité annuelle de traitement (CAPA) ( $m^3$ /an ou t/an), pour obtenir le Coût annuel en eau de procédé (COEP) ( $\$/an$ ).

#### 5.6.3.3. Carburants

Les besoins en carburants sont établis à partir du bilan de masse de la filière de traitement à l'étude. Par exemple, l'énergie requise pour le chauffage et/ou l'évaporation d'eau est calculée et exprimée en terme de Btu/ $m^3$  ou Btu/t de matrice traitée. Ce besoin énergétique est ensuite multiplié par le coût unitaire du carburant (FPDI) ( $\$/Btu$ ) pour obtenir un coût de traitement en terme de  $\$/m^3$  ou  $\$/t$ . Finalement, ce dernier est multiplié par la capacité annuelle de traitement (CAPA) ( $m^3$ /an ou t/an), pour obtenir le Coût annuel en carburants (COCA) ( $\$/an$ ).

#### 5.6.3.4. Gestion des déchets

Le coût de gestion et disposition des déchets est calculé en multipliant le taux de production de chaque déchet (t déchet/ $m^3$  ou t déchet/t matrice traitée) par le coût unitaire de disposition de chaque type de déchet (FTDR, FTDS et FTDD) ( $\$/t$ ). Les types de déchets comprennent d'abord les déchets réguliers (environ 30  $\$/t$ ), les déchets spéciaux (environ 70  $\$/t$ ) et les déchets dangereux (environ 300  $\$/t$ ).

Le coût total est ensuite obtenu par la sommation des coûts individuels ( $\$/m^3$  ou  $\$/t$ ). Ce coût est alors multiplié par la capacité annuelle de traitement (CAPA) ( $m^3$ /an ou t/an), pour obtenir le Coût annuel de gestion des déchets (COGD) ( $\$/an$ ).

#### 5.6.4. Coûts d'entretien et réparation

Les Coûts annuels d'entretien et réparation (COER) sont calculés en multipliant le facteur multiplicatif (FMAI) par le montant total d'investissement (INVE). Cette valeur est ensuite divisée par 100. Selon Peters et Timmerhaus (1980) et Ulrich (1984), les frais d'entretien et de réparation représentent entre 2% et 10% de la valeur des coûts fixes totaux en capitaux (CFTC).

#### 5.6.5. Coûts en matériaux courants

De la même façon, les Coûts annuels en matériaux courants (COMC) sont calculés en multipliant le facteur multiplicatif (FMCO) par le montant total d'investissement (INVE). Cette

valeur est finalement divisée par 100. Les coûts en matériaux courants constituent entre 0,5% et 1,0% de la valeur de CFTC d'après Peters et Timmerhaus (1980) et Ulrich (1984).

#### **5.6.6. Frais de laboratoire**

Les Frais annuels de laboratoire (COLA) sont calculés en multipliant le facteur multiplicatif (FLAB) par le coût annuel de la main-d'œuvre d'opération. Cette valeur est ensuite divisée par 100. Selon Peters et Timmerhaus (1980) et Ulrich (1984), les frais de laboratoire représentent entre 10% et 20% du coût annuel de la main-d'œuvre d'opération.

#### **5.6.7. Brevets et redevances**

Le coût des Brevets et redevances (COBR) est simplement estimé à partir du facteur multiplicatif FRED (\$Can/m<sup>3</sup>), multiplié par la capacité annuelle de traitement (CAPA) (m<sup>3</sup>/an). Le montant des redevances correspond souvent à 1% à 3% du montant total des revenus issus de l'exploitation de la technologie ou de la filière de traitement sous licence.

### **5.7. Coûts indirects et généraux**

Une fois les coûts directs estimés, il est alors possible d'effectuer l'évaluation des Coûts indirects et généraux (CAIO) associés à l'exploitation de la filière de traitement considérée. Ces coûts incluent les dépenses d'administration, les avantages sociaux et marginaux, les frais généraux, les frais d'assurances et les taxes, les coûts de marketing et ventes, les coûts de R&D, l'amortissement et les coûts de financement.

#### **5.7.1. Dépenses d'administration**

Les dépenses d'administration comprennent notamment les salaires du personnel administratif et du personnel de bureau, les coûts de l'ingénierie et des services légaux et les coûts des communications. Le montant en Dépenses d'administration (SAPA) est estimé à partir du coût de la main-d'œuvre d'opération et supervision, multiplié par le Facteur multiplicatif FSAD (Dépenses d'administration) et divisé par 100. Selon Peters et Timmerhaus (1991), le montant de SAPA représente environ 15% du coût de la main-d'œuvre d'opération et de supervision.

#### **5.7.2. Avantages sociaux et marginaux**

Les avantages sociaux et marginaux comprennent notamment les assurances médicales, dentaires et invalidité, les contributions aux REER, les vacances, et la participation au programme d'assurance chômage. Les Avantages sociaux et marginaux (FSAM) sont évalués

en utilisant le facteur multiplicatif FASM (% M.O. total), multiplié par le coût de la main-d'œuvre d'opération et supervision et divisé par 100. Selon Ulrich (1984), le montant de FSAM constitue entre 22% et 45% du coût total de la main-d'œuvre d'opération et de supervision.

### **5.7.3. Frais généraux**

Les Frais généraux (FGAD) inclus notamment les soins médicaux, la sécurité et protection, la restauration et récréation, le stockage, ainsi que la supervision de bâtiments. Les Frais généraux sont évalués en utilisant le facteur multiplicatif FADM (% main-d'œuvre d'opération et de supervision), multiplié par le coût de la main-d'œuvre d'opération et supervision et divisé par 100. Selon Ulrich (1984) et Peter et Timmerhaus (1991), le montant de FGAD constitue entre 30% et 50% du coût total de la main-d'œuvre.

### **5.7.4. Assurances et taxes**

Le coût en Assurances et taxes (FAAT) est estimé à partir du facteur multiplicatif FASS (% coûts fixes en capitaux/an), multiplié par la valeur des coûts totaux fixes en capitaux (TCFC) et divisé par 100. Selon Brown (2007), le coût des taxes et assurances représente généralement entre 3% et 5% du montant de TCFC.

### **5.7.5. Marketing et ventes**

L'item budgétaire Marketing et ventes (CMAV) inclus les frais du bureau des ventes, les frais de représentation et le service après-vente. Le coût de Marketing et ventes est calculé à partir du facteur multiplicatif FMAV (% des coûts directs et indirects d'opération), multiplié par la valeur des coûts directs + indirects d'opération et divisé par 100. Selon Peters et Timmerhaus (1991), les coûts de marketing et ventes représentent généralement entre 2% et 20% des coûts directs et indirects d'opération.

### **5.7.6. Recherche et développement**

Le coût de Recherche et développement (CRED) est obtenu à partir du facteur multiplicatif FRED (% des coûts directs et indirects d'opération), multiplié par la valeur des coûts directs + indirects d'opération et divisé par 100. Selon Peters et Timmerhaus (1991), les coûts de R&D représentent environ 5% des coûts directs et indirects d'opération.

### **5.7.7. Amortissement**

Le montant annuel de l'Amortissement (CAAM) (\$/an) est calculé en divisant le montant de l'investissement total (INVE) par la période d'amortissement (FAMO) (années).

### 5.7.8. Financement (intérêts)

Le coût annuel du Financement, soit le paiement des intérêts (CAFI) (\$/an), peut être déterminé en utilisant l'Équation 7. Cette équation tient compte du taux d'intérêt annuel (%/an) (FINT) et de la période d'amortissement (années) (FAMO). La valeur du CAFI considère le remboursement du capital et des intérêts composés.

Équation 7      $CAFI = ((INVE \times (1 + FINT / 100)^{FAMO}) + INVE) / FAMO$

## 5.8. Bilan des coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé

L'ensemble des coûts totaux et, potentiellement des revenus totaux, d'exploitation de la filière de traitement peut être illustré dans un Tableau synthèse. Le Tableau 45 présente le bilan des coûts d'exploitation du procédé développé qui se chiffre à 292,16 \$/tst.

Le coût présenté est basé sur le traitement du sol S1 avec de la soude à 0,5 M et un surfactant à 2% dans les conditions opératoires optimales, en mode contre-courant avec recirculation des effluents après précipitation.

Ce Tableau ne comprend pas de revenus, ce qui est le cas dans la plupart des procédés de traitement d'effluents ou de matrices polluées. Cependant, dans les cas où des revenus peuvent être soutirés de l'exploitation de la filière de traitement, ceux-ci peuvent être ajoutés au Tableau synthèse et déduit des coûts de traitement. Les premières informations disponibles au Tableau sont les principaux paramètres d'exploitation et de marché ayant été utilisés pour le calcul des coûts totaux.

**Tableau 45 Bilan des coûts d'exploitation du procédé**

Paramètres			Coûts/Revenus	
			(\$Can/tst)	(\$Can/an)
<b>Paramètres d'exploitation de base</b>				
Période d'opération	350	hrs/an		
Capacité de traitement de l'usine	200	tst/jr		
Nombre d'heures d'opération par jour	24	h/jr		
Facteur d'efficacité d'opération	90	%		
Capacité annuelle	63000	tst/an		
<b>Paramètres de marché</b>				
Taux d'inflation annuel	2,0	%/an		
Taux d'intérêt annuel	0,0	%/an		
Taux d'escompte annuel	6,0	%/an		
Taux d'imposition sur le revenu	30,0	% sur les revenus bruts		
Taux d'échange	1,0	\$/US/\$Can		
Marshall and Swift Equipment Cost Index	1490,2	1th Q - 2011		
<b>Investissement</b>				
	Période d'amortissement	10	années	
	Durée de vie des équipements	15	années	
	Fonds de roulement	15	% coûts fixes en capitaux	
	Total des coûts fixes en capitaux	22 084 305	\$Can	
	Fonds de roulement	3 312 646	\$Can	
	Investissement total	25 396 950	\$Can	
<b>Coûts directs d'opération</b>				
<b>A. Matériaux bruts (produits chimiques)</b>				
<b>Lixiviation chimique</b>			Consommation (kg/tst)	Coût unitaire (\$Can/kg)
Acide sulfurique	0,0		0,080	- \$
Surfactant	24,0		1,000	(24,00) \$
Hydroxyde de sodium	240,0		0,500	(120,00) \$
Chlorure de sodium	0,0	Taux de récupération	0,050	- \$
			94,00	% NaCl
<b>Précipitation</b>				
Hydroxyde de sodium	0,0		0,500	- \$
Chaux inerte	0,0		0,140	- \$
Chlorure ferrique	9,0		0,500	(4,52) \$
Acide sulfurique	284,4		0,080	(22,75) \$
Polymère	0,00		7,000	- \$
<b>B. Main-d'œuvre d'opération</b>				
		Coût unitaire	25,0	\$Can/h
		Supervision	15,0	% M O opération
		Heures d'opération (h/tst)		
1 Opération	0,41			(10,30) \$
2 Supervision	0,06			(1,54) \$
<b>C. Utilités</b>				
1 Électricité		Coût unitaire de l'électricité	0,050	\$Can/kWh
		Consommation électrique	45,59	kWh/tst
				(2,28) \$
2 Eau de procédé		Coût unitaire de l'eau de procédé	0,05	\$Can/m <sup>3</sup>
		Consommation eau de procédé	0,45	m <sup>3</sup> /tst
				(0,02) \$
3 Carburants		Coût unitaire du gaz naturel	14,00	\$Can/M Btu
		Consommation de gaz naturel	0,50	M Btu/tst
				(7,06) \$
4 Gestion des déchets et produits		Qté produite (t/tst)		Coût unitaire (\$Can/t)
Transport et disposition de sols B-C	1,400		0	- \$
Transport et disposition de déchets spéciaux	0,000		70	- \$
Transport et disposition de déchets dangereux	0,042		600	(25,26) \$
D Entretien et réparation		% coûts fixes en capitaux/an	2,0	(7,01) \$
E Matériaux courants		% coûts fixes en capitaux/an	0,5	(1,75) \$
F Frais de laboratoire		% M O opération	10,0	(1,03) \$
G Brevets et redevances		\$Can/tst	1,0	(1,00) \$
Sous-total				(228,54) \$
<b>Coûts indirects et généraux</b>				
Dépenses administration		% M O opération et supervision	15	(1,78) \$
Avantages sociaux et marginaux		% M O opération et supervision	22	(2,61) \$
Frais généraux		% M O opération et supervision	30	(3,55) \$
Assurances et taxes		% coûts fixes en capitaux/an	1,0	(3,51) \$
Marketing et ventes		% coûts totaux	2,0	(4,75) \$
Recherche et développement		% coûts totaux	3,0	(7,12) \$
Amortissement				(40,31) \$
Financement (remboursement des intérêts)				- \$
Sous-total				(63,62) \$
<b>Bilan d'exploitation du procédé</b>			(292,16) \$	(18 406 205) \$

## 5.9. Analyse de flux monétaire

En supposant que le procédé de traitement soit exploité dans le cadre d'une activité commerciale et que des revenus soient obtenus, il est possible d'évaluer la rentabilité de cette activité à l'aide d'une analyse de flux monétaire (flux de trésorerie ou *cash flow analysis*). Une analyse de flux monétaire a donc été réalisée dans le cadre de l'exploitation du procédé sur 10 ans.

Cette analyse comprend l'évaluation:

- des revenus d'exploitation;
- des coûts d'opération;
- des revenus bruts avant imposition;
- de l'imposition;
- des revenus nets après imposition;
- des coûts en capitaux;
- du flux monétaire net;
- et des paramètres de performance économique.

**Tableau 46 Analyse de flux monétaire**

Années	Total	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Nombre de jours d'opération (FIOA)	{jrs/an}	3 500	350	350	350	350	350	350	350	350	350	
Tonnage quotidien traité (FCAJ)	{t/jr}	2 000	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
Tonnage annuel traité (CAPA)	{t/an}	630 000	63 000	63 000	63 000	63 000	63 000	63 000	63 000	63 000	63 000	
Tonnage cumulatif traité (CACT)	{t}		63 000	126 000	189 000	252 000	315 000	378 000	441 000	504 000	567 000	630 000
<b>Revenus d'exploitation</b>												
Revenus de traitement (REEX)	(\$Can/an)	241 441 348	22 050 000	22 491 000	22 940 820	23 399 636	23 867 629	24 344 982	24 831 881	25 328 519	25 835 089	26 351 791
<b>Revenus totaux</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>241 441 348</b>	<b>22 050 000</b>	<b>22 491 000</b>	<b>22 940 820</b>	<b>23 399 636</b>	<b>23 867 629</b>	<b>24 344 982</b>	<b>24 831 881</b>	<b>25 328 519</b>	<b>25 835 089</b>	<b>26 351 791</b>
<b>Coûts d'opération</b>												
Coûts directs (CADO)	(\$Can/an)	(157 654 327 )	(14 398 022 )	(14 685 983 )	(14 979 702 )	(15 279 296 )	(15 584 882 )	(15 896 580 )	(16 214 512 )	(16 538 802 )	(16 869 578 )	(17 206 969 )
Coûts indirects et généraux (CAIO)	(\$Can/an)	(16 079 527 )	(1 468 487 )	(1 497 857 )	(1 527 814 )	(1 558 371 )	(1 589 538 )	(1 621 329 )	(1 653 755 )	(1 686 830 )	(1 720 567 )	(1 754 978 )
Coûts de financement (CAFI)	(\$Can/an)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Amortissement (CAAM)	(\$Can/an)	(25 396 950 )	(2 539 695 )	(2 539 695 )	(2 539 695 )	(2 539 695 )	(2 539 695 )	(2 539 695 )	(2 539 695 )	(2 539 695 )	(2 539 695 )	(2 539 695 )
<b>Coûts totaux d'opération (CTOP)</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>(199 130 805 )</b>	<b>(18 406 205 )</b>	<b>(18 723 535 )</b>	<b>(19 047 212 )</b>	<b>(19 377 362 )</b>	<b>(19 714 115 )</b>	<b>(20 057 604 )</b>	<b>(20 407 962 )</b>	<b>(20 765 327 )</b>	<b>(21 129 840 )</b>	<b>(21 501 643 )</b>
<b>Revenus bruts avant imposition (RBAI)</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>42 310 543</b>	<b>3 643 795</b>	<b>3 767 465</b>	<b>3 893 608</b>	<b>4 022 274</b>	<b>4 153 514</b>	<b>4 287 378</b>	<b>4 423 919</b>	<b>4 563 192</b>	<b>4 705 249</b>	<b>4 850 148</b>
<b>Imposition</b>												
Impôt sur le revenu (IMRE)	(\$Can/an)	(12 693 163 )	(1 093 139 )	(1 130 240 )	(1 168 082 )	(1 206 682 )	(1 246 054 )	(1 286 213 )	(1 327 176 )	(1 368 957 )	(1 411 575 )	(1 455 044 )
<b>Impôt total</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>(12 693 163 )</b>	<b>(1 093 139 )</b>	<b>(1 130 240 )</b>	<b>(1 168 082 )</b>	<b>(1 206 682 )</b>	<b>(1 246 054 )</b>	<b>(1 286 213 )</b>	<b>(1 327 176 )</b>	<b>(1 368 957 )</b>	<b>(1 411 575 )</b>	<b>(1 455 044 )</b>
<b>Revenus nets totaux (RNAI)</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>29 617 380</b>	<b>2 550 657</b>	<b>2 637 226</b>	<b>2 725 526</b>	<b>2 815 592</b>	<b>2 907 460</b>	<b>3 001 165</b>	<b>3 096 744</b>	<b>3 194 234</b>	<b>3 293 675</b>	<b>3 395 104</b>
<b>Coûts en capitaux</b>												
Coût total en investissement (INVE)	(\$Can)	(25 396 950 )	(25 396 950 )									
Valeur résiduelle des équipements (VARE)	(\$Can)	2 584 320	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2 584 320
Dotations à l'amortissement (DOAM)	(\$Can)	25 396 950	2 539 695	2 539 695	2 539 695	2 539 695	2 539 695	2 539 695	2 539 695	2 539 695	2 539 695	2 539 695
Fonds de roulement (TFOR)	(\$Can)	3 312 646	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3 312 646
<b>Flux monétaire net annuel (FMNA)</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>(20 306 599 )</b>	<b>5 176 921</b>	<b>5 265 221</b>	<b>5 355 287</b>	<b>5 447 155</b>	<b>5 540 860</b>	<b>5 636 439</b>	<b>5 733 929</b>	<b>5 833 370</b>	<b>5 933 764</b>	<b>6 034 208</b>
<b>Flux monétaire net cumulatif (FMNC)</b>	<b>(\$Can)</b>	<b>(20 306 599 )</b>	<b>(15 129 678 )</b>	<b>(9 864 457 )</b>	<b>(4 509 170 )</b>	<b>937 984</b>	<b>6 478 844</b>	<b>12 115 282</b>	<b>17 849 212</b>	<b>23 682 581</b>	<b>29 616 345</b>	<b>35 549 553</b>
<b>Coûts globaux du procédé (sur 10 ans) (CGP)</b>	<b>(\$/t)</b>	<b>316</b>										
<b>Période de remboursement (PRI)</b>	<b>{années}</b>	<b>4,83</b>										
<b>Profit net total (PNT)</b>	<b>(\$Can)</b>	<b>35 514 346</b>										
<b>Profit net actualisé (VAN)</b>	<b>(\$Can)</b>	<b>19 495 110</b>										
<b>Taux de rendement interne (TRI)</b>	<b>{%}</b>	<b>23,80</b>										

## 6. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

La décontamination et la protection des sols et des terrains contaminés apportent de nombreux avantages pour le Canada à la fois économique et politique (réduction de la part des terrains contaminés inscrits au déficit budgétaire), écologique (préservation de l'environnement et réduction des déchets associés à certaines filières de traitements) et, enfin, sanitaire en raison de la toxicité de ces contaminants.

La réalisation de ce projet a permis de mettre à jour les connaissances théoriques et techniques requises pour amener, à l'échelle industrielle, une nouvelle technologie simple (extraction conjointe des métaux et des polluants organiques hydrophobes), sécuritaire (utilisation de produits chimiques inoffensifs, réutilisation des eaux de procédé) et performante (capable de réduire les teneurs en contaminants sous le seuil du critère C du Gouvernement du Québec) de décontamination de sites. Plus spécifiquement, ce projet permet d'apporter de nouveaux outils pour répondre à l'importante problématique des PCDDF, composés extrêmement toxiques et coproduits dans de nombreux procédés chimiques. À cause de leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine, de nombreux pays sujets à cette problématique ont dressé des états des lieux de la contamination de leurs sols, des mesures de la toxicité induite, des valeurs guides, des listes d'intervention prioritaires et cherchent des techniques pour remédier à cette problématique, autre que la stabilisation/solidification et l'enfouissement.

Un procédé de remédiation de sol contaminés par des métaux, du PCP et des PCDDF a été développé avec succès au cours de ce doctorat. Les fruits de cette recherche ont été valorisés sous forme de plusieurs articles scientifiques et le procédé développé est en instance de brevet (« *Process for decontamination of soil polluted by metals, pentachlorophenol, dioxins and furans and contaminants removal from leachates* », demande de brevet informelle au Canada, n°2.762.060, déposée le 16 décembre 2011).

Des tests complémentaires devront être réalisés à l'échelle laboratoire pour définir le surfactant permettant la meilleure solubilisation des contaminants (le BW ayant été sélectionné pour les essais en raison de son absence de toxicité et sa biodégradabilité). Il sera également nécessaire d'adapter les conditions opératoires (concentrations en soude et BW) en fonction de la nature du sol et des contaminants pour obtenir une décontamination optimale en termes de coût et d'efficacité. L'influence du mode d'agitation et de la vitesse de brassage du sol lors des lavages pourra également être étudié lors des comparaisons des essais aux différentes échelles (laboratoires et pilotes).

Le procédé développé sera étudié à l'échelle pilote afin de démontrer son applicabilité et sa performance sur des volumes plus importants de sols contaminés. Les lots de sols présenteront une contamination différente en chacun des contaminants de manière à évaluer la polyvalence du procédé à réhabiliter des sites présentant une plus forte contamination organique (PCP, PCDDF) ou inorganique (ACC). La performance du procédé à l'échelle pilote sera évaluée sur la même base des paramètres que ceux suivis lors des essais en laboratoire (rendement d'extraction de métaux et/ou de composés organiques toxiques, production de concentrés métalliques et de concentrés organiques par les deux filières de récupération étudiées: échange d'ion et précipitation chimique, ainsi que la consommation de réactifs du procédé). Des tests de récupération des composés organiques (PCDDF et PCP) sur charbon actif et des essais de réutilisation des eaux de procédé seront également menés à l'échelle pilote. Lors de la recirculation des eaux de procédé après traitement des lixiviats par précipitation, il sera important d'adapter les quantités de coagulant nécessaires au fil des boucles de manière à éviter toutes accumulations de matière organique dissoute (coloration de la solution) pouvant entraîner une perte d'efficacité. Les volumes et les masses de chaque intrant (sol, eau, réactifs) et extrant (sols décontaminé, concentrés métalliques et organiques, effluents) du procédé seront mesurés de manière à établir les bilans massiques et volumiques. Ces travaux permettront d'établir les critères de conception pour la mise à l'échelle industrielle du procédé retenu et de définir avec plus de précisions les coûts d'implantation et d'exploitation de cette technologie.

Des études pourront également être réalisées afin de réduire les coûts de ce procédé et d'un autre procédé développé précédemment à l'INRS sur la décontamination des déchets de bois traités (« *Process for decontamination of chromated copper arsenate treated wood* », demande formelle de brevet au Canada, n°2.628.642, déposé le 8 avril 2009). Ces deux procédés ont des caractéristiques communes (origine des sols et des bois, nature des contaminants, modes de traitement). L'un permet la rémediation des déchets de bois traités en milieu acide avec une précipitation basique des lixiviats et l'autre la rémediation des sols en milieu basique avec une précipitation acide des lixiviats. Le mélange des lixiviats des deux filières en vue d'un traitement simultané permettrait de réduire très fortement les coûts des deux procédés, de simplifier les installations de traitement et d'apporter une réponse complète à la problématique environnementale des centres de traitement et de stockage de bois traités.

## BIBLIOGRAPHIE

- ADEME (1998). *Connaître pour agir*. Guides et cahiers techniques, Angers, France, 128 p.
- Agrawal, A., Kumar, V. & Pandey, B. D. (2006). Remediation options for the treatment of electroplating and leather tanning effluent containing chromium - a review. *Min. Proces. Extract. Metall. Rev.*, 27(2), 99-130.
- Anirudhan, T. S., Sreekumari, S. S. & Bringle, C. D. (2009). Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. *Adsorption*, 15, 439-451.
- APHA (1999). *Standards methods for examination of water and wastewaters. 20th Edition*. American Public Health Association, Washington, DC.
- ATSDR (2001). *PCP: CAS#87-86-5*. Agency for Toxic Substance and Disease Registry, Atlanta, Georgie, 2 p.
- Augustijn-Beckers, P. W. M., Hornsby, A. G. & Wauchope, R. D. (1994). SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making II. Additional compounds. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 137, 6-16.
- Banerji, S. K., Wei, S. M. & Bajpai, R. K. (1993). Pentachlorophenol interactions with soil. *Water Air Soil Pollut.*, 69(1-2), 149-163.
- Baral, A. & Engelken, R. D. (2002). Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environ. Sci. Policy*, 5, 121-133.
- Barnes, H. M. (2008). *Wood preservation trends in North America forest products laboratory*. Forest and Wildlife Research Center, Mississippi State University, Mississippi State, Mississippi, 15 p.
- Barnhart, J. (1997). Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicol. Pharmacol.* 26, S3-S7.
- Basler, A., Knetsch, G. & Fiedler, H. (2001). *Dioxins. Data on environmental pollution by dioxins*. Third report of the Government/Laender working group on dioxins, Bonn, Allemagne, 5 p.
- Berselli, S., Milone, G., Canepa, P., Di Gioia, D. & Fava, F. (2004). Effects of cyclodextrins, humic substances, and rhamnolipids on the washing of a historically contaminated soil

- and on the aerobic bioremediation of the resulting effluents. *Biotechnol. Bioeng.*, 88(1), 111-20.
- Birke, V., Mattik, J. & Runne, D. (2004). Mechanochemical reductive dehalogenation of hazardous polyhalogenated contaminants. *J. Mater. Sci.*, 39, 5111-5116.
- Blais, J. F., Meunier, N. & Mercier, G. (2010). Toxic metals removal from contaminated sites. *Recent Patents Eng.*, 4(1), 1-6.
- Blais, J. F., Meunier, N., Sasseville, J. L., Tyagi, R. D., Mercier, G. & Hammy, F. (2005). *Hybrid chemical and biological process for decontaminating sludge from municipal sewage*. Brevet américain, No. US 6,855,256 B2.
- Blais, J. F., Dufresne, S. & Mercier G. (2000). État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau*, 12(4), 687-711.
- Blais, J. F., Djedidi, Z., Ben Cheikh, R., Tyagi R. D. & Mercier, G. (2008). Metals precipitation from effluents. A review. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.*, 12 (3), 135-149.
- Bodéan, F. & Nowak, C. (2005). *Dioxines dans les sols français, un premier état des lieux*. Rapport RP-54202-FR, BRGM, Orléans, France, 76 p.
- Bollag, J. M. (1992). Decontaminating soil with enzymes. An in situ method for using Phenolic and Anilinic compounds. *Environ. Sci. Technol.*. Vol. 26. No. 10.
- Bouchard, S. (2001). *Traitement du minerai*. Le Griffon d'argile, Québec, QC, Canada, 373 p.
- Brown, T. (2007). *Engineering economics and economic design for process engineers*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Floride, 347 p.
- Cabana, H., Jones, J. P. & Agathos, S. N. (2007). Elimination of Endocrine Disrupting Chemicals using White Rot Fungi and their Lignin Modifying Enzymes: A Review. *Eng. Life Sci.* 7, No. 5, 429–456
- Calvo Seronero, L., Laespada, E. F., Pérez-Pavon, J. L. & Moreno-Cordero, B. (2000). Cloud point preconcentration of rather polar compound: application to the high-performance liquid chromatographic determination of priority pollutant chlorophenols. *J. Chromatogr. A*, 897, 171-176.
- Carr, R. S., Thomas, P. & Neff, J. M. (1982). A simple spectrophotometric technique for the determination of pentachlorophenol in Water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 28, 477-

- Cathum, S. J., Dumouchel, A., Brown C. E. & Punt M. (2006) *Sorption/desorption of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (PCDDS/PCDFS) in the presence of cyclodextrines*. Annual International Conference on Soil, Sediments and Water. Amherst, MA; 17 October 2005, 231-245.
- CCME (2002). *Polychlorinated dioxins and furans (PCDD/Fs)*. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Manitoba, Canada, 13 p.
- CCME (1997a). *Recommandations Canadiennes pour la qualité des sols concernant le PCP: Environnement et Santé humaine*. Rapport rédigé par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada, 61 p.
- CCME (1997b). *Canadian soil guidelines for copper: Environmental and human health*. Rapport rédigé par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada, 61 p.
- CCME (2001). *Recommandations Canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine: les dibenzo-p-dioxines polychlorées et les dibenzofurannes polychlorés (PCDD/F)*. Rapport rédigé par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada, 16 p.
- CEAEQ (2003). *Méthode d'analyse: Détermination des métaux et du phosphore dans les sédiments: méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon après minéralisation acide*. MA. 205 – Mét/P 1.0, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 18 p.
- CEAEQ (2006). *Méthode d'analyse: Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés: dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse*. Méthode MA. 400 – D.F. 1.0, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 40 p.
- CEAEQ (2008). *Méthode d'analyse: Détermination des composés phénoliques: dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique*. Méthode MA. 400 – Phé 1.0, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 20 p.

- Chen, C. J., Wang, S. L., Chiou, J. M., Tseng, C. H., Chiou, H. Y., Hsueh, Y. M., Chen, S. Y., Wu, M. M. & Lai, M. S. (2007). Arsenic and diabetes and hypertension in human populations: A review: Research and risk assessment for arsenic. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 222(3), 298-304.
- Chi, K. H., Chang, S. H., Huang, H. C. & Chang, M. B. (2006). Partitioning and removal of dioxin-like congeners in flue gases treated with activated carbon adsorption. *Chemosphere*, 64, 1489–1498.
- Chirenje, T., Ma, L. Q., Clark, C. & Reeves, M. (2003). Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environ. Pollut.*, 124(3), 407-417.
- Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, G. F. L. & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 139–166.
- Cooper, P. A. & Ung, Y. T. (1997). *Effect of water repellents on leaching of CCA from treated fence and deck units-An update*. IRG/WP 97-50086, International Research Group on Wood Protection, Stockholm, Sweden.
- Council directive 2455/ECC (2001). The list of priority substances in the field of water policy and amending directive. *Official Journal* L331, 20 Novembre, pp. 1-5.
- Czaplicka, M. (2006). Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, B134, 45–59.
- Dang, W. & Chen, J. (2003). *A probabilistic risk assessment for children who contact CCA-treated playsets and decks*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 325 p.
- Datta, R. & Henry, M. (2006). Lactic acid: Recent advances in products, processes and technologies. A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81(7), 1119-1129.
- Dercová, K., Sejková, Z., Skokanová, M., Baranciková, G. & Makovniková, J. (2007). Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol (PCP) using humic acids bound on zeolite. *Chemosphere*, 66, 783-790.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G. & Richer-Lafleche, M. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.*, 152, 1–31.
- Di Corcia, A. (1973). Analysis of phenols by gas/liquid/solid chromatography. *J. Chromatogr.*,

80, 69-74.

- Diniz, C. V., Ciminelli, V. S. T. & Doyle, F. M. (2005). The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. *Hydromet.*, 78 (3-4), 147-155.
- DiVincenzo, J. P. & Sparks, D. L. (2001). Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: Evidence for different mechanisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 40, 445-450.
- Djedidi, Z., Bouda, M., Souissi, M. A., Ben Cheikh, R., Mercier, G., Tyagi, R. D. & Blais, J. F. (2009). Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. *J. Hazard. Mater.*, 172, 1372-1382.
- Djedidi, Z., Bouda, M., Souissi, M. A., Ben Cheikh, R., Mercier, G., Tyagi, R. D. & Blais, J. F. (2009). Comparative study of dewatering characteristics of metal precipitates generated during treatment synthetic polymetallic and AMD solutions. *Hydromet.*, 98(3-4), 247-256.
- Duker, A. A., Carranza, E. J. M. & Hale, M. (2005). Arsenic geochemistry and health. *Environment Int.*, 31(5), 631-641.
- Ehsan, S., Prasher, S. O. & Marshall, W. D. (2006). A washing procedure to mobilize mixed contaminants from soil: II. Heavy metals. *J. Environ. Qual.*, 35, 2084-2091.
- Elgh-Dalgren, K., Arwidsson, Z., Camdzija, A., Sjöberg, R., Ribé, V., Waara, S., Allard, B., von Kronhelm, T. & van Hees, P. A. W. (2009). Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site: Changes in concentration and toxicity. *J. Hazard. Mater.*, 172, 1033-1040.
- Environnement Canada & Santé Canada (1994). *Liste des substances d'intérêts prioritaires – Rapport d'évaluation – Le chrome et ses composés*. Disponible sur le site web: [http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/pesip/lips1\\_Cr.cfm](http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/pesip/lips1_Cr.cfm).
- Fabre, G., Ayele, J., Mazet, L. & Lafrance, P. (1990). Adsorption du pentachlorophenol sur divers matériaux: Influence de co-adsorbats organiques (substances humiques et lindane) – Removal of pentachlorophenol by adsorption onto various materials: The effect of organic co-adsorbates (humic substances and lindane). *Rev. Sci. Eau*, 3, 277-292.
- Fisher, B. (1991). Pentachlorophenol: Toxicology and environmental fate. *J. Pesticide Reform*, 11(1), 2-5.

- Frankewich, R. P. & Hinze, W. L. (1994). Evaluation and optimization of the factors affecting nonionic surfactant-mediated phase separations. *Anal. Chem.*, 66, 944-954.
- Gode, F. & Pehlivan, E. (2003). A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 100(1-3), 231-243.
- González-Toledo, E., Prat, M. D. & Alpendurada, M. F. (2001). Solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography for the analysis of phenolic compounds in water. *J. Chromatog. A*, 923, 45-52.
- Gouvernement du Québec (2003) *Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains. c. Q-2, r. 37*. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada.
- Gräfe, M., Tappero, R. V., Marcus, M. A. & Sparks D. L. (2008). Arsenic speciation in multiple metal environments II. Micro-spectroscopic investigation of a CCA contaminated soil. *J. Colloid Interface Sci.*, 321, 1–20.
- Groenier, J. C. & Lebow, S. (2006). *Preservative-treated wood and alternative products in the forest service*. USDA Forest Service Technology and Development Program, TE42G01 - Technical Services ECAP, Missoula, Manitoba, Canada, 49 p.
- Haglund, P. (2007). Methods for treating soils contaminated with polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofurans and other polychlorinated aromatic compounds. *Ambio*, 36, 467-474.
- Hammy, F., Mercier, G. & Blais, J. F. (2005). Removal of lead in APCR leachates from municipal solid waste incinerator using peat moss in a batch counter-current sorption process, *Hydromet.*, 80, 232–240.
- Hart, A. P. & Dasgupta, A. (1997). A novel derivatization of phenol after extraction from human serum using perfluorooctanoyl chloride for gas chromatography-mass spectrometric confirmation and quantification. *J. Forensic Sci.*, 42, 693-696.
- Hedtke, S. F., West, C. W. & Allen, K. N. (1986). Toxicity of pentachlorophenol to aquatic organisms under naturally varying and controlled environmental conditions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 5, 531-542.
- Henke, K. R. (2009). *Arsenic: Environmental chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley and Sons Ltd, New York, NY.

- Henneberry, M., Snively, J. A., Vasek, G. J. & Datta, R. (2004). *Biosolvent composition of lactate ester and D-limonene with improved cleaning and solvating properties*. Brevet américain, No. 6,797,684.
- HERA (2005). *Cocamidopropyl betaine (CAPB)*. Human and environment risk assessment on ingredients of household cleaning products. Disponible sur le site Web: <http://www.heraproject.com/files/45-HH-05-Final%20CAPB-HH-Fraunhofer-2806.pdf>, 51 p.
- Hites, R. A. (1990). Environmental behavior of chlorinated dioxins and furans. *Accounts Chem. Res.*, 23(6), 194-201.
- Hurter, P. N. & Hatton, T. A. (1992). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by poly(ethylene oxide-propylene oxide) block copolymer micelles: Effects of polymer structure. *Langmuir*, 8(5), 1291-1299.
- INERIS (2005). *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: PCP*. Paris, France, 14 p.
- INSERM (2000). *Dioxines dans l'environnement: Quels risques pour la santé*. Paris, France, 57 p.
- Isosaari, P. (2004). *Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contamination of sediments and photochemical decontamination of soils*. Thèse de doctorat, University of Kuopio, Kuopio, Finlande, 95 p.
- Isosaari, P., Tuhkanen, T. & Vartiainen, T. (2004). Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil with vegetable oil. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 11(3), 181-185.
- Jang, M., Hwang, J. S. & Choi, S. I. (2007). Sequential soil washing techniques using hydrochloric acid and sodium hydroxide for remediating Arsenic-contaminated soils in abandoned iron-ore mines. *Chemosphere*, 66, 8-17.
- Janin, A., Coudert, L., Blais, J. F., Mercier, G., Cooper, P., Gastonguay, L. & Morris, P. (2012). Design and performance of a pilot-scale equipment for CCA-treated wood remediation. *Sep. Purif. Technol.*, 85, 90-95.
- Janin, A., Blais, J. F., Mercier, G. & Drogui, P. (2009a). Optimisation of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. *J. Hazard. Mater.*, 169, 136-145.
- Janin, A., Blais, J. F., Mercier, G. & Drogui, P. (2009b). Selective recovery of metals in leachate

- from chromated copper arsenate treated wood using ion exchange resins and chemical precipitation. *J. Hazard. Mater.*, 169, 1099-1105.
- Janin, A., Blais, J. F., Drogui, P., Zaviska, F. & Mercier, G. (2009c). Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. *Hydromet.*, 96, 318-326.
- Janin, A., Blais, J. F., Mercier, G. & Drogui, P. (2009d). *Process for decontamination of chromated copper arsenate treated wood*. Demande internationale de brevet, No. PCT/CA2009/00447.
- Jin, X., Zhu, M. & Conte, E. D. (1999). Surfactant-mediated extraction technique using alkyltrimethylammonium surfactants: Extraction of selected chlorophenols from river water. *Anal. Chem.*, 71, 514-517.
- Johnson, T. (2008). Bioremediation and detoxification of polychlorinated dioxin contaminated environments. MMG 445. *Basic Biotechnol. eJournal*, 4, 1-9.
- Jonsson, S., Lind, H., Lundstedt, S., Haglund, P. & Tysklind, M. (2010). Dioxin removal from contaminated soils by ethanol washing. *J. Hazard. Mater.*, 179, 393-399.
- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace elements in soils and plants*. 3rd Edition. CRC Press LLC, Boca Raton, Floride, 413 p.
- Khac-Sau, T., Truong, N. X., Khue, D. N., Tuan, N. T. & Thu, N. T. (2006). The adsorption efficiency of PCDD/Fs from aqueous solution on activated carbon.
- Khodadoust, A. P., Reddy, K. R. & Maturi, K. (2005). Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *J. Hazard. Mater.*, 117(1), 15-24.
- Khodadoust, A. P., Suidan, M. T., Acheson, C. M. & Brenner, R. C. (1999). Solvent extraction of pentachlorophenol from contaminated soils using water-ethanol mixtures. *Chemosphere*, 38(11), 2681-2693.
- Khodadoust, A. P., Suidan, M. T., Sorial, G. A., Dionysiou, D. D. & Brenner, R. C. (1999). Desorption of pentachlorophenol from soils using mixed solvents. *Environ. Sci. Technol.*, 33(24), 4483-4491.
- Kim, H. K., Masaki, H., Matsumura, T., Kamei, T. & Magara, Y. (2002). Removal efficiency and homologue patterns of dioxins in drinking water treatment. *Water Res.*, 36, 4861-4869.

- Kitunen, V. H. & Salkinoja-Salonen, M. S. (1990). PCDDs/PCDFs in unbleached pulp. *Chemosphere*, 20(10–12), 1663–1670.
- Ko, I., Chang, Y. Y., Lee, C. H. & Kim, K. W. (2005). Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using theBCRthree-step sequential extraction. *J. Hazard. Mater.*, 127, 1–13.
- Kotas, J. & Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.*, 107(3), 263-283.
- Kudaibergenov, S. K. (2002). *Polyampholites: Synthesis, characterisation and applications*. Kluwer Academic/Plenum, New-York, NY, 220 p.
- Kulkarni, P. S., Crespo, J. G. & Afonso, C. A. M. (2008). Dioxins sources and current remediation technologies - A review. *Environment Int.*, 34, 139-153.
- Kumar, P. A., Chaudhari, S., Khilar, K. C. & Mahajan, S. P. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55(9), 1245-1252.
- Kumar, Y., Popat, K. M., Brahmhatt, H., Ganguly, B. & Bhattacharya, A. (2008). Pentachlorophenol removal from water using surfactant-enhanced filtration through low-pressure thin film composite membranes. *J. Hazard. Mater.*, 154, 426–431.
- Kumaresan, M. & Riyazuddin, P. (2001). Overview of speciation chemistry of arsenic. *Curr. Sci.*, 80(7), 837-846.
- Lee, S. W., Kim, J. Y., Lee, J. U., Ko, W. & Kim, K. W. (2004). Removal of arsenic in tailings by soil flushing and the remediation process monitoring. *Environ. Geochem. Health*, 26, 403–409.
- Lee, H. B., Peart, T. E. & Hong-Yo, R. L. (1993). Determination of phenolics from sediments of pulp mill origin by in situ supercritical carbon dioxide extraction and derivatization. *J. Chromatogr. A*, 636, 263-270.
- Lee, L. S., Suresh, P., Rao, C., Nkedi-Kizza, P. & Delfino, J. J. (1990). Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.*, 24(5), 654-661.
- Lee, M. R., Yeh, Y. C., Hsiang, W. S. & Hwang, B. H. (1998). Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil. *J. Chromatogr.*, 806, 317-324.

- Lespagnol, G. (2003). *Lixiviation du Cr, du Cu et de l'As (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Université Jean Monnet, France, 212 p.
- Li, P. & SenGupta, A. K. (2001). Entropy-driven selective ion exchange for aromatic ions and the role of cosolvents. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 191, 123–132.
- Lin, L. C., Li, J. K. & Juang, R. S. (2008). Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes. *Desalination*, 225, 249–259.
- Lippmann, M. (2000). *Environmental toxicants. Human exposures and their health effects*. John Wiley & Sons Inc. New York, NY, 987 p.
- McGrath, S. P. & Cegarra J. (1992). Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil Sci.*, 43, 313-321.
- McKay, G. (2002). Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chem. Eng. J.*, 86, 343-368.
- MDDEP (1998). *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 124 p.
- MDDEP (2001). *Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés (L.R.Q., c. Q-2)*. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 44 p.
- MDDEP (2003). *Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains (L.R.Q., c. Q-2)*. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 50 p.
- MDDEP (2011). *Répertoire des sites contaminés au Québec*. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, Disponible sur le site web : <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/terrains-contamines/recherche.asp>. Consulté le 07/11/2011.
- Mercier, G., Duchesne, J. & Blackburn, D. (2001). Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J. Environ. Eng.*, 127(4), 348-358.
- Mercier, G., Chartier, M., Roberge, G. & Sauvageau, C. (2002). *Method for removing metals from air pollution control residues*. Brevet américain, No. US 6,500,395 B1.

- Mercier, G., Mouton, J., Blais, J. F., Drogui, P. & Chartier, M. (2007). *Traitement simultané et dans un même réacteur de sols contaminés par des molécules organiques hydrophobes et des métaux*. Demande internationale de brevet, No. PCT/CA2008/001766.
- Mercier, G., Blais, J. F., Taillard, V., Chartier, M., Mouton, J., Dufresne, P., Delisle, S., Bournival, J. & Michaud, J. R. (2010). *Démonstration pilote d'un procédé innovateur et économique d'extraction simultanée des HAP et des métaux d'un site de la garnison de Montréal des Forces Canadiennes*. Conférence sur les sites nationaux contaminés, 10-13 mai 2010, Hôtel Reine Élisabeth, Montréal.
- Meunier, N., Blais, J. F. & Tyagi, R. D. (2004). Removal of heavy metals from acid soil leachate using cocoa shells in a batch counter-current sorption process. *Hydromet.*, 73, 225–235.
- Meunier, N., Drogui, P., Mercier, G. & Blais, J. F. (2009). Treatment of metal-loaded soil leachates by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* 67(1), 110-116.
- Mirza, A. H., Tahija, D., Chen, K. & Haung, H. H. (1988). Formation and stability studies of iron-arsenic and copper-arsenic compounds from copper electrorefining sludges. *Metallurgical Soc.*, 37-58.
- Mouton, J. (2008). *Développement d'un procédé de lavage de sol pour le traitement simultané des HAP et du plomb*. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Institut national de la recherche scientifique, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 274 p.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J. F. (2008). New amphoteric surfactants for polluted-soil treatment using flotation. *Water Air Soil Pollut.*, 197(1), 381-393.
- Mouton, J., Mercier, G., Drogui, P. & Blais, J. F. (2009). Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Sci. Total Environment*, 407, 5402-5410.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J. F. (2010). Laboratory scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *J. Environ. Eng.*, 136(10), 1063-1074.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D. & Protonotarios, V. (2006). Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities. *Chemosphere*, 63, 1632-1640.
- Muhamad, M. H., Abdullah, S. R. S., Mohamad, A. B., Rahman, R. A. & Khadum, A. A. H. (2011). Treatment of adsorbable organic halides from recycled paper industry wastewater using a GAC-SBBR pilot plan system. *J. Appl. Sci.*, 11(13), 2388-2393.

- Mulligan, C. N. & Eftekhari F. (2003). Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil. *Eng. Geol.*, 70, 269–279.
- Mulligan, C. N. (2005). Environmental applications for biosurfactants. *Environ. Pollut.*, 133, 183-198.
- Nelson-Neale, C., Bricka, R. M. & Chao, A. C. (1997). Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils. *Environ. Prog.*, 16(4), 274-280.
- Nomura, Y., Nakai, S. & Hosomi, M. (2006). Elucidation of degradation mechanism of dioxins during mechanochemical treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3799-3804.
- Norkus, E., Vaskelis, A. & Zakaite, I. (1996). Influence of ionic strength and OH<sup>-</sup> ion concentration on the Cu(II) complex formation with EDTA in alkaline solutions. *Talanta*, 43, 465-470.
- Norton, D., Zheng, J., Danielson, N. D. & Shamsi, S. A. (2005). Capillary electrochromatography-mass spectrometry of zwitterionic surfactants. *Analyt. Chem.*, 77, 6874-6886.
- Olea, A. F. & Gamboa, C. (2003). Solubilisation of phenols in surfactant/polyelectrolyte systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 268(1), 63-67.
- Ortega, L. M., Lebrun, R., Blais, J. F., Hausler, R. & Drogui, P. (2008). Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil. *Water Res.*, 42(8-9), 1943-1952.
- Ottosen, L. M., Ribeiro, A.B. & Melcher, E. (2002). *Polluted wood preservation sites*. Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Institute of Wood Biology and Wood Protection, Hamburg, Allemagne, 10 p.
- Ottosen, L. M., Pedersen, A. J., Kristensen, I. V. & Ribeiro, A. B. (2003). Removal of arsenic from toxic ash after combustion of impregnated wood. *J. Physique IV*, 107, 993-996.
- Park, S. K. & Bielefeldt, A. R. (2003). Aqueous chemistry and interactive effects on non-ionic surfactant and pentachlorophenol sorption to soil. *Water Res.*, 37, 4663–4672.
- Patel, S. & Kaminski, S. D. (2003). *Polychlorodibenzo-p-dioxin and polychlorodibenzo-furan removal and destruction*. U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, Argonne, Illinois, 17 p.
- Paterson, I. F., Chowdhry, B. Z. & Leharne, S. A., (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbon

extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. *Chemosphere*, 38(13), 3095-3107.

Peters, M. S. & Timmerhaus, K. D. (1991). *Plant design and economics for chemical engineers*. 4th Edition. McGraw-Hill, New York, NY.

Peters, R. W. & Ku, Y. (1984). *Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation*. 57th Industrial Waste Symposium, Water Pollution Control Federation Annual Conference, Purdue University, Lafayette, Indiana, pp. 553-568.

Peters, R. W. (1999). Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, 66, 151-210.

Poulin, É., Blais, J. F. & Mercier, G. (2007). *Coagulant useful in wastewater treatment and process for preparing thereof*. Demande de brevet au Canada, No. CA 2,618,170.

PNUE (1999). *Inventaire des dioxines et des furanes. Emissions nationales et régionales des PCDD/PCDF*. Elaboré par PNUE/Substances Chimiques, Châtelaine (GE), Suisse, 128 p.

Puhakka, J. A., Järvinen, K. T., Langwaldt, J. H., Melin, E. S., Männistö, M. K., Salminen, J. M. & Sjölund, M. T. (2000). On-site and in situ bioremediation of wood-preserved contaminated groundwater. *Water Science and Technology* Vol 42 Nos 5-6 pp 371-376.

Rengaraj, S., Yeon, K. H., Kang, S. Y., Lee, J. U., Kim, K. W. & Moon, S. H. (2002). Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin. *J. Hazard. Mater.*, 92(2), 85-98.

Rengaraj, S., Joo, C. K., Kim, Y. & Yi, J. (2003). Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *J. Hazard. Mater.*, 102(2-3), 257-275.

Riveiro-Huguet, M. & Marshall, W. D. (2011). Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere*, 83, 668-673.

Rodriguez, C., Cook, A., Devine, B., Van Buynder, P., Lugg, R., Linge, K. & Weinstein, P. (2008). Dioxins, furans and PCBs in recycled water for indirect potable reuse. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 5(5), 356-367.

Sahle-Demessie, E., Grosse, D. W. & Bates, E. R. (2000). *Solvent extraction and soil washing treatment of contaminated soils from wood preserving sites: Bench-scale studies*. United

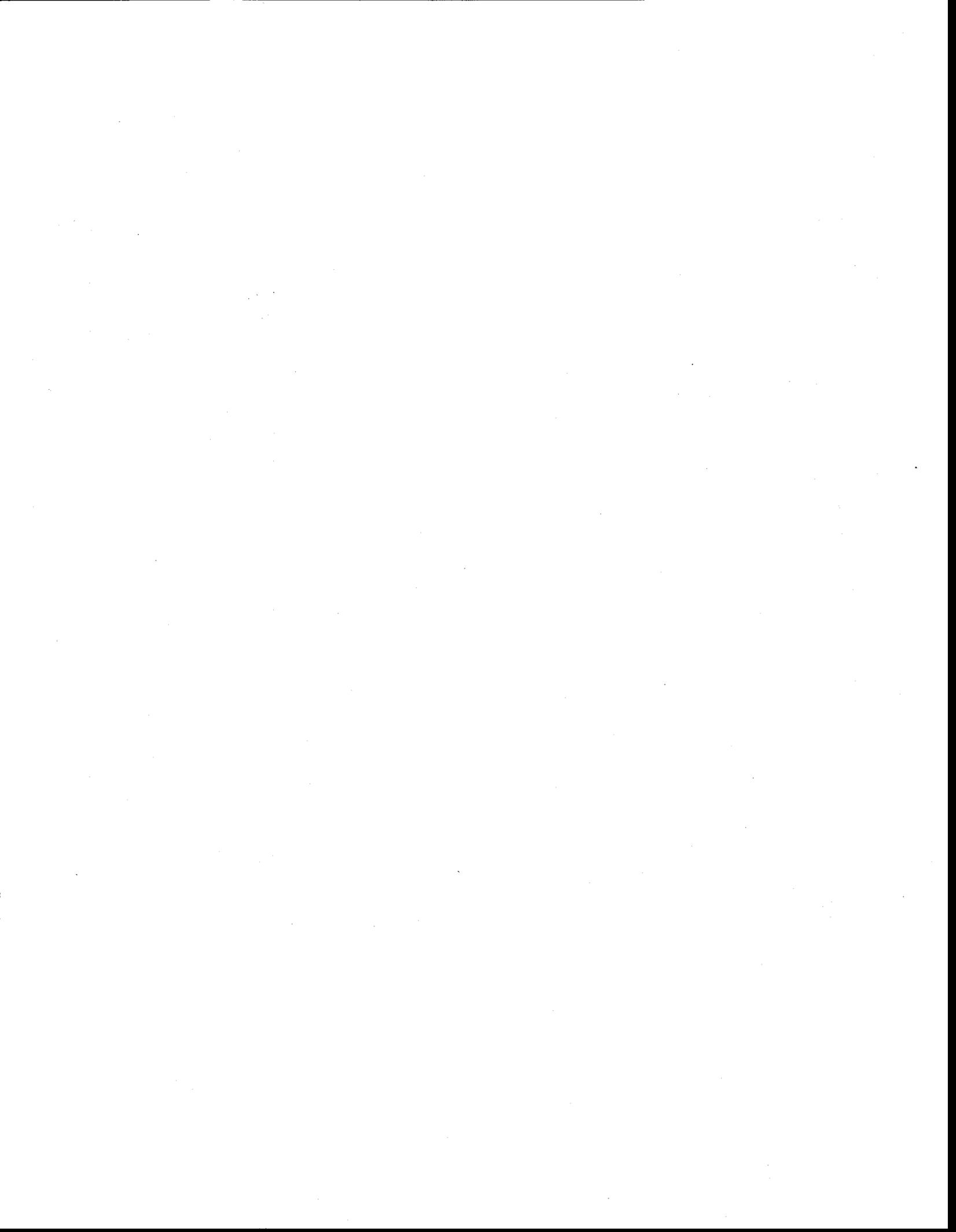
- States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 25 p.
- Santana, C. M., Ferrera, Z. S., Padrón, E. T. & Rodríguez, J. J. S. (2009). Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples: New approaches. *Molecules*, 14, 298-320.
- Santé Canada (1992). *Le Cu*. Rapport disponible sur le site web: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/copper-Cu/index-fra.php>, 7 p.
- SenGupta, A. K., Zhu, Y. & Hauze, D. (1991). Metal(II) ion binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications. *Environ. Sci. Technol.*, 25(3), 481-488.
- Shanhong, L. & Xiuwen, W. (2009). *Study on treatment of pentachlorophenol (PCP) wastewater with microaerobic granular sludge*. 5<sup>th</sup> International Conference of Bioinformatics and Biomedical Engineering, Wuhan, Chine, May 2011, 1-3.
- Shiohara, K. & Borazjani, A. (2000). *Evaluation of selected commercial flocculants for removal of organic and inorganic wood preservatives from process water*. 219th ACS National Meeting, San Francisco, CA, 26 au 30 mars, 10 p.
- Sikdar, S. K., Grosse, D. & Rogut, I. (1998). Membrane technologies for remediating contaminated soils: a critical review. *J. Membr. Sci.*, 151, 75-85.
- Speir, T., Hannah, D., Kathiravelu, B. & Smart, R. (1997). *Remediation of dioxin, pentachlorophenol and organochlorine pesticide contaminated soils*. Symposium n° 38 - Scientific registration: 1882, 7 p.
- Stasiuk, E. N. B. & Schramm, L. L. (1996). The temperature dependence of the critical micelle concentrations of foams-forming surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 178, 324-333.
- Stefanovic, S. & Cooper, P. (2005). *Effects of soil physical and chemical characteristics on adsorption of leached CCA and ACQ preservative components*. International Research Group on Wood Protection. IRG/WP 03-50, Brisbane, Australie.
- Stephens, R. W., Brudermann, G. E., Morris, P. I., Hollick, M. S. & Chalmers, J. D. (1994). *Value assessment of the Canadian pressure treated wood industry*. Rapport au Service Canadien des Forêts, Ressources Naturelles Canada, Carroll-Hatch (International) Ltd, North Vancouver, Colombie-Britannique, Canada, 241 p.
- Stilwell, D. E. & Gorny, K. D. (1997). Contamination of soil with copper, chromium, and arsenic under decks built from pressure treated wood. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 58, 22-

29.

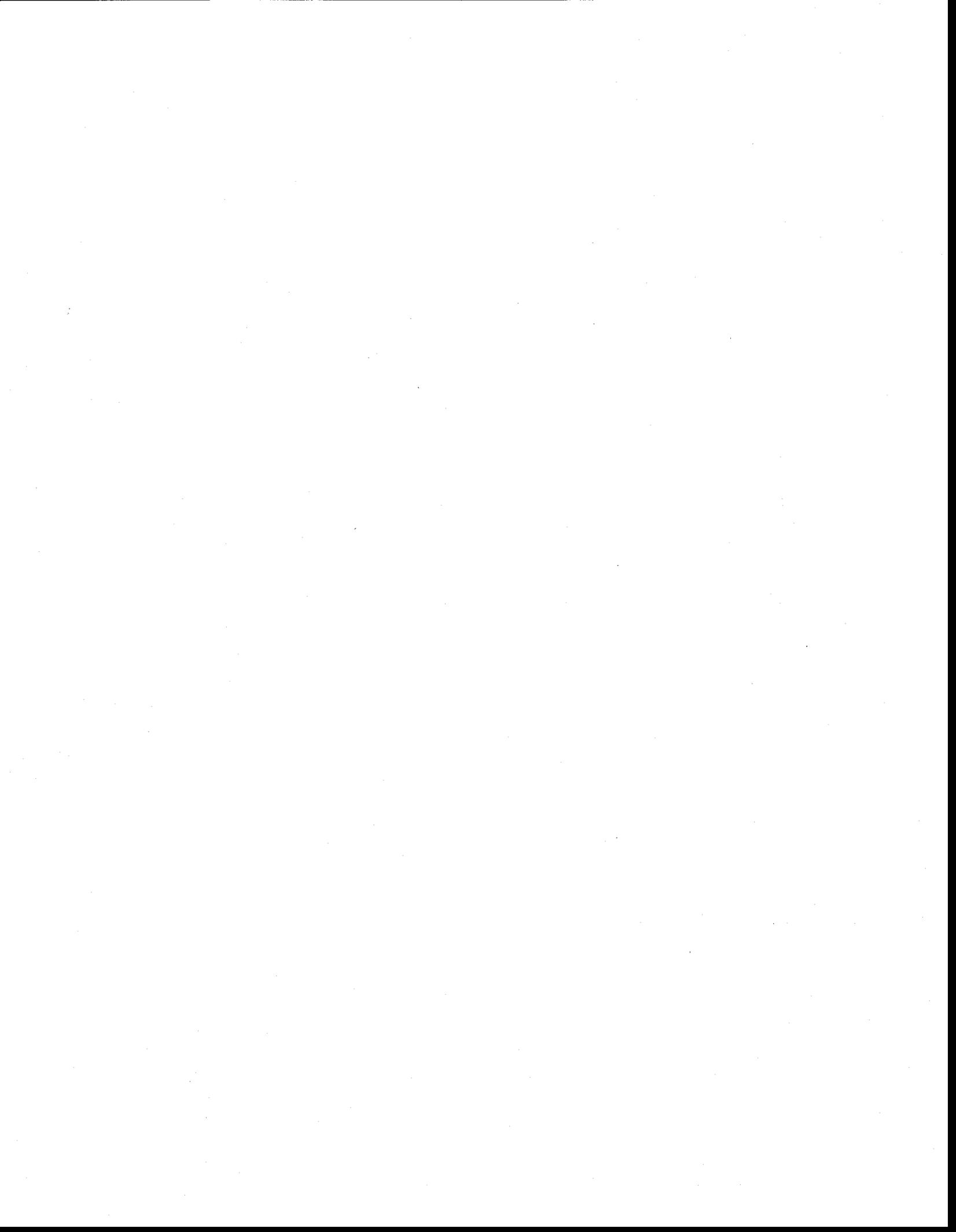
- Subramanian, B. (2007). *Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters*. Division of Research and Advanced Studies, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, 82 p.
- Takino, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams – Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File no 419. Document disponible à l'adresse internet : [www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf](http://www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf).
- Tanjore, S. & Viraraghavan, T. (1994). Pentachlorophenol—water pollution impacts and removal technologies. *Int. J. Environ. Studies*, 45, 155-164.
- Tenorio, J. A. S. & Espinosa, D. C. R. (2001). Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Waste Manag.*, 21(7), 637-642.
- Teodorescu, R., Ulmanu, M., Anger, I., Moreh, E. & Tanase, D. (2002). Technological aspects regarding chromium valorification from electroplating sludge for environment depollution. *J. Environ. Protection Ecol.*, 3(3), 719-728.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt. Chem.*, 51(7), 844-851.
- Tripathi, M., Mishra, S. S., Tripath, V. R. & Garg, S. K. (2011). Predictive approach for simultaneous biosorption of hexavalent chromium and pentachlorophenol degradation by *Bacillus cereus* RMLAU1. *African J. Biotechnol.*, 10(32), 6052-6061.
- Tse, K. K. C. & Lo, S. L. (2002). Desorption kinetics of PCP-contaminated soil: effect of temperature. *Water Res.*, 36, 284–290.
- Tsuda, T., Takino, A., Kojima, M., Harada, H. & Muraki, K. (1999). Gas chromatographic–mass spectrometric determination of 4-nonylphenols and 4-tert-octylphenol in biological samples. *J. Chromatogr. B*, 723, 273-279.
- UE (2000). *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy*. 72 p.
- UK Environment Agency (2009). *Soil guideline values for dioxins, furans and dioxin like PCBs in soil*. Science Report SC050021/Dioxins SGV, Bristol, Angleterre, 22 p.

- Ulrich, G. D. (1984). *A guide to chemical engineering process design and economics*. John Wiley & Sons, New York, NY, 472 p.
- US Congress (1995). *Cleaning up contaminated wood-treating sites*. OTA-BP-ENV-164, Office of Technology Assessment, U.S. Government Printing Office, September, Washington, DC, 45 p.
- USEPA (1984). *EPA Method 604, Phenols, Part VIII, 40 CFR Part 136*. Federal Register, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, p. 58.
- USEPA (1984). *EPA Method 625, Base/Neutrals and Acids, Part VIII, 40 CFR Part 136*. Federal Register, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, p. 153.
- USEPA (1992). *BioTrol soil washing system for treatment of a wood preserving site, applications analysis report*. Rapport EPA/540/A5-91/003, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 76 p.
- USEPA (1992). *Office of research and development, contaminants and remedial options at wood preserving sites*. Rapport EPA/600/R-92/182, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 152 p.
- USEPA (1995). *EPA Method 8041, Phenols by gas chromatography: Capillary column technique*. Federal Register, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, p. 1.
- USEPA (1997). *Site technology capsule GRACE bioremediation technologies DARAMEND TM bioremediation technology*. Rapport EPA/540/R-95/536a, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 6 p.
- USEPA (2003). *40 CFR Part 423 Steam electric power generating point source category - Appendix A - 126 Priority pollutants*. 821-R06-015, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 128 p.
- Vink, B.W. (1996). Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chem. Geol.* 130, 21-30.
- Walter, I. & Cuevas, G. (1999). Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *Sci. Total Environment*, 226, 113-119.
- Walter, M., Boyd-Wilson, K. S. H., McNaughton, D., & Northcott, G. (2005). Laboratory trials on the bioremediation of aged pentachlorophenol residues. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 55, 121-130.

- Wei, Y., Yan, J., Lu, S. & Li X. (2009). Mechanochemical decomposition of pentachlorophenol by ball milling. *J. Environ. Sci.*, 2, 1761–1768.
- World Health Organization (1989). *IPCS international programme on chemical safety. Health and Safety Guide No. 19*, Genève, Suisse, 71 p
- World Health Organisation (2003). *Pentachlorophenol in drinking-water background fir development of WHO guidelines for drinking-water quality*. WHO/SDE/WSH/03.04/62, Genève, Suisse, 18 p.
- World Health Organization (2008). *Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda. Vol.1, Recommendations. Third Edition*. Genève, Suisse, 668 p.
- Xiao, Y. F., Liu, G. M., Dong, Y. L., Yin, L. L. (2008). Rapid determination of pentachlorophenol in soil samples. *Yankuang Ceshi*, 27(2), 117-119.
- Yoon, I. H., Meng, X., Wang, C., Kim, K. W., Bang, S., Choe, E. & Lippincott, L. (2009). Perchlorate adsorption and desorption on activated carbon and anion exchange resin. *J. Hazard. Mater.*, 164, 87–94.
- You, C. N. & Lui, J. C. (1996). Desorptive behaviour of chlorophenols in contaminated soils. *Water Sci. Technol.*, 33(6), 263-270.
- Young, C. A., Weston, R. F., Hatch, H. & Leibbert, J. (2000). *On-site thermal desorption of PCP- and dioxin-contaminated soil at the Coleman-Evans wood preservative site*. Whitehouse, Floride, 1 p.
- Yu, Z., Feng, Q., Ou, L., Lu, Y. & Zhang, G. (2007). Selective leaching of a high-iron cobalt matte at atmospheric pressures, *Sep. Purif. Technol.*, 53, 1-7.
- Zagury, G. J., Dobran, S., Estrela, S. & Deschênes, L. (2008). Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27(4), 799–807.
- Zakharov, M. K. (2005). Minimal extractant flow rate in counter-current leaching. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 39(3), 325-328.



## **ANNEXE 1**



## ANALYSES DES SOLS EN PCDDF LORS DE LA RECIRCULATION

Sol	S1	Sol	S2	Sol	S3
Congénères	C sol ng/g	Congénères	C sol ng/g	Congénères	C sol ng/g
2,3,7,8-TCDD	0,00	2,3,7,8-TCDD	0,07	2,3,7,8-TCDD	0,00
1,2,3,7,8-PeCDD	0,02	1,2,3,7,8-PeCDD	0,05	1,2,3,7,8-PeCDD	0,04
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,08	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,07	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,19	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,00
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,46
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	73,82	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	186,92	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	159,72
OCDD	91,17	OCDD	202,64	OCDD	447,37
2,3,7,8-TCDF	0,35	2,3,7,8-TCDF	0,20	2,3,7,8-TCDF	0,00
1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	1,2,3,7,8-PeCDF	2,08
2,3,4,7,8-PeCDF	0,01	2,3,4,7,8-PeCDF	0,03	2,3,4,7,8-PeCDF	0,00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,08	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,63	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,00
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,77	1,2,3,6,7,8-HxCDF	9,58	1,2,3,6,7,8-HxCDF	25,10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,01
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,07	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,12	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,03
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	5,78	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	18,25	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	26,92
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,04	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,07	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,04
OCDF	144,59	OCDF	199,26	OCDF	254,61
TEQ (ng/g)	1,375	TEQ (ng/g)	3,730	TEQ (ng/g)	6,289
Sol	S1B1	Sol	S2B1	Sol	S3B1
Congénères	C sol ng/g	Congénères	C sol ng/g	Congénères	C sol ng/g
2,3,7,8-TCDD	0,00	2,3,7,8-TCDD	0,00	2,3,7,8-TCDD	0,09
1,2,3,7,8-PeCDD	0,04	1,2,3,7,8-PeCDD	0,33	1,2,3,7,8-PeCDD	0,09
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,09	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,19
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,36	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,51	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,19
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,26	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,95	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,20
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4,48	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	22,24	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	16,05
OCDD	59,03	OCDD	170,33	OCDD	145,29
2,3,7,8-TCDF	0,00	2,3,7,8-TCDF	0,00	2,3,7,8-TCDF	0,12
1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	1,2,3,7,8-PeCDF	0,00
2,3,4,7,8-PeCDF	0,00	2,3,4,7,8-PeCDF	0,00	2,3,4,7,8-PeCDF	0,00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,08	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,29	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,46
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,06	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,27	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,08
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,16	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,30	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,29
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,09	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,12	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,12
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,81	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	8,56	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	5,68
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,67	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,97	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,37
OCDF	17,08	OCDF	62,76	OCDF	45,73
TEQ (ng/g)	0,266	TEQ (ng/g)	1,180	TEQ (ng/g)	0,818
Sol	S1B5	Sol	S2B5	Sol	S3B5
Congénères	C sol ng/g	Congénères	C sol ng/g	Congénères	C sol ng/g
2,3,7,8-TCDD	0,00	2,3,7,8-TCDD	0,00	2,3,7,8-TCDD	0,00
1,2,3,7,8-PeCDD	0,00	1,2,3,7,8-PeCDD	0,22	1,2,3,7,8-PeCDD	0,00
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,25	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,71	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,77
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,09	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,91	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,34
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3,86	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	19,54	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	14,65
OCDD	48,24	OCDD	138,53	OCDD	0,11
2,3,7,8-TCDF	0,00	2,3,7,8-TCDF	0,00	2,3,7,8-TCDF	0,00
1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	1,2,3,7,8-PeCDF	0,06	1,2,3,7,8-PeCDF	0,00
2,3,4,7,8-PeCDF	0,00	2,3,4,7,8-PeCDF	0,03	2,3,4,7,8-PeCDF	0,00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,00	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,28	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,15
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,04	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,16	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,08
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,11	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,17	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,16
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,10	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,32	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,20
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,37	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6,91	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4,40
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,46	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,78	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,90
OCDF	12,17	OCDF	46,88	OCDF	32,85
TEQ (ng/g)	0,177	TEQ (ng/g)	0,965	TEQ (ng/g)	0,402



## **ANNEXE 2**



## BILAN DE MASSE POUR LE SOL S1 LORS DE LA RECIRCULATION

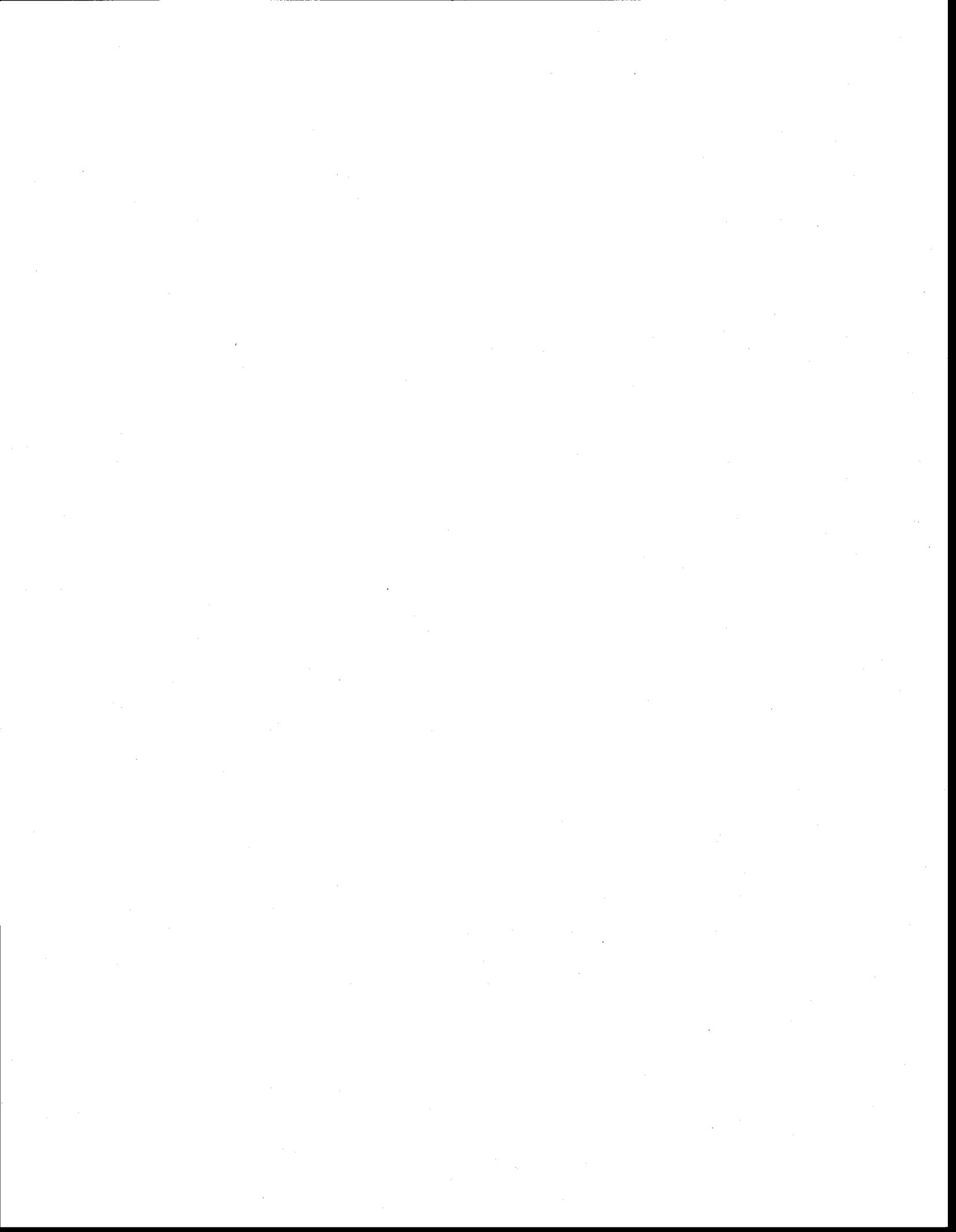
Sol S1					
	B1	B2	B3	B4	B5
<b>Boucle</b>					
Masse de sol initiale (g)	100,07	100,07	100,05	100,06	100,05
Teneur en As (mg/kg)	64,71	64,71	64,71	64,71	64,71
Teneur en Cr (mg/kg)	75,43	75,43	75,43	75,43	75,43
Teneur en Cu (mg/kg)	98,04	98,04	98,04	98,04	98,04
Teneur en PCP (mg/kg)	5,98	5,98	5,98	5,98	5,98
TEQ (ng/g)	1375	1375	1375	1375	1375
<b>Lixiviation</b>					
Volume (L)	1	1	1	1	1
Volume final (L)	0,87	0,88	0,83	0,72	0,8
pH final	12,76	13,07	13,13	13,13	13,42
As (mg/L)	5,89	5,83	6,05	6,00	6,58
Cr (mg/L)	1,73	2,10	2,34	2,35	2,21
Cu (mg/L)	8,26	5,05	5,00	5,02	5,72
PCP (mg/L)	1,70	1,97	2,48	2,78	0,50
<b>Précipitation</b>					
Volume (L)	0,86	0,93	1	0,96	1
Volume H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté (mL)	12	11,4	12	11,3	13
Volume de sulfate ferrique(mL)	2,58	2,79	5	4,8	7
Volume de surnageant (L)	0,63	0,64	0,59	0,54	0,62
As (mg/L)	0,75	0,78	0,76	0,76	0,73
Cr (mg/L)	0,85	1,26	0,94	0,88	0,75
Cu (mg/L)	1,26	1,04	0,91	0,91	0,91
PCP (mg/L)	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00
Rdt extraction As (%)	87,32	86,66	87,48	87,39	88,85
Rdt extraction Cr (%)	50,88	39,79	59,76	62,65	66,04
Rdt extraction Cu (%)	84,72	79,38	81,86	81,95	84,08
Rdt extraction PCP (%)	99,41	98,48	99,60	98,92	100,00
Volume des boues (L)	0,25	0,31	0,42	0,45	0,538
Masse des boues (g)	230,7	311,1	423	464,9	569,6
Densité des boues	0,92	1,00	1,01	1,03	1,06
Taux humidité boues (%)	95,6	96,2	95,1	94,1	92,2
Facteur réduction	8,6	7,4	4,0	2,6	1,8
<b>Rinçage</b>					
Volume (L)	1	1	1	1	1
Volume final (L)	1,07	1,28	1,26	1,36	1,33
pH final	11,7	12,37	12,59	12,95	13,15
As (mg/L)	1,10	0,74	0,75	0,87	0,85
Cr (mg/L)	0,78	0,71	0,72	0,96	0,95
Cu (mg/L)	0,99	0,62	0,64	1,08	1,04
PCP (mg/L)	0,32	0,32	0,06	0,06	0,05
<b>Teneur et rendements d'extraction</b>					
Masse de sol finale (g)	96,91	98,52	98,86	96,33	98,64
Teneur en As (mg/kg)	16,78	16,43	18,58	16,06	17,73
Teneur en Cr (mg/kg)	39,54	41,76	49,76	36,22	43,61
Teneur en Cu (mg/kg)		73,33	82,80	50,85	57,55
Teneur en PCP (mg/kg)	1,62	0,07	0,35	0,02	0,02
TEQ (ng/kg)	266		318		177
As (%)	74,1	74,6	71,3	75,2	72,6
Cr (%)	47,6	44,6	34,0	52,0	42,2
Cu (%)		25,2	15,6	48,1	41,3
PCP (%)	72,9	98,8	94,2	99,6	99,6
TEQ (%)	80,7		76,9		87,1
<b>Sortie/Entrée</b>					
Sol	0,97	0,98	0,99	0,96	0,99
As	1,04	1,04	1,06	0,91	1,08
Cr	0,71	0,79	0,91	0,69	0,80
Cu	0,73	1,19	1,26	0,87	1,05

## BILAN DE MASSE POUR LE SOL S2 LORS DE LA RECIRCULATION

Sol S2					
Boucle	B1	B2	B3	B4	B5
Masse de sol initiale (g)	100,02	100,01	100,07	100,08	100,06
Teneur en As (mg/kg)	192,81	192,81	192,81	192,81	192,81
Teneur en Cr (mg/kg)	150,87	150,87	150,87	150,87	150,87
Teneur en Cu (mg/kg)	256,70	256,70	256,70	256,70	256,70
Teneur en PCP (mg/kg)	11,19	11,19	11,19	11,19	11,19
TEQ (ng/g)	3730	3730	3730	3730	3730
<b>Lixiviation</b>					
Volume (L)	1	1	1	1	1
Volume final (L)	0,87	0,85	0,81	0,68	0,85
pH final	12,74	13,18	13,2	13,52	13,46
As (mg/L)	11,87	13,21	13,91	14,55	15,29
Cr (mg/L)	1,96	1,95	2,62	2,25	2,73
Cu (mg/L)	10,16	10,97	11,48	12,43	13,95
PCP (mg/L)	2,79	4,44	5,77	5,67	4,45
<b>Précipitation</b>					
Volume (L)	0,86	0,92	1	1	1
Volume H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté (mL)	17,8	17,4	19	17,5	21,6
Volume de sulfate ferrique (mL)	2,58	2,76	5	5	7
Volume de surnageant (L)	0,63	0,69	0,63	0,63	0,57
As (mg/L)	0,86	0,87	0,81	0,82	0,81
Cr (mg/L)	0,78	1,42	0,77	1,09	0,82
Cu (mg/L)	1,76	1,73	1,46	1,50	1,87
PCP (mg/L)	0,02	1,78	0,00	0,37	0,03
Rdt extraction As (%)	92,72	93,40	94,17	94,33	94,72
Rdt extraction Cr (%)	60,27	27,53	70,74	51,48	69,95
Rdt extraction Cu (%)	82,66	84,19	87,29	87,95	86,59
Rdt extraction PCP (%)	99,28	59,91	100,00	93,47	99,33
Volume des boues (L)	0,23	0,24	0,37	0,45	0,45
Masse des boues (g)	226,3	255,7	382,8	464,9	476,3
Densité des boues	0,98	1,07	1,03	1,03	1,06
Taux humidité boues (%)	94,1	94,6	94	93,3	92,5
Facteur réduction	6,5	6,2	3,5	2,2	2,4
<b>Rinçage</b>					
Volume (L)	1	1	1	1	1
Volume final (L)	1,1	1,33	1,35	1,33	1,24
pH final	12,23	12,77	12,95	13,3	13,09
As (mg/L)	0,86	0,92	0,93	1,03	0,93
Cr (mg/L)	0,84	0,90	1,17	0,91	0,98
Cu (mg/L)	0,67	1,48	1,84	1,75	1,71
PCP (mg/L)	0,06	0,03	0,80	0,21	0,11
<b>Teneur et rendements d'extraction</b>					
Masse de sol finale (g)	93,67	96,33	97,34	95,61	96,32
Teneur en As (mg/kg)	50,35	53,18	80,72	10,86	17,58
Teneur en Cr (mg/kg)	93,62	96,09	139,86	20,06	30,30
Teneur en Cu (mg/kg)	163,25	141,41	181,79	22,85	36,15
Teneur en PCP (mg/kg)	0,70	0,02	0,02	0,27	1,93
TEQ (ng/kg)	1180	748	748	965	965
As (%)	73,9	72,4	58,1	94,4	90,9
Cr (%)	37,9	36,3	7,3	86,7	79,9
Cu (%)	36,4	44,9	29,2	91,1	85,9
PCP (%)	93,8	99,8	99,8	97,6	82,8
TEQ (%)	68,4	79,9	79,9	79,9	74,1
<b>Sortie/Entrée</b>					
Sol	0,94	0,96	0,97	0,96	0,96
As	0,78	0,85	0,99	0,57	0,76
Cr	0,69	0,72	1,04	0,23	0,35
Cu	0,94	0,89	1,05	0,41	0,60

## BILAN DE MASSE POUR LE SOL S3 LORS DE LA RECIRCULATION

Sol S3					
Boucle	B1	B2	B3	B4	B5
Masse de sol initiale (g)	100,06	100	100,03	100,08	100,03
Teneur en As (mg/kg)	75,46	75,46	75,46	75,46	75,46
Teneur en Cr (mg/kg)	71,82	71,82	71,82	71,82	71,82
Teneur en Cu (mg/kg)	121,40	121,40	121,40	121,40	121,40
Teneur en PCP (mg/kg)	39,99	39,99	39,99	39,99	39,99
TEQ (ng/g)	6289	6289	6289	6289	6289
<b>Lixiviation</b>					
Volume (L)	1	1	1	1	1
Volume final (L)	0,89	0,89	0,81	0,87	0,85
pH final	12,87	13,06	13,2	13,46	13,48
As (mg/L)	5,31	6,10	5,99	6,27	6,68
Cr (mg/L)	1,03	1,89	1,92	1,69	1,94
Cu (mg/L)	5,91	6,08	6,02	6,56	7,16
PCP (mg/L)	19,50	20,01	26,05	23,26	5,41
<b>Précipitation</b>					
Volume (L)	0,88	0,88	1	1	1
Volume H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajouté (mL)	19,5	18,2	19	19,5	20
Volume de sulfate ferrique (mL)	2,64	2,64	5	5	7
Volume de surnageant (L)	0,57	0,61	0,58	0,56	0,48
As (mg/L)	0,78	0,74	0,74	0,74	0,75
Cr (mg/L)	0,72	1,10	0,76	1,03	0,72
Cu (mg/L)	1,10	1,23	0,99	1,17	1,10
PCP (mg/L)	0,05	0,28	0,06	0,16	0,06
Rdt extraction As (%)	85,36	87,78	87,71	88,27	88,85
Rdt extraction Cr (%)	29,62	41,97	60,59	38,89	63,13
Rdt extraction Cu (%)	81,41	79,71	83,57	82,09	84,62
Rdt extraction PCP (%)	99,74	98,60	99,77	99,31	98,89
Volume des boues (L)	0,27	0,32	0,46	0,452	0,444
Masse des boues (g)	272	319,9	445,7	476,7	462,9
Densité des boues	1,01	1,00	0,97	1,05	1,04
Taux humidité boues (%)	94,1	94,1	92,5	93,1	91,2
Facteur réduction	5,5	4,7	2,4	2,6	2,1
<b>Rinçage</b>					
Volume (L)	1	1	1	1	1
Volume final (L)	1,13	1,26	1,25	1,31	1,16
pH final	12,06	12,58	12,68	12,86	12,93
As (mg/L)	0,80	0,90	1,03	0,89	0,85
Cr (mg/L)	0,76	0,84	1,19	0,84	0,92
Cu (mg/L)	0,65	1,36	1,47	1,04	1,14
PCP (mg/L)	0,04	0,40	0,06	0,22	0,12
<b>Teneur et rendements d'extraction</b>					
Masse de sol finale (g)	96,26	95,12	97,34	96,11	96,61
Teneur en As (mg/kg)	25,91	34,69	24,55	31,84	28,24
Teneur en Cr (mg/kg)	52,67	69,11	53,56	71,51	58,67
Teneur en Cu (mg/kg)	66,22	86,39	67,53	86,42	69,84
Teneur en PCP (mg/kg)	0,02	0,02	0,05	0,02	0,02
TEQ (ng/kg)	818		400		402
As (%)	65,7	54,0	67,5	57,8	62,6
Cr (%)	26,7	3,8	25,4	0,43	18,3
Cu (%)	45,4	28,8	44,4	28,8	42,5
PCP (%)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
TEQ (%)	87,0		93,6		93,6
<b>Sortie/Entrée</b>					
Sol	0,96	0,95	0,97	0,96	0,97
As	0,96	1,16	0,96	1,13	1,11
Cr	0,83	1,15	0,94	1,16	1,02
Cu	0,96	1,12	0,94	1,15	1,06



**ANNEXE 3**  
**ARTICLE PRÉPARÉ POUR LE JOURNAL OF WATER, AIR AND SOIL**  
**POLLUTION**



**TREATMENT OF AS AND PENTACHLOROPHENOL  
POLLUTED-SOIL USING FLOTATION**

**NICOLAS REYNIER<sup>1</sup>, JEAN-FRANÇOIS BLAIS<sup>1,\*</sup> AND GUY MERCIER<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement),  
Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9

Short title: As and pentachlorophenol polluted-soil treatment

\* Corresponding author

Tel: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: [jean-francois.blais@ete.inrs.ca](mailto:jean-francois.blais@ete.inrs.ca)

September 2011

## Abstract

Metals and organic compounds polluted-soils constitute a major problem for soil remediation and environment. There is a lack of technology for soils contaminated by both metals and organic pollutants. Most of these soils are disposed of by landfilling. This research first evaluates chemical reagents (hydrochloric, nitric, sulfuric and lactic acid, ethanol) for metals leaching from soil. Then, assays were conducted to evaluate non-ionic, ionic and amphoteric surfactants for pentachlorophenol (PCP) removal by flotation. Finally, a process was applied to treat four soils polluted with both organic ( $[PCP]_i = 2.5-30 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and inorganic ( $[As]_i = 50-250 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[Cr]_i = 35-220 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[Cu]_i = 80-350 \text{ mg kg}^{-1}$ ) compounds. Organic compounds are concentrated in froth fraction and inorganic pollutants in liquid fraction. Removal yields of 82-93%, 30-80%, 79-90% and 36-78% were respectively obtained from As, Cr, Cu and PCP in optimised leaching/flotation conditions ( $H_2SO_4 = 1 \text{ N}$ ,  $[cocamidopropyl \text{ betaine}]_i = 1\% (w w^{-1})$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $PD = 10\% (w v^{-1})$ ). Treatment of produced leachate was also tested by chemical precipitation using different reagents.

## Keywords:

Soil-washing, flotation, contaminated soil, pentachlorophenol, As, chemical precipitation.

## 1. INTRODUCTION

Soil polluted by both organic and inorganic compound constitutes a major problem for site remediation. Soils are usually polluted by metals (As, Cd, Cu, Se, Cr, Ni, Pb, Zn, etc.) and organics compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), pentachlorophenol (PCP), polychlorodibenzo-dioxins and furans (PCDD/F), etc. Treatment of these soils is very difficult and often very expensive due to multiple steps treatment.

Wood treating site is an example of mix contamination and subjects of several studies (Barnes, 2008; Groenier and Lebow, 2006; U.S. Congress, 1995). Remediation methods for wood treating sites are destruction, immobilisation and separation method. Solvent extraction and thermal methods show good results for PCP removal but are unable to remove metals from soil (Sahle-Demessie et al. 2000; U.S. Congress, 1995). Bioremediation methods were studied (Jonhson, 2008) and a process patented Biotrol® (USEPA, 1992). Soil washing is the most studied method for both metals and organics removal from soil (U.S. Congress, 1995).

PCP is a toxic chlorinated compound, potentially carcinogenic, highly hydrophobic ( $K_{o/w} = 5.0$ ) and persistent in soil (Augustijin-Becker et al. 1994). Soil adsorption depends of hydrophobic interactions with organic matters (Banerji et al. 1993), temperature (Czaplicka, 2006) and pH which control equilibrium between pentachlorophenate anion and the protonate form and so its solubility (Lee et al. 1990). Chromated copper arsenate (CCA) is a mix of oxides of As, copper and chromium used as preservatives in wood treatment. These three elements were very studied for their impacts on environment and human health (Kabatas-Pendias, 2001; Lippmann, 2000). They are mainly introduced in soil on aqueous forms of Cr(VI), Cu(II) and As(V) (ADEME, 1998). Cr(VI) is easily reduced by iron and manganese oxides in soil and immobilise in  $Cr^{3+}$  form (Lespagnol, 2003). Cu(II) can be bound to organic matter (Lespagnol, 2003) and As(V) is bound to residual fraction of soil (Zagury et al. 2008). Speciation studies by fluorescence X micro-spectroscopy show formation of complex between copper and As as  $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (Grafe et al. 2008).

Organic solvent polar (methanol, ethanol, acetone, acetonitrile) or non-polar (hexane, methylene chloride) are very effective for organic compound solubilisation (Di Corcia, 1973; Lee et al. 1998; Tsuda et al. 1999). Alcohols (ethanol and methanol) have been successfully used for PAH and PCP soil remediation (Khodadoust et al. 2005). An organic acid, acid lactic was studied by the same team to remove PCP and metals from soil (Subramanian, 2007). In acid media, sorption of PCP appears completely reversible (Banerji et al. 1993; DiVincenzo et al.

2001; Khodadoust et al. 1999). Optimal desorption temperature for PCP is at 75°C (Tse et al. 2002).

Metal leaching from soil can be obtained under many conditions. Minerals acids, particularly nitric, sulfuric and hydrochloric acid are commonly used for metals solubilisation from soil and have been fully studied (Dermont et al. 2008; Janin et al. 2009a; Peters, 1999). Several solubilisation processes combined two chemical reagents to enhance solubilisation. For example, the combination of inorganic acid (sulfuric or phosphoric) with a strong oxidant as hydrogen peroxide or with chelating reagent such as oxalic acid, citric acid, ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA), nitriloacetic acid (NTA) (Elgh-Dalgren et al. 2009; Walter et Cuevas, 1999). In case of mixed contamination, surfactants have been show very useful to remove both metals and organic pollutant by soil washing (Bouchard, 2001; Mouton et al. 2010).

Flotation is a physico-chemical separation technique widely used to separate minerals in mining industry. Soil, water and flotation reagents are mixed to form a pulp. Air is injected to this pulp in order to create foam which contains the contaminant. Due to strong agitation, particles with hydrophobic surfaces are bounded to air molecules and carried out of the pulp. Surfactants are more and more used for soil washing to remove organics compound as PCP (Olea et al. 2003; Paterson et al. 1999) or metals (Khodadoust et al. 2005). Main surfactants studied for PCP or metal solubilisation from soil are sodium dodecyl succinate (SDS), Triton X-100 (TX-100), Igepal CA-720, AG-6202, Makon 12 and Tergipol NP10 (Elgh-Dalgren et al. 2009; Kumar et al. 2008; Mulligan et al. 2003; Park et al. 2003; Sahle-Demessie et al. 2000; You et al. 1996). Most of studies about surfactant-enhanced flotation use non-ionic (Tween 80, Triton X100) and anionic (SDS) surfactants. Studies about cationic and amphoteric surfactants are very few. A process for treatment of soil contaminated by PAH and Pb by flotation using an amphoteric surfactant was developed (Mercier et al. 2007). Comparison between non-ionic and amphoteric surfactants cocamidopropyl hydroxysultaine (CAS) and cocamidopropyl betaine (BW) were studied (Mouton et al. 2008, 2009). Among all amphoteric surfactants, betaine structure is very effective for metallic complexation and oil dispersion (Kudaibergenov, 2002). CAS and BW consist in a long hydrocarbon chain ended respectively with amino-hydroxysultaine (Norton et al. 2005) and amino-betaine groups (Stasiuk and Schramm, 1996). The objective of this research was to test chemical reagents and surfactants for PCP and As removal from soil.

Coagulation-precipitation allows for the removal of suspended solids, organic matter and many contaminants. The oldest technique known for metal removal from effluents is coagulation with

ferric salt, followed by precipitation. As, chromium and copper can be removed from effluents using this technique (Blais et al. 2008; Janin et al. 2009b, 2009c).

## 2. METHODOLOGY

### 2.1. SOIL SAMPLES

Four soils (F1, S1, S2 and S3) coming from confidential origins in the province of Quebec (Canada) were used in this study. Physical and chemical characteristics of these soils are given in Table 1. Humidity, pH and total solids were determined according to the method of the Quebec expertise center of environmental analysis (CEAEQ) (MA. 100 – pH 1.1 and MA. 100 – S.T. 1.0). Total carbon (C), total nitrogen (N) and sulfur (S) were analysed by a CHNS Leco analyser. Granulometry was analysed using six sieves sizes as follows: 3.18-2-1-0.5-0.25-0.125 mm as described in Mercier et al. (2001). Metals and metalloids analysis was performed by inductive coupled plasma with atomic emission spectroscopy (ICP-AES) (Varian, model Vista-AX simultaneous ICP-AES) after a mineralisation of soil according to CEAEQ method (MA. 205 – Mét/P 1.0).

Speciation study using the method of Tessier et al. (1979) is given in Table 2 for the four soils. This method more applicable to bivalent metal shows that As and Cr are majority present in residual fraction or bound to organic matter. Cu is more presents in all of the four fractions (bound to carbonates, organic matter, metallic oxide or residual fraction).

As, chromium, copper and PCP were analysed in the different soil fractions to determine where are located the pollutants. Results are presented in Table 3. For the four soils, finest fractions are the most contaminated by metals as well as PCP. For F1 and S1 soils, fractions superior at 2 mm does not required treatment according to criteria C (Gouvernement du Québec, 2003). This characterisation shows that soils have different levels of contamination. The measured concentrations for the four soils are between 50 and 250 mg kg<sup>-1</sup> for As, 35 and 220 mg kg<sup>-1</sup> for Cr, 80 and 350 mg kg<sup>-1</sup> for Cu, 2.5 and 30 mg kg<sup>-1</sup> for PCP. S2 soil is the most contaminated by metals, whereas S3 the most polluted by PCP.

### 2.2. WASHING ASSAYS IN ERLLENMEYER SHAKE FLASKS

All experiments in this section were performed on soil F1. For experiments, soil samples were passed through a 1 mm sieve. Assays were carried out in triplicates on ten grams of soil for a 10% (*w v*<sup>-1</sup>) pulp density (PD) at room temperature ( $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ ). After 60 min of shaking at 200 revolutions per minute (rpm) (Orbital shaker, Lab-line Environ-Shaker, model 3528), soil

and washing solutions were separated by vacuum (0.5 bar) filtration on Whatman 934-AH membrane (pore size = 1.5  $\mu\text{m}$ ). Soil was then dried at 60°C, and analysed for metals.

The aim of these essays was to evaluate the efficiency of mineral acids (sulfuric, hydrochloric and nitric), an organic acid (lactic acid) and ethanol, for CCA solubilisation. Mineral acid concentration was fixed at 1 N. Lactic acid and ethanol concentration were respectively fixed at 25% v/v in relation to water and 50% v/v in relation to water as proposed in literature. Then, assays were carried in different conditions (temperature, time, PD and acid concentration) to improve the solubilisation performance.

### 2.3. FLOTATION CELL EXPERIMENTS

Experiments were carried out in triplicates using a Denver Lab-1 flotation cell. S1 Soil (100 g) was treated with a 10% ( $w v^{-1}$ ) PD for 1 L total volume at 60°C. After a 30 min agitation period at 1 200 rpm in 1 N sulfuric acid, surfactant was injected and foams were collected on the top of the cell during three flotation period of 10 min (air flow = 2.5 L  $\text{min}^{-1}$ ). Soil and froth were separated from washing solutions by vacuum filtration (Whatman 934-AH), then dried overnight at room temperature to avoid PCP volatilisation, and analysed for both PCP and metals. Anionic surfactant (SDS), non-ionic surfactants (Brij35, PPG, TW80, and TX100) and amphoteric surfactants (CAS and BW) were evaluated for both PCP and CCA removal. Assays were carried in different operating conditions (temperature, PD and acid concentration). Finally, assays on the four soils were conducted on the 2 mm fraction with the optimal experimental conditions. Soils were analysed before and after treatment to estimate the removal yields of the pollutants.

### 2.4. CONTAMINANT REMOVAL FROM LEACHATES

Two distinct concentrated phases are obtained after treatment: one solid phase mainly polluted with PCP, and the leachate mostly contaminated with metal ions. During decontamination process, a part of PCP is solubilised and a second part is trapped in the foam. This contaminated foam could be disposed of as solid hazardous waste. The next objectives were to test precipitation for metals and PCP removal from leachate to allow it reuse in a complete process.

Coagulation experiments were carried out in triplicates on 100 mL of leachate at room temperature ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) in 200 mL beakers with magnetic stirring at approximately 100 rpm using a Teflon-covered bar. Leachates coming out from treatment of the four soils (in order to have medium concentration of PCP and CCA) were characterised for metals and PCP contents. Trivalent and hexavalent chromium speciation was determined by co-precipitation according to

USEPA protocol (Method 7195). A mass of 5 g of sodium carbonate or 5 mL of coagulants (commercial solution of aluminium sulfate at 48%, ferric sulfate at 138 g L<sup>-1</sup> of Fe and ferric chloride at 152 g L<sup>-1</sup> of Fe) were added to leachate with pH neutralisation (using sodium hydroxide). Sludge and supernatant were separated by vacuum (0.5 bar) filtration on Whatman 934-AH membrane. Solution was then analysed for metals and PCP.

## 2.5. ANALYTICAL TECHNIQUES

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with a Ag/AgCl reference cell. Metals and metalloids analysis was performed by inductive coupled plasma with atomic emission spectroscopy (ICP-AES) (Varian, model Vista-AX simultaneous ICP-AES) according to CEAEQ method (MA. 205-Mét/P 1.0). Soils were digested by *aqua regia* (1/4 of nitric acid for 3/4 of hydrochloric acid) at 80°C during 8 h. Analysis was controlled using reference certified solutions obtained from SCP science and yttrium was used as internal standard.

PCP analysis was performed by gas chromatography with mass spectroscopy (GC-MS) (Perkin Elmer, model Clarus 500, with column type of DB-5 30 mm \* 0.25mm \* 0.25 µm) according to CEAEQ method (MA. 400 Phé 1.0). Samples were extracted with Soxhlet in methylene chloride during 12 h, extracted in sodium hydroxide, then derivate with anhydrous acetate and finally extracted in methylene chloride. Tribromophenol is used as recovery standard and phenanthrene d<sub>10</sub> as internal standard.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. CCA REMOVAL

Solubilisation assays carried in triplicates on F1 soil are presented in Figure 1. Evaluation of both organic and inorganic acids shows that sulfuric and lactic acids give the best CCA removal yields. Nitric acid is less efficient for As removal and hydrochloric acid less efficient for both As and chromium. Ethanol at 50% studied by Khodadoust et al. (1999, 2005) for HAP, PCP and metal solubilisation shows very low removal yields despite of similar operating conditions. On the contrary, 25% lactic acid solution studied by Subramanian (2007) gives very good results. Lactic acid is more expensive than sulfuric acid with costs of approximately 1 200 and 94 \$US metric ton<sup>-1</sup> respectively (ICIS Chemical Business, 28 August 2006). So sulfuric acid was chosen for next essays.

Figure 2 presents the influence of operating parameters on CCA removal. As shown in Figure 2a, variation of soil PD from 5 to 20% ( $w v^{-1}$ ) causes considerable decrease of CCA removal from 90-100% to less than 5%. In Figure 2b, evolution of CCA removal decreased from 70-80% to 45-55% when time varied from 1 to 5 h. After 5 h, removals are maintained in these conditions. On Figure 2c and 2d, an increase of temperature between 20 to 80°C and acid concentration between 0.1 to 2N, causes an increase of CCA solubilisation to 90% for the three metals. Optimal operating conditions were determined from these results to improve solubilisation performance at low operating costs. For further essays, sulfuric acid concentration is fixed at 1 N, temperature at 60°C, soil PD at 10% ( $w v^{-1}$ ) and reaction time at 1 h.

### 3.2. SIMULTANEOUS REMOVAL OF PCP AND CCA FROM SOILS

Flotation assays were conducted on S1 soil with an anionic (sodium dodecyl succinate), two amphoteric (cocamidopropyl hydroxysultaine and betaine) and five non-ionic (polypropylene glycol, Brij-35, Igepal-CA720, Tween-80, Triton-X100) surfactants. Experimental parameters determined previously were used.

Figure 3 presents solubilisation for the four contaminants at surfactant concentration of 1 g  $kg^{-1}$ . Some surfactants reduce metals solubilisation, copper being the most affected. Tween 80 and BW allow the best PCP removal which approaches 50%. CAS is ineffective for PCP removal despite it is an amphoteric surfactant as BW. The amphoteric surfactant BW shows good removal yields for metals and PCP and has advantages to be non-toxic and biodegradable. Further studies were conducted with this surfactant to optimise the three main parameters: temperature, sulfuric acid concentration and soil PD. Figure 4 shows influence of these parameters on pollutants solubilisation. In Figure 4a, an increase of temperature to 80°C increases PCP solubilisation which agree with his optimal desorption temperature at 75°C (Tse et al. 2002). A sulfuric acid concentration fixed at 0.5N is enough to achieve a good solubilisation of contaminants as shown in Figure 4b. Contrary to CCA, the increase of solid PD in Figure 4c increases the PCP solubilisation from 20% to 40%. These results indicate best performance of this method at temperature of 60-80°C, a 0.5-1.0N of sulfuric acid concentration and a soil PD of 10%.

Since soil washing using flotation seems to be a promising method to treat soils contaminated with both organic and inorganic pollutants, process was tested on the four contaminated soils. Table 4 gives the removal yields of PCP and CCA, evaluated on pollutant concentrations in the soil before and after treatment.

F1 and S1 soils present a moderate contamination by metals and PCP. Removal yields obtained for As are similar (93% and 92% respectively) and better for PCP (78% and 63%) using the optimised parameters. S2 soil contains 262 mg As kg<sup>-1</sup>, 199 mg Cr kg<sup>-1</sup> and 346 mg Cu kg<sup>-1</sup>. Metals are solubilised with a very good efficiency (93% for As, 80% for Cr and 90% for Cu). PCP removal yield for this soil achieved 73%. S3 soil is the most polluted by PCP with 47 mg PCP kg<sup>-1</sup>. Flotation is less effective than expected and PCP removal achieves only 36%. Metals solubilisation in S3 soil is similar than for the other soils.

Soil washing in sulfuric media is very effective for CCA solubilisation from the four different soils. The use of the amphoteric bio-surfactant BW for PCP removal by flotation is less effective than expected for greater concentration of this pollutant. Metals removal from leachate must be studied to allow their reuse in a final complete process. Precipitation treatment appears as a potential good technique to treat this leachate.

### 3.3. LEACHATE TREATMENT BY PRECIPITATION

Soil washing using flotation gives good results for both PCP and CCA removal. Pollutants are concentrated in different medium for each treatment. Soil washing using flotation concentrates organic contaminants in froth and CCA in leachate. Soil washing concentrates CCA and some PCP in aqueous solution. Their recovery would involve precipitation or other separation techniques to obtain contaminant as a final solid waste. Precipitation was studied to recover PCP and CCA from leachates.

Table 5 presents metals concentration in leachate and chromium speciation determined by coprecipitation according to USEPA Method 7195 protocol. 20% of chromium is on anionic hexavalent form, whereas 80% is on cationic trivalent form. Table 6 gives concentrations of contaminants in leachate and after precipitation by four chemical reagents: aluminum and ferric sulfate, ferric chloride and sodium carbonate. It can be observed that initial concentrations in leachate are low in particularly for PCP, which is found in froth. All the three coagulants are effective for Cu and Cr removal with precipitation yields superior at 95%. For As, ferric sulfate has a better efficiency than ferric chloride with respectively 83% and 72% removal yields, whereas aluminium sulfate achieves only 20% of removal. Sodium carbonate shows good recovery for Cr (>95%) and moderate recovery for As and Cu. This result is interesting because of the low price of this product in comparison to conventional coagulation with pH adjustment.

As coagulation is due to both the precipitation of iron arsenate (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) and the adsorption of As onto hydrous ferric oxides. In the aqueous phase, soluble chromium is able to

precipitate as  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Above pH 5 copper is able to precipitate as hydroxides  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and co-precipitate with ferric hydroxides (Janin et al. 2009b, 2009c).

The presence of the three metals in solution influences individual precipitation behaviour of As, chromium and copper. This could be explained by metal-metal interactions as As, chromium and copper are able to form mixed compounds like  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuCrO}_4$  (Blais et al. 2008).

#### **4. CONCLUSIONS**

Contaminated soils have large impact on environment pollution and human health. Polluted-soil by both organic and metals compound are often managed in landfills. Treatment of these soils is very difficult and often very expensive due to multiple steps treatment. In case of mixed contamination, surfactants have been shown very useful to remove both metals and organic pollutant in soil washing.

Four different soils polluted with both organic and inorganic compounds were treated in one step process. This paper demonstrates the use of flotation in acid media for soil washing. Flotation separate and concentrate organic compounds in froth while the acid solution contains the metals. Contaminated froth is disposed as hazardous waste and solution is reused after treatment by chemical precipitation.

Presence of polychlorinated dibenzo-dioxins and furans in the soil will be considered in the next study. Aim is to develop an economic process to treat soil contaminated by both organic pollutants (PCP, PCDD/F) and metals (As, Cr and Cu) in order to restore the large amount of treated wood poles in Canada.

#### **Acknowledgments**

Sincere thanks are extended to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for their financial contribution to this study.

## 5. REFERENCES

- ADEME (1998). *Connaître pour agir*. Guides et cahiers techniques, Angers, France.
- Augustijn-Beckers, P. W. M., Hornsby, A. G. & Wauchope, R. D. (1994). SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making II. Additional compounds. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 137, 6-16.
- Banerji, S. K., Wei S. M. & Bajpai, R. K. (1993). Pentachlorophenol interactions with soil. *Water Air Soil Pollut.*, 69 (1-2), 149-163.
- Barnes, H.M. (2008). *Wood preservation trends in North America forest products laboratory*. Forest and Wildlife Research Center, Mississippi State University, Mississippi.
- Blais, J. F., Djedidi, Z., Ben Cheikh, R., Tyagi R. D. & Mercier, G. (2008). Metals precipitation from effluents. A review. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.*, 12 (3), 135-149.
- Bouchard, S. (2001). *Traitement du minerai*. Le Griffon d'argile, Québec, QC, Canada, 373 p.
- Czaplicka, M. (2006). Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, B134, 45-59.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G. & Richer-Lafleche, M. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.*, 152, 1-31.
- Di Corcia, A. (1973). Analysis of phenols by gas/liquid/solid chromatography. *J. Chromatogr.*, 80, 69-74.
- DiVincenzo, J. P. & Sparks, D. L. (2001). Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: Evidence for different mechanisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 40, 445-450.
- Elgh-Dalgren, K., Arwidsson, Z., Camdzija, A., Sjöberg, R., Ribé, V., Waara, S., Allard, B., von Kronhelm, T. & van Hees, P. A. W. (2009). Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and As from a wood preservation site: Changes in concentration and toxicity. *J. Hazard. Mater.*, 172, 1033-1040.
- Gräfe, M., Tappero, R. V., Marcus, M. A. & Sparks D. L. (2008). As speciation in multiple metal environments II. Micro-spectroscopic investigation of a CCA contaminated soil. *J. Colloid Interface Sci.*, 321, 1-20.
- Gouvernement du Québec (2003) *Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains*. c. Q-2, r. 37. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs, Québec, Canada.
- Groenier, J. C. & Lebow, S. (2006). *Preservative-treated wood and alternative products in the forest service*. USDA Forest Service Technology and Development Program. TE42G01—Technical Services ECAP, Missoula, Manitoba, Canada.
- Janin, A., Blais, J. F., Mercier, G. & Drogui, P. (2009a). Optimisation of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. *J. Hazard. Mater.*, 169, 136-145.
- Janin, A., Blais, J. F., Mercier, G. & Drogui, P. (2009b). Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wood using ion exchange resins and chemical precipitation. *J. Hazard. Mater.*, 169, 1099-1105.
- Janin, A., Blais, J. F., Drogui, P., Zaviska, F. & Mercier, G. (2009c). Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. *Hydrometallurgy*, 96, 318-326.
- Johnson, T. (2008). Bioremediation and detoxification of polychlorinated dioxin contaminated environments. MMG 445. *Basic Biotechnology eJournal.*, 4, 1-9.
- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace elements in soils and plants*. 3rd Edition. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 413 p.

- Khodadoust, A. P., Suidan, M. T., Acheson, C. M. & Brenner, R. C. (1999). Solvent extraction of pentachlorophenol from contaminated soils using water-ethanol mixtures. *Chemosphere*, 38 (11), 2681-2693.
- Khodadoust, A. P., Reddy, K. R. & Maturi, K. (2005). Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *J. Hazard. Mater.*, 117(1), 15-24.
- Kudaibergenov, S. K. (2002). *Polyampholites: Synthesis, characterisation and applications*. Kluwer Academic/Plenum, New-York, NY, 220 p.
- Kumar, Y., Popat, K. M., Brahmabhatt, H., Ganguly, B. & Bhattacharya, A. (2008). Pentachlorophenol removal from water using surfactant-enhanced filtration through low-pressure thin film composite membranes. *J. Hazard. Mater.*, 154, 426-431.
- Lee, L. S., Suresh, P., Rao, C., Nkedi-Kizza, P. & Delfino, J. J. (1990). Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.*, 24(5), 654-661.
- Lee, M. R., Yeh, Y. C., Hsiang, W. S. & Hwang, B. H. (1998). Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil. *J. Chromatogr.*, 806, 317-324.
- Lespagnol, G. (2003). *Lixiviation du Cr, du Cu et de l'As (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois*. Ph.D. thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet, France.
- Lippmann, M. (2000). *Environmental toxicants. Human exposures and their health effects*. John Wiley & Sons Inc. New York, NY, 987 p.
- Mercier, G., Duchesne, J. & Blackburn, D. (2001). Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J. Environ. Eng.*, 127 (4), 348-358.
- Mercier, G., Mouton, J., Blais, J. F., Drogui, P. & Chartier, M. (2007). *Traitement simultané et dans un même réacteur de sols contaminés par des molécules organiques hydrophobes et des métaux*. Demande internationale de brevet, No. PCT /CA2008/001766.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J. F. (2008). New amphoteric surfactants for polluted-soil treatment using flotation. *Water Air Soil Pollut.*, 197 (1), 381-393.
- Mouton, J., Mercier, G., Drogui, P. & Blais, J. F. (2009). Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Sci. Total Environment*, 407, 5402-5410.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J. F. (2010). Laboratory scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *J. Environ. Eng.*, 136 (10):1063-1074.
- Mulligan, C. N. & Eftekhari, F. (2003). Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil. *Eng. Geol.*, 70, 269-279.
- Norton, D., Zheng, J., Danielson, N. D. & Shamsi, S. A. (2005). Capillary electrochromatography-mass spectrometry of zwitterionic surfactants. *Analyt. Chem.*, 77, 6874-6886.
- Olea, A. F. & Gamboa, C. (2003). Solubilisation of phenols in surfactant/polyelectrolyte systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 268 (1), 63-67.
- Park, S. K. & Bielefeldt, A. R. (2003). Aqueous chemistry and interactive effects on non-ionic surfactant and pentachlorophenol sorption to soil. *Water Res.*, 37, 4663-4672.
- Paterson, I. F., Chowdhry, B. Z. & Leharne, S. A., (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbon extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. *Chemosphere*, 38 (13), 3095-3107.
- Peters, R. W. (1999). Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, 66,

151–210.

- Sahle-Demessie, E., Grosse, D. W. & Bates, E. R. (2000). *Solvent extraction and soil washing treatment of contaminated soils from wood preserving sites: Bench-scale studies*. USEPA, Remediation, Summer, Cincinnati, Ohio.
- Stasiuk, E. N. B. & Schramm, L. L. (1996). The temperature dependence of the critical micelle concentrations of foams-forming surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 178, 324-333.
- Subramanian, B. (2007). *Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters*. Division of Research and Advanced Studies of the University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt. Chem.*, 51 (7), 844-851.
- Tse, K. K. C. & Lo, S. L. (2002). Desorption kinetics of PCP-contaminated soil: effect of temperature. *Water Research*, 36, 284–290.
- Tsuda, T., Takino, A., Kojima, M., Harada, H. & Muraki, K. (1999). Gas chromatographic–mass spectrometric determination of 4-nonylphenols and 4-tert-octylphenol in biological samples. *J. Chromatogr. B*, 723, 273-279.
- U.S. Congress (1995). *Cleaning up contaminated wood-treating sites*, OTA-BP-ENV-164. Office of Technology Assessment, U.S. Government Printing Office, September, Washington, DC.
- USEPA (1992). *BioTrol soil washing system for treatment of a wood preserving site*, applications analysis report. EPA/540/A5-91/003, Cincinnati, Ohio.
- Walter, I. & Cuevas, G. (1999). Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *Sci. Total Environment*, 226, 113-119.
- You, C. N. & Lui, J. C. (1996). Desorptive behaviour of chlorophenols in contaminated soils. *Water Sci. Technol.*, 33 (6), 263-270.
- Zagury, G. J., Dobran, S., Estrela, S. & Deschênes, L. (2008). Inorganic As speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27 (4), 799–807.

- Fig. 1** Evaluation of chemical reagents for CCA solubilisation. CCA removal yields (%) from soil F1 after washing in Erlenmeyer shake flasks.  $t = 60$  min, PD = 10% ( $w v^{-1}$ ),  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .
- Fig. 2** Effect of operating parameters on CCA solubilisation. CCA removal yields (%) from soil F1 after washing in Erlenmeyer shake flasks in different conditions. (a)  $t = 60$  min,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N. (b)  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N, PD = 10% ( $w v^{-1}$ ). (c)  $t = 60$  min,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N, PD = 10% ( $w v^{-1}$ ). (d)  $t = 60$  min,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , PD = 10% ( $w v^{-1}$ ).
- Fig. 3** Evaluation of eight surfactants for contaminant solubilisation. PCP and CCA removal yields (%) from soil S1 after flotation with surfactant concentration of  $1 \text{ g kg}^{-1}$ .  $t = 60$  min,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ N}$ , PD = 10% ( $w v^{-1}$ ).
- Fig. 4** Effect of operating parameters on contaminant solubilisation. PCP and CCA removal yields (%) from soil S1 flotation in different conditions. (a)  $t = 60$  min,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N, PD = 10% ( $w v^{-1}$ ). (b)  $t = 60$  min,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , PD = 10% ( $w v^{-1}$ ). (c)  $t = 60$  min,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ .

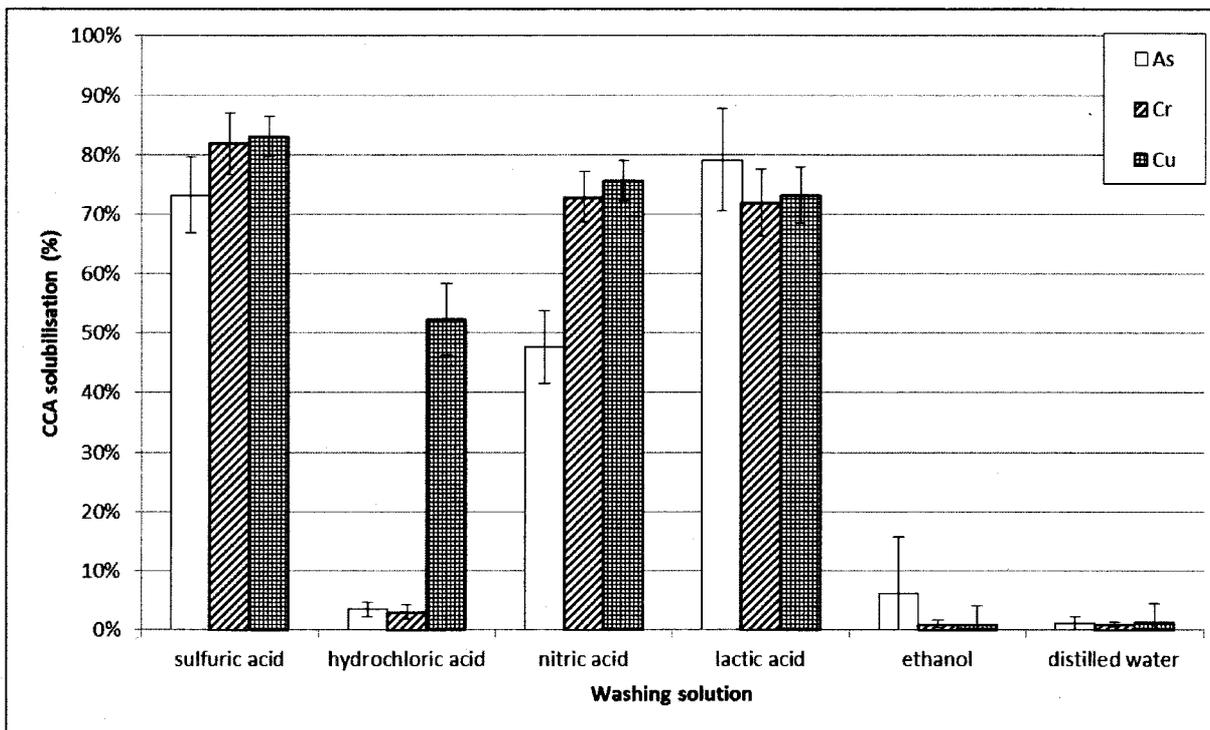


Fig. 1

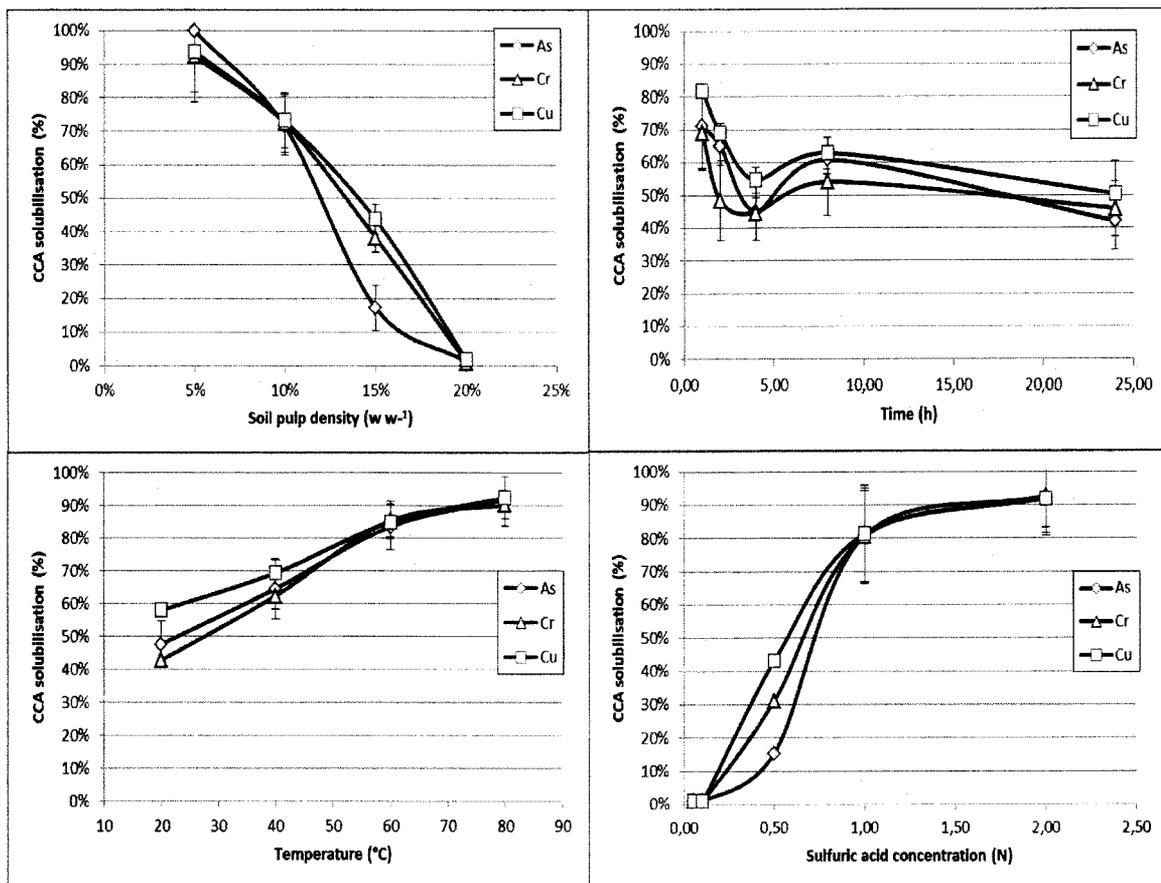


Fig. 2

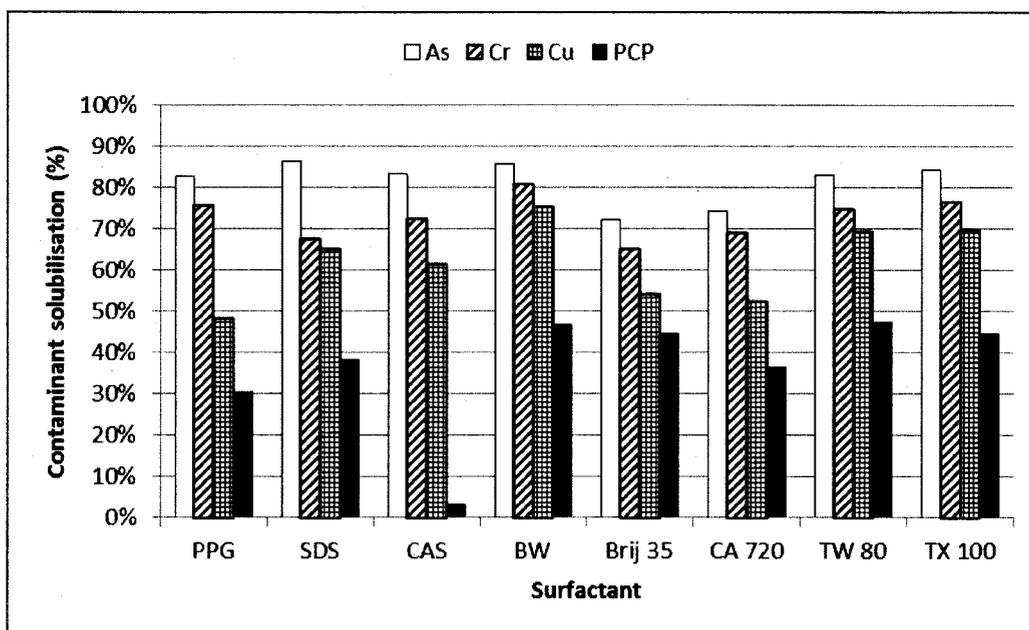


Fig. 3

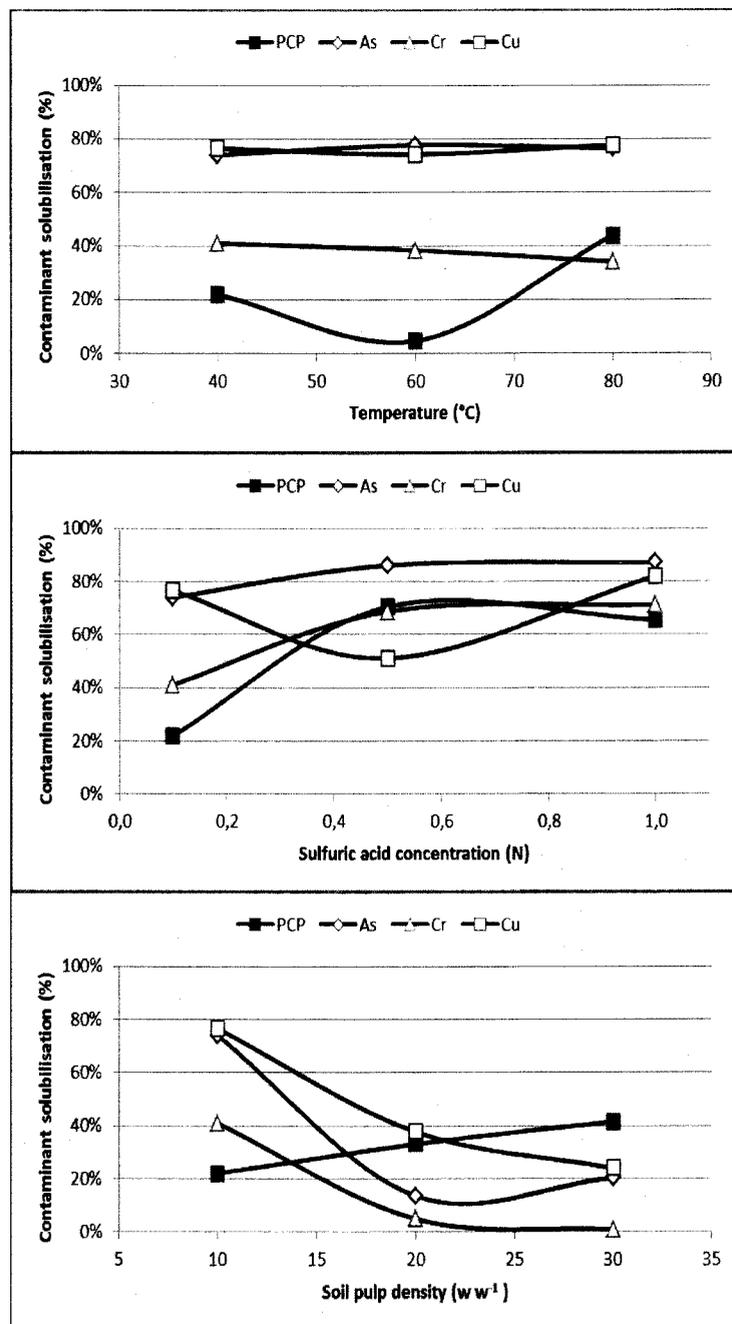


Fig. 4

**Table 1** Particle size and standard analysed parameters of the four soils studied

Soils	F1	S1	S2	S3	Criteria C*
<b>Particle size</b>					
% > 3.18 mm	53	31	38	26	
3.18 < % > 2 mm	11	14	13	19	
2 < % > 1 mm	14	17	14	18	
1 < % > 0.5 mm	10	13	12	12	
0.5 < % > 0.25 mm	8	9	9	9	
0.25 < % > 0.125 mm	3	8	8	8	
% < 0.125 mm	1	8	7	7	
<b>Parameters</b>					
Humidity (% w w <sup>-1</sup> )	6.15	4.82	7.23	6.63	
pH in CaCl <sub>2</sub> at 25°C	7.2	5.7	7.6	7.0	
pH in water at 25°C	8.0	6.0	8.0	7.5	
Total organic carbon (g kg <sup>-1</sup> )	23.0	8.2	8.2	13.4	
Total carbon (g kg <sup>-1</sup> )	54.0	10.8	21.1	18.8	
Nitrogen (g kg <sup>-1</sup> )	0.5	0.7	1.7	0.7	
Sulfur (g kg <sup>-1</sup> )	2.4	0.6	1.9	0.5	
<b>Elements (mg kg<sup>-1</sup>) (Soil fraction &lt; 2 mm)</b>					
Al	4500	780	830	759	-
As	48.5	<b>66.6</b>	<b>265</b>	<b>84.8</b>	<b>50</b>
B	12.0	< 0.1	0.4	< 0.1	-
Ba	22.5	1.7	3.2	3.6	2000
Ca	8.3	187	2834	620	-
Cd	0.5	< 0.1	< 0.1	< 0.1	20
Co	8.3	1.1	1.3	0.7	300
Cr	35.2	93.0	220	73.6	800
Cu	80.1	114	352	144	500
Fe	11500	1222	1975	1179	-
K	3000	19.9	53.4	39.4	-
Mn	620	53.1	48.5	32.7	2200
Ni	21.5	3.1	2.6	1.3	500
Pb	0.1	0.1	0.2	0.1	1000
Zn	31.5	3.3	13.9	4.6	1500
PCP (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>6.1</b>	<b>14.5</b>	<b>13.3</b>	<b>25.5</b>	<b>5</b>

\* Limit regulatory levels in Quebec (Canada) for a commercial or industrial soil - criteria C (Gouvernement du Québec, 2003).



**Table 2** Metal distribution in bound fraction of the four soils studied (fraction inferior to 2 mm)

Soils	F1				S1				S2				S3			
	As	Cr	Cu	PCP												
Exchangeable	7%	6%	5%		1%	0%	3%		1%	0%	1%		1%	1%	1%	
Carbonate	2%	4%	17%		3%	2%	21%		2%	3%	25%		4%	3%	20%	
Oxide	0%	1%	2%		13%	9%	32%		10%	10%	32%		18%	13%	34%	
Organic	5%	45%	16%		24%	29%	20%		15%	61%	29%		27%	58%	26%	
Residual	86%	43%	61%		59%	60%	24%		72%	26%	12%		50%	25%	19%	

**Table 3** Concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) of the contaminants in the different soil fractions of the four soils studied

Soils	F1				S1				S2				S3			
	As	Cr	Cu	PCP												
> 3.18 mm	13.3	13.3	19.6	0.80	58.9	52.2	79.4	0.01	16.3	15.1	31.4	0.01	49.9	40.5	85.3	24.0
3.18 - 2 mm	16.0	15.7	22.4	0.94	136	106	187	0.01	43.9	42.0	90.4	0.01	70.6	66.1	118	32.7
2 - 1 mm	27.9	25.2	48.2	1.09	239	181	344	0.39	62.8	51.1	104	0.96	71.5	68.7	116	28.0
1 - 0.5 mm	56.2	46.3	81.5	3.61	315	260	429	0.55	52.8	66.3	101	1.58	65.7	63.1	107	19.3
0.5 - 0.25 mm	72.7	65.5	97.0	10.6	155	138	221	3.54	66.5	67.7	115	24.2	59.2	51.8	102	70.9
0.25 - 0.125 mm	62.0	57.1	77.4		315	286	386		167	158	242		122	109	194	
< 0.125 mm	77.5	71.7	99.2		490	428	570		408	292	560		254	203	368	

**Table 4** Contaminants solubilisation by flotation for the four soils with the optimised parameters.  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1\text{N}$ ,  $[\text{BW}] = 1\%$  ( $w v^{-1}$ ),  $t = 60 \text{ min}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $\text{PD} = 10\%$  ( $w v^{-1}$ )

Soils	Contaminants			
	As	Cr	Cu	PCP
<b>Before flotation (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>				
F1	52.0	60.6	81.5	2.12
S1	90.6	67.2	143	8.06
S2	262	199	346	7.01
S3	91.1	83.0	148	47.2
<b>After treatment (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>				
F1	3.47	21.8	9.68	0.47
S1	6.59	46.3	21.8	2.97
S2	17.7	39.0	37.9	1.87
S3	15.1	57.5	29.5	30.4
<b>Removal yield (%)</b>				
F1	93%	63%	88%	78%
S1	92%	31%	84%	63%
S2	93%	80%	90%	73%
S3	82%	30%	79%	36%

**Table 5** Metals concentration in leachate and chromium speciation

<b>Elements</b>	<b>Concentration (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Al	66.7
Ca	489
Co	0.37
Fe	444
K	41.9
Li	2.43
Mg	250
Mn	46.1
Na	71.7
Ni	0.72
Pb	0.38
Si	65.2
Sn	1.71
Zn	1.70
<b>Chromium speciation</b>	<b>Distribution (%)</b>
Cr(III)	80
Cr(VI)	20

**Table 6** Concentration of contaminants in leachate before and after chemical precipitation

Reagents	Contaminants (mg L <sup>-1</sup> )			
	As	Cr	Cu	PCP
Initial concentration	4.89	4.22	8.24	0.42
Final concentration after precipitation using				
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3.89 ± 0.33	0.15 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.23
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.80 ± 0.12	0.14 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.22
FeCl <sub>3</sub>	1.33 ± 0.12	0.11 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.22
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.16 ± 0.08	0.12 ± 0.01	2.27 ± 0.09	0.41

