

**MOBILISATION EN COLONNE D'UN HYDROCARBURE
AROMATIQUE POLYCYCLIQUE (PYRÈNE) ADSORBÉ
AU SOL AU MOYEN D'UN BIOTENSIOACTIF
PRODUIT PAR *Pseudomonas aeruginosa***

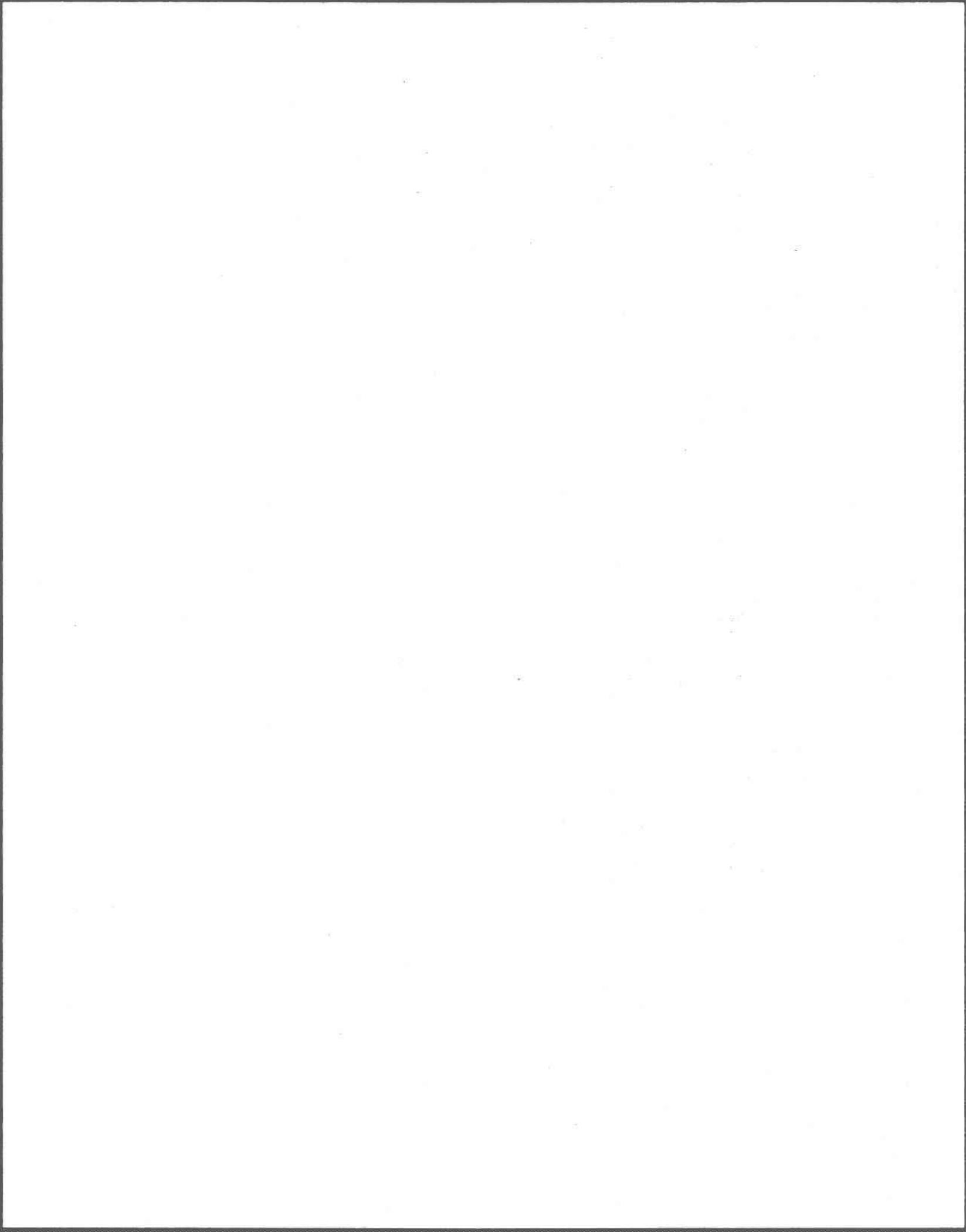
**Mémoire
présenté
comme exigence partielle
du grade Maître ès Sciences (M. Sc.)**

par

**Mireille Lapointe
(Ing. jr., B.Sc.A. génie géologique)**

**Institut national de la recherche scientifique, INRS-Eau
2800, rue Einstein, Case postale 7500, SAINTE-FOY (Québec), G1V 4C7**

Juillet 1996



AVANT-PROPOS

Ce mémoire est l'aboutissement d'une recherche portant sur un sujet bien précis et compris dans un vaste domaine où il y a encore beaucoup à accomplir pour trouver des solutions et des méthodes appropriées afin de résoudre certains problèmes ou situations complexes. C'est une goutte d'eau dans l'océan, mais ce sont ces gouttes d'eau qui font progresser la science. En plus de me spécialiser dans mon champ d'intérêt, mes études de deuxième cycle m'ont donné l'opportunité de naviguer un peu dans des disciplines autres que la mienne. L'apport de connaissances provenant de domaines différents de notre formation première constitue un véritable atout pour nous les scientifiques car il nous permet d'agrandir notre champ de vision en nous confrontant à d'autres approches et écoles de pensées, et ce, pour le bénéfice de nos recherches.

L'enrichissement que m'a procuré ce travail n'aurait pu être aussi considérable sans l'appui de plusieurs personnes. Je remercie tout particulièrement mon directeur de recherche, M. Pierre Lafrance, pour le grand intérêt qu'il a manifesté tout au long de mon investigation et pour les idées constructives qu'il a amenées lors de nos longs entretiens. Pour la collaboration technique et les précieux conseils qu'ils m'ont apportés lors de mes expériences, je remercie, à l'INRS-Eau, Mlle Louise Deschênes, M. Martin Gagné, M. Jean-Christian Auclair, le personnel de laboratoire ainsi que mes confrères et consœurs de classe. Pour les mêmes raisons, j'envoie mes remerciements à plusieurs membres du personnel de recherche de la station de recherches d'Agriculture Canada à Sainte-Foy (dont M. Régis Simard), des laboratoires du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, division microbiologie (complexe scientifique, Sainte-Foy) et du Centre de Recherches Minérales du Ministère des Ressources Naturelles du Québec (complexe scientifique, Sainte-Foy). L'utilisation du ^{14}C -pyrène dans un but de recherche a nécessité l'autorisation du programme de recherche sur le cancer de l'Institut National du Cancer situé à Bethesda au Maryland que je remercie également. Je ne peux oublier de remercier le personnel de bureau et du centre de documentation de l'INRS-Eau qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la production de cet ouvrage. Je termine en témoignant ma reconnaissance envers messieurs Jiyu Lei (Biogénie) et Denis Couillard (INRS-Eau) pour les suggestions intéressantes dont ils m'ont fait part lors de la correction de ce mémoire.

RÉSUMÉ

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des substances nocives pour la santé retrouvées fréquemment dans les sols suite à une pollution d'origine naturelle ou humaine. La réhabilitation des sols ou aquifères contaminés par ce type de polluant s'avère donc parfois nécessaire mais leur forte rétention au sol et leur faible biodisponibilité constituent des obstacles majeurs aux procédés de restauration. L'une des méthodes potentielles pouvant favoriser la mobilisation et la biodisponibilité des HAP consiste en l'utilisation de tensioactifs chimiques combinée ou bien à la méthode de pompage et de traitement de l'eau souterraine, ou bien à une des techniques disponibles de biorestauration. Toutefois, plusieurs complications risquant entre autres de diminuer le rendement des tensioactifs peuvent survenir lors de leur injection dans le sol: i) dispersion des particules fines ou précipitation des tensioactifs provoquant l'obstruction des pores; ii) toxicité potentielle envers les microorganismes du sol et les dégradeurs de HAP; et iii) adsorption au sol. Par ailleurs, ils ne sont pas toujours facilement biodégradables et sont susceptibles de contaminer à leur tour l'environnement souterrain. Les tensioactifs biologiques produits par des organismes microbiens retrouvés dans les sols contaminés pourraient possiblement constituer une alternative aux tensioactifs chimiques, lorsque requis. La présente étude consiste à évaluer en colonne la capacité du biotensioactif produit par la souche *Pseudomonas aeruginosa* UG2 à mobiliser le pyrène adsorbé sur un sol saturé en eau. La concentration en UG2, le type de tensioactif (biologique ou chimique), la vitesse d'écoulement en colonne et l'arrêt temporaire de l'écoulement sont les quatre facteurs qui ont été étudiés pour quantifier le rendement du tensioactif. Le tensioactif UG2, un mélange de rhamnolipides, a été produit en laboratoire à partir du glucose métabolisé par *Pseudomonas aeruginosa* dans un milieu de croissance, puis partiellement purifié. Un sable fin limoneux contenant 0,43% de carbone organique, artificiellement contaminé par une concentration en pyrène voisine de 50 mg/kg (Plage B-C des critères de contamination du Québec), a été placé en colonne puis saturé en eau. Le ¹⁴C-pyrène a été utilisé comme indicateur de la concentration de ce HAP. Des solutions de tensioactif ont été injectées en continu à une vitesse de pore de 15 cm/h dans les colonnes et le contenu en pyrène dans le lixiviat était dosé au compteur à scintillation liquide afin de suivre l'évolution de sa concentration. La quantité de pyrène mobilisée par l'eau seulement est négligeable et ne représente que 0,6% du contenu initial en pyrène après l'injection de 12 volumes de pore. Du début au terme de l'étape de saturation en eau, l'évolution de la concentration en pyrène est influencée par la présence de matière organique dissoute naturelle (fortement mobilisée au départ puis faiblement à la fin) et passe de 0,25 à 0,15 mg/L, une concentration voisine de sa valeur de solubilité (0,135 mg/L). Suite à l'injection de 19 volumes de pore de solutions de UG2 concentrées à 0,25% et 5%, respectivement 36% et 63% de la quantité initiale de pyrène ont été récupérés. Dans les deux cas, la masse de pyrène récupérée par gramme de biotensioactif est semblable. Le rendement du UG2 a été comparé à celui du tensioactif chimique anionique dodécyle sulfate de sodium (DSS) et s'est révélé plus performant. Le pourcentage de pyrène mobilisé est très faible (4%) après l'injection de 9 volumes de pore d'une solution de DSS concentrée à 0,25%, possiblement à cause de l'absence de micelle (concentration voisine de la CMC). Cependant, 35% du pyrène ont été récupérés suite à l'injection de 8 volumes de pores d'une solution concentrée à 0,5%. Le DSS a provoqué le colmatage des pores du sol en dispersant les particules fines et, possiblement, en précipitant. En outre, sa migration à travers le sol semblait retardée et une forte mobilisation de la matière organique dissoute a été remarquée en sa présence. Une vitesse d'écoulement plus rapide (26 cm/h) et des interruptions de l'écoulement de 5 et 15 heures n'ont pas influencé le rendement du UG2, suggérant un processus de mise en solution du pyrène à l'équilibre dans ces conditions d'écoulement. Dans tous les essais effectués, le UG2 mobilisait le pyrène dès le premier volume de pore de lixiviat recueilli après le début de l'injection de la solution, suggérant ainsi sa très faible rétention au sol. Du fait de sa grande mobilité et de son efficacité à mobiliser le pyrène sans entraînement excessif de la matière organique du sol, l'injection de UG2 dans un sol ou un aquifère se présente comme une intéressante technique de récupération des HAP et autres contaminants organiques hydrophobes en vue de leur traitement ultérieur par voie anthropique ou naturelle.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	iii
RÉSUMÉ.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES ANNEXES.....	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	ix
1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Problématique.....	1
1.1.1 Occurrence des contaminants organiques dans l'environnement souterrain	1
1.1.2 Méthodes de restauration des sites contaminés.....	2
1.1.3 Récupération et biodégradation assistée par des tensioactifs.....	3
1.1.4 Tensioactifs chimiques.....	5
1.1.5 Tensioactifs biologiques	5
1.2 Approche expérimentale	7
1.2.1 Procédure utilisée.....	7
1.2.2 Objectifs	7
2 THÉORIE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	9
2.1 Contamination de l'environnement souterrain par des fluides lourds immiscibles dans l'eau.....	9
2.1.1 Créosote.....	9
2.1.2 Problématique des fluides lourds immiscibles dans l'eau.....	10
2.1.3 Récupération des FLIE assistée par des tensioactifs	10
2.2 Adsorption des HAP au sol.....	11
2.3 Tensioactifs.....	17
2.3.1 Caractéristiques et propriétés.....	17
2.3.2 Destin des tensioactifs dans le sol	18
2.4 Production de biotensioactifs.....	19
2.4.1 Processus de synthèse.....	19
2.4.2 Production en laboratoire.....	20
2.4.2.1 Rhamnolipides synthétisés par <i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i>	20
2.4.2.2 Autres biotensioactifs.....	22
2.5 Mise en solution et mobilisation de COH par des tensioactifs	23
2.5.1 Système aqueux	23
2.5.2 Système eau-sol	25
2.5.3 Système poreux.....	27
2.5.3.1 Colonne de sol.....	27
2.5.3.2 In situ.....	29
2.6 Biodégradation et biorestauration.....	30
3 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	35
3.1 Sol.....	35
3.2 Contamination du sol.....	35
3.3 Colonne de sol.....	37
3.4 Solutions de tensioactif	39
3.4.1 Tensioactif biologique	39
3.4.1.1 Production.....	39
3.4.1.2 Caractérisation sommaire du biotensioactif	41
3.4.2 Tensioactif chimique dodécyle sulfate de sodium (DSS).....	42
3.5 Essais de mobilisation.....	42
3.5.1 Mobilisation du pyrène	42
3.5.2 Analyse de l'effluent.....	46

4	RÉSULTATS ET DISCUSSION	49
4.1	Caractérisation du biotensioactif.....	49
4.1.1	Chromatographie sur couche mince	49
4.1.2	Dosage du contenu en rhamnose	50
4.2	Essais en colonne de sol.....	51
4.2.1	Étape de saturation en eau du sol	51
4.2.2	Mobilisation du pyrène.....	54
4.2.2.1	Influence de la concentration en biotensioactif.....	54
4.2.2.2	Influence du type de tensioactif.....	59
4.2.2.3	Influence de la vitesse d'écoulement.....	66
4.2.2.4	Influence d'un arrêt temporaire de l'écoulement.....	73
4.3	Adsorption des tensioactifs	79
5	CONCLUSION.....	81
6	BIBLIOGRAPHIE.....	85
	ANNEXES	93

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Représentation schématique d'une restauration de sol in situ par injection d'une solution de tensioactif avec la méthode de pompage et traitement (modifiée de Augustijn et al., 1994)	3
Figure 1.2	Représentation schématique en phase aqueuse de molécules de tensioactif sous forme de micelle et de monomères en concentration supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) et en présence de composés organiques hydrophobes (modifiée de Abdul et al., 1992 et de Edwards et al., 1992b)	4
Figure 1.3	Structure des rhamnolipides fabriqués par <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (tirée de Van Dyke et al., 1993a)	7
Figure 3.1	Représentation schématique d'une colonne de sol	38
Figure 3.2	Représentation schématique du montage pour les essais de mobilisation en colonne de sol	43
Figure 4.1	Évolution de la concentration en carbone organique dissous à l'effluent au cours de l'étape de saturation en eau du sol pour chaque essai effectué	51
Figure 4.2	Évolution de la concentration en pyrène à l'effluent au cours de l'étape de saturation en eau du sol pour chaque essai effectué	52
Figure 4.3	Influence de la concentration en tensioactif biologique UG2 dans la solution d'injection sur la mobilisation du pyrène	55
Figure 4.4	Influence de la concentration en tensioactif biologique UG2 dans la solution d'injection sur le pourcentage de pyrène mobilisé	56
Figure 4.5	Influence du type de tensioactif contenu dans la solution d'injection (biologique UG2 ou chimique DSS) sur la mobilisation du pyrène	60
Figure 4.6	Influence du type de tensioactif contenu dans la solution d'injection (biologique UG2 ou chimique DSS) sur le pourcentage de pyrène mobilisé	61
Figure 4.7	Évolution de l'absorbance des fractions de lixiviat au cours des essais effectués avec des solutions de tensioactif biologique UG2 et chimique DSS à 0,5%	64
Figure 4.8	Évolution de l'absorbance des fractions de lixiviat au cours des essais effectués avec des solutions de tensioactif biologique UG2 et chimique DSS à 0,25%	65
Figure 4.9	Influence de la vitesse de pore de la solution d'injection de UG2 sur la mobilisation du pyrène	67
Figure 4.10	Influence de la vitesse de pore de la solution d'injection de UG2 sur le pourcentage de pyrène mobilisé	68
Figure 4.11	Influence d'un arrêt temporaire de l'écoulement de la solution d'injection de UG2 sur la mobilisation du pyrène	74
Figure 4.12	Influence d'un arrêt temporaire de l'écoulement de la solution d'injection de UG2 sur le pourcentage de pyrène mobilisé	76

LISTE DES TABLEAUX

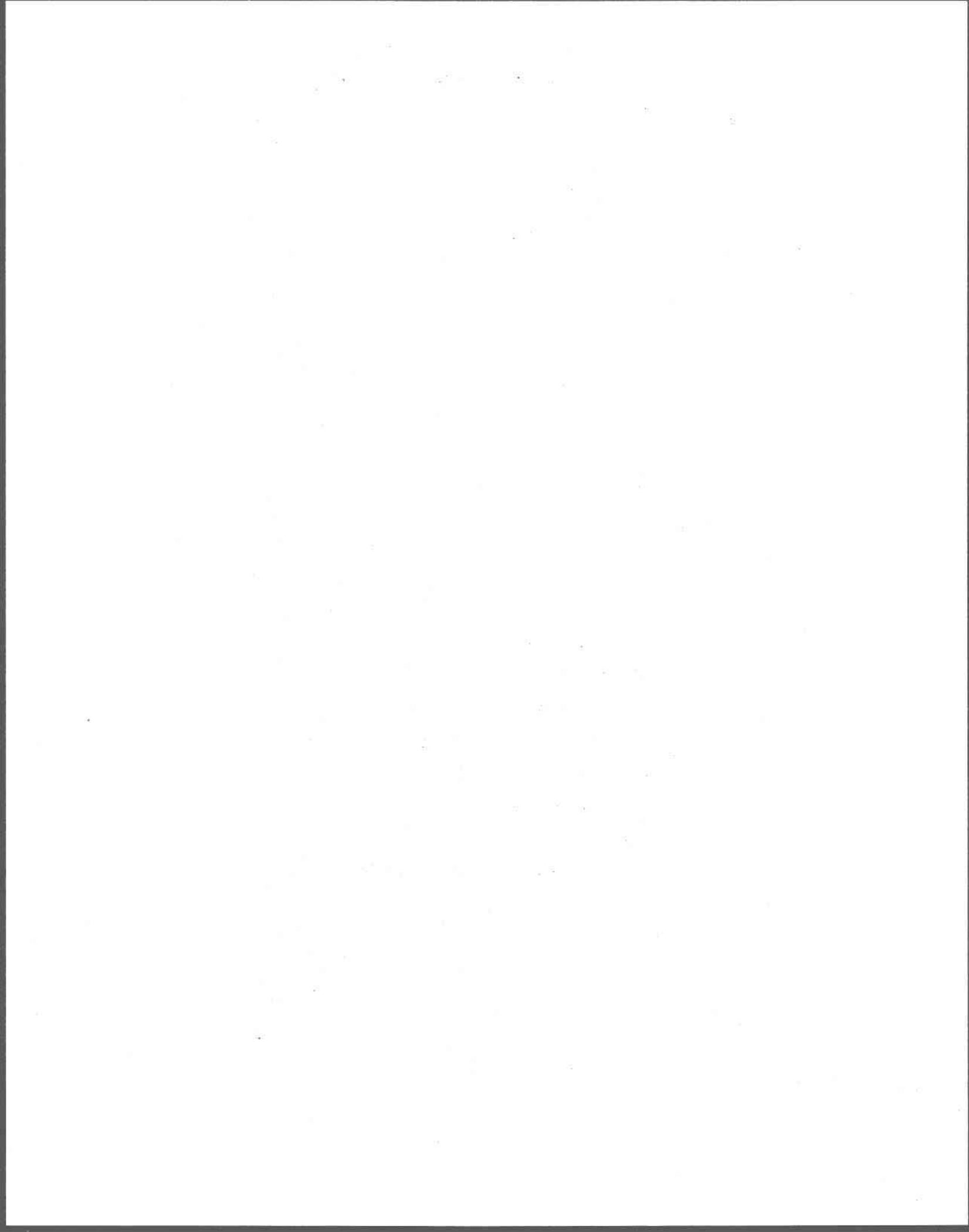
Tableau 3.1 Répartition des fractions granulométriques du sol utilisé	35
Tableau 3.2 Critères d'évaluation du taux de contamination en pyrène pour les sols (Gouv. du Québec, 1988).....	36
Tableau 3.3 Concentration des tampons phosphates et des sels dans le milieu de croissance.....	40
Tableau 3.4 Description des essais de mobilisation	45

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Caractérisation et contamination du sol.....	93
Annexe B Production et caractérisation sommaire du biotensioactif UG2	103
Annexe C Carbone organique dissous et absorbance	113
Annexe D Description des méthodes utilisées pour la mesure des paramètres physiques du sol dans les colonnes	117
Annexe E Valeurs de différents paramètres (physiques, de contamination et d'injection des solutions) mesurés pour chaque colonne de sol.....	125
Annexe F Description détaillée de la méthode utilisée pour mesurer l'activité réelle du ¹⁴ C-pyrène présent dans un échantillon de lixiviat ainsi que celle servant à calculer la concentration en pyrène total résultante.....	129
Annexe G Résultats de la radioactivité présente dans le lixiviat recueilli au cours des essais de mobilisation et concentration en pyrène total résultante.....	139
Annexe H Résultats des analyses du contenu en carbone organique dissous et de l'absorbance effectuées sur le lixiviat de chaque répétition; résultats des calculs de paramètres liés à la récupération du pyrène (volume, masse, concentration et pourcentage) pour chaque répétition	149

LISTE DES ABRÉVIATIONS

¹⁴ C-pyrène	Pyrène marqué au carbone-14
ABS	Alkyle benzène sulfonate
APOE	Alkyle polyoxyéthylène
APPOE	Alkylphénol polyoxyéthylène
ASL	Alkyle sulfonate linéaire
BHL	Balance hydrophile-lipophile
BPC	Biphényle polychloré
BTEX	Famille de composés aromatiques comprenant le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène et leurs dérivés
CCM	Chromatographie sur couche mince
COD	Carbone organique dissous
COH	Composé organique hydrophobe
CMC	Concentration micellaire critique
cpm	Coup par minute
CSL	Compteur à scintillation liquide
DDT	1,1-bis(<i>p</i> -chlorophényl)-2,2,2-trichloroéthane
dpm	Désintégration par minute
DSS	Dodécyle sulfate de sodium
FLIE	Fluides lourds immiscibles dans l'eau
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HPCD	Hydroxypropyl- β -cyclodextrine
MOD	Matière organique dissoute
MOS	Matière organique du sol
MPT	Méthode de pompage et de traitement de l'eau souterraine
PCE	Tétrachloroéthylène
POE	Polyoxyéthylène
R-1 et R-2	Rhamnolipides anioniques produits par la bactérie <i>Pseudomonas aeruginosa</i>
TCB	1,2,3-trichlorobenzène
UG2	Biotensioactif produit par la souche <i>Pseudomonas aeruginosa</i> UG2 dans le cadre de cette présente recherche
Vp	Volume de pore



1 INTRODUCTION

L'idée principale de cette recherche est de favoriser la désorption, à partir d'un sol en zone saturée, d'un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) de 4 anneaux (pyrène), en vue de son élimination, au moyen d'un tensioactif biologique produit par la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* UG2. Dans un contexte général, cette étude vise à promouvoir le développement de technologies environnementales qui favoriseraient efficacement la désorption et la biodisponibilité de contaminants organiques retenus au sol et qui pourraient éventuellement être combinées aux techniques de récupération (pompage et traitement de l'eau souterraine) ou de biorestauration (dégradation microbienne) déjà existantes.

1.1 Problématique

1.1.1 Occurrence des contaminants organiques dans l'environnement souterrain

Les sols contaminés sont devenus légions au Québec comme dans la plupart des pays sur la planète. Sur les 365 sites classifiés contaminés par le ministère de l'Environnement du Québec en 1984 et 1985, 62 ont été reconnus dangereux (Yong et al., 1991). La contamination organique fait souvent suite à des pratiques inadéquates d'entreposage d'huiles usées, des fuites de réservoirs souterrains ou des ruptures de gazoducs et d'oléoducs (Powers et al., 1992; Roy et al., 1995). Selon Scheibenbogen et al. (1994), 25% des réservoirs souterrains de produits pétroliers connaissent des fuites au Canada. Les contaminants les plus récalcitrants sont les composés organiques hydrophobes (COH), tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les biphényles polychlorés (BPC). Les COH, étant fortement retenus au sol, ils peuvent demeurer, durant des décennies, des sources continues de contamination pour les eaux souterraines (Abdul et al., 1990a; Kimble et Chin, 1994). La restauration des sites contaminés par des COH devient donc essentielle à la préservation de la qualité de nos précieuses et irremplaçables ressources d'eau souterraine afin de protéger la santé publique, la faune et la flore.

Les HAP sont produits lors de la pyrolyse à haute température de matériel organique (Enzminger et Ahlert, 1987; Weissenfels et al., 1992; He et al., 1995). La présence de ces composés dans l'environnement est surtout d'origine anthropique (Dzombak et Luthy, 1984) et provient principalement des industries de préservation du bois (créosote), de raffinage et de production du charbon et de ses dérivés (Keck et al., 1989; Bulman et al., 1987). Ce sont des molécules neutres constituées de 2 anneaux aromatiques ou plus

fusionnés et arrangés selon diverses configurations. Leur solubilité est très faible, allant de 32 mg/L pour le naphthalène à moins de 1 µg/L pour le pérylène (Laha et Luthy, 1991).

Désormais largement répandus (Enzminger et Ahlert, 1987), la concentration de ces contaminants a fortement augmentée depuis les 100-150 dernières années essentiellement (Jones, 1988). Leur sort dans l'environnement est devenu un sujet d'importance car ces composés sont hautement toxiques, même à de faibles concentrations (Dzombak et Luthy, 1984), et certains possèdent des propriétés cancérigène et mutagène (Means et al., 1980; Enzminger et Ahlert, 1987; Jones, 1988; Weissenfels et al., 1992; He et al., 1995). Les processus d'atténuation des contaminants dans le sol peuvent être le transport par l'eau souterraine, la dégradation biotique ou abiotique, la volatilisation, l'absorption par les plantes et la photo-oxydation (Jones, 1988; Weissenfels et al., 1992; He et al., 1995; Ou et al., 1995). Cependant, étant très hydrophobes, le destin des HAP est grandement contrôlé par le phénomène d'adsorption (Dzombak et Luthy, 1984). La matière organique native du sol (acides humiques, fulviques, etc.) est la fraction active impliquée dans ce processus tandis que les argiles et les particules plus grossières le sont en beaucoup moindre importance (Means et al., 1980; Jones, 1988; Aronstein et al., 1991; Laha et Luthy, 1991).

1.1.2 Méthodes de restauration des sites contaminés

Une des techniques conventionnelles de restauration in situ des sites contaminés est la méthode de pompage et de traitement (MPT). Elle consiste à pomper en permanence l'eau souterraine et à la traiter à la sortie. Par cette méthode, peu de HAP (et autres COH) peuvent être récupérés à cause de leur faible solubilité et de leur forte rétention au sol (Laha et Luthy, 1991). Il faudrait des dizaines d'années, et par conséquent des coûts élevés, pour obtenir une réduction significative de ces contaminants (Roy et al., 1994). À défaut d'être efficace pour les contaminants organiques, cette technique offre cependant l'avantage d'empêcher leur propagation en contrôlant l'écoulement souterrain par pompage de l'eau souterraine (Mackay et Cherry, 1989).

Parmi les autres méthodes de restauration existantes, il y a aussi la volatilisation forcée, l'excavation suivie de l'incinération ou de l'enfouissement et la dégradation microbienne. La volatilisation forcée est peu efficace pour les HAP car ils sont peu volatils (Park et al., 1990), à l'exception du naphthalène (2 anneaux). L'excavation et l'incinération est une méthode efficace pour éliminer les contaminants mais nécessite des coûts élevés (Ang et Abdul, 1991). L'excavation et l'enfouissement est également très coûteux (Abdul et Gibson,

1991), ne résulte pas en une destruction permanente des contaminants, et le risque d'infiltration d'un lixiviat contaminé dans le sol et la nappe d'eau souterraine est très présent. La biodégradation de contaminants par des micro-organismes est une technologie économique (Jain et al., 1992) et résulte en une détoxification du milieu (Laha et Luthy, 1991). Cependant, les HAP de quatre anneaux et plus semblent davantage récalcitrants à la biodégradation (Laha et Luthy, 1991). Leur forte rétention au sol et leur faible solubilité pourraient être à l'origine de cette résistance car ces molécules hydrophobes seraient moins biodisponibles aux organismes dégradeurs (Aronstein et al., 1991; Jain et al., 1992; Zhang et Miller, 1992; Liu et al., 1995).

1.1.3 Récupération et biodégradation assistée par des tensioactifs

L'utilisation de solutions de tensioactif avec la MPT (figure 1.1) montre un grand potentiel de récupération des COH en augmentant leur solubilité en phase aqueuse et en facilitant ainsi leur extraction du sol (Addul et al., 1990a; Laha et Luthy, 1991; Scheibenbogen et al., 1994; Pennell et al., 1994; Roy et al., 1994).

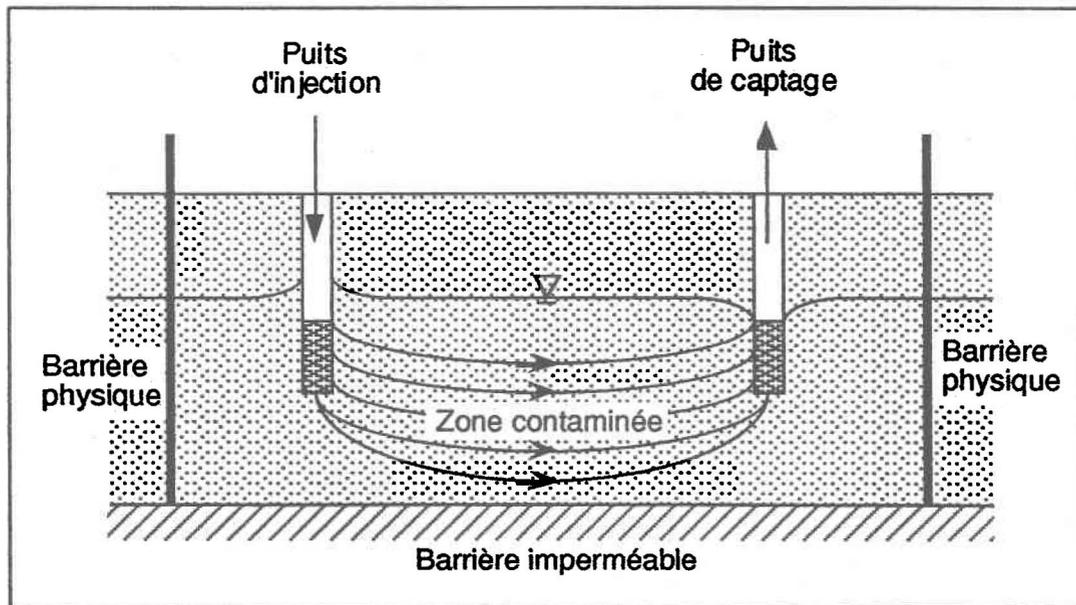


Figure 1.1 Représentation schématique d'une restauration de sol in situ par injection d'une solution de tensioactif avec la méthode de pompage et de traitement (modifiée de Augustijn et al., 1994)

L'addition de ces agents tensioactifs en solution peut aussi être un atout aux procédés de biorestauration des sols en augmentant la biodisponibilité des COH (Parra et al., 1989; Laha et Luthy, 1991). L'agent tensioactif, pour être utilisé, ne doit pas être lui-même une

menace pour l'environnement (Addul et al., 1990a) et pour la faune microbienne ayant la capacité de dégrader les hydrocarbures (West et Harwell, 1992). Il doit être facile à éliminer du sol par voie naturelle ou anthropique (Abdul et Gibson, 1991), donner un bon rendement de récupération des contaminants présents, subir peu de pertes (adsorption, précipitation, ou changement de phase) et être peu coûteux (West et Harwell, 1992).

Les tensioactifs sont des composés amphiphiles car ils possèdent une partie hydrophobe et une partie hydrophile (figure 1.2) sur la même molécule (Laha et Luthy, 1991).

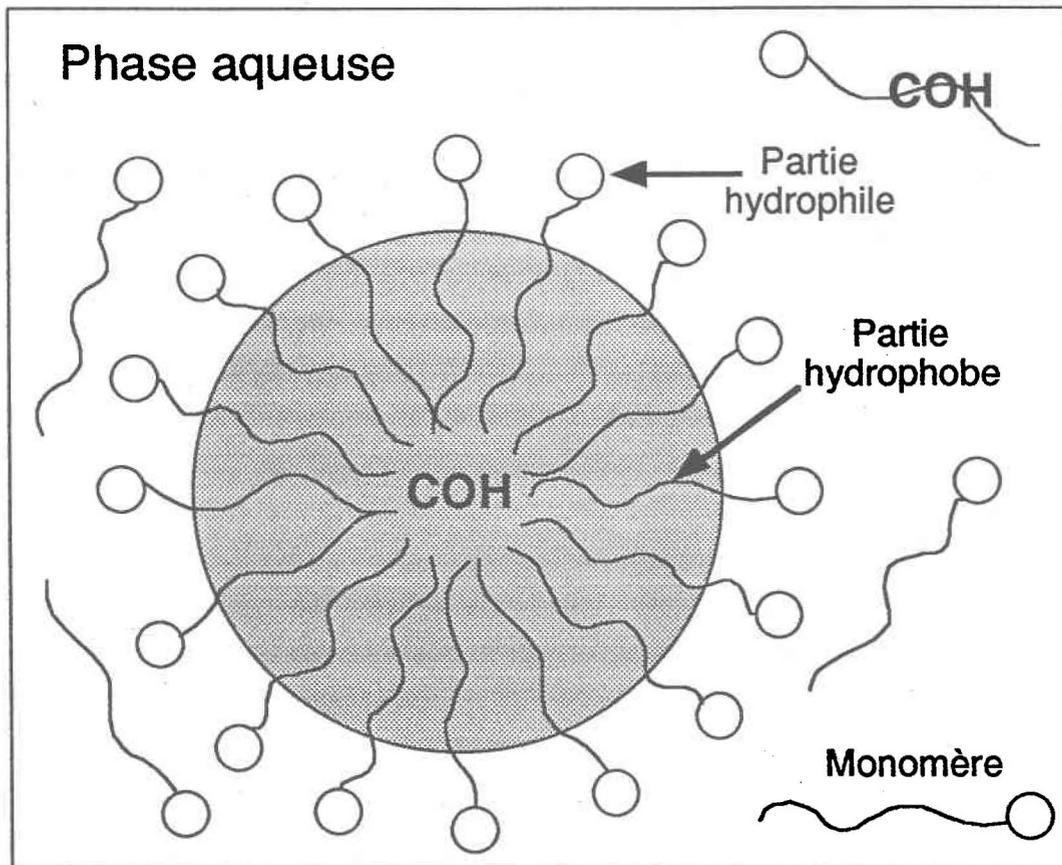


Figure 1.2 Représentation schématique en phase aqueuse de molécules de tensioactif sous forme de micelle et de monomères en concentration supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) et en présence de composés organiques hydrophobes (modifiée de Abdul et al., 1992 et de Edwards et al., 1992b)

L'action des tensioactifs sur les COH est gouvernée par deux mécanismes généraux: la mobilisation et la solubilisation apparente (Abdul et al., 1992; West et Harwell, 1992). La mobilisation est un processus où les tensioactifs en solution diminuent la tension interfaciale entre le contaminant et l'eau et favorisent de cette manière le transfert du COH dans la

phase aqueuse (Abdul et al., 1990a; Ang et Abdul, 1991; West et Harwell, 1992). Le mécanisme de solubilisation apparente survient à partir d'une certaine concentration en tensioactif, la concentration micellaire critique (CMC), où les molécules de tensioactif (monomères) s'agglomèrent pour former des micelles (figure 1.2) dans la phase aqueuse (Laha et Luthy, 1991). Les composés hydrophobes comme les HAP peuvent alors se partitionner à l'intérieur de ces structures micellaires dont l'intérieur est hydrophobe et l'extérieur est hydrophile et en contact avec l'eau (Ang et Abdul, 1991; Abdul et Gibson, 1991; Laha et Luthy, 1991; Abdul et al., 1992; West et Harwell, 1992). Sauf lorsque spécifié autrement, l'utilisation du terme *mobilisation* dans ce mémoire englobe sans distinction les deux mécanismes.

1.1.4 Tensioactifs chimiques

L'intérêt pour l'emploi de tensioactifs chimiques dans les techniques de restauration des sols contaminés a pris beaucoup d'ampleur au cours des dernières années (Rouse et al., 1993). Cependant, plusieurs désavantages sont reliés à leur utilisation. Ils ne sont pas toujours rapidement biodégradables et peuvent ainsi devenir des contaminants à leur tour (Haferburg et al., 1986; Scheibenbogen et al., 1994). À cause de leur propriété tensioactive, ils peuvent aussi disperser les particules argileuses du sol et ainsi entraîner un colmatage des pores du sol (Abdul et Gibson, 1991).

1.1.5 Tensioactifs biologiques

Les tensioactifs biologiques pourraient être une alternative aux tensioactifs chimiques car ils offrent des avantages majeurs. Ils possèdent des structures chimiques et des propriétés tensioactives différentes et plus spécifiques que celles des tensioactifs chimiques, élargissant ainsi les possibilités d'applications (Zajic et Seffens, 1984; Parra et al., 1989; Jain et al., 1991; Georgiou et al., 1992). Ils sont habituellement biodégradables et non-toxiques rendant, de cette manière, leur impact environnemental faible ou nul (Zajic et Seffens, 1984; Haferburg et al., 1986; Parra et al., 1989; Van Dyke et al., 1991; Georgiou et al., 1992). Ces biocomposés sont aussi efficaces dans des applications spécifiques que les tensioactifs chimiques et même parfois davantage (Parkinson, 1985; Parra et al., 1989; Van Dyke et al., 1991). Dans certains cas, ils offrent un meilleur rendement dans des conditions extrêmes de température, de pH et de salinité (Jain et al., 1991).

Les biotensioactifs peuvent être produits de façon relativement simple et à peu de frais (Haferburg et al., 1986). Les substrats de croissance sont souvent peu coûteux mais le faible taux de production et les procédures de purification font que les coûts de production

peuvent être parfois supérieurs à ceux des tensioactifs chimiques (Van Dyke et al., 1991; Fiechter, 1992). Les coûts élevés des tests de toxicité pour un nouveau produit dont l'utilisation doit être approuvée, ainsi que le temps requis pour le développer, augmentent aussi les coûts de ces agents tensioactifs biologiques (Van Dyke et al., 1991). Pour ces raisons, ils sont encore peu employés par l'industrie mais l'intérêt pour ces composés s'accroît de plus en plus car la compatibilité environnementale devient un facteur de plus en plus important dans la sélection de produits industriels.

Plusieurs micro-organismes produisent des composés tensioactifs, de façon extracellulaire ou à la surface de leur cellule, lorsqu'ils croissent dans un milieu ayant une source de carbone (Parra et al., 1989). Il est possible que les micro-organismes relâchent ces agents tensioactifs lorsqu'ils sont en présence de composés organiques peu solubles car la production de biotensioactifs est presque toujours associée à la dégradation de ces contaminants (Guerra-Santos et al., 1984; Zajic et Seffens, 1984; Berg et al., 1990). Les tensioactifs biologiques peuvent être produits in situ (Georgiou et al., 1992) par les organismes indigènes qui utilisent comme substrat les hydrocarbures présents dans le sol contaminé, ou en laboratoire à partir d'hydrocarbures ou de glucides. Il est souvent plus pratique d'utiliser des glucides comme source de carbone car ils sont beaucoup plus solubles et donc plus disponibles (Guerra-Santos et al., 1984).

Le type de biotensioactif produit de façon extracellulaire le plus commun est le glycolipide (Haferburg et al., 1986; Georgiou et al., 1992). Dans cette classe de tensioactifs, les plus étudiés sont les rhamnolipides produits par *Pseudomonas aeruginosa* et les trehalolipides produits par *Rhodococcus erythropolis* (Georgiou et al., 1992). La bactérie *Pseudomonas aeruginosa* est un des micro-organismes les plus connus synthétisant des tensioactifs (Haferburg et al., 1986). Les bactéries appartenant à son genre sont couramment retrouvées dans les sols (Zhang et Miller, 1992) et possèdent une haute activité extracellulaire émulsifiante (Jain et al., 1992). *Pseudomonas aeruginosa* synthétise des tensioactifs vers la fin de sa phase exponentielle de croissance (Haferburg et al., 1986). Elle produit deux types de rhamnolipides anioniques R-1 et R-2 (figure 1.3) possédant respectivement deux et une molécules de rhamnose (Reiling et al., 1986; Van Dyke et al., 1993a). Leur partie lipophile est composée de deux molécules d'acide β -hydroxydécanoïque. Le nom chimique du rhamnolipide R-1 est le 2-O- α -L-rhamnopyranosyl- α -L-rhamnopyranosyl- β -hydroxydécanyol- β -hydroxydécanoate et celui du R-2 est le α -L-rhamnopyranosyl- β -hydroxydécanyol- β -hydroxydécanoate (Van Dyke et al., 1993a).

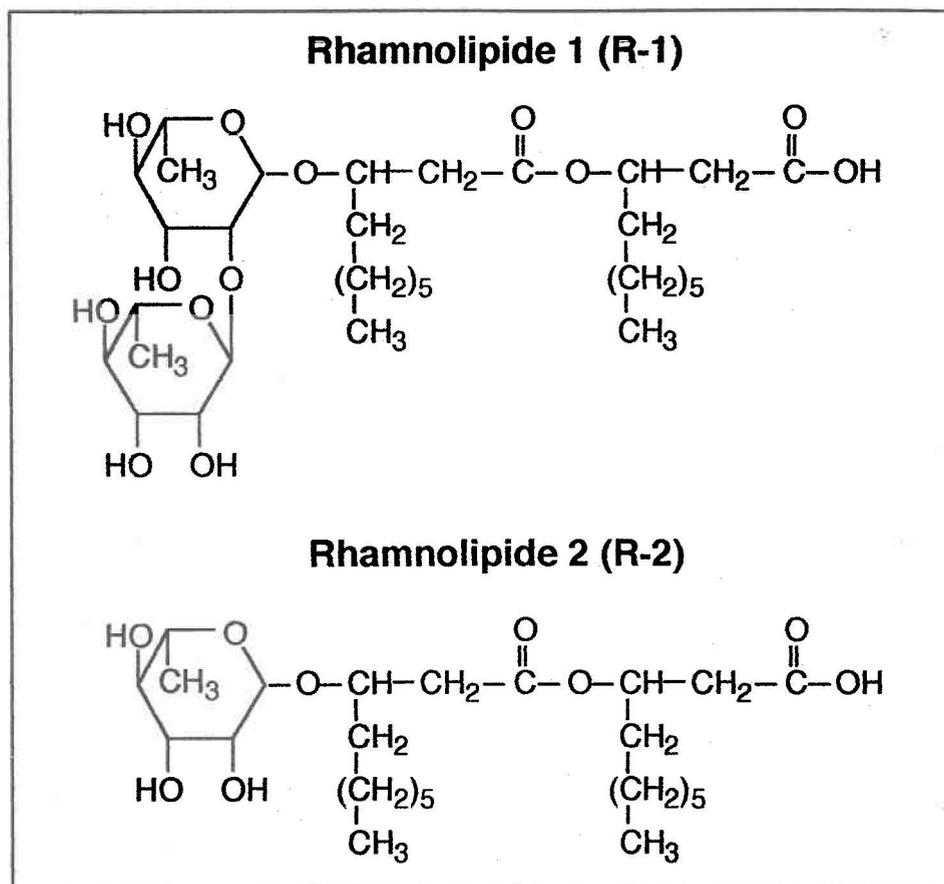


Figure 1.3 Structure des rhamnolipides fabriqués par *Pseudomonas aeruginosa* (tirée de Van Dyke et al., 1993a)

1.2 Approche expérimentale

1.2.1 Procédure utilisée

Dans le cadre de cette recherche, les essais de mobilisation ont été réalisés en colonne de sol. Le sol est d'abord artificiellement contaminé par du pyrène (contenant une proportion de ^{14}C -pyrène pour fins de dosage), mis en colonne, puis saturé en eau. La mobilisation du pyrène se fait ensuite par l'injection d'une solution de tensioactif préalablement produit en laboratoire au moyen de la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* UG2. Le lixiviat à la sortie est ensuite dosé au compteur à scintillation liquide afin de quantifier le pyrène mobilisé.

1.2.2 Objectifs

L'objectif général de cette étude est de quantifier en colonne l'efficacité d'un tensioactif biologique produit par *Pseudomonas aeruginosa* UG2 à mobiliser le pyrène adsorbé sur un sol saturé en eau. Les objectifs spécifiques sont les suivants:

8 Mobilisation d'un hydrocarbure aromatique polycyclique par un tensioactif biologique

- Évaluer la différence de récupération du pyrène avec des solutions d'injection contenant des concentrations différentes en biotensioactif
- Comparer le rendement du biotensioactif produit par *Pseudomonas aeruginosa* UG2 avec celui d'un tensioactif chimique, le dodécyle sulfate de sodium (DSS)
- Vérifier si la vitesse d'écoulement de la solution de biotensioactif à l'intérieur de la colonne influence la quantité de pyrène mobilisé
- Déterminer si l'augmentation du temps de contact entre la solution de biotensioactif et le pyrène au moyen d'un arrêt temporaire de l'écoulement influence la quantité de pyrène mobilisé
- Vérifier le degré d'adsorption du biotensioactif sur le sol

2 THÉORIE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

Dans ce chapitre, il sera d'abord question des fluides lourds immiscibles dans l'eau (FLIE) et de leur comportement dans l'aquifère. En réalité, les HAP sont généralement compris à l'intérieur d'un FLIE constitué de plusieurs hydrocarbures telle la créosote. Le destin des HAP dans le sol étant grandement contrôlé par le processus d'adsorption, une partie importante de ce chapitre est y ensuite consacré. Les fondements de la relation de Freundlich pour décrire l'adsorption, les relations empiriques utiles pour connaître le degré d'hydrophobicité d'un composé et l'influence de différents facteurs sur le processus y sont entre autres abordés. La section suivante discute des caractéristiques, des propriétés et des types de tensioactifs ainsi que de leur destin dans le sol. Un sommaire de la littérature suit sur la production de tensioactifs biologiques par des micro-organismes, puis sur la mobilisation et la mise en solution de COH par des tensioactifs dans différents systèmes (milieu aqueux, suspensions de sol dans l'eau et milieu poreux), thème central de cette recherche. La dernière partie du chapitre discute des processus de biodégradation des composés organiques par les micro-organismes, des facteurs influençant la dégradation, du rôle des tensioactifs dans la biorestauration et des facteurs à considérer lors de l'utilisation de cette technique.

2.1 Contamination de l'environnement souterrain par des fluides lourds immiscibles dans l'eau

2.1.1 Créosote

Les HAP retrouvés dans un site contaminé sont souvent compris dans un mélange d'hydrocarbures, telle la créosote. Selon Feenstra et Cherry (1990), la proportion typique de HAP contenus dans la créosote est de 60% et le pyrène seul y représente 5%. Les proportions des composés de la créosote varient cependant selon la source de charbon dont ils proviennent et selon les procédés de fabrication et de raffinage employés pour la produire. Les autres constituants de la créosote sont les composés phénoliques et les BTEX (composés aromatiques). La créosote est utilisée comme agent de préservation du bois depuis une certaine d'année en Amérique du Nord. Au cours de ces années, les pertes de créosote lors de sa manipulation ont eu pour effet de créer des accumulations significatives dans le sous-sol en certains endroits.

Bien que la créosote soit immiscible avec l'eau, la solubilité effective de ses composés est souvent supérieure de plusieurs ordres de grandeur aux concentrations normales retrouvées dans l'eau potable. Il suffit de quelques microgrammes par litre d'eau de composés provenant de la créosote pour que des risques potentiels pour la santé

s'ensuivent. La solubilisation des composés de la créosote dans l'eau souterraine dépend de la solubilité de chacun des constituants dans l'eau et de la proportion qu'ils représentent dans la créosote. Les HAP purs sont à l'état cristallin à la température de la pièce et leur valeur de solubilité (S_E) retrouvée dans la littérature est celle mesurée lorsque la phase solide du composé pur est dissoute dans l'eau. Dans le cas d'un mélange d'hydrocarbures liquide tel que la créosote, il faut utiliser la solubilité du composé lorsqu'il est à l'état liquide (S_L) plutôt que celle lorsqu'il est à l'état solide (S_E) (Shiu et al., 1988). Les valeurs de solubilité des HAP à l'état liquide peuvent être de 3 à 200 fois supérieures aux valeurs de S_E ; à titre d'exemple, Miller et al. (1985) ont évalué, par une équation thermodynamique, la solubilité du pyrène en phase liquide à 2,67 mg/L tandis que celle mesurée du composé pur dans l'eau est de 0,135 mg/L, soit vingt fois inférieure. La concentration d'un HAP dans l'eau en équilibre avec la créosote peut être calculée à l'aide de la relation suivante (Feenstra et Cherry, 1990):

$$C_E = X S_L \quad (2.1)$$

où X représente la fraction molaire du composé dans la créosote.

2.1.2 Problématique des fluides lourds immiscibles dans l'eau

La créosote appartient au groupe des fluides lourds immiscibles dans l'eau (FLIE), mieux connus sous le terme anglais "dense non-aqueous phase liquids" (DNAPL). Ces fluides sont insolubles dans l'eau et plus denses que celle-ci. Ils peuvent donc pénétrer le sous-sol en s'écoulant de la zone non-saturée à la zone saturée, continuer leur migration verticalement dans l'aquifère et s'accumuler au-dessus d'une barrière imperméable lorsqu'ils en rencontrent une ou cheminer latéralement le long de celle-ci (Conrad et al., 1992). Lors de cette migration, ils peuvent s'accumuler en certains endroits ou être emprisonnés dans les pores du sol par capillarité. La force capillaire est proportionnelle à la tension interfaciale entre l'eau et le contaminant, au degré de mouillabilité de celui-ci sur les particules de sol, et inversement proportionnelle à la dimension des pores. La quantité de fluide isolé et retenu dans les pores se nomme la saturation résiduelle (Powers et al., 1992). Le fluide résiduel est difficile à récupérer et, à long terme, ses constituants peuvent se dissoudre dans l'eau souterraine et constituer une source de contamination.

2.1.3 Récupération des FLIE assistée par des tensioactifs

L'emploi de solutions de tensioactif permet de diminuer la tension interfaciale et de réduire ainsi la force de capillarité retenant le fluide. Ceci a pour conséquence de provoquer le

déplacement des fluides trappés dans les pores (Abdul et al., 1990a) qui peuvent être subséquemment mobilisé par le tensioactif et transportés dans l'eau souterraine à travers le sol (Ang et Abdul, 1991). Des essais en colonne effectués par Falatko et Novak (1992) montrent que la mise en solution par des tensioactifs de composés organiques dissous dans un autre fluide (essence, huile minérale) semble être influencée par le type de fluide. Par ailleurs, selon Fountain et al. (1991), une baisse de tension interfaciale trop importante peut faire migrer les FLIE plus bas dans l'aquifère et entraîner la contamination des couches sous-jacentes. Pour contourner cet obstacle, il recommande d'optimiser un mélange de tensioactifs capable de mettre en solution les polluants organiques sans réduction excessive de la tension interfaciale. La méthode de récupération assistée par des tensioactifs est très utilisée par l'industrie pétrolière pour augmenter le rendement d'extraction du pétrole (Addul et al., 1990a). Le pétrole brut est d'abord extrait par simple pompage et, en deuxième lieu, l'injection de solutions de tensioactifs chimiques permet de récupérer une proportion significative de la partie résiduelle du produit. Dans ce cas-ci, la récupération du produit n'est pas complète et la possibilité de contaminer le système poreux par les tensioactifs n'est pas considérée. Dans le domaine de la réhabilitation des sites contaminés, l'objectif premier est de récupérer ou de biodégrader la quasi-totalité des contaminants présents en réduisant leur concentration sous les niveaux des normes en vigueur. Il est important également que l'agent tensioactif utilisé ne devienne pas un contaminant à son tour.

2.2 Adsorption des HAP au sol

Le phénomène d'adsorption est très important dans la détermination du sort des composés organiques hydrophobes dans les aquifères (Dzombak et Luthy, 1984). Leur concentration en phase aqueuse dépend fortement de l'équilibre d'adsorption / désorption de ces COH avec la matrice de sol. La partage d'un contaminant entre les phases liquide et solide peut retarder significativement sa migration et peut également influencer sa dégradation biologique et chimique (Karickhoff et al., 1979; McCarthy et al., 1981; Dzombak et Luthy, 1984; Rao, 1990; Weissenfels et al., 1992).

Karickhoff et al. (1979) et Means et al. (1980) ont étudié l'adsorption de plusieurs HAP sur différents types de sols et de sédiments. Les travaux de Karickhoff et al. (1979) portaient sur la partition hydrophobe de 7 HAP et de 3 autres COH sur les fractions granulométriques (argile, limon, sable) de sédiments d'étang et de rivière. Ceux de Means et al. (1980) concernaient l'adsorption de 4 HAP, possédant des caractéristiques chimiques et structurales différentes, sur des échantillons de sédiments et de sols présentant un large

éventail de valeurs quant à leurs propriétés physicochimiques. Dans les deux cas, les concentrations des HAP adsorbés et en phase aqueuse ont été mesurées et ont été décrites à l'aide de l'équation de Freundlich (équation 2.2).

$$S = K_d C^{1/n} \quad (2.2)$$

où S est la concentration à l'équilibre du composé adsorbé à la phase solide, C représente la concentration à l'équilibre du composé dans la phase aqueuse, K_d est le coefficient de partition sol / eau et $1/n$ est une constante reliée à la capacité d'adsorption à la surface de la phase solide (Means et al., 1980). Cette relation est utile pour évaluer les caractéristiques d'adsorption des HAP dans un système eau-sol (Dzombak et Luthy, 1984). Dans tous les systèmes HAP-matrice étudiés par Karickhoff et al. (1979) et Means et al. (1980), la relation traduisant le mieux les résultats obtenus était l'équation de Freundlich avec une valeur de constante $1/n$ voisine de l'unité (équation 2.3).

$$S = K_d C \quad (2.3)$$

Karickhoff et al. (1979) ont également analysé l'adsorption d'un mélange de composés hydrophobes constitué principalement de HAP. Chaque HAP du mélange s'adsorbait indépendamment selon son isotherme linéaire respectif.

Means et al. (1980) ont effectué des régressions linéaires entre les valeurs de K_d mesurées et les valeurs des propriétés physicochimiques des substrats (pH, capacité d'échange cationique, pourcentages d'azote total, de carbone organique, d'argile total, de chacun des types d'argile, de silicium, d'aluminium et de fer). Les valeurs de K_d étaient hautement corrélées avec la fraction en carbone organique naturel du substrat (f_{oc}) et il n'existait pas d'autres relations significatives entre K_d et chacune des autres propriétés physicochimiques. Cette corrélation a été définie par Karickhoff et al. (1979) de cette façon:

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (2.4)$$

où K_{oc} est le coefficient de partition carbone organique / eau du COH. Les expériences de Karickhoff et al. (1979) montraient aussi que le coefficient de partition sol / eau (K_d) était relativement indépendant du contenu en sel (NaCl) et des concentrations de sol ou de sédiment en suspension dans l'eau.

Means et al. (1980) et Karickhoff et al. (1979) ont mesuré les valeurs de coefficient de partition octanol / eau (K_{ow}) pour plusieurs HAP et autres COH et ont trouvé une excellente corrélation linéaire entre K_{ow} et K_{oc} :

$$\text{Means et al. (1980):} \quad \log K_{oc} = \log K_{ow} - 0,317 \quad r^2 = 0,98 \quad (2.5)$$

$$\text{Karickhoff et al. (1979):} \quad \log K_{oc} = \log K_{ow} - 0,21 \quad r^2 = 1,00 \quad (2.6)$$

Déterminées à partir de ces deux équations, les valeurs logarithmiques de K_{oc} pour les HAP analysés lors des deux études varient entre 3,15 (Karickhoff et al., 1979) pour le naphthalène (2 anneaux) et 6,18 (Means et al., 1980) pour le 1,2;5,6-dibenzanthracène (5 anneaux). En insérant l'équation 2.4 dans l'équation 2.3, on s'aperçoit que plus le coefficient de partition carbone organique / eau (K_{oc}) propre à chaque HAP est grand, plus la concentration du composé adsorbé (S) augmente. De même, l'adsorption augmente avec la fraction de carbone organique de la matrice. Les valeurs de K_{oc} des HAP étudiés par Karickhoff et al. (1979) et Means et al. (1980) montrent par ailleurs que plus le nombre d'anneaux benzéniques d'une molécule de HAP est grand, plus sa tendance à s'adsorber est élevée. D'autres études d'adsorption réalisées par Means et al. (1982) avec des HAP possédant des radicaux amine et carboxyle montrent que la nature et la charge des groupes fonctionnels pour des molécules de même dimension peuvent influencer le degré d'adsorption de ces molécules. Finalement, la solubilité en phase aqueuse (S_E) des HAP est inversement proportionnelle à K_{oc} ; Means et al. (1980) pour 22 composés (équation 2.7) et Karickhoff et al. (1979) pour 10 composés (équation 2.8) ont établi une relation entre ces deux paramètres:

$$\log K_{oc} = -0,686 \log S_E + 4,273 \quad r^2 = 0,93 \quad (S_E \text{ est en } \mu\text{g/L}) \quad (2.7)$$

$$\log K_{oc} = -0,54 \log S_E + 0,44 \quad r^2 = 0,94 \quad (S_E \text{ est en fraction molaire}) \quad (2.8)$$

Les valeurs expérimentales de S_E des HAP varient entre 31700 $\mu\text{g/L}$ pour le naphthalène et 0,14 $\mu\text{g/L}$ pour le coronène, HAP de 7 anneaux (Mackay et Shiu, 1977).

Plusieurs auteurs ont étudié la partition des COH dans le sol ou les sédiments. Les études de Chiou et al. (1977; 1979) sur 15 composés comprenant des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, des acides aromatiques, des pesticides organochlorés et organophosphorés ainsi que sur des biphényles polychlorés (BPC) révélaient également que le contenu en matière organique dans le sol contrôlait grandement l'adsorption des COH sur le sol et que la solubilité d'un composé pouvait aussi permettre une estimation raisonnable de son degré de distribution entre le carbone organique et l'eau (équation 2.9) ou entre l'octanol et l'eau.

$$\log K_{oc} = -0,557 \log S_E + 4,040 \quad r^2 = 0,99 \quad (S_E \text{ est en } \mu\text{mole/L}) \quad (2.9)$$

L'isotherme d'adsorption linéaire ainsi que la prédiction de l'adsorption avec la valeur de K_{oc} doivent, dans certains, cas être utilisées avec réserve pour les HAP. Les recherches de Karickhoff et al. (1979) semblent montrer que les isothermes d'adsorption pour différents HAP sur des sédiments d'étangs et de rivières sont linéaires pour des concentrations en phase aqueuse à l'équilibre allant jusqu'à 60-70% de la solubilité du composé dans l'eau. Les expériences réalisées par McCarty et al. (1981) sur une matrice de silice montrent que lorsque le contenu en carbone organique de la matrice est faible, l'influence de la nature de la surface minérale (sable, argile) sur la partition de composés organiques peut devenir significative (exemple: lorsque $f_{oc} < 0,0001$ pour le naphthalène). Les expériences de Means et al. (1982) sur des HAP possédant une fonction amine montrent que ces composés peuvent interagir avec la matrice inorganique (montmorillonite) du sol lorsque le contenu en montmorillonite est plus de 10 fois supérieur à celui du carbone organique. Dans ce cas, le K_{oc} calculé à partir des équations 2.5 et 2.7 sous-estime le K_{oc} mesuré avec les sols ayant un très faible contenu en carbone organique. Finalement, l'adsorption des composés hydrophobes étudiés par Karickhoff et al. (1979) sur les fractions sableuses était beaucoup moins importante que celle sur les fractions fines (valeurs de K_{oc} 50-90% inférieures). Ces fractions sableuses avaient d'ailleurs un contenu en carbone organique de 70 à 97% inférieur à celui des autres fractions granulométriques. En général, le carbone organique du sol se trouve majoritairement associé aux particules de limon et d'argile (Goyer et al., 1995).

Il semble que le processus d'adsorption des COH comprendrait deux étapes où une part de l'adsorption s'effectuerait entre quelques minutes et quelques heures, et l'autre part serait contrôlée par une cinétique lente qui s'effectuerait en jours ou en semaines (Karickhoff, 1980; Lee et al., 1988). Au cours de la seconde étape du processus d'adsorption, le composé hydrophobe diffuserait vers des sites du réseau complexe tridimensionnel de la matière organique qui ne sont pas directement accessibles pour la phase aqueuse (Karickhoff, 1980; Rao, 1990). Lors des expériences de Karickhoff (1980), après 60 minutes de temps de contact entre un HAP (phénanthrène ou pyrène) et un sédiment mis en suspension dans une solution aqueuse du HAP, 80-98% du processus d'adsorption était réalisé. De même, lors des expériences de Karickhoff et al. (1979), l'équilibre d'adsorption était atteint en moins de 24 heures pour une famille de composés hydrophobes peu solubles ($< 0,5$ mg/L), composée principalement de HAP (3 à 4 anneaux). D'après les travaux de Karickhoff (1980), le processus inverse de désorption est également gouverné par une étape rapide suivie d'une étape lente. Au cours de cette deuxième étape, la vitesse du processus de désorption est généralement semblable à celle du processus

d'adsorption. Par ailleurs, lorsque le temps de contact augmente entre un composé hydrophobe et une matrice lors du processus d'adsorption, le pourcentage de composé extractible au moyen d'un solvant diminue (Karickhoff, 1984).

Dzombak et Luthy (1984) affirment que le degré avec lequel un composé organique s'adsorbe au sol dépend aussi de la nature de la matière organique du sol. Les substances organiques naturelles du sol n'auraient pas toutes la même affinité pour les COH. Dans la plupart des sols, la matière organique est constituée majoritairement de substances humiques et ses propriétés varient selon la source et le degré d'humification (Dzombak et Luthy, 1984). Cependant, les études de Karickhoff et al. (1979) et de Means et al. (1980) semblent suggérer que la capacité d'adsorption d'un sol ou d'un sédiment ayant la même valeur de f_{oc} est semblable.

La mobilité des HAP en milieu poreux peut être augmentée lorsqu'il y a présence d'une quantité significative de matière organique dissoute (MOD) (Chiou et al., 1986; Rao, 1990) et que le contenu en carbone organique du sol est faible (Johnson et Amy, 1995). La capacité des substances humiques à augmenter la désorption des HAP du sol dépend des interactions HAP-MOD, HAP-sol et MOD-sol, de même que de la cinétique de ces interactions (Johnson et Amy, 1995). Les contaminants peuvent s'associer avec ces macromolécules naturelles et être transportés avec elles dans l'eau souterraine (Rao, 1990). Les effets sont plus marquants pour les HAP davantage hydrophobes; par ailleurs, les molécules de MOD de masse plus élevée et de faible polarité sont plus efficaces à désorber les HAP du sol (Chiou et al., 1986; Johnson et Amy, 1995). Enfin, l'affinité des COH pour la MOD est plus importante lorsque cette matière provient directement du sol plutôt que de l'environnement aquatique et lorsqu'elle est de nature humique plutôt que de nature fulvique (Chiou et al., 1986). Selon Abdul et al. (1990b), l'association COH-acides humiques se ferait par l'incorporation des COH à l'intérieur de structures hydrophobes formées par l'agglomération de molécules d'acides humiques.

Durant l'écoulement de l'eau souterraine à travers le milieu poreux, l'hypothèse que les conditions d'adsorption des COH sont à l'équilibre est valide lorsque l'adsorption est très rapide ou instantanée par rapport à l'advection qui contrôle le transport de l'eau et du soluté (Dzombak et Luthy, 1984; Lee et al., 1988; Edwards et al., 1992a). Lors de l'écoulement de l'eau souterraine, le transfert de masse du contaminant (par adsorption) de la phase aqueuse à la phase solide provoque un retard dans l'avancement du front du contaminant (Dzombak et Luthy, 1984). Si le processus d'adsorption est rapide et réversible, et s'il peut

être décrit par un isotherme d'adsorption linéaire (c'est le cas de plusieurs COH tels les HAP), alors le retard (R) dans la vitesse du front du contaminant par rapport à celle de l'eau souterraine peut être décrit par l'équation 2.10 (Dzombak et Luthy, 1984; Ptacek et al, 1987; Lee et al., 1988; Domenico et Schwartz, 1990) :

$$R = 1 + \frac{\rho}{n} K_d \quad (2.10)$$

où ρ est la densité apparente sèche du sol et n est la porosité du sol. L'inverse du facteur retard correspond à la vitesse relative du contaminant par rapport à celle de l'eau souterraine. À cause de leur nature hydrophobe, les COH s'adsorbent sur le matériel géologique et, par conséquent, vont migrer plus lentement dans l'aquifère que l'eau souterraine elle-même (Dzombak et Luthy, 1984; Feenstra et Cherry, 1990).

Pour pouvoir employer des tensioactifs avec la MPT (méthode de pompage et de traitement de l'eau souterraine) dans la récupération de COH du sol, il faut que les agents amphiphiles, en plus de favoriser la désorption des composés, puissent également faciliter leur transport à travers l'aquifère. Avec une solution de HPCD (hydroxypropyl- β -cyclodextrine) concentrée à 1% (p/v), Brusseau et al. (1994) ont pu augmenter en colonne de sol le transport de plusieurs composés organiques peu polaires; les facteurs retard de l'anthracène et du pyrène étaient respectivement 26 et 67 fois moins élevés que ceux obtenus en absence de HPCD. L'influence du HPCD sur le transport de COH a pu également être décrite par l'équation suivante:

$$R = 1 + \frac{\rho}{n} \left(\frac{K_d}{1 + X K_{HPCD}} \right) \quad (2.11)$$

où X représente la concentration en HPCD dans la solution (g/cm^3) et K_{HPCD} est le coefficient de partition décrivant la distribution du COH entre le HPCD et l'eau (cm^3/g).

L'adsorption de HAP sur des colloïdes présents dans l'eau souterraine tels que la MOD, les micro-organismes, les microémulsions de FLIE, et les précipités minéraux peut aussi favoriser le transport de ces composés hydrophobes (Enzinger et Ahlert, 1987; Rao, 1990). Avec une concentration de 5×10^7 bactéries/mL, Jenkins et Lion (1993) ont augmenté significativement le transport du phénanthrène en colonne de sol en réduisant son facteur retard de 25%.

2.3 Tensioactifs

2.3.1 Caractéristiques et propriétés

Les tensioactifs sont des agents qui se concentrent et agissent aux interfaces telles que les interfaces air-eau, hydrocarbure-eau, solide-eau et solide-solide (West et Harwell, 1992). En solution dans l'eau, l'extrémité hydrophile du tensioactif est ionique ou polaire et sa partie hydrophobe est nonpolaire. Le comportement chimique des tensioactifs est plus influencé par la nature de leur extrémité hydrophile que par celle de leur extrémité hydrophobe (degré de ramification, nombre d'atomes de carbone, aromaticité). D'une concentration nulle à une concentration en tensioactif spécifique appelée CMC (propre à chaque tensioactif), les molécules de tensioactif en phase aqueuse existent principalement sous forme de monomère. En augmentant la concentration en tensioactif à l'intérieur de cet intervalle, le nombre de monomères augmente et la tension superficielle diminue. À partir de la CMC, la concentration en monomères cesse d'augmenter et les molécules qui s'ajoutent s'agglomèrent pour former des micelles tandis que la tension superficielle est à son minimum (Edwards et al., 1991; Zhang et Miller, 1992). La tension superficielle signifie la tension existant à l'interface air-eau et est synonyme aussi de tension de surface. Les valeurs de CMC typiques des tensioactifs varient entre 0,1 et 10 mmoles/L (West et Harwell, 1992). Dans une micelle, les extrémités hydrophiles des molécules sont orientées vers l'extérieur en contact avec la phase aqueuse et leur extrémité hydrophobe se trouve à l'intérieur de l'agglomération. West et Harwell (1992) comparent une micelle à une goutte d'huile avec une enveloppe polaire ou ionique dont le diamètre serait de 3 à 4 nm.

Les tensioactifs chimiques sont classés selon la nature de la tête hydrophile de la molécule. Ils sont anioniques (tête chargée négativement), cationiques (tête chargée positivement), nonioniques (aucune charge) ou amphotères (charges négative et positive).

Les agents biotensioactifs sont classés selon la nature biochimique de leur molécule: ce sont des glycolipides, des lipopeptides, des phospholipides, des complexes polysaccharides-protéines, des acides gras ou des lipides neutres (Zajic et Seffens, 1984; Georgiou et al., 1992). Leur partie nonpolaire est constituée d'une longue chaîne d'acide gras et leur groupement hydrophile est constitué soit de mono-, di- ou polysaccharides, d'acides carboxyliques, d'acides aminés, de peptides, de phosphate ou d'une fonction alcool (Parra et al., 1989; Georgiou et al., 1992). Un des types de biotensioactif le plus commun est le glycolipide, et dans cette classe de tensioactif, les rhamnolipides (anioniques) produits par *Pseudomonas aeruginosa* sont parmi les plus étudiés (Haferburg et al., 1986; Georgiou et al., 1992). Les propriétés physicochimiques des tensioactifs

biologiques, telles que la diminution de la tension interfaciale ou leur stabilité face à des changements de température ou de pH, sont comparables à celles des tensioactifs synthétiques (Georgiou et al., 1992).

2.3.2 Destin des tensioactifs dans le sol

Le comportement et le destin des tensioactifs dans le sol est contrôlé principalement par le phénomène d'adsorption (Kuhnt, 1993). Dans des applications pratiques comme les travaux de restauration de sols contaminés, les pertes par adsorption signifient une réduction en phase aqueuse de la concentration active en tensioactif disponible pour mettre en solution, mobiliser et transporter les COH à travers le milieu poreux; ces pertes peuvent se traduire par un coût additionnel significatif en matériel (Vigon et Rubin, 1989; Liu et al., 1992; West et Harwell, 1992).

Dans la plupart des sols, les tensioactifs anioniques sont faiblement adsorbés mais ont un effet plus dispersant sur les particules fines et ont plus tendance à précipiter que les autres tensioactif, ce qui peut provoquer l'obstruction des pores du sol (West et Harwell, 1992; Kuhnt, 1993). Selon West et Harwell (1992), tout facteur diminuant la CMC (ex: un mélange de tensioactifs anioniques et nonioniques) peut réduire la susceptibilité d'un tensioactif à précipiter. Un bon nombre d'agents cationiques sont retenus à la surface des minéraux argileux, des substances humiques ou d'autres composés chargés négativement. Le pH et la capacité d'échange cationique influencent beaucoup le degré d'adsorption de ces deux types de tensioactifs. Hormis les liaisons hydrogènes et celles de van der Waals, les processus d'adsorption des tensioactifs nonioniques avec le sol sont peu connus. Il est admis cependant qu'ils s'adsorbent plus au sol que les tensioactifs anioniques (West et Harwell, 1992) et que leur solubilité dans l'eau semble avoir une grande influence sur leur degré d'adsorption (Kuhnt, 1993).

Sur des expériences en colonne de sol menées par Adeel et Luthy (1995), le transport du tensioactif nonionique Triton X-100, un alkylphénol polyoxyéthylène (APPOE), à travers un sable fin aquifère semblait être contrôlé par deux étapes d'adsorption différentes. Lors de la première étape, la surface du sable est couverte partiellement par des monomères et l'adsorption est très rapide alors que lors de la seconde étape, des arrangements plus structurés se forment (ex: double couche) et l'adsorption est ralentie. De plus, le temps nécessaire à la désorption par élution de la totalité du tensioactif retenu au sol est considérable, ce qui laisse croire qu'une certaine quantité de tensioactif pourrait demeurer dans le sol lors de la réhabilitation d'un sol contaminé. Dans des mélanges eau-sol,

l'adsorption de tensioactifs nonioniques (APPOE et alkyle polyoxyéthylène (APOE)) atteignait 65 à 95% de la quantité initiale présente lorsque leur concentration était de 0,1% (p/v) et baissait entre 4 et 80% pour une concentration de 1% (Vigon et Rubin, 1989). La quantité adsorbée semblait proportionnelle à la longueur du groupement hydrophobe (alkyle) et inversement proportionnelle au nombre de groupes OE (oxyéthylène).

Dans des suspensions de sol, des concentrations de 0,5, 1, 2 et 5 g/L en rhamnolipides de *Pseudomonas aeruginosa* UG2 ont conduit à une adsorption au sol dans des proportions respectives de 74, 49, 38 et 20% (Van Dyke et al., 1993a). Des agents anioniques composés de deux parties hydrophiles identiques (sulfonates) subissaient moins de pertes par les processus de précipitation et d'adsorption que ceux n'en possédant qu'une seule, et semblaient moins susceptibles de s'adsorber sur le sol que les tensioactifs nonioniques analysés par d'autres auteurs (Rouse et al., 1993). Les résultats de Jafvert et Heath (1991) montrent qu'à des concentrations voisinant la CMC, la précipitation du tensioactif anionique dodécyle sulfate de sodium (DSS) est le principal mécanisme de perte dans la plupart des sols naturels.

À l'échelle du terrain, Thurman et al. (1986) ont examiné le mouvement et le sort de trois types de tensioactifs anioniques dans un aquifère: l'alkyle benzène sulfonate (ABS), l'alkyle sulfonate linéaire (ASL) et le DSS. Ces tensioactifs proviennent de détergents contenus dans les effluents traités par une usine de traitement des eaux usées secondaire située sur le site. Ces effluents contenaient aussi une concentration relativement constante de bore à cause de son usage comme agent de blanchiment dans les savons et détergents. Le tensioactif ABS se dégradait peu ou pas et semblait être transporté dans l'aquifère à la même vitesse que les ions majeurs (conductivité spécifique) et le bore, qui ont servi de traceur conservatif de l'eau souterraine. Inversement, les deux autres agents tensioactifs (ASL et DSS) se dégradèrent rapidement dans les premiers 300 mètres en aval de la source.

2.4 Production de biotensioactifs

2.4.1 Processus de synthèse

Plusieurs organismes dégradateurs d'hydrocarbures produisent des agents tensioactifs (Laha et Luthy, 1991). Les organismes pouvant produire des tensioactifs biologiques peuvent être des levures, des bactéries ou des champignons filamenteux (Fiechter, 1992; West et Harwell, 1992). Le principal rôle physiologique du tensioactif biologique serait de permettre aux micro-organismes de croître sur des substrats immiscibles dans l'eau en réduisant la

tension interfaciale (eau-substrat) et rendant ainsi les substrats plus facilement disponibles par l'augmentation de leur surface de contact (Zajic et Seffens, 1984; Fiechter, 1992). Les propriétés hydrophobes de l'extérieur des membranes des cellules peuvent également permettre aux micro-organismes d'adhérer sur les molécules d'hydrocarbures (Haferburg et al., 1986). Ces processus faciliteraient l'absorption de ces hydrocarbures à l'intérieur des cellules bactériennes où ils peuvent être métabolisés lorsque les enzymes appropriés sont présents (Haferburg et al., 1986; Berg et al., 1990). Un autre rôle physiologique de ces biocomposés serait leur effet antibiotique sur plusieurs micro-organismes (Fiechter, 1992). La nature de la source de carbone, l'aération, la température, le pH et parfois des limites nutritionnelles sont des paramètres qui influencent la structure d'un tensioactif et la quantité produite par les micro-organismes. Il y a des micro-organismes qui produisent des tensioactifs seulement lorsqu'ils croissent en présence d'hydrocarbures, d'autres seulement lorsqu'ils sont en présence de substrats solubles (ex: glucides ou acides aminés) et finalement certains (ex: *P. aeruginosa*) peuvent en produire en présence d'un composé soluble ou insoluble dans l'eau (Georgiou et al., 1992). Les biotensioactifs sont surtout excrétés par la cellule (extracellulaire) mais peuvent aussi être produits sur la surface de la membrane cellulaire du micro-organisme (ex: phospholipide) (Haferburg et al., 1986; Van Dyke et al., 1991).

2.4.2 Production en laboratoire

Aucune étude dans la littérature parcourue ne porte sur la production in situ de tensioactifs biologiques par les micro-organismes naturels du sol. Les agents biotensioactifs semblent tous être produits en laboratoire par des micro-organismes sélectionnés ou indigènes. Cette façon de faire permet entre autres de choisir le meilleur substrat (source de carbone) et d'optimiser le milieu de culture pour obtenir le taux de production le plus élevé. Jain et al. (1991) ont mis au point une méthode dite "drop-collapsing test" permettant de cibler les micro-organismes produisant des tensioactifs. Cette méthode a l'avantage d'être beaucoup plus rapide et moins laborieuse que la méthode conventionnelle qui consiste à faire croître les micro-organismes individuellement pendant plusieurs jours dans un milieu liquide contenant les substrats appropriés.

2.4.2.1 Rhamnolipides synthétisés par *Pseudomonas aeruginosa*

Dans cette étude, le choix du tensioactif biologique s'est arrêté sur le mélange de rhamnolipides (anioniques) produit par la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* à cause de sa facilité de production et de ses propriétés tensioactives (tension de surface et CMC).

Edwards et Hayashi (1965) ont produit un rhamnolipide à partir de *Pseudomonas aeruginosa* en présence de glycérol. Différents tests ont été effectués pour identifier les constituantes de la molécule et la structure correspondait à celle du rhamnolipide R-1 (figure 1.3 du chapitre 1). D'autres auteurs ont étudié la structure des molécules de tensioactifs synthétisés par *Pseudomonas aeruginosa* et les tests effectués sur ces molécules ont permis d'identifier celles-ci comme étant R-1 et R-2 (Berg et al., 1990; Van Dyke et al., 1993a). La bactérie *Pseudomonas aeruginosa* est gram-négative, de forme bâtonnet et produit une haute activité extracellulaire émulsifiante lorsqu'elle croît sur divers hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques.

Pour un procédé en continu, Guerra-Santos et al. (1984) ont cherché à optimiser les conditions de culture de *Pseudomonas aeruginosa* DSM2659 pour la synthèse de rhamnolipides à partir de glucose. Ce procédé permet un meilleur contrôle des conditions de culture et a l'avantage d'obtenir une meilleure production par unité de volume du réacteur en évitant les incubations de plusieurs jours. La concentration la plus élevée en rhamnolipides atteinte dans le milieu de culture (dont la concentration initiale en glucose était de 18 g/L) était de 1,5 g/L et pourrait être optimisée davantage selon les auteurs. Reiling et al. (1986) ont atteint une concentration légèrement supérieure, soit 2,25 g/L (pour une concentration initiale de glucose de 30 g/L), avec une production journalière de 80 g par le même procédé en continu, mais à l'échelle d'une usine pilote. La tension de surface du milieu de culture était en-deçà de 30 mN/m, comparativement à celle de l'eau pure qui est de 72 mN/m (Parkinson, 1985).

Plusieurs autres chercheurs ont réussi à produire des rhamnolipides à partir de ce micro-organisme. Les tensions superficielles de l'eau observées en présence de ces agents tensioactifs ont atteint des valeurs minimales semblables: 26 mN/m (Parra et al., 1989), 33,3 mN/m (Jain et al., 1992), 29 mN/m (Zhang et Miller, 1992) et 31,4 mN/m (Van Dyke et al., 1993a). Les observations de Zhang et Miller (1992) sur le tensioactif biologique produit à partir d'une souche de *Pseudomonas aeruginosa* sur un substrat de glucose et de protéose-peptone ont révélé que, lorsque ces biocomposés sont présents dans l'eau, la tension de surface était sensible aux variations du pH; ce fait a également été constaté par Parra et al. (1989). La plus faible tension de surface a été observée à des valeurs de pH situées entre 7 et 7,5.

Parra et al. (1989) ont fait croître *Pseudomonas aeruginosa* 44T1 sur du glucose. La CMC des rhamnolipides synthétisés et présents dans l'eau montrait également une sensibilité à

la variation du pH. À pH neutre, la CMC était de 11 mg/L. Les agents tensioactifs obtenus par d'autres auteurs à partir de cette même bactérie montraient des valeurs de CMC du même ordre de grandeur: 18-19 mg/L (Jain et al., 1992), 40 mg/L (Zhang et Miller, 1992) et 30 mg/L (Van Dyke et al., 1993a).

Berg et al. (1990) ont fait croître *Pseudomonas aeruginosa* UG2 en présence de différentes sources de carbone. Aucune croissance ne fut observée sur le rhamnose, le trehalose, l'o-chlorophénol, le biphényle et le pentachlorophénol. Pour les autres cas, et suite à une croissance, l'activité émulsifiante de chaque milieu a été mesurée pour des températures allant de 40 à 80°C et s'est avérée stable. L'activité émulsifiante la plus élevée fut observée avec l'huile de tournesol. Une unité (U) d'activité émulsifiante correspond à la quantité d'agent émulsifiant donnant, à 540 nm, une valeur de densité optique de 1 (Jain et al., 1992). MacElwee et al. (1990) ont remarqué que l'activité émulsifiante n'est pas influencée par des variations de pH entre 5 et 9.

2.4.2.2 Autres biotensioactifs

Falatko et Novak (1992) ont produit des mélanges de biotensioactifs à partir de boues activées additionnées de glucose, d'huile végétale et d'extrait de levure ainsi que d'autres mélanges à partir de micro-organismes dégradeurs d'essence. À la fin de la période de production, le milieu du premier mélange montrait une tension de surface de 35 mN/m et le second, une tension de 45 mN/m.

Van Dyke et al. (1993b) ont produit des biotensioactifs à partir de 13 souches différentes provenant de 8 espèces de bactéries dans des milieux optimaux, appropriés à ces espèces. Les souches présentant l'activité émulsifiante la plus élevée étaient *Acinetobacter calcoaceticus* RAG-1, *Bacillus subtilis* Suf-1, *Torulopsis bombicola* ATCC 22214 et *Pseudomonas aeruginosa* UG2. Seulement trois souches n'ont pas atteint une tension superficielle inférieure à 40 mN/m: *Acinetobacter calcoaceticus* RAG-1, *Candida lipolytica* ATCC 34922 et *Candida tropicalis* ATCC 20326. Celles ayant produit la plus grande quantité de matériel tensioactif dans leur milieu de culture sont *Bacillus subtilis* Suf-1, *Bacillus subtilis* ATCC 21331 et *Pseudomonas aeruginosa* UG2. *Acinetobacter calcoaceticus* RAG-1 produit un bioémulsifiant extracellulaire (appelé *emulsan*) qui ne forme pas de micelles, qui abaisse peu la tension de surface et qui possède une activité émulsifiante élevée.

2.5 Mise en solution et mobilisation de COH par des tensioactifs

Avant de procéder à un essai de récupération de contaminants à l'échelle du terrain, plusieurs essais en laboratoire s'imposent. En général, l'efficacité d'un tensioactif à augmenter la solubilité apparente d'un COH est d'abord mesuré en système aqueux sans sol. Une comparaison est alors effectuée entre la quantité de contaminant mis en solution par le tensioactif et la solubilité du composé dans l'eau. Pour choisir entre plusieurs tensioactifs potentiels, des essais dans un système eau-sol sont souvent menés. La mesure des concentrations en contaminant présent sur la phase solide et dans la phase aqueuse d'une suspension de sol dans une solution de tensioactif, est alors effectuée. L'essai est répété pour chaque tensioactif et leur efficacité est ensuite comparée. Il est important de mesurer par la suite le rendement en système poreux des tensioactifs sélectionnés à l'aide d'essais en colonne ou en bac pour se rapprocher davantage des conditions du terrain. Ce type d'essai consiste à injecter une solution de tensioactif dans une colonne ou un bac rempli de sol saturé en eau et de calculer le pourcentage de récupération du contaminant en mesurant sa concentration dans le lixiviat au cours de l'essai, ou dans le sol lorsque l'injection est terminée.

2.5.1 Système aqueux

Plusieurs études portent sur la mise en solution de COH et leur distribution dans l'eau en présence de tensioactifs. Pour des concentrations en tensioactif supérieures à la CMC, la solubilité apparente du 1,1-bis(*p*-chlorophényl)-2,2,2-trichloroéthane (DDT) et du 1,2,3-trichlorobenzène (TCB) était grandement augmentée pour chacun des tensioactifs employés par Kile et Chiou (1989). Un tensioactif anionique (DSS), un tensioactif cationique et quatre tensioactifs nonioniques (un dodécanol POE et trois de types APPOE) ont été utilisés. Le DDT présentait aussi une augmentation significative de sa solubilité apparente en présence des tensioactifs nonioniques à des concentrations inférieures à la CMC. Deux mécanismes de mise en solution ont été observés lorsque de l'octadécane en excès est mis en présence de solutions de rhamnolipides produits par une souche de *Pseudomonas aeruginosa* (Zhang et Miller, 1992). Sous la CMC (40 mg/L), la mise en solution de l'octadécane augmentait rapidement avec la concentration en rhamnolipides (pente = 2,4 mg/L d'octadécane par mg/L de rhamnolipides) alors qu'au-dessus de la CMC, elle augmentait linéairement et moins rapidement (pente = 0,7 mg/L d'octadécane par mg/L de rhamnolipides). La mise en solution de l'octadécane était maximale à un pH de 7, était plus élevée lorsque le mélange était agité, et elle était également proportionnelle au temps de contact avec la solution de rhamnolipides.

L'augmentation de la solubilité apparente du naphthalène, du phénanthrène et du pyrène à l'aide de tensioactifs nonioniques (de types APOE et APPOE) a été étudiée par Edwards et al. (1991). La solubilité apparente de chacun des contaminants augmentait linéairement avec la concentration du tensioactif au-dessus de la CMC. À partir des résultats obtenus, la valeur de coefficient de partition micelle / eau (en fraction molaire), K_m , pour chacun des HAP a été déterminée (log K_m variant de 4,57 pour le naphthalène à 6,53 pour le pyrène); une bonne corrélation a été établie entre les valeurs de K_m et celles de K_{ow} pour ces composés. Des résultats similaires ont été obtenus par Volkering et al. (1995) pour le naphthalène et le phénanthrène en présence de tensioactifs nonioniques de type APPOE et dodécanol POE. Les expériences de Roy et al. (1994) montrent aussi que la solubilité apparente de l'anthracène augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration d'un tensioactif anionique (DSS) au-dessus de la CMC. Une relation linéaire a également été observée entre la concentration d'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HPCD) et la concentration en phase aqueuse du trichloroéthène, du chlorobenzène, du naphthalène, de l'anthracène et du *p,p'*-DDT (Wang et Brusseau, 1993). Le HPCD est un dérivé de la cyclodextrine formée lors de la dégradation enzymatique d'amidon par les bactéries. Il ne forme pas de micelles et n'a pas de CMC; l'augmentation de la solubilité apparente de COH par le HPCD serait due à l'inclusion des contaminants à l'intérieur de sa cavité relativement nonpolaire. Les valeurs logarithmiques des coefficients de partition entre l'eau et la cavité du HPCD (K_{cw}) des contaminants étudiés sont directement proportionnelles aux valeurs logarithmiques de K_{ow} de ces composés, à l'exception du *p,p'*-DDT dont le volume moléculaire est plus grand que le volume de la cavité du HPCD.

En vue de restaurer des sites contaminés à saturation résiduelle par des fluides lourds immiscibles dans l'eau (FLIE), tel que celui de Ville Mercier au Québec, Martel et al. (1993) ont optimisé la composition de solutions de tensioactif à partir de diagrammes de phase pseudo-ternaires. Différentes combinaisons cotensioactif (alcool) / tensioactif en solution aqueuse ont d'abord été expérimentées avec du décane, du toluène et du 1,2-dichloroéthane (sélectionnés pour représenter les composés présents dans l'huile de Ville Mercier) puis essayées avec des hydrocarbures légers (essence, essence vieillie et diesel) et des hydrocarbures chlorés (1,1,2-trichloroéthylène, tétrachloroéthylène (PCE)). Le système alcool / tensioactif s'est avéré inefficace à mettre en solution des hydrocarbures lourds et visqueux (huile à moteur, huile à transmission, créosote et huile de Ville Mercier); dans ce cas, un solvant organique doit être ajouté au système pour mettre en solution les fractions lourdes et diminuer la viscosité de ces hydrocarbures. John et Rakshit (1995) ont

également expérimenté, en diagrammes de phase pseudo-ternaires, le système alcool (propanol, hexanol) / tensioactif (DSS) avec le cyclohexane.

2.5.2 Système eau-sol

Dans un système eau-sol, l'utilisation d'une solution de tensioactif peut conduire à un transfert de composés hydrophobes, tels que les HAP, de la phase adsorbée au sol à la phase aqueuse (Laha et Luthy, 1991) et ainsi augmenter leur solubilité apparente (Enzminger et Ahlert, 1987). La mise en solution, l'adsorption et la distribution de HAP dans des suspensions de sol dans l'eau en présence de tensioactifs ont fait l'objet de plusieurs études.

L'augmentation de la solubilité apparente de l'anthracène, du phénanthrène et du pyrène en présence de sol et de tensioactifs nonioniques (APOE, APPOE et autres) et anioniques se produisait à des concentrations en tensioactif beaucoup plus grandes que la CMC réelle (Liu et al., 1991). En effet, lorsque le sol est présent, des pertes en tensioactif par adsorption sur le sol surviennent et il en résulte une concentration en tensioactif en phase aqueuse inférieure à la concentration totale en tensioactif (adsorbé et en solution). Pour que les micelles se forment, il faut ajouter suffisamment de tensioactif afin que la concentration en tensioactif dans la phase aqueuse atteigne la CMC réelle. Des solutions de tensioactif concentrée à 1% (p/v) ont entraîné la désorption de 70 à 90% des contaminants précités. Les tensioactifs nonioniques de type APPOE se sont avérés les plus efficaces. Les coefficients de partition sol / eau (K_d) ont également diminué en présence des tensioactifs. Vigon et Rubin (1989) ont réussi à désorber plus de 70% de biphényle et 58% d'anthracène d'un sol en utilisant des solutions de 1% (p/v) en tensioactif nonionique (APPOE). Abdul et al. (1990a) ont extrait plus de 80% d'huile à transmission d'un sol contaminé en suspension dans des solutions de tensioactifs nonioniques POE comparativement à environ 23% du même sol en suspension dans l'eau.

Contrairement aux systèmes où le sol est absent, la solubilité apparente d'un HAP dans une suspension de sol ne présente pas une relation linéaire avec la concentration en tensioactif (au-dessus de la CMC), probablement à cause de l'adsorption de l'agent amphiphile et du HAP sur le sol (Edwards et al., 1992a). La partition d'un HAP entre le sol, les micelles et la phase aqueuse peut être caractérisée par deux coefficients de partition, K_d et K_m . Les expériences de Edwards et al. (1994) sur la distribution du phénanthrène dans une suspension de sable ont montré qu'en présence d'un tensioactif nonionique (APPOE) à diverses concentrations, le K_d de ce HAP pouvait être de 25 fois inférieur à

10 fois supérieur au K_d observé en absence de tensioactif. Cette singularité est expliquée par l'adsorption du tensioactif au sol. D'une part, le tensioactif adsorbé augmente le contenu en carbone organique du sol et, de ce fait, provoque l'augmentation de l'adsorption du phénanthrène; d'autre part, les micelles en phase aqueuse favorisent la mise en solution du HAP. À l'intérieur d'un intervalle de concentrations en tensioactif, l'adsorption du phénanthrène sur le sol et sur les molécules de tensioactif adsorbées aurait contrecarré la mise en solution du HAP par les micelles, ce qui aurait entraîné une valeur de K_d 10 fois plus grande. Jafvert (1991) a également étudié les distributions sol / eau (K_d) et micelle / eau (K_m) du naphthalène, du phénanthrène et du pyrène pour plusieurs sols et sédiments en suspension dans l'eau contenant des micelles de DSS.

Pour des concentrations en tensioactif inférieures à la CMC, Edwards et al. (1992b) ont également observé une augmentation significative de la solubilité apparente et une diminution de la valeur de K_d du phénanthrène et du pyrène en présence de tensioactifs nonioniques (APOE et APPOE). Cependant, la mise en solution de HAP par les micelles au-dessus de la CMC est considérablement plus grande que celle provoquée par la présence de monomères sous la CMC. Les auteurs ont formulé des équations permettant de prédire la distribution de COH entre le sol et la phase aqueuse sous le seuil de la CMC. Aronstein et al. (1991) ont aussi observé une augmentation de la désorption du phénanthrène en présence de faibles concentrations en tensioactifs nonioniques. Inversement, une diminution de la solubilité apparente de HAP a été observée pour des concentrations en tensioactif inférieures à la CMC: dans ce cas, les molécules de tensioactif anionique forment à la surface du sol des agrégats hémimicellaires et admicellaires (mono- et double-couche) à l'intérieur desquels les COH se partitionnent (Nayyar et al., 1994; Ou et al., 1995). La tendance d'un tensioactif à former des hémimicelles ou des admicelles dépend des interactions entre la partie hydrophile du tensioactif et la surface du solide (West et Harwell, 1992). Selon Ou et al. (1995), le phénomène contraire peut se produire lorsque le sol est d'abord équilibré avec le tensioactif anionique et que le COH est ajouté ensuite: le COH est alors moins adsorbé au sol par suite de l'occupation des sites d'adsorption par le tensioactif.

La présence d'un biotensioactif anionique (provenant de la dilution (5 fois), après filtration, d'un milieu de croissance de *Pseudomonas aeruginosa* UG2) dans des suspensions de sol dans l'eau a augmenté par un facteur de 30 la mise en solution de BPC (Berg et al., 1990). Par ailleurs, la présence d'un tensioactif anionique chimique 1% (p/v) a augmenté cette mise en solution par un facteur de 10. Le tensioactif biologique de *P. aeruginosa* et ceux produits

par *Acinetobacter calcoaceticus* RAG-1 ont entraîné la mise en solution de BPC dans des proportions respectives de 48 et 42% de la quantité initiale présente dans le sol (Van Dyke et al., 1993b). Selon Van Dyke et al. (1993a), la capacité des rhamnolipides (anioniques) produits par cette souche à accroître la solubilité apparente de COH dépend du temps de contact entre le contaminant et le sol, du type de sol (contenu en carbone organique), de l'adsorption du biotensioactif au sol et du type de COH. La récupération de HAP (naphtalène, anthracène, phénanthrène et fluorène) par 0,5% (p/v) de biotensioactif a été moins élevée après que le sol ait été mis en contact avec le HAP pendant 24 heures plutôt que pendant une heure et, généralement, a été 10% plus élevée pour un sol contenant deux fois moins de carbone organique. Le taux d'adsorption des rhamnolipides à de faibles concentrations étant très élevé, l'augmentation de la récupération de HAP du sol n'a été observée qu'à des concentrations en biotensioactif supérieures à 0,5 g/L. Ces biocomposés anioniques étaient plus efficaces que le DSS à désorber le phénanthrène.

2.5.3 Système poreux

2.5.3.1 Colonne de sol

La simulation en laboratoire du traitement d'un aquifère contaminé au moyen de solutions de tensioactif se fait souvent en colonne de sol. Selon les observations de Ang et Abdul (1991), les différents mécanismes impliqués lors d'une restauration de sol contaminé par des huiles au moyen de tensioactif seraient: i) le déplacement immiscible de l'huile à travers les pores du sol; ii) la mobilisation de l'huile due à l'abaissement de la tension interfaciale; et iii) la solubilisation de l'huile à l'intérieur des micelles. En absence de tensioactif, le seul mécanisme présent est le déplacement de l'huile à travers les pores. Ces trois processus favorisent l'extraction d'hydrocarbures des systèmes poreux (Ang et Abdul, 1991; Abdul et Gibson, 1991) et leur biodégradation par voie microbienne (Van Dyke et al., 1993a).

Après l'injection de 28 volumes de pore (V_p) d'une solution de Witconol SN-70 (tensioactif nonionique) concentrée à 2% (p/v) dans une colonne de sol où 38% des pores sont occupés par de l'huile à transmission, Ang et Abdul (1991) ont récupéré jusqu'à 73% du contaminant, contrairement à 26% avec de l'eau seule. Un volume de pore représente le volume total des pores contenus dans une matrice de sol. Avec une concentration optimale de 1% (p/v) du même tensioactif, Abdul et Gibson (1991) ont récupéré 86% des 1728 mg/kg de BPC initialement contenu dans le sol. En utilisant un sable contaminé par 19 mg/kg d'anthracène, plus de 90% du HAP a été mobilisé en colonne après l'injection de 4 V_p de DSS à 1,7% (p/v) (Roy et al., 1994). Aucune récupération significative du composé n'a été observée lors de l'injection d'eau pure. L'injection de 23 V_p (1,5 litre) d'une

solution de Witconol 2722 (tensioactif nonionique) concentrée à 4% (p/v) dans une colonne de sable a permis de récupérer 90% et plus du tétrachloroéthylène (PCE) résiduel alors qu'il en aurait fallu plus de 1100 Vp (70 litres) pour avoir le même résultat avec l'injection d'eau seule (Pennell et al., 1994).

Pennell et al. (1993) ont expérimenté en colonne de sol l'influence de l'interruption de l'écoulement d'une solution de tensioactif nonionique (Witconol 2722) et celle de l'application de différentes vitesses d'écoulement sur la concentration en dodécane dans l'effluent. Lorsque l'injection de tensioactif était suspendue durant un certain temps (arrêt de l'écoulement), la concentration en dodécane à l'effluent augmentait nettement à la reprise de l'injection. De même, plus les vitesses de pores de l'eau étaient lentes, plus la concentration du contaminant dans l'effluent était élevée. Selon les auteurs, ces observations montrent que le processus de mise en solution du dodécane n'est pas instantané. L'augmentation de la concentration du composé dans la phase aqueuse serait ainsi due au temps de contact (ou temps de résidence) plus élevé entre la solution de micelles et le dodécane résiduel qui survient lors de l'arrêt de l'écoulement ou lorsque la vitesse d'écoulement est plus lente. Selon les expériences de Pennell et al. (1994), la mise en solution du PCE par un tensioactif serait aussi une réaction lente qui peut ne pas être à l'équilibre.

Falatko et Novak (1992) ont utilisé un mélange de tensioactifs produits biologiquement à partir de boues activées pour augmenter l'extraction de composés d'essence dans des colonnes de sable. Les résultats étaient cohérents avec ceux obtenus dans la littérature avec des tensioactifs synthétiques. Les composés d'un mélange d'hydrocarbures (aromatiques polycycliques et aliphatiques) ont été efficacement désorbés d'un sol non-saturé en eau à l'aide de solutions de biotensioactif anionique produit par *Pseudomonas aeruginosa* (Scheibenbogen et al., 1994). Pour une solution contenant 0,08% (p/v) de rhamnose (probablement équivalent à une concentration en rhamnolipides voisine de 0,2%), 41% du pyrène et 36% du mélange d'hydrocarbures contenus dans le sol ont été récupérés après une injection de 14 Vp de solution. La récupération des contaminants a augmenté avec l'augmentation de la concentration en biotensioactif. Les trois mécanismes de récupération d'hydrocarbures suggérés par Ang et Abdul (1991) semblaient aussi être impliqués dans cette expérience menée avec les biocomposés. Parmi trois tensioactifs chimiques également étudiés, seul le Triton X-100 (2% (p/v)), un APPOE, a donné un rendement semblable à celui du tensioactif biologique.

2.5.3.2 In situ

Les agents tensioactifs utilisés avec les méthodes conventionnelles de pompage et de traitement (MPT) ou de biorestauration peuvent être un outil efficace pour éliminer les contaminants organiques présents dans les aquifères contaminés. Cependant, il arrive fréquemment que les seuls remèdes applicables soient le pompage intensif de l'eau ou l'excavation du sol, des méthodes coûteuses et peu pratiques (Dzombak et Luthy, 1984). Clarke et al. (1992) ont comparé les coûts de différentes méthodes de restauration de sites contaminés: la restauration de sol in situ avec des tensioactifs (MPT modifiée) s'est avéré le moins dispendieux, suivie du lavage ex situ, de l'enfouissement du sol et finalement de la vitrification du sol. Un règlement aux États-Unis stipule que la restauration des sites doit: i) protéger l'environnement et la santé des gens; ii) être peu coûteuse; iii) être une solution permanente; et iv) privilégier le traitement plutôt que l'enfouissement (Keck et al., 1989). Toutefois, la prévention demeure le meilleur moyen pour enrayer la contamination. Selon la littérature parcourue, les études portant sur l'utilisation de tensioactifs chimiques, et surtout biologiques, pour restaurer in situ des sites contaminés sont peu nombreuses.

Un essai in situ a été réalisé par Abdul et al. (1992) sur une parcelle de terrain de 3 mètres de diamètre et de 1,5 mètre de profondeur contenant des niveaux élevés de BPC et d'hydrocarbures. Au total, 20 300 litres de solution d'un tensioactif nonionique (Witconol SN-70) à 0,75% (p/v) ont été appliquées sur la surface du terrain durant les 70 jours de l'essai. Durant la même période, 41 600 litres de lixiviat ont été extraits par un puits installé au centre de la parcelle. En tout, 1,6 kg de BPC et 17 kg d'hydrocarbures, représentant 10% de la masse initiale, ont été récupérés.

Fountain (1992) a mené un essai sur un terrain de 3m x 3m x 3m contaminé par 179 L de PCE depuis 2 mois. Le pompage de l'eau souterraine a permis de récupérer 59 L de PCE, soit 33% de la contamination. Il a ensuite injecté 14 Vp d'une solution à 2% (p/v) d'un mélange de tensioactifs préalablement optimisé en laboratoire. Cette étape a permis de récupérer 66% des 120 L résiduels de PCE. Lors de la restauration d'un sol contaminé utilisant la MPT modifiée, les composés organiques volatils et non-volatils récupérés dans le lixiviat sont d'abord extraits (selon des procédés appropriés à chaque type de composé), puis la solution de tensioactif peut être réinjectée dans le sol contaminé (Fountain et al., 1991). À la fin de l'exercice, de l'eau est injectée et pompée à travers l'aquifère pour enlever le tensioactif résiduel. Abdul et Gibson (1991) mentionnent cependant que l'eau peut ne pas extraire complètement le tensioactif: ce dernier doit alors être biodégradable.

2.6 Biodégradation et biorestauration

La biorestauration d'un sol contaminé est une méthode utilisant des micro-organismes pour transformer le matériel organique complexe présent (contaminant) en biomasse (pour leur croissance) ou en composés minéraux simples non-toxiques, ou ultimement, en CO₂ (ou en CH₄ si le milieu est anaérobie) et en H₂O (Sherman et al., 1990; Providenti et al., 1993; Goyer et al., 1995). C'est une technologie efficace et sécuritaire permettant de détruire les contaminants organiques à de faibles coûts en capital et en opération comparativement à d'autres méthodes (excavation et incinération, enfouissement, etc.) à cause de la faible demande en énergie et de l'utilisation de la population microbienne naturelle du sol et de l'environnement naturel du sol pour le traitement (Sherman et al., 1990; Nelson, 1993; Providenti et al., 1993). Par surcroît, elle ne produit que très peu ou pas de déchets ou de résidus indésirables (Goyer et al., 1995). La technique de biorestauration de sols contaminés par des hydrocarbures (essence, diesel et autres produits pétroliers) utilisée par Lei et al. (1994) est un bon exemple des avantages associés à cette technique car, selon les auteurs, elle ne produit pas de lixiviat contaminés, ne présente aucun risque de contamination sur le site d'opération, nécessite des coûts peu élevés (capital et opération) et peu d'espace sur le terrain, et le contrôle de l'opération et de l'entretien du processus est facile à réaliser. Cette technique emploie les procédés de biopiles et de biofiltration.

Parmi les composés organiques hydrophobes récalcitrants à la biodégradation, se trouvent les solvants chlorés, les chlorophénols et chlorobenzènes, le lindane et ses isomères, et les HAP (Soczó et Visscher, 1987). La biodégradation de ces substances peut être restreinte à cause de leur faible solubilité couplée à leur forte rétention au sol (Weissenfels et al., 1992; Liu et al., 1995), ce qui les rend ainsi moins biodisponibles (Jain et al., 1992; Tsomides et al., 1995). L'adsorption des COH au sol serait gouvernée par un processus rapide, pour lequel le composé s'adsorbe sur les surfaces hydrophobes du sol, et par un processus lent, pour lequel le composé migre vers des sites moins accessibles à l'intérieur de la matrice du sol (Karickhoff, 1980; Weissenfels et al., 1992). Lorsque le temps de contact entre le contaminant et la matrice de sol est grand, une plus grande fraction du contaminant migre vers l'intérieur de la matière organique du sol (MOS) et ce processus prend fin lorsque la capacité d'adsorption de la MOS et l'équilibre sont atteints (Weissenfels et al., 1992). La fraction de contaminant incorporée dans la MOS représenterait la partie non-disponible et non-biodégradable du contaminant contenu dans le sol (Weissenfels et al., 1992). Dans un sol contenant 1% de carbone organique, environ 62% des HAP ont été biodégradés par la population microbienne autochtone après huit semaines d'incubation (Weissenfels et al., 1992). Inversement, dans un deuxième sol

contenant 13,6% de carbone organique et inoculé par une culture bactérienne connue pour être capable de dégrader les HAP, aucune biodégradation significative n'a été observée après les huit semaines d'incubation. Cependant, après avoir extrait les HAP du deuxième sol et après les avoir réintroduits, environ 80% des HAP ont été biodégradés.

Généralement, un composé doit être en phase aqueuse pour entrer dans la cellule microbienne et être biologiquement dégradé, bien que certains composés puissent être transformés par des enzymes extracellulaires (Mueller et al., 1989). L'attaque biologique de ces contaminants peut aussi être influencée par leur concentration (toxicité), leur structure chimique et leurs propriétés physiques, par le type et le nombre de micro-organismes présents et par les caractéristiques du sol (Ptacek et al., 1987; Loehr, 1991; Jain et al., 1992). Elle peut également être freinée lorsque les concentrations en nutriments inorganiques et en oxygène nécessaires à la croissance microbienne sont insuffisantes et lorsque les conditions d'humidité, de température et de pH sont inadéquates (Soczó et Visscher, 1987; Loehr, 1991; Weissenfels et al., 1992; Providenti et al., 1993; Lei et al., 1994). Selon Lei et al. (1994), un gramme de sol peut contenir de plusieurs millions à plusieurs centaines de millions de bactéries et de champignons viables. Sur ce nombre, entre 1 et 30% possèdent la capacité de dégrader des hydrocarbures.

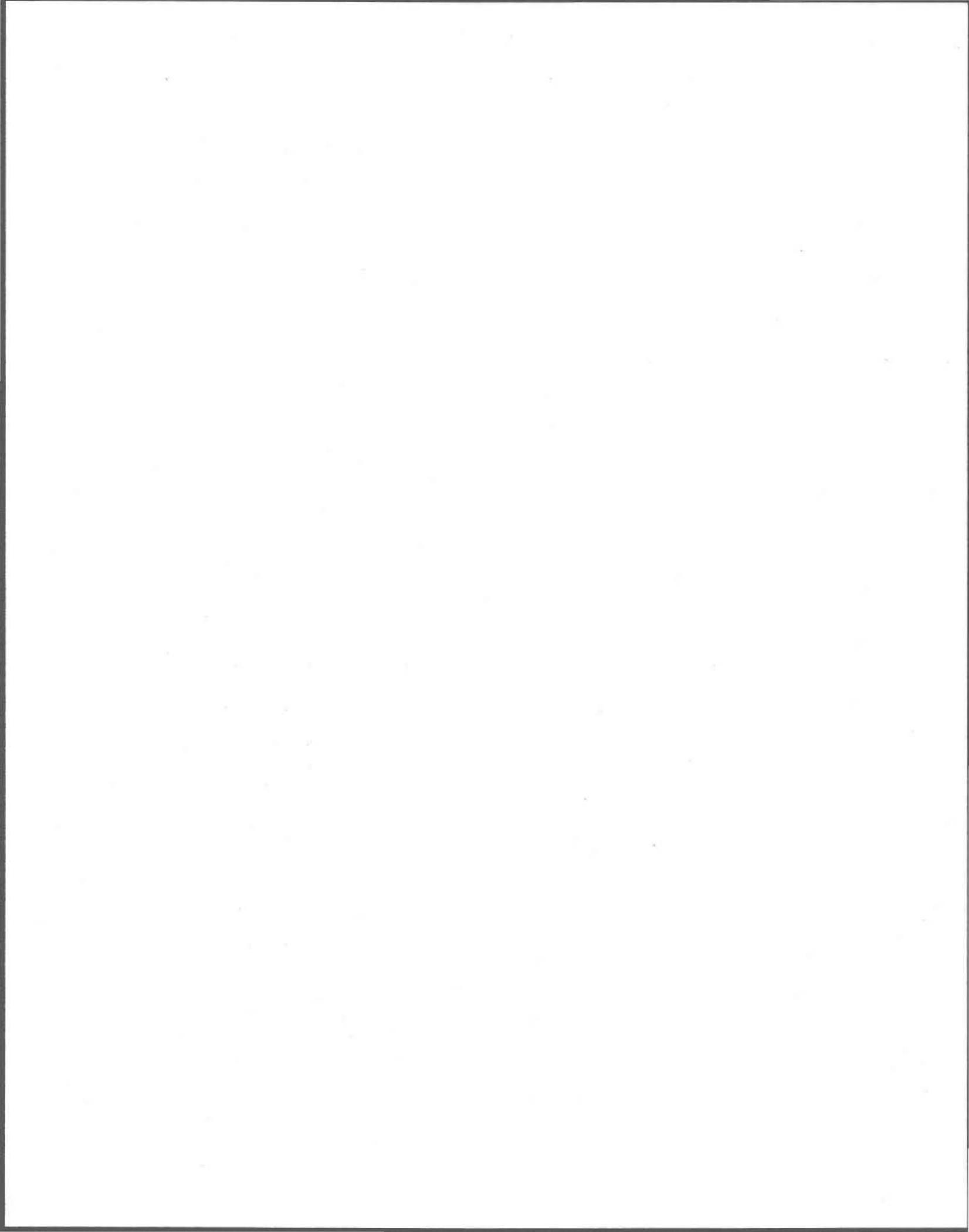
Il est bien établi que les HAP de faibles masses molaires (2 à 3 anneaux) sont facilement dégradés en présence de micro-organismes portant les enzymes cataboliques appropriées (Sherman et al., 1990; Mueller et al., 1989). La biotransformation de HAP possédant quatre anneaux et plus est moins bien comprise mais il est généralement accepté que ces composés sont plus résistants à la dégradation microbienne et peuvent persister dans l'environnement contaminé (Sherman et al., 1990; Laha et Luthy, 1991). En général, la biodégradation de ces composés se fait par cométabolisme ou cooxydation et ne se fait pas par les seules cultures microbiennes pures (Keck et al., 1989; Mueller et al., 1989). La cooxydation (ou cométabolisme) est définie comme étant l'oxydation d'un substrat organique en présence d'un autre substrat qui fournit une source supplémentaire de carbone et d'énergie (Goyer et al. 1995). Récemment, des souches bactériennes pures ont démontré leur capacité à utiliser le pyrène (Heitkamp et al., 1988; Walter et al., 1991) et le fluoranthène (Mueller et al., 1990; Boldrin et al., 1993) comme seule source de carbone et d'énergie pour leur croissance.

La forte rétention des HAP au sol fait que les sols contaminés par ces composés ne peuvent être restaurés simplement par la MPT (Laha et Luthy, 1991). Des solutions de

tensioactifs peuvent être utilisées pour faciliter l'extraction de COH du sol avec la MPT, mais également dans les efforts de biorestauration des sols en augmentant la biodisponibilité des COH (Laha et Luthy, 1991). Les tensioactifs ont la capacité d'augmenter à la fois la surface de contact et la concentration en phase aqueuse de composés faiblement solubles: ils peuvent donc potentiellement améliorer l'accessibilité de ces composés aux micro-organismes (Van Dyke et al., 1993a; Rouse et al., 1994). Aronstein et Alexander (1993) suggèrent que des tensioactifs à faibles concentrations peuvent favoriser la biodégradation in situ de COH sans causer leur dispersion (contamination indésirable) dans l'eau souterraine. Les raisons pour lesquelles un tensioactif peut accroître la biodégradation de COH sont inconnues mais les résultats de Aronstein et al. (1991) suggèrent que l'augmentation de la biodégradation de COH avec des concentrations faibles en tensioactif n'est pas associée à la désorption du contaminant. Cependant, il est possible que les tensioactifs diminuent la force du lien (adsorption) existant entre le contaminant et la surface du sol, rendant ainsi le composé plus facilement disponible pour l'utilisation microbienne. D'autre part Volkering et al. (1995) affirment que les HAP présents à l'intérieur des micelles ne sont pas disponibles pour la biodégradation.

Les résultats d'expériences de biodégradation utilisant des tensioactifs sont très variés. La présence d'un agent amphiphile peut être bénéfique (Aronstein et Alexander, 1992; Providenti et al., 1995; Roch et Alexander, 1995; Tsomides et al., 1995; Zhang et Miller, 1995), nuisible (Laha et Luthy, 1991; Deschênes et al., 1995; Roch et Alexander, 1995; Tsomides et al., 1995; Zhang et Miller, 1995) ou sans effet (Laha et Luthy, 1991; Deschênes et al., 1995; Liu et al., 1995) sur la biodégradation du contaminant par les micro-organismes. Selon Rouse et al. (1994), plusieurs bactéries peuvent produire, dans des conditions favorables, des tensioactifs biologiques pour faciliter leur attaque biologique sur certains composés. Les tensioactifs chimiques peuvent aussi servir à augmenter le transfert d'hydrocarbures immiscibles vers la phase aqueuse mais ont montré à l'occasion des effets inhibiteurs sur les micro-organismes (Rouse et al., 1994). Les mécanismes responsables de ces phénomènes sont encore mal compris (Rouse et al., 1994). Selon Liu et al. (1995), l'influence de la présence d'un agent amphiphile sur la dégradation microbienne de composés organiques dépend de plusieurs facteurs du système tels que les aspects chimiques et physiques des tensioactifs et des contaminants étudiés, ainsi que la concentration de ces substances. De même, l'aptitude de la bactérie à synthétiser des enzymes capables de métaboliser les contaminants présents est essentielle (Churchill et al., 1995). Afin de mieux saisir tous les facteurs impliqués, Rouse et al. (1994) ont effectué une recherche et une synthèse de la littérature existante sur le sujet. Ils en concluent qu'en

général, des études plus approfondies sont nécessaires et une attention particulière devrait être portée sur: i) la concentration du tensioactif par rapport à sa CMC; ii) le seuil de toxicité du tensioactif; iii) la solubilité, la charge ionique, la configuration spatiale et la chimie du tensioactif; iv) la valeur de BHL (balance hydrophile-lipophile) du tensioactif (ou autre paramètre comparable) par rapport à l'activité de biodégradation; et v) la susceptibilité du tensioactif à la biodégradation (Rouse et al., 1994). Sans ces efforts systématiques de recherche, les analyses comparatives des résultats de recherches réalisées par différents laboratoires ne sont pas possibles (Rouse et al., 1994).



3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Dans le présent chapitre, la méthodologie est abrégée de façon à ne pas alourdir inutilement le texte tout en fournissant au lecteur les détails essentiels nécessaires à la compréhension. Le détail de la procédure expérimentale se trouve aux annexes A,B, D et F.

3.1 Sol

Le sol utilisé dans cette étude a été prélevé dans l'horizon B de la série de Fleury du Comté de Richelieu au Québec. C'est un sable limoneux (selon le diagramme de la page 31 de Baize, 1988) qui contient en moyenne 0,43% de carbone organique tel que déterminé au moyen d'un analyseur azote-carbone-soufre Carlo Erba Instruments, modèle NA 1500 (voir résultats à l'annexe A). Le tableau 3.1 présente la répartition des fractions granulométriques du sol mesurées en laboratoire par la méthode du densimètre de Bouyoucos (Kalra et Maynard, 1992). La description de la méthode se trouve à l'annexe A. Le sol a été séché à 105°C, tamisé pour enlever la fraction supérieure à 2 mm, passé dans un concasseur Roskamp 50703 (California Pellet Mill co., Waterloo, Indiana) pour défaire les agrégats argileux, puis homogénéisé dans une petite bétonnière.

Tableau 3.1 : Répartition des fractions granulométriques du sol utilisé

Sable (%)	79,4
Limon (%)	8,1
Argile (%)	12,5

3.2 Contamination du sol

La description détaillée de la méthode de contamination du sol par le pyrène se trouve à l'annexe A. Les étapes de contamination (inspirées de Roy et al, 1994) sont résumées dans les paragraphes qui suivent.

Le pyrène a été sélectionné dans cette étude pour son degré d'adsorption élevé et parce qu'il est sur la liste des polluants prioritaires de l'Agence de protection environnementale des États-Unis (USEPA) et de la Communauté Européenne (Wild et Jones, 1995). Le pyrène est un HAP constitué de quatre anneaux benzéniques; sa solubilité maximale dans l'eau est de 135 µg/L (Means et al., 1980) et la valeur logarithmique de son coefficient de partition carbone organique / eau (K_{oc}) est de 4,98 (Karickhoff et al., 1979). Le pyrène a été obtenu à l'état cristallin de Sigma (St-Louis, Missouri). Du pyrène marqué au carbone-14 a également été utilisé et mélangé au pyrène cristallin pour fins de dosage. Le ¹⁴C-pyrène a

été obtenu de Chemsyn Science Laboratories (Lenexa, Kansas) et reçu en solution dans du toluène. Il est marqué aux atomes de carbone 4, 5, 9 et 10, son activité spécifique est $8,5292 \times 10^7$ dpm/ μ mole, et sa pureté est supérieure à 98%.

Dans la politique de réhabilitation des terrains contaminés du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, des critères d'évaluation du taux de contamination des sols et des eaux souterraines sont établis (Gouv. du Québec, 1988). Ceux-ci se divisent en trois catégories, les critères A, B et C, liés à trois champs d'intervention. Le critère A représente le bruit de fond ou la limite de détection d'un contaminant, le critère B constitue le seuil de contamination pour lequel des analyses approfondies sont nécessaires, et à partir du critère C, des mesures correctrices doivent être entreprises rapidement. Le tableau 3.2 présente les valeurs de ces critères pour le pyrène dans le sol. Dans le cadre de cette étude, le niveau de contamination en pyrène choisi est 53,4 mg/kg ($\pm 0,2$ mg/kg); il se situe donc dans la plage B-C. À ce niveau de contamination, un sol ne peut être utilisé pour des fins résidentielles, agricoles ou récréatives. La méthode de calcul de la concentration en pyrène dans le sol se trouve à l'annexe A et le résultat de ces calculs pour chaque colonne des essais effectués est présenté à l'annexe E.

Tableau 3.2 : Critères d'évaluation du taux de contamination en pyrène pour les sols (Gouv. du Québec, 1988)

Critère	Valeur-seuil mg/kg matière sèche
A	< 0,1
B	10
C	100

Environ 9,6 mg de pyrène cristallin (Sigma, St-Louis, Missouri) ont été ajoutés à une quantité de ^{14}C -pyrène, après évaporation du toluène, dans une proportion (p/p) variant selon les essais entre 89:2 et 193:6. Le mélange de pyrène s'est effectué dans une bouteille en verre munie d'un bouchon dont le septa est en Téflon. La quantité de ^{14}C -pyrène ajoutée au sol n'est pas réellement importante, pourvu qu'elle soit suffisamment grande pour que la radioactivité de l'effluent des colonnes puisse être mesurée au compteur à scintillation liquide. Les quantités de pyrène, de ^{14}C -pyrène et de sol diffèrent selon les essais et sont présentées à l'annexe A (tableau A.5). Environ 90 mL d'éthanol 200 proof

(Baxter corporation, Pointe-Claire, Québec) ont été ajoutés au mélange pour dissoudre le pyrène cristallin, et le tout a été agité au moyen d'un agitateur à bras oscillant durant 45 minutes. Le mélange de pyrène et d'éthanol a ensuite été combiné à environ 180 g de sol dans une autre bouteille en verre munie d'un bouchon dont le septa est en Téflon. Le tout a été agité à l'intérieur d'un tambour rotatif artisanal placé dans un bâti à rouleaux (Process Equipment Division, US Stoneware, Akron 9., Ohio) durant 90 minutes à 34 rpm. Le bâti à rouleaux est un appareil comprenant plusieurs étages de rouleaux actionnés par un moteur et pouvant tourner à la vitesse désirée. Le tambour rotatif artisanal est constitué d'un cylindre d'environ 30 cm de diamètre à l'intérieur duquel la bouteille a été fixée. Lorsque le tambour est déposé sur un des étages de rouleaux du bâti, il est entraîné par la rotation des rouleaux. Au terme des 90 minutes, le contenu de la bouteille a finalement été transféré dans un plat en acier inoxydable pour évaporer l'éthanol du sol. Le sol a été agité périodiquement avec une spatule en acier inoxydable pour accélérer l'évaporation et homogénéiser la contamination. Deux à trois heures ont été nécessaires pour évaporer complètement l'éthanol du sol.

La masse totale de pyrène incorporée au sol a pu être calculée en additionnant les masses de pyrène non-marqué et de ^{14}C -pyrène ajoutées au sol. La masse de ^{14}C -pyrène a été déterminée à partir du volume de solution de ^{14}C -pyrène ajouté au sol, de l'activité de cette solution, de la masse molaire du pyrène et de l'activité spécifique du ^{14}C -pyrène. Le détail de ces calculs appuyés par des exemples est présenté à l'annexe A. La masse totale de pyrène incorporée au sol et l'activité correspondante dans le sol pour chaque colonne des essais effectués sont présentées à l'annexe E.

Des études effectuées par différents auteurs démontrent que plus la contamination d'un sol est ancienne (temps de contact élevé), plus le contaminant chemine à l'intérieur de la matrice du sol vers des sites moins accessibles, et donc, plus le contaminant est difficile à désorber (Karickhoff, 1980; Rao, 1990; Van Dyke et al, 1993a; Yeom et al., 1995). Dans cette étude, les essais en colonne ont été effectués aussitôt l'étape de contamination terminée afin d'éviter la biodégradation du pyrène. Le temps d'expérience étant très court (12 à 24 heures), la biodégradation du pyrène et du tensioactif au cours des différents essais en colonne est considérée comme étant négligeable.

3.3 Colonne de sol

Les colonnes utilisées sont constituées d'un cylindre en acier inoxydable (diamètre interne: 2,22 cm ; longueur: 6,5 cm) s'insérant dans des embouts fabriqués en Téflon (figure 3.1). À

chaque extrémité du cylindre sont installés des filtres en fibre de verre Whatman GF/D (dimension des pores: 2,7 μm) et Whatman 934AH (dimension des pores: 1,5 μm) pour retenir les particules de sol. Dans la plupart des essais (et pour chaque extrémité), l'ordre des filtres (de l'intérieur du cylindre vers l'extérieur du cylindre) était le suivant: (i) GF/D (préfiltre), et (ii) 934AH. Suite à certains essais en colonne où cette combinaison de filtres s'est avérée moins efficace à retenir les particules de sol, un second filtre GF/D suivant le 934AH, a été ajouté pour les derniers essais effectués (UG2-V26 et UG2-V26-Conc (tableau 3.4)). L'ordre était donc le suivant: (i) GF/D (préfiltre), (ii) 934AH, et (iii) GF/D.

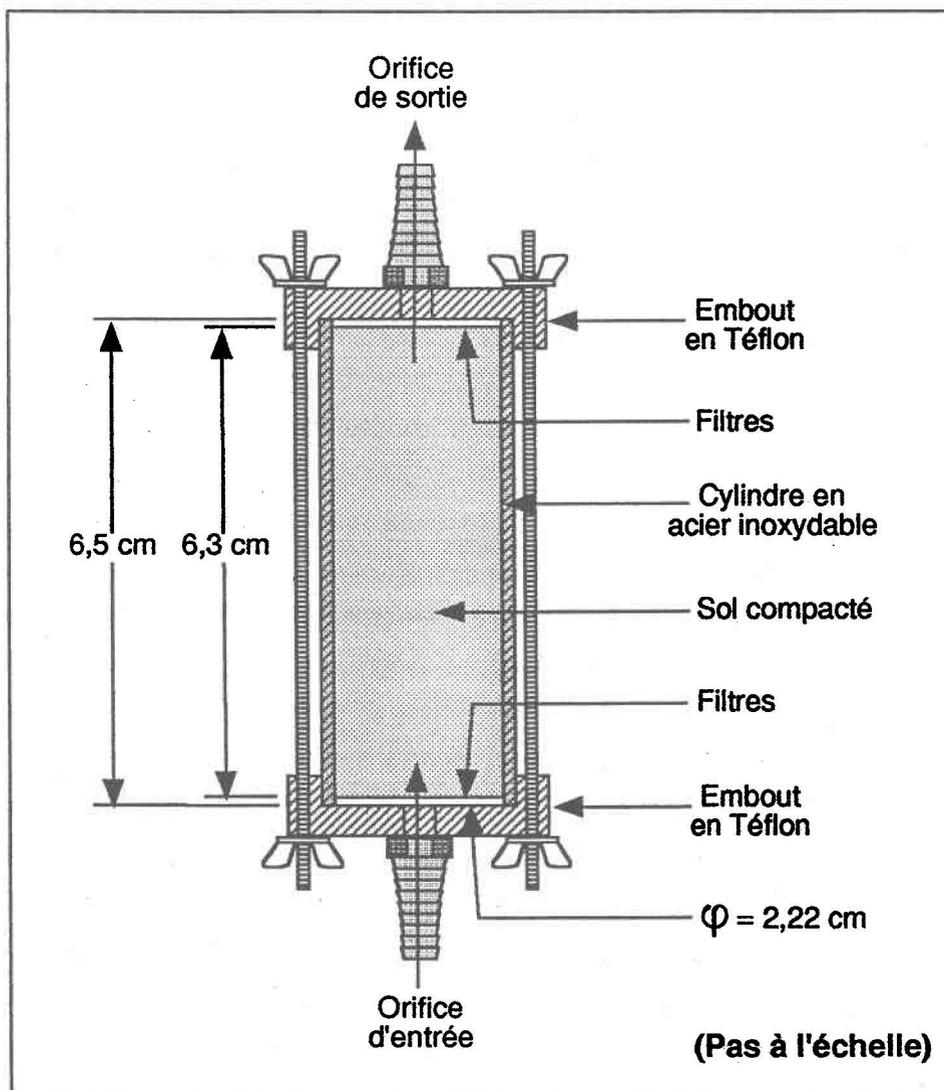


Figure 3.1 Représentation schématique d'une colonne de sol

La procédure de mise en colonne du sol est inspirée de celle décrite par Martel et Gélinais (1996). Le sol est compacté par incréments d'environ 3,5 mm dans les colonnes à l'aide

d'un outil constitué d'une masse glissant un nombre déterminé de fois le long d'une tige. Afin de minimiser la stratification, la surface de chaque couche compactée est légèrement striée avec une petite spatule en acier inoxydable. Cette méthode permet d'obtenir des valeurs semblables de densité, de porosité et de perméabilité d'un essai à l'autre. La longueur occupée par le sol dans les colonnes est de 6,3 cm pour la majorité des essais effectués et de 6,2 cm pour 2 essais (UG2-V26 et UG2-V26-Conc (tableau 3.4)). Le reste de la longueur est occupé par les filtres placés à chaque extrémité. En moyenne, la masse de sol introduite est de 41,76 g; son volume, 24,34 cm³; sa porosité, 0,30; et sa conductivité hydraulique, 4,5 x 10⁻⁴ cm/s. La densité apparente sèche moyenne est de 1,72 ± 0,01 g/cm³, une valeur supérieure à 1,70 g/cm³ qui permet de prévenir l'écoulement préférentiel (Ripple et al., 1973). Les méthodes utilisées pour évaluer ces paramètres physiques sont décrites à l'annexe D et les valeurs des paramètres physiques pour chacune des colonnes des essais sont présentées à l'annexe E.

3.4 Solutions de tensioactif

3.4.1 Tensioactif biologique

3.4.1.1 Production

Le tensioactif biologique a été fabriqué à partir de la souche *Pseudomonas aeruginosa* UG2, bactérie retrouvée dans des sols contaminés par des hydrocarbures (Reiling et al., 1986; MacElwee et al., 1990; Van Dyke et al., 1993a). Cette souche a été isolée par le laboratoire du département de biologie environnementale de l'Université de Guelph (Ontario) et prêtée par le Dr J.T. Trevors. Le terme UG2 sera utilisé tout au long de cette étude pour désigner le mélange de rhamnolipides (biotensioactif anionique) obtenu à partir de cette souche bactérienne. La description détaillée de la méthode de production du UG2 se trouve à l'annexe B. Les étapes de la procédure (inspirées de Jain et al., 1992 et Van Dyke et al., 1993a) sont résumées dans les paragraphes qui suivent.

La bactérie a d'abord été inoculée dans une éprouvette contenant un bouillon nutritif liquide stérile pour la faire croître durant 12 heures dans un incubateur muni d'une plaque rotative, à 30°C et à 200 rpm. Des aliquotes du bouillon ont ensuite été inoculées dans des fioles de 2 L à 6 L contenant un milieu de croissance stérile. Ce milieu contient 2% (p/v) de glucose, des oligo-éléments (Co, Al, Cu, Zn, Fe, Mn et Mo), ainsi que les tampons phosphates et les sels nutritifs figurant au tableau 3.3. Les fioles ont ensuite été incubées à 30°C durant deux semaines. Afin de maintenir le milieu en conditions aérobies, les fioles ont été agitées circulairement à 200 rpm et leur goulôt a été rempli d'un bouchon-ouate (cela permet également de conserver la stérilité du milieu). Au terme de ces 14 jours, les bactéries ont été

retirées du milieu de croissance par centrifugation: le milieu a été centrifugé à 8500 rpm durant 10 minutes à une température de 4°C, et le culot résultant (bactéries) a été jeté. Le UG2 a ensuite été précipité par acidification du surnageant à un pH de 2 avec une solution de HCl à 1 mole/L. Le UG2 (culot) a été extrait du milieu en centrifugeant le tout à 8500 rpm durant 20 minutes à 4°C. Afin de purifier davantage le culot de UG2, celui-ci a été agité en présence d'eau distillée au moyen d'un agitateur à bras oscillant puis recentrifugé à 8500 rpm durant 20 minutes à 4°C. Cette dernière étape a été répétée plusieurs fois jusqu'à ce que le culot de UG2 devienne blanc métallique. Lors de cette étape de purification, le mélange d'eau distillée et de UG2 n'était pas de nouveau acidifié avant d'être recentrifugé car le UG2 se maintenait sous forme de précipité (le mélange demeurait très acide: pH < 3,5). Le précipité final obtenu a été lyophilisé, puis pesé.

Tableau 3.3 : Concentration des tampons phosphates et des sels dans le milieu de croissance

Sels	Concentration mg/L
K ₂ HPO ₄	650
KH ₂ PO ₄	170
MgSO ₄ .7H ₂ O	100
NaNO ₃	500
NaCl	500

Dans cette étude, deux incubateurs pouvant recevoir plusieurs fioles (erlenmeyers) ont été utilisés. Dans l'un des incubateurs, 8 fioles de 2 L (contenant chacune 700 mL de milieu de croissance) étaient incubés en même temps. Dans l'autre incubateur, un autre lot de production de biotensioactif était réalisé avec 2 fioles de 2 L (contenant chacune 700 mL de milieu), 2 fioles de 3 L (contenant chacune 1 L de milieu) et 3 fioles de 6L (contenant chacune 2 L de milieu). Les volumes à centrifuger et à traiter étaient donc considérables. Au total, 23 lots (contenant chacun un volume de milieu de 5,6 ou 9,4 L) ont été effectués pour une production de biotensioactif UG2 totalisant 135 g. La production moyenne obtenue est de 1,24 g (poids sec) de UG2 partiellement purifié par litre de milieu de croissance. Tous les culots de UG2 des 23 lots réalisés ont été réunis en un mélange homogène qui a été utilisé pour tous les essais en colonne effectués avec le tensioactif biologique.

Les concentrations en UG2 dans les solutions utilisées pour les essais de mobilisation du pyrène sont de 0,25% et de 0,5% (p/v). Le UG2 a été mis en solution dans l'eau millipore en ajustant le pH à 7 avec une solution de NaOH à 1 mole/L. Après dissolution du UG2, il demeure une certaine quantité de particules insolubles. La solution a donc été préfiltrée avec un filtre en fibre de verre Whatman GF/D (dimension des pores: 2,7 μm) puis filtrée avec un filtre en fibre de verre Whatman GF/A (dimension des pores: 1,6 μm) pour retirer ces particules. Celles-ci représentent en moyenne 1,5% (p/p) du UG2 partiellement purifié. Selon la littérature parcourue, la concentration micellaire critique (CMC) du mélange de rhamnolipides produit par la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* se situe entre 0,1 g/L (0,01%) et 0,4 g/L (0,04%).

3.4.1.2 Caractérisation sommaire du biotensioactif

Une analyse sommaire du UG2 produit a été effectuée par chromatographie sur couche mince (CCM) et par dosage du contenu en rhamnose. Les méthodes utilisées pour ces analyses sont décrites en détail à l'annexe B et résumées dans les paragraphes suivants.

La méthode de CCM utilisée est celle décrite par Van Dyke et al. (1993a). Après avoir enlevé par centrifugation les bactéries du milieu de croissance, une quantité du surnageant d'un des lots réalisés a été extrait avec de l'acétate d'éthyle au moyen d'une ampoule à décantation. Le solvant a ensuite été évaporé sous un jet d'azote pour réduire le volume de la phase organique. Les rhamnolipides contenus dans la phase organique ont finalement été séparés par migration sur une plaque de CCM en gel de silice (20 cm x 20 cm x 250 μm) à l'aide du système de solvants: isopropanol / H₂O / NH₄OH (80:11:9, v/v). La vaporisation de rhodamine sur les plaques a permis de distinguer les points finaux de migration des rhamnolipides à partir desquels les facteurs de retardements (R_f) ont été mesurés. Un R_f s'obtient en calculant le quotient de la hauteur de migration d'un composé (rhamnolipide) sur la hauteur de migration du solvant. L'analyse a été effectuée en duplicata et les résultats complets sont présentés à l'annexe B.

Le dosage du rhamnose (Chandrasekaran et BeMiller, 1980) a été fait sur un échantillon lyophilisé de UG2 provenant d'un des lots produits. Différentes concentrations (4 à 40 mg par litre d'eau distillée) de cet échantillon de UG2 et d'un standard de α -L-rhamnose ($\geq 98\%$) (Sigma, St-Louis, Missouri) ont été préparées dans des éprouvettes, chauffées en présence d'acide sulfurique, puis refroidies. Les éprouvettes ont ensuite été gardées à l'abri de la lumière après leur avoir ajouté de l'acide thioglycolique ($\geq 98\%$) (Sigma, St-Louis, Missouri). L'absorbance (coloration) du contenu des éprouvettes a finalement été mesurée

à une longueur d'onde de 400 nm au spectrophotomètre Varian DMS 200. Une courbe d'étalonnage a ensuite été élaborée en reliant la masse de α -L-rhamnose incorporée au départ dans chaque solution à sa valeur respective d'absorbance. Le contenu en rhamnose du UG2 est finalement déterminé en reportant sur la courbe d'étalonnage les valeurs d'absorbance obtenues pour les solutions de UG2. Seulement deux solutions non répétées de UG2 (concentrations de 20,5 mg/L et 41 mg/L) ont été dosées pour cette expérimentation. Le UG2 utilisé pour préparer la solution provient d'un seul lot de production de UG2 et non du mélange homogène de l'ensemble des lots, car la production de UG2 n'était pas encore terminée lors de cette détermination. Les résultats obtenus (voir annexe B) sont donc partiels et ne reflètent peut-être pas le contenu réel en rhamnose dans le UG2 final et homogène utilisé pour les essais de mobilisation.

3.4.2 Tensioactif chimique dodécyle sulfate de sodium (DSS)

Le dodécyle sulfate de sodium (DSS) a été obtenu de Fisher Scientifique (Montréal, Québec). C'est un tensioactif anionique dont la formule chimique est: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$ (Roy et al., 1994). Sa masse molaire est 288,38 g (Roy et al., 1994) et sa CMC est 2,31 g/L (Clarke et al., 1992). Deux essais de mobilisation du pyrène ont été effectués avec le DSS: l'un avec une solution de DSS concentrée à 0,25% et l'autre avec une solution concentrée à 0,5%. Le pH des solutions a été préalablement ajusté à 7 avec une solution de NaOH à 0,1 mole/L.

Avant leur utilisation, les solutions de UG2 et de DSS ont été gardées à l'abri de la lumière, à une température de 4°C, afin de minimiser la croissance de micro-organismes.

3.5 Essais de mobilisation

Dans ce mémoire, le terme *mobilisation* englobe sans distinction les deux mécanismes impliqués dans le processus de récupération du pyrène par des tensioactifs: l'entraînement dans la phase aqueuse par la baisse de tension interfaciale et la mise en solution par les micelles (Abdul et al., 1992; West et Harwell, 1992; Scheibenbogen et al., 1994).

3.5.1 Mobilisation du pyrène

Le montage réalisé pour les essais de mobilisation est présenté à la figure 3.2. Chaque essai a été réalisé en duplicata et les tubages des deux colonnes ont été installés dans la même tête de pompe péristaltique afin que leur débit soit le plus semblable possible. À l'exception de certaines sections de tubages qui sont en Viton, tous les éléments du

montage (contenants, tubages, colonnes) sont en acier inoxydable, en Téflon ou en verre afin de minimiser l'adsorption du pyrène sur les matériaux du montage. L'utilisation des sections de tubage en Viton n'a pu être contournée mais la longueur de ces sections a été réduite au minimum. Elles se trouvent à l'intérieur des têtes de pompe et à chaque extrémité des colonnes (voir figure 3.2).

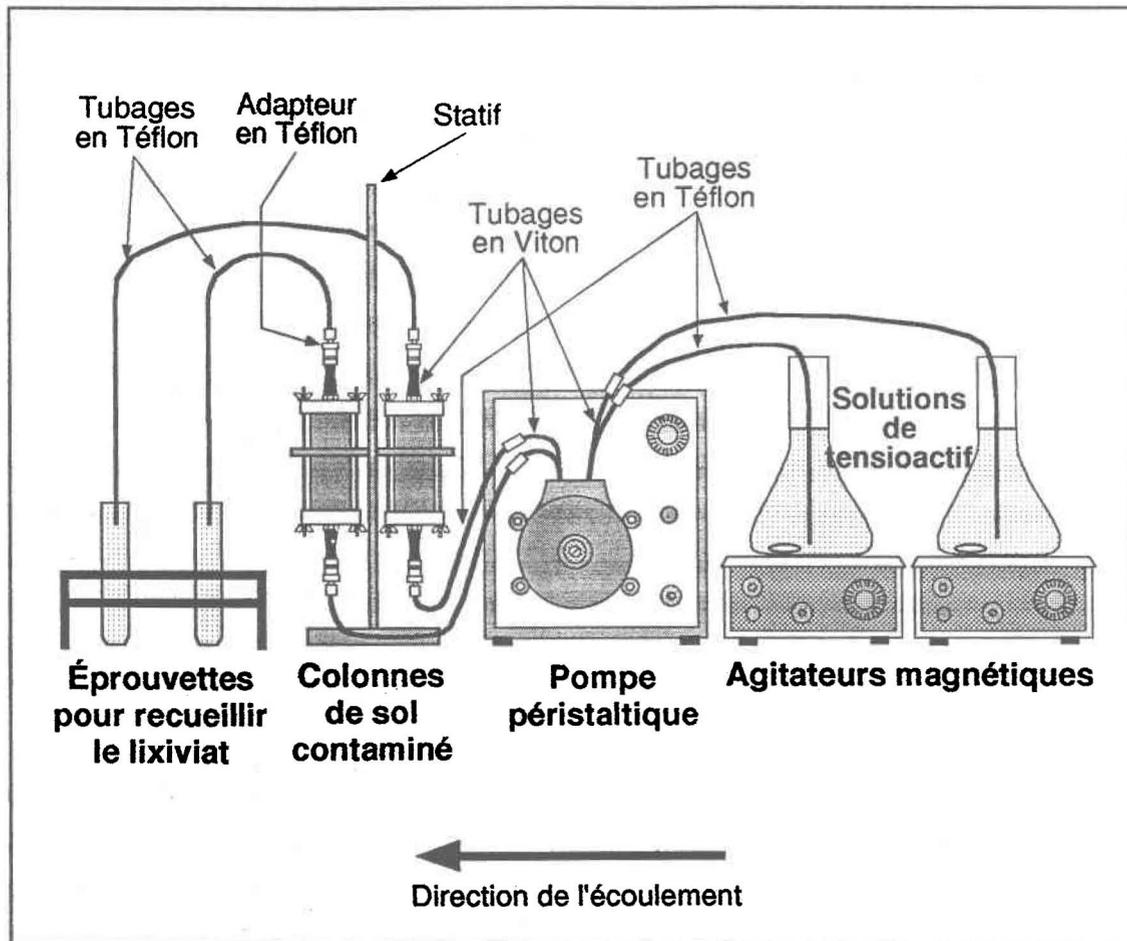


Figure 3.2 Représentation schématique du montage pour les essais de mobilisation en colonne de sol

Le sol a d'abord été saturé en eau en injectant par le bas de la colonne de l'eau millipore à un débit moyen de 0,28 mL/min (ou 0,5 mL/min dépendamment de l'essai) au moyen d'une pompe péristaltique Masterflex 7520-30. Les débits de 0,28 et 0,5 mL/min correspondent à des vitesses de pore respectives de 14,7 et 26,2 cm/h. La méthode de calcul du débit et de la vitesse de pore ainsi que la méthode de contrôle du débit sont décrites à l'annexe D. Les débits et les vitesses de pore moyens au cours de chaque essai sont présentées à l'annexe E. En tout, 12 volumes de pore (V_p) d'eau ont été injectés; à ce stade, le sol est

saturé en eau et les concentrations en pyrène et en carbone organique dissous (COD), provenant du sol et retrouvés à l'effluent, se stabilisent. La solution de tensioactif continuellement agitée dans une fiole à l'aide d'un agitateur magnétique est ensuite pompée à travers la colonne de bas en haut au même débit que durant l'étape de saturation. L'injection par le bas de la colonne favorise une répartition relativement uniforme du liquide lors de sa progression à travers la matrice de sol, tandis que pour une injection par le haut, la répartition du liquide risque d'être moins homogène due à l'influence de la force gravitationnelle.

Les quatre facteurs qui ont été étudiés en colonne pour évaluer l'efficacité du biotensioactif UG2 à mobiliser le pyrène adsorbé sur un sol saturé en eau sont: la concentration en UG2, le type de tensioactif (biologique ou chimique), la vitesse de pore et l'arrêt temporaire de l'écoulement. Le tableau 3.4 résume les différents types d'essai de mobilisation réalisés. Les valeurs qui y figurent représentent la moyenne de 2 répétitions (2 colonnes), sauf pour l'essai DSS-0.25 qui ne possède qu'une répétition. Ces valeurs sont détaillées à l'annexe E pour chaque répétition des essais effectués. Tous les essais ont été effectués à une vitesse de pore de 15 cm/h, à l'exception des essais UG2-V26 et UG2-V26-Conc. D'autre part, dans tous les essais, la concentration en tensioactif de la solution d'injection était de 0,25%, sauf pour les essais UG2-0.5, DSS-0.5 et pour la dernière partie de l'essai UG2-V26-Conc. L'essai UG2-0.25 constitue l'essai de référence pour l'étude des quatre facteurs (concentration, type de tensioactif, vitesse, arrêt).

Les essais UG2-0.25 et UG2-0.5 (tableau 3.4) ont été comparés ensemble pour évaluer la différence de récupération du pyrène. Les concentrations en UG2 de 0,25% et de 0,5% se situent largement au-dessus de la CMC (0,003%). Elles ont été choisies parce qu'elles sont contenues à l'intérieur des intervalles de concentrations qui se sont avérés efficaces à mobiliser les HAP dans plusieurs études (Van Dyke et al., 1993a; Scheibenbogen et al., 1994). En outre, l'utilisation de concentrations en UG2 inférieures à 0,25% peut entraîner une adsorption élevée du UG2 au sol selon les expériences de Van Dyke et al. (1993a).

Les essais UG2-0.25 et DSS-0.25 (tableau 3.4) ont été comparés ensemble, de même que les essais UG2-0.5 et DSS-0.5 (tableau 3.4) pour comparer le rendement du biotensioactif produit par *Pseudomonas aeruginosa* UG2 avec celui du tensioactif chimique dodécyle sulfate de sodium (DSS). Le DSS est un tensioactif chimique souvent utilisé dans les études portant sur la mise en solution en système aqueux de contaminants organiques par des micelles de tensioactif (Kile et Chiou, 1989; Roy et al, 1994; John et Rakshit, 1995) et

dans celles portant sur la mobilisation de HAP par des tensioactifs en système eau-sol ou en système poreux (Jafvert, 1991; Van Dyke et al., 1993a; Roy et al., 1994).

Tableau 3.4 : Description des essais de mobilisation

Nom de l'essai	Nom du tensio-actif	Vitesse de pore (cm/h)	Débit (mL/min)	Concentration (p/v) en tensioactif (%)	Durée de l'arrêt de l'injection (heures)	Nombre de Vp injecté	Volume de pore moyen (mL)
UG2-0.25	UG2	14,8	0,28	0,25	-	19	6,95
UG2-0.5	UG2	14,8	0,28	0,5	-	19	6,82
DSS-0.25	DSS	14,8	0,28	0,25	-	9 ^a	7,67
DSS-0.5	DSS	14,8	0,28	0,5	-	8 ^a	7,54
UG2-V26	UG2	26,2	0,50	0,25	-	28	7,17
UG2-V26-Conc	UG2	26,2	0,50	0,25 ; 0,5 ^b	-	13 ; 16 ^b	6,93
UG2-A5	UG2	14,8	0,28	0,25	5	11 / 12 ^c	7,49
UG2-A15	UG2	14,8	0,28	0,25	15	12 / 4 ^d	7,14

a L'injection n'a pu être poursuivie à cause d'un colmatage du sol

b Injection de 13 Vp à 0,25% suivie de l'injection de 16 autres Vp à 0,5%

c Injection de 11 Vp, arrêt de l'écoulement puis reprise de l'injection durant 12 autres Vp

d Injection de 12 Vp, arrêt de l'écoulement puis reprise de l'injection durant 4 autres Vp. L'essai n'a pu être poursuivi au-delà de ces 4 Vp pour des raisons techniques

L'essai UG2-V26 (tableau 3.4) a été comparé à l'essai de référence UG2-0.25 pour vérifier si la vitesse de pore de la solution de biotensioactif à l'intérieur de la colonne influence la quantité de pyrène mobilisé. La vitesse de pore de 15 cm/h correspond à un débit de 0,28 mL/min. C'est le plus faible débit obtenu avec la pompe péristaltique employée. Ce débit a donc été utilisé pour la plupart des essais afin d'éviter un écoulement turbulent dans les colonnes (qui peut survenir lorsque le débit est trop élevé). Une vitesse de pore plus élevée a été choisie (26 cm/h) à l'essai UG2-V26 pour vérifier l'impact de ce changement sur la mobilisation du pyrène. Cette vitesse correspond à un débit de 0,5 mL/min. À un débit supérieur, la pression dans les tubages du montage risquait d'être trop élevée et de perturber les essais. Typiquement, l'eau souterraine s'écoule à des vitesses comprises entre 0,21 et 21 cm/h dans des aquifères de sable et de gravier peu profonds, non-consolidés et non-confinés (Ptacek et al., 1987). Les vitesses de pore utilisées dans cette

étude (avec un sable limoneux) sont donc voisines de la limite supérieure de cet intervalle. À l'essai UG2-V26-Conc, la vitesse de pore et la concentration en UG2 étaient les mêmes qu'à l'essai UG2-V26, à la différence que, suite à l'injection de 13 volumes de pore, la solution de UG2 à 0,25% a été remplacée par une solution de UG2 à 0,5%. Ce changement a été effectué afin de vérifier si une augmentation de la récupération du pyrène (par l'augmentation de la concentration en UG2) peut être réalisée à cette vitesse.

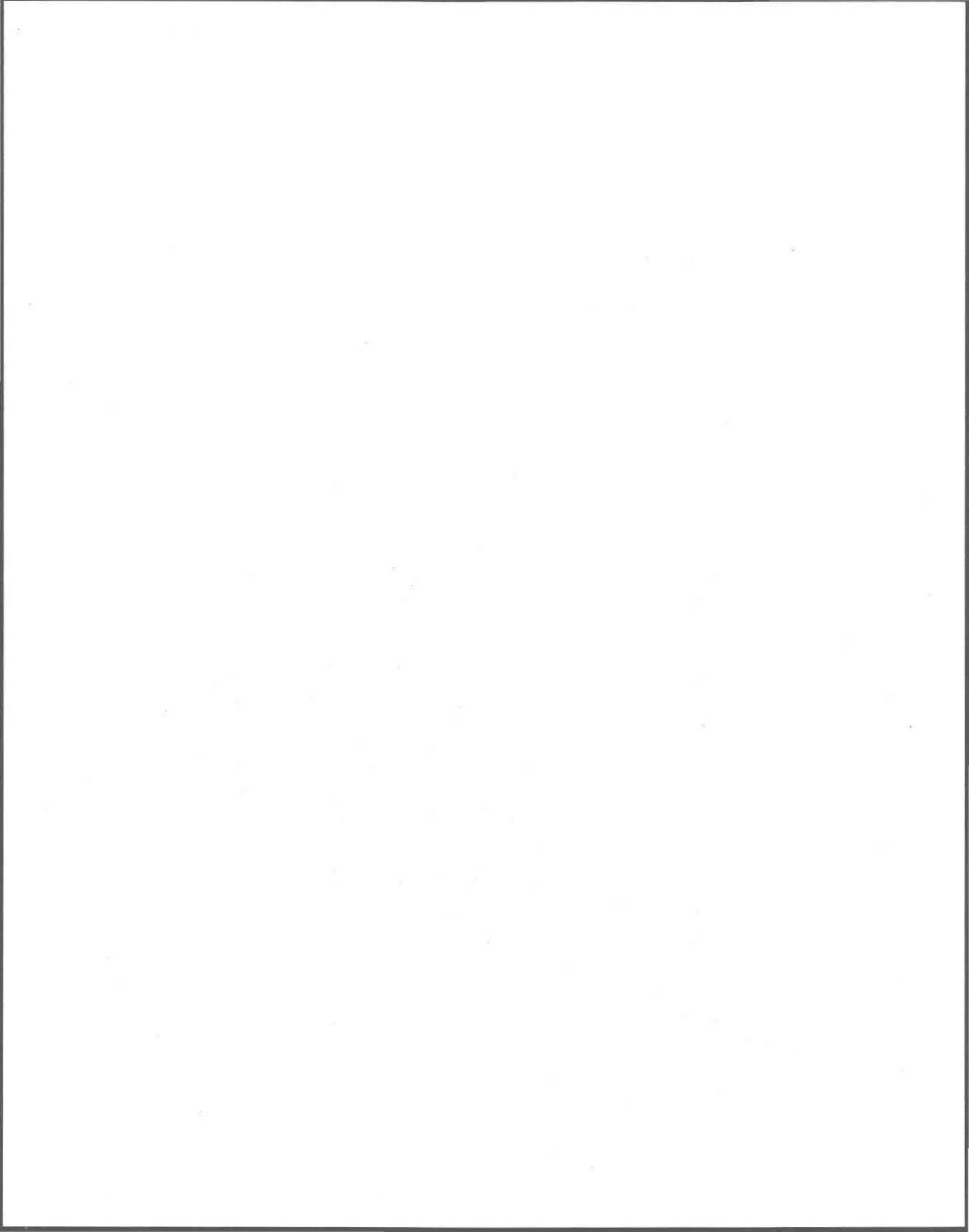
Les essais UG2-A5 et UG2-A15 (tableau 3.4) ont été comparés à l'essai de référence UG2-0.25 pour déterminer si l'augmentation du temps de contact entre la solution de biotensioactif et le pyrène au moyen d'un arrêt temporaire de l'écoulement influence la quantité de pyrène mobilisé. Pour l'essai UG2-A5, le temps d'interruption de l'écoulement était de 5 heures et pour l'essai UG2-A15, il était trois fois plus long (15 heures). Ces temps d'arrêts sont du même ordre de grandeur que ceux (3,5 à 99 heures) des essais en colonne effectués par Pennell et al. (1993) avec le dodécane et un tensioactif nonionique.

3.5.2 Analyse de l'effluent

L'effluent des colonnes a été recueilli par fractions de 8 à 9 mL (environ 1 Vp) en continu dans des éprouvettes. Ces fractions ont été pesées puis analysées pour le contenu en pyrène. Le pH a été vérifié périodiquement. Pour les effluents recueillis durant l'étape de saturation en eau du sol des colonnes, le carbone organique dissous (COD) relargué par le sol a été dosé par un autoanalyseur de COD Technicon. À l'intérieur de cet appareil, le carbone inorganique est d'abord éliminé (ajout d'acide sulfurique), et ensuite, le carbone organique est successivement transformé en $\text{H}_2\text{C O}_3$ (ajout de persulfate de potassium + irradiation aux rayons ultra-violet) puis en $\text{Na}_2\text{C O}_3$ (ajout de NaOH). La concentration en carbone organique est finalement obtenue par une mesure de conductivité électrique. Le COD originant de la matière organique du sol et présent dans les échantillons de l'étape de mobilisation n'a pu être analysé avec cet appareil à cause de l'interférence occasionnée par le carbone organique du tensioactif contenu dans les effluents. L'objectif de ce dosage étant de voir l'évolution du COD au cours de la lixiviation, il a donc été choisi de mesurer l'absorbance des lixiviats dans le domaine du visible à 400 nm au moyen d'un spectrophotomètre Varian DMS-200. Bien que ne permettant pas une évaluation quantitative de la concentration en COD présente dans le lixiviat, cette approche qualitative était suffisante pour assurer le suivi de l'évolution relative du COD relargué par le sol lors de la lixiviation en présence de tensioactif. Il a été vérifié que les solutions de UG2 et de DSS aux concentrations étudiées présentaient des valeurs d'absorbance négligeables ($\leq 0,01$) à 400 nm. L'absorbance des échantillons de l'étape de saturation a

également été mesuré à 400 nm au moyen du spectrophotomètre Varian DMS-200. À l'annexe C, un graphique montre l'évolution de l'absorbance du lixiviat recueilli au cours de chacun des essais de mobilisation, et un second graphique présente la concentration en COD en fonction de l'absorbance du lixiviat au cours de l'étape de saturation pour chaque essai de mobilisation.

Pour quantifier le ^{14}C -pyrène dans les fractions recueillies, 1 mL du contenu de chaque éprouvette a été transféré dans une fiole à scintillation en verre contenant 10 mL de liquide à scintillation Ecolume (ICN Biomedicals inc., Irvine, Californie) et le tout a été analysé au compteur à scintillation liquide (CSL) Rackbeta 1215 LKB Wallac. Il est à noter que le contenu des éprouvettes n'a pas été filtré avant le dosage, dans le but d'éviter une manipulation additionnelle pouvant entraîner la perte de pyrène. Néanmoins, la présence de filtres aux extrémités des colonnes empêchait les particules de sol de s'échapper des colonnes. Chaque fiole à scintillation a été comptée à quatre reprises et une radioactivité moyenne a été calculée. L'activité du radio-isotope ^{14}C a été corrigée pour le biais (*quench*) occasionné par la nature de l'échantillon (voir annexe F et G). À partir de la masse totale de pyrène (pyrène + ^{14}C -pyrène) incorporée dans le sol au départ et de la radioactivité correspondante (dpm) (voir section 3.2), il a été possible de calculer la masse de pyrène totale correspondant à une dpm. Cette masse par dpm reste évidemment constante dans le lixiviat également. Connaissant cette valeur (masse/dpm), le volume de l'échantillon dosé au CSL (1 mL), ainsi que l'activité (après correction pour le biais) de l'échantillon mesuré par le CSL, il a finalement été possible de calculer la concentration en pyrène total présente à l'intérieur de chaque éprouvette. Le détail de ces calculs appuyés par des exemples est présenté à l'annexe F.



4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation du biotensioactif

Une caractérisation sommaire du biotensioactif UG2 produit a été effectuée afin de distinguer le nombre de rhamnolipides en présence (par chromatographie sur couche mince), et de connaître le pourcentage total de rhamnose qu'il contient (par spectrophotométrie).

4.1.1 Chromatographie sur couche mince

L'expérience a été réalisée à partir du milieu de croissance (après incubation, et après avoir enlevé les bactéries) d'un des lots de production de UG2. Les résultats présentés constituent la moyenne de deux répétitions. Le détail des résultats et de la méthodologie se trouve à l'annexe B.

Le développement des plaques minces de chromatographie par vaporisation de rhodamine a révélé deux points de migration différents. Le UG2 déposé dans le bas des plaques minces serait donc constitué de deux composés principaux qui auraient migré jusqu'à ces points. La hauteur de migration (moyenne de deux répétitions) d'un des composés est de 6,5 cm, celle de l'autre composé est de 8,7 cm, tandis que celle du solvant est de 14,5 cm. Le facteur de retardement R_f (hauteur de migration d'un composé divisée par celle du solvant) du premier composé est donc 0,45 et celle du second composé, 0,60. Ces valeurs sont voisines des valeurs de R_f de 0,40 et 0,55 obtenues par Van Dyke et al. (1993a) avec la même méthode de chromatographie sur couche mince. Les biocomposés produits par Van Dyke et al. (1993a) ont été fabriqués en présence de la même souche bactérienne *Pseudomonas aeruginosa* UG2, et selon la même procédure.

Suite à l'analyse détaillée de la structure des composés extraits aux points finaux de migration, Van Dyke et al. (1993a) ont identifié les rhamnolipides R-1 et R-2 (figure 1.3). Ces deux molécules sont les mêmes que celles isolées à partir d'autres souches de *Pseudomonas aeruginosa* (Edwards et Hayashi, 1965; Parra et al., 1989). Dans la présente recherche, le fait d'avoir suivi la même méthodologie expérimentale que celle de Van Dyke et al. (1993a) et d'avoir obtenu des valeurs de R_f semblables aux siennes à partir d'un produit tensioactif fabriqué par la même souche et selon la même procédure suggèrent que le UG2 serait également constitué des rhamnolipides R-1 et R-2. Ces résultats demeurent toutefois partiels car la chromatographie sur couche mince a été effectuée sur un seul des 23 lots de production de UG2.

4.1.2 Dosage du contenu en rhamnose

L'absorbance de solutions étalons de α -L-rhamnose à différentes concentrations (après traitement à l'acide sulfurique, puis à l'acide thioglycolique) a permis de tracer une courbe d'étalonnage (voir annexe B). Cette courbe d'étalonnage relie aux valeurs d'absorbance les masses de α -L-rhamnose contenues dans les solutions étalons. Deux solutions de UG2 A et B (sans répétition) aux concentrations respectives de 20,5 et 41 mg/L ont été analysées (après traitement) au spectrophotomètre pour déterminer leur absorbance. Le biocomposé utilisé provenait d'un lot de production de UG2. Les valeurs d'absorbance obtenues sont 0,268 pour la solution A et 0,347 pour la solution B. La masse de rhamnose contenue dans chacune des solutions de UG2 a été obtenue en reportant ces valeurs d'absorbance sur la courbe d'étalonnage du α -L-rhamnose (solution A: 9,42 μ g; solution B: 14,25 μ g). Connaissant la masse de UG2 incorporée au départ dans chaque solution (solution A: 20,5 μ g; solution B: 41 μ g), le pourcentage (p/p) de rhamnose du UG2 des deux solutions a été calculé. Le UG2 de la solution A contenait 46,0% de rhamnose et le UG2 de la solution B contenait 34,8% de rhamnose. Le contenu en rhamnose du UG2 des deux solutions aurait normalement dû être le même puisque ces solutions ont été élaborées à partir du même échantillon de UG2. Seules des erreurs de manipulation ou une mauvaise filtration des solutions de UG2 (pour enlever les résidus insolubles) peuvent expliquer la différence entre les deux résultats obtenus; il aurait donc été préférable de doser le contenu en rhamnose en duplicata et sur un plus grand nombre de solutions à diverses concentrations en UG2. Une valeur moyenne du contenu en rhamnose du UG2 aurait alors pu être calculée avec davantage de précision. D'autre part, il aurait fallu également doser le contenu en rhamnose sur une solution élaborée à partir du mélange homogène de UG2 comprenant tous les lots de UG2 produits car ce mélange est celui utilisé pour les essais de mobilisation du pyrène en colonne.

Le contenu en rhamnose des molécules de rhamnolipides R-1 et R-2 est respectivement 45,0% et 28,8% (voir annexe B). Si le UG2 dosé lors de la présente expérience est relativement pur, son contenu en rhamnose devrait se situer entre ces deux valeurs puisqu'il semble être constitué des rhamnolipides R-1 et R-2. Le contenu en rhamnose du UG2 de la solution A (34,8%) est situé à l'intérieur de cet intervalle et celui du UG2 de la solution B (46,0%) est plus grand de 1% que la limite supérieure de cet intervalle. Ces résultats suggèrent que le UG2 utilisé pour le dosage du rhamnose (provenant d'un lot de production de UG2) serait donc relativement pur. Ceux-ci demeurent toutefois partiels puisque le dosage du rhamnose a été effectué sur un seul des 23 lots de production de UG2.

4.2 Essais en colonne de sol

4.2.1 Étape de saturation en eau du sol

En moyenne, 12 volumes de pore (V_p) d'eau millipore (environ 87 mL) ont circulé à travers chaque colonne de sol avant de procéder aux différents essais. Cette étape permet de bien saturer le sol en eau et de stabiliser la concentration en carbone organique dissous (COD) à l'effluent, avant de débiter l'injection de solutions de tensioactif.

La figure 4.1 montre, pour chaque essai effectué, l'évolution de la concentration en COD durant cette étape de saturation. Chaque essai (courbe) représente la moyenne de deux répétitions, sauf pour l'essai DSS-0.25 (une répétition). Les concentrations en COD de chaque répétition des essais au cours de l'étape de saturation en eau sont présentées à l'annexe H. Une courbe représentant la moyenne de tous les essais est également présentée à la figure 4.1. Au premier volume de pore, la concentration en COD est très élevée pour tous les essais avec une moyenne de 605 mg/L et un écart-type de 162 mg/L. À ce stade, la concentration en COD est très variable mais se situe pour la majorité des essais entre 559 et 718 mg/L. À l'essai UG2-0.5, la concentration en COD au premier

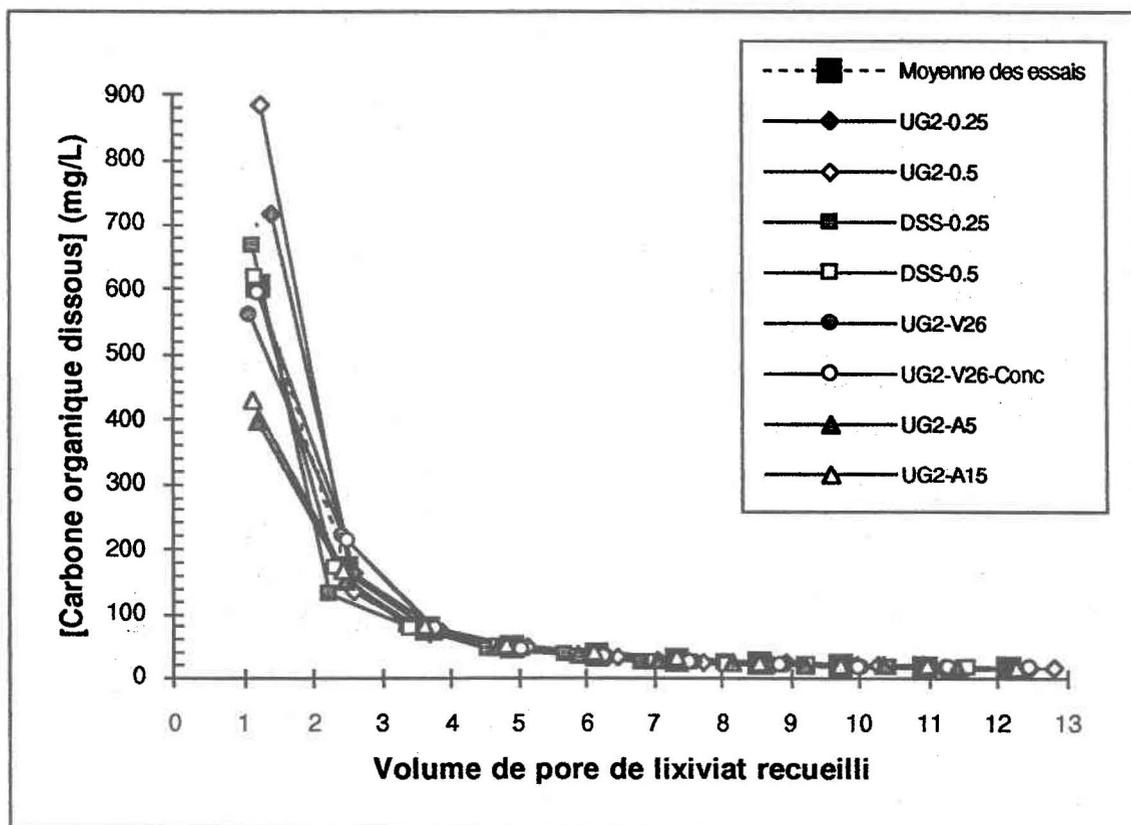


Figure 4.1 Évolution de la concentration en carbone organique dissous à l'effluent au cours de l'étape de saturation en eau du sol pour chaque essai effectué

volume de pore (885 mg/L) est supérieure à la moyenne plus l'écart-type des essais (767 mg/L), tandis qu'aux essais UG2-A5 et UG2-A15, la concentration en COD (respectivement 398 et 431 mg/L) est inférieure à la moyenne moins l'écart-type des essais (443 mg/L). Ces variations sont difficiles à expliquer. Elles ne semblent toutefois pas être dues à des erreurs de manipulation (ex: dilution avant dosage) puisqu'à chaque essai, les duplicata possédaient des concentrations en COD semblables. Après ce premier volume de pore d'eau injectée, le contenu en COD diminue très rapidement et se stabilise, à partir du neuvième volume de pore, en-dessous de 20 mg/L.

La figure 4.2 montre, pour chaque essai effectué, l'évolution de la concentration en pyrène durant l'étape de saturation en eau. Chaque essai (courbe) représente la moyenne de deux répétitions, sauf pour l'essai DSS-0.25 (une répétition). Les concentrations en pyrène de chaque répétition des essais au cours de l'étape de saturation en eau sont présentées à l'annexe H. Une courbe représentant la moyenne de tous les essais est également présentée à la figure 4.2. La concentration en pyrène dans le lixiviat est très faible du début à la fin de l'injection d'eau, passant en moyenne de 0,25 mg/L à 0,12 mg/L, où elle semble se stabiliser à partir du dixième volume de pore. La concentration en pyrène à la fin de

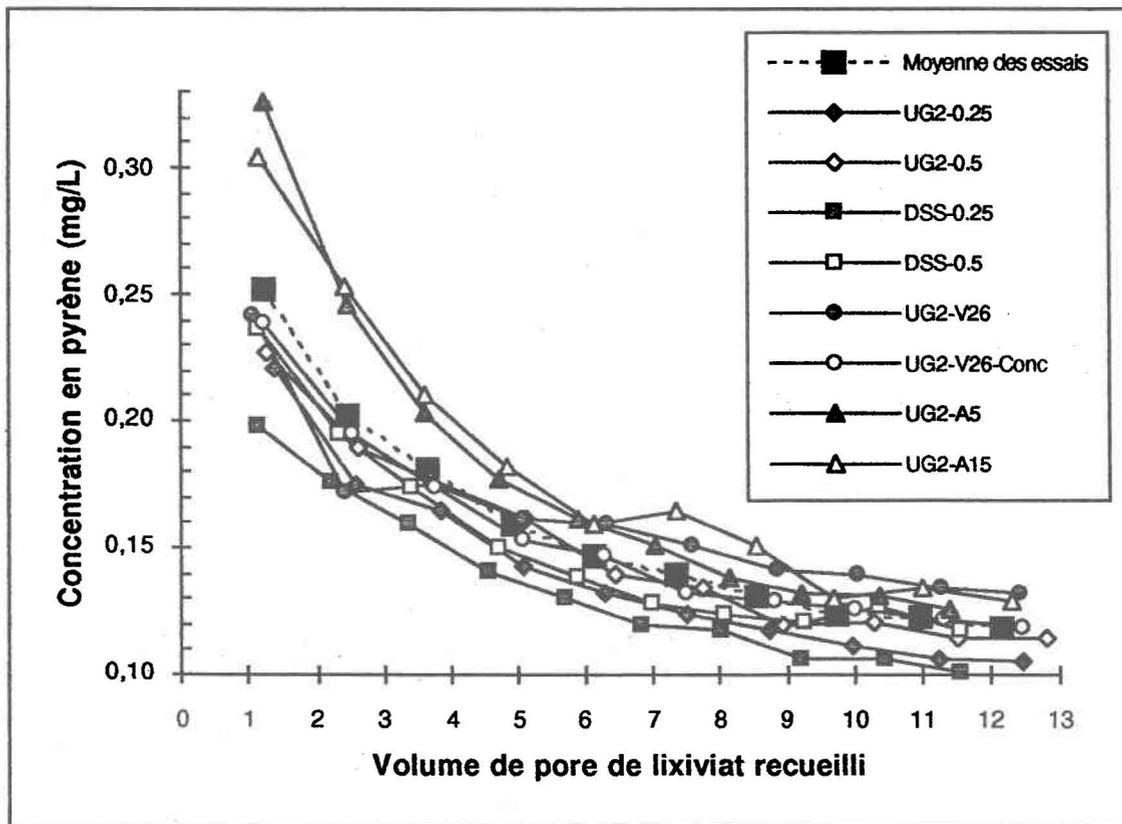


Figure 4.2 Évolution de la concentration en pyrène à l'effluent au cours de l'étape de saturation en eau du sol pour chaque essai effectué

l'étape de saturation en eau (0,12 mg/L) est voisine de la valeur maximale de solubilité du pyrène dans l'eau qui est de 0,135 mg/L. En cumulant la masse de pyrène recueilli à l'effluent, en moyenne, seulement 0,6 % du pyrène contenu au départ dans le sol contaminé a été mobilisé. En général, le pH de l'effluent est de 6 au début de l'étape de saturation en eau et atteint une valeur stable entre 4,5 et 5 après 12 Vp d'eau injectée.

L'injection initiale d'eau à travers les colonnes de sol contaminé ne mobilise pratiquement pas de pyrène (figure 4.2) car suite aux 12 Vp d'eau injectés, seulement 0,6% du pyrène contenu au départ dans les colonnes est récupéré. Même si la concentration en pyrène dans l'effluent est très faible (0,12 à 0,25 mg/L) durant l'étape de saturation en eau, elle dépasse toutefois le critère C de contamination des eaux souterraines du Ministère de l'Environnement et de la Faune (0,03 mg/L) et, le cas échéant, l'eau serait impropre à la consommation. La faible capacité de l'eau seule à mobiliser un HAP du sol sous des conditions dynamiques a également été observée par Roy et al. (1994) lors d'essais en colonne de sable fin contaminé à l'anthracène selon la même procédure. Fountain et al. (1991) n'ont remarqué aucune diminution mesurable de tétrachloroéthylène (PCE) à l'intérieur d'un bac de sable contaminé suite à l'injection de 14 Vp d'eau. La concentration moyenne en PCE dans le lixiviat au cours de cette période était de 6 mg/L, alors que sa solubilité maximale dans l'eau est voisine de 200 mg/L (Pennell et al., 1994). Des résultats très différents ont été obtenus par Roy et al. (1995). Une injection de bas en haut de 6 Vp d'eau à travers une colonne de sol a permis de récupérer 33% de l'huile à transmission contenue au départ dans la colonne, contrairement à 20% lorsque l'injection était effectuée de haut en bas. La concentration initiale en huile à transmission dans le sol, largement au-dessus de sa saturation résiduelle (présence d'une phase libre), explique ces hauts niveaux de récupération. L'eau étant plus dense que l'huile à transmission utilisée (densité de 0,875), ceci expliquerait la différence de récupération entre les deux types d'injection (par le bas et par le haut). Le seul mécanisme responsable de la récupération de l'huile dans l'étude de Roy et al. (1995) serait le déplacement de l'huile par l'eau.

Le carbone organique naturel du sol qui se dissout (COD) dans l'eau interstitielle au cours de l'étape de saturation en eau semble influencer la mobilisation du pyrène. En effet, aux figures 4.1 et 4.2, l'évolution à l'effluent de la concentration en carbone organique dissous et celle de la concentration en pyrène suivent le même profil, passant d'une valeur maximale au début de l'injection d'eau à une valeur minimale relativement constante à la fin. Une quantité de pyrène, quoique faible, pourrait donc être liée à cette matière organique en phase aqueuse et serait ainsi transportée avec elle. Dans une suspension de sol dans

l'eau, Edwards et al. (1992b) ont mesuré une concentration en COD de 12 mg/L. Selon eux, une valeur de COD de cet ordre de grandeur ne peut produire une grande augmentation de la solubilité apparente du pyrène ou d'autres COH moins hydrophobes. Puisque dans la présente étude, la concentration en COD atteinte à la fin de l'étape de saturation en eau (15 mg/L) est très proche de 12 mg/L, l'influence du COD sur la mobilisation du pyrène durant l'injection de tensioactif (après cette étape de saturation) est considérée comme étant négligeable. Toutefois, une concentration en COD de 400 à 900 mg/L, (telle qu'obtenue au premier volume de pore d'eau injectée) lors de l'injection de tensioactif aurait pu avoir un impact mesurable sur la mobilisation du pyrène. Ainsi donc, après l'injection de 12 Vp d'eau, les conditions (pH et concentrations en COD et en pyrène) étaient stables pour débiter l'injection de tensioactif.

4.2.2 Mobilisation du pyrène

À chacun des graphiques figurant dans la section 4.2.2, l'étape préalable de saturation en eau du sol suivie de celle de la mobilisation du pyrène par le tensioactif sont présentées. Chacune des courbes constitue la moyenne de deux répétitions, sauf lorsque spécifié autrement. Il en est de même pour les résultats présentés dans cette section. Les concentrations en pyrène et les pourcentages de récupération du pyrène au cours des étapes de saturation en eau et de mobilisation par le tensioactif sont présentées à l'annexe H pour chaque répétition des essais effectués. Le pH de l'effluent variait entre 6,4 et 6,8 durant l'injection des solutions de UG2, entre 5,0 et 5,3 durant l'injection de solution de DSS à 0,25% (p/v) et oscillait entre 4,0 et 4,5 durant l'injection de solution de DSS à 0,5%.

4.2.2.1 Influence de la concentration en biotensioactif

L'injection de solution de biotensioactif débute dès que l'étape de saturation en eau est terminée, soit lorsque respectivement 12,8 Vp et 12,5 Vp d'eau aient été injectés aux essais UG2-0.5 et UG2-0.25.

Les deux courbes de fuite du pyrène des essais UG2-0.25 (concentration en UG2 de 0,25%) et UG2-0.5 (concentration en UG2 de 0,5%) présentées à la figure 4.3 illustrent bien l'influence de la concentration en biotensioactif dans la solution d'injection sur la mobilisation du pyrène. La concentration maximale en pyrène à l'effluent est atteinte pour les deux essais après environ 2,6 Vp de solution de UG2 injectée. Ce pic de concentration en pyrène est deux fois plus élevé (23,6 mg/L) en présence d'UG2 à 0,5% qu'en présence d'UG2 à 0,25% (10,1 mg/L). Par contre, lorsque la concentration en UG2 est de 0,5%, le contenu en pyrène dans l'effluent diminue très rapidement après le pic pour atteindre

1,9 mg/L après l'injection de 18,9 Vp de solution de tensioactif, tandis qu'il diminue très lentement et semble même se stabiliser autour de 5 mg/L dans le cas d'une concentration en UG2 de 0,25%. Dans les deux cas, le pyrène est mobilisé par le UG2 dès le premier volume de pore de solution de tensioactif injectée.

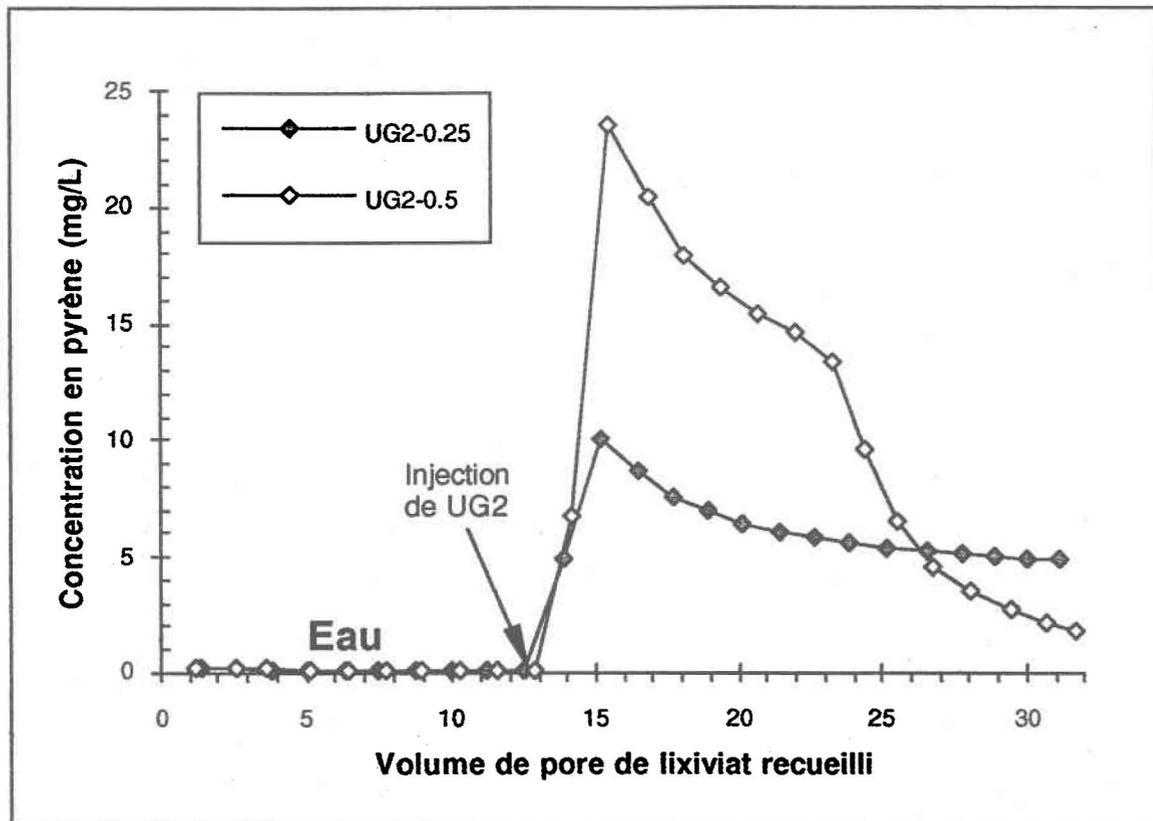


Figure 4.3 Influence de la concentration en tensioactif biologique UG2 dans la solution d'injection sur la mobilisation du pyrène

La figure 4.4 représente la quantité cumulée de pyrène mobilisé (en pourcentage de la quantité initiale dans le sol) tout au long de l'injection des liquides (eau puis solution de tensioactif), pour les deux mêmes essais. Tel que mentionné à la section 4.2.1, la quantité de pyrène mobilisé par l'eau durant l'étape de saturation en eau est très faible (0,6%). Lorsque près de 19 Vp de solution de UG2 à 0,5% et à 0,25% ont été appliqués aux colonnes, respectivement 62,7% et 36,2% de la masse initiale de pyrène dans le sol ont été mobilisés. Après l'injection d'environ 10,5 Vp de solution de UG2, la courbe de l'essai à 0,5% commence à tendre vers un maximum. Celle de l'essai à 0,25% est plutôt linéaire du début jusqu'à la fin de l'injection de UG2; le pourcentage de récupération du pyrène continue donc dans ce cas à augmenter linéairement.

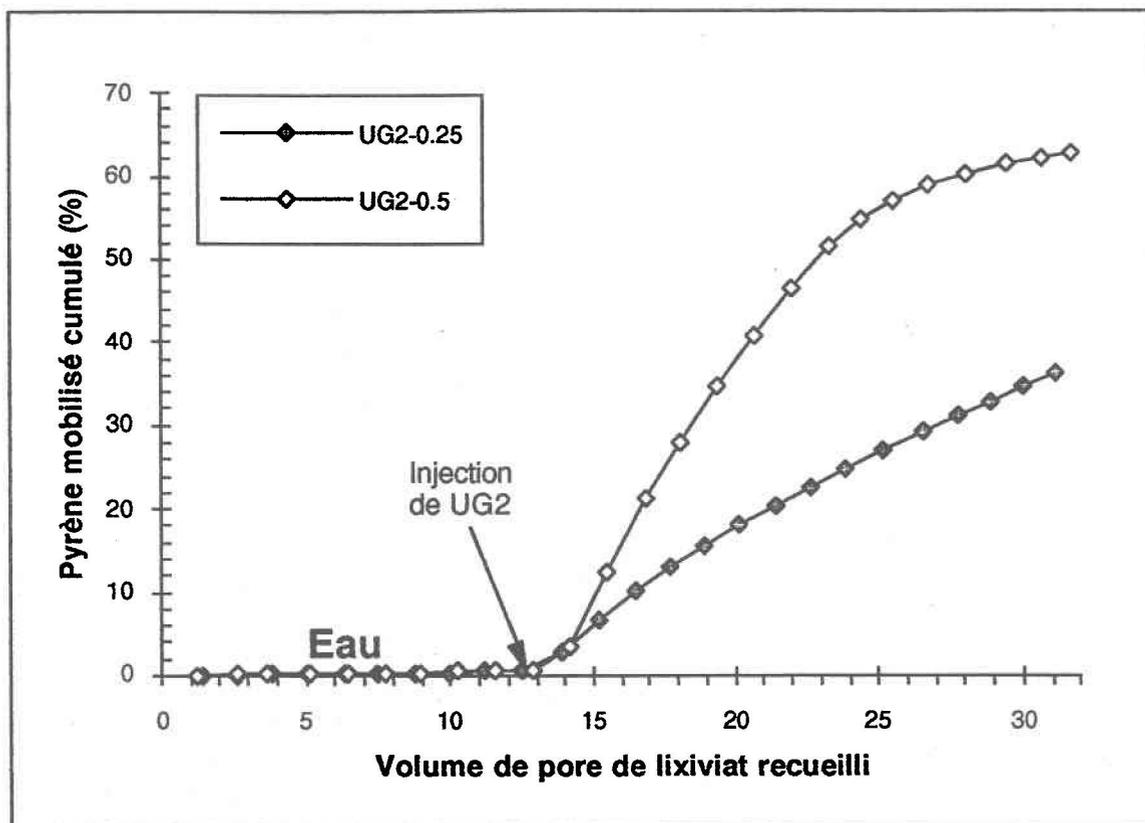


Figure 4.4 Influence de la concentration en tensioactif biologique UG2 dans la solution d'injection sur le pourcentage de pyrène mobilisé

En comparant uniquement les pourcentages de récupération du pyrène après 19 Vp de solution de UG2 injecté (figure 4.4), la solution de UG2 à 0,5% est plus efficace que celle à 0,25%. Cependant, le pourcentage de récupération commence à tendre vers un maximum vers la fin de l'essai UG2-0.5 (lorsque 51,6% du pyrène ont été mobilisés), alors qu'il continue à augmenter linéairement lors de l'essai UG2-0.25. Ceci s'explique par le fait que la concentration en pyrène dans l'effluent diminue relativement rapidement lors de l'essai UG2-0.5, tandis que cette diminution est beaucoup plus lente lors de l'essai UG2-0.25 (figure 4.3). Le sol contient peut-être une fraction de pyrène faiblement liée au sol (plus rapide à mettre en solution ou à mobiliser) et une autre fraction plus fortement liée (plus lente à mettre en solution ou à mobiliser). Il est possible que la solution de UG2 à 0,5%, par son contenu en micelles plus élevé que celui de la solution à 0,25%, puisse mettre en solution, dès les premiers volumes de pore injectés, la quasi-totalité de la fraction de pyrène faiblement liée au sol (ou lié à une fraction de la matière organique peu retenue au sol), en plus de mettre en solution tout au long de l'injection une faible partie de la fraction de pyrène fortement liée au sol (ou lié à une fraction de la matière organique davantage retenue au sol); ce qui expliquerait la concentration en pyrène à l'effluent très élevée au début de

l'injection (pic), suivie de la diminution très rapide de cette concentration après le pic (figure 4.3). La solution de UG2 à 0,25%, par son plus faible contenu en micelles, ne mettrait en solution durant les premiers volumes de pore qu'une partie de la fraction de pyrène faiblement liée au sol, se traduisant par un pic moins élevé et une diminution beaucoup moins rapide par la suite de la concentration en pyrène à l'effluent (figure 4.3). Au terme de cet essai, la fraction de pyrène faiblement liée ne serait probablement pas épuisée car la concentration en pyrène à l'effluent semble être stable. Toujours selon cette même hypothèse, si l'injection de solution de UG2 à 0,25% se poursuivait sur une période suffisamment longue pour que la fraction de pyrène faiblement liée au sol soit entièrement mobilisée, on pourrait s'attendre à ce que, par la suite, la concentration en pyrène à l'effluent diminue plus rapidement (figure 4.3).

Des résultats très similaires à l'essai UG2-0.5 ont été obtenus par Abdul et Gibson (1991) avec l'injection d'une solution de Witconol SN-70 (tensioactif chimique nonionique) à 0,5% en colonne de sol non saturé en eau et contaminé par 1728 mg/kg de BPC. Tout comme à l'essai UG2-0.5, l'injection de 19 Vp d'une solution de tensioactif à 0,5% a permis de récupérer 63% du contaminant. La courbe obtenue par ces auteurs présente la même allure que celle de l'essai UG2-0.5 à la figure 4.4: la pente de la courbe est linéaire durant les premiers volumes de pore (8 à 10 Vp dans les deux cas) puis elle diminue constamment (atteinte d'une limite de la récupération). Ce qui revient à dire que la récupération du contaminant est rapide au début et plus lente par la suite. Tout comme à l'essai UG2-0.5, il est fort probable que, durant les premiers volumes de pore de l'essai d'Abdul et Gibson (1991), la solution de Witconol SN-70 ait rapidement mis en solution la quasi-totalité de la fraction de BPC faiblement liée au sol (ou liée à une fraction de matière organique faiblement retenue au sol).

Les colonnes de l'essai UG2-0.25 (duplicata) contenaient en moyenne 2256 µg de pyrène et celles de l'essai UG2-0.5 en contenaient 2247 µg (voir annexe E). Pour mobiliser 36,2% de cette masse initiale de pyrène à l'essai UG2-0.25, 324 mg de UG2 ont été requis. De même, pour mobiliser 62,7% du pyrène à l'essai UG2-0.5, 645 mg de UG2 ont été nécessaires. En somme, pour l'essai UG2-0.25, la masse de pyrène mobilisé (mg) par masse de UG2 utilisé (g) est 2,52 mg/g, tandis qu'elle se chiffre à 2,19 mg/g pour l'essai UG2-0.5. La masse de pyrène mobilisé par gramme de UG2 est donc sensiblement la même dans les deux cas. Dans les conditions actuelles (type de sol, 53,5 mg/kg en pyrène, injection de 19 Vp de solution de UG2, vitesse de 15 cm/h), il est plus avantageux d'utiliser une solution contenant 0,5% de UG2 plutôt qu'une solution à 0,25%, car elle est

aussi efficace à mobiliser le pyrène (requiert la même masse de UG2 pour mobiliser une même quantité de pyrène) et son utilisation nécessite l'injection d'un volume de solution presque deux fois moins grand pour mobiliser une quantité déterminée de pyrène (ex: 815 µg). Un plus faible volume de solution à injecter implique un plus faible volume d'effluent à traiter et un temps d'injection plus court, se traduisant par des coûts inférieurs en opération.

Lors d'essais en colonne de sol non saturé en eau, Scheibenbogen et al. (1994) ont récupéré 41% du pyrène initial après l'injection de 14 Vp (dans ce cas-ci, 1 Vp représente le volume de la capacité au champ: 21,9 mL) de solution de UG2 à 0,08% (p/v) en rhamnose (ce qui équivaut à environ 0,2% (p/v) en UG2). La masse de sol contenue dans chaque colonne était de 80 g et le sol était contaminé par 4320 mg d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques (environ 54 000 mg/kg sol), comprenant 86 mg de pyrène (environ 1075 mg/kg sol). Le biotensioactif employé par ces auteurs est appelé ici UG2 car il a été fabriqué à partir de la même souche et selon la même procédure expérimentale. Il fallait donc 614 mg de biotensioactif (supposant que la concentration en rhamnose de 0,08% correspond à 0,2% en UG2) pour mobiliser 35,3 mg de pyrène; ce qui équivaut à la récupération de 57,4 mg de pyrène par gramme de biotensioactif. L'addition de pyrophosphate à la même solution (environ 0,2% en UG2) a permis à Scheibenbogen et al. (1994) de récupérer 59% du pyrène (le pyrophosphate sert à augmenter l'efficacité des tensioactifs en favorisant la formation de micelles; il a parfois le désavantage de causer un colmatage des pores du sol). La masse de pyrène mobilisé par gramme de tensioactif s'élevait donc dans ce dernier cas à 82,7 mg/g. Ces rendements sont nettement plus grands que celui obtenu dans la présente étude avec une concentration en UG2 de 0,25% (2,52 mg/g). La différence entre les deux études est moins grande en terme de pourcentage de récupération: 14 Vp (capacité au champ) de solution de UG2 à 0,2% (environ) ont mobilisé 41% du pyrène dans l'étude de Scheibenbogen et al. (1994), comparativement à 29% avec 14 Vp (porosité totale) de solution de UG2 à 0,25% dans la présente étude. Les conditions expérimentales dans l'expérience de Scheibenbogen et al. (1994) étaient différentes de la présente étude: la concentration en contaminant dans le sol était 1000 fois plus grande, le contaminant était constitué d'un mélange d'hydrocarbures et les essais en colonne s'effectuaient en conditions non saturées en eau. Il est donc difficile d'expliquer les différences de rendement entre les deux études. Toutefois, étant donné que la concentration en contaminants dans le sol dans les expériences de Scheibenbogen et al. (1994) était très élevée, il est possible qu'une partie du mélange d'hydrocarbures ait été présent sous la forme d'une phase libre (une phase libre est plus facile à récupérer avec

des solutions de tensioactifs qu'une phase résiduelle); cette hypothèse pourrait peut-être expliquer en partie les différences de rendement entre la présente étude et celle de Scheibenbogen et al. (1994).

4.2.2.2 Influence du type de tensioactif

L'efficacité du tensioactif biologique UG2 (essais UG2-0.25 et UG2-0.5) est comparée à celle du tensioactif chimique dodécyle sulfate de sodium (DSS) (essais DSS-0.25 et DSS-0.5) aux figures 4.5 et 4.6. Les courbes des essais UG2-0.25 et UG2-0.5 présentées aux figures 4.5 et 4.6 sont les mêmes que celles présentées aux figures 4.3 et 4.4. Durant les essais effectués avec le tensioactif chimique, un arrêt de l'écoulement est survenu dans chaque colonne. Cet arrêt semble être attribué à un colmatage des pores du sol. Les courbes des essais DSS-0.25 et DSS-0.5 (figures 4.5 à 4.8) se terminent donc après l'injection respectivement de 9,2 et 8,2 Vp de solution de DSS. Les courbes de l'essai DSS-0.25 ont été élaborées à partir des données d'une seule répétition, la colonne du duplicata ayant colmaté dès le départ. L'injection de solution de tensioactif débute dès que l'étape de saturation en eau est terminée. Respectivement 12,8 Vp, 12,5 Vp, 11,6 Vp et 11,5 Vp d'eau ont été injectés pour les essais UG2-0.5, UG2-0.25, DSS-0.5 et DSS-0.25 durant cette étape.

La courbe de fuite du pyrène mobilisé par la solution de DSS à 0,5% atteint, après l'injection de 7,3 Vp, un sommet plus élevé (29,7 mg/L) que celui de la courbe de la solution de UG2 à 0,5% (23,6 mg/L) obtenu après l'injection de 2,6 Vp (figure 4.5). La diminution de la concentration en pyrène lors de la décroissance des deux courbes ne peut être comparée car le colmatage des pores du sol par le DSS survient aussitôt après l'obtention du pic correspondant. Le pyrène apparaît à l'effluent dès le premier volume de pore injecté de solution de UG2 à 0,5%, mais n'apparaît seulement qu'après 3,4 Vp lorsque la solution injectée est constituée de DSS à 0,5%. Le rendement de mobilisation est très faible lorsque la concentration en DSS est de 0,25%, puisque la montée de la courbe de fuite est lente et peu accentuée par rapport à celle de l'essai avec 0,25% en UG2. Au moment de l'obstruction des pores du sol en présence de DSS à 0,25%, la concentration en pyrène dans l'effluent était de 3,6 mg/L et le maximum de mobilisation n'avait pas encore été atteint. La concentration maximale en pyrène à l'essai UG2-0.25 est de 10,1 mg/L et est obtenue après 2,7 Vp. La concentration en pyrène diminue lentement après le pic pour atteindre finalement une valeur de 4,9 mg/L après 18,6 Vp de solution de UG2 à 0,25%. Pour les essais effectués avec des solutions d'injection de UG2 et de DSS à 0,25%, le pyrène est mobilisé respectivement après 1 Vp et 3,5 Vp.

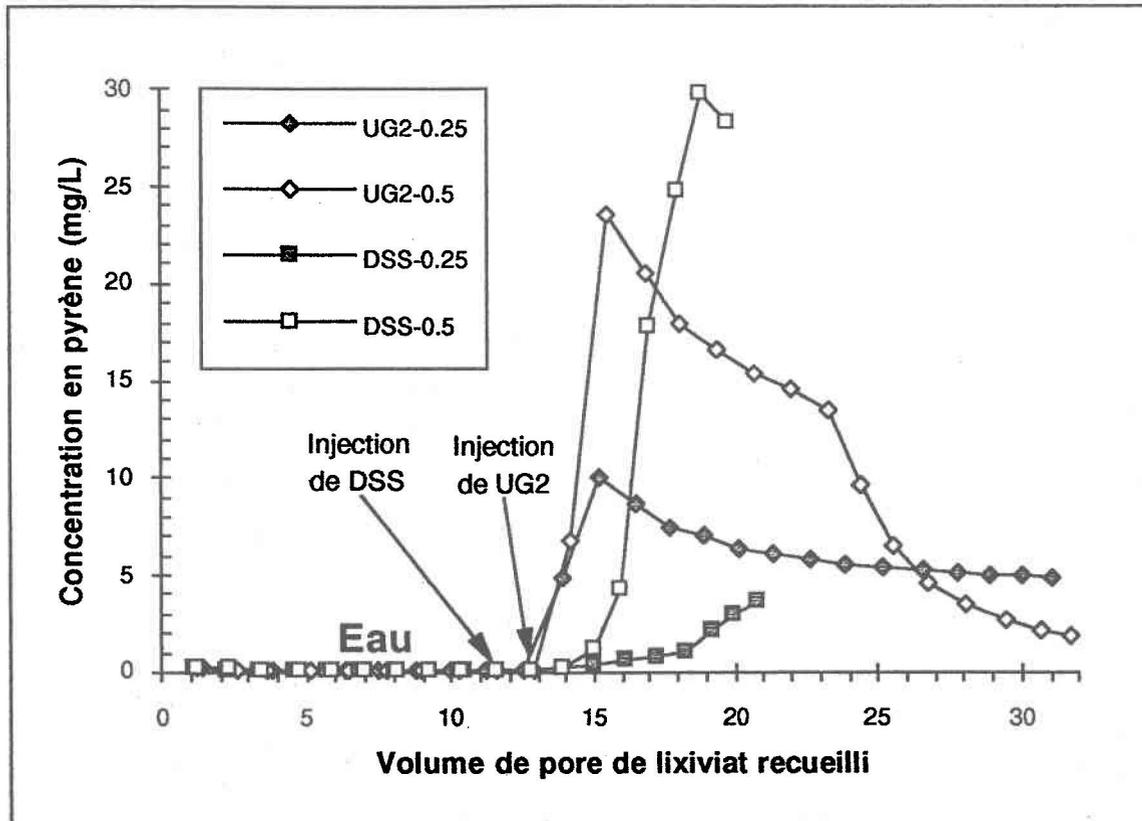


Figure 4.5 Influence du type de tensioactif contenu dans la solution d'injection (biologique UG2 ou chimique DSS) sur la mobilisation du pyrène

La figure 4.6 représente, pour les quatre mêmes essais, la quantité cumulée de pyrène mobilisé (en pourcentage de la quantité initiale dans le sol) et recueillie dans le lixiviat tout au long de l'injection des liquides. Lorsque 8,2 Vp (moment où le sol des colonnes de l'essai DSS-0.5 a colmaté) de solution de UG2 et de DSS à 0,5% ont été appliqués aux colonnes, respectivement 41,8% et 34,6% du pyrène initialement contenu dans les colonnes ont été mobilisés. Suite à l'injection de 9,2 Vp (moment où le sol de la colonne de l'essai DSS-0.25 a colmaté) de solution de tensioactif à 0,25%, le pourcentage de pyrène récupéré est de 20,9% avec une solution de UG2, tandis qu'il atteint 4,2% avec une solution de DSS. La mobilisation plus tardive du pyrène par le tensioactif chimique DSS, comparativement au biotensioactif UG2, se distingue également très bien dans la figure 4.6: le pyrène apparaît à l'effluent après environ 3,5 Vp avec les solutions de DSS, tandis qu'il apparaît dès le premier volume de pore avec les solutions de UG2.

Tout comme à l'essai UG2-0.5, mais après un retard de 3,4 Vp, le DSS à 0,5% mobilise rapidement le pyrène durant la montée de la courbe (figure 4.5). En effet, la concentration en

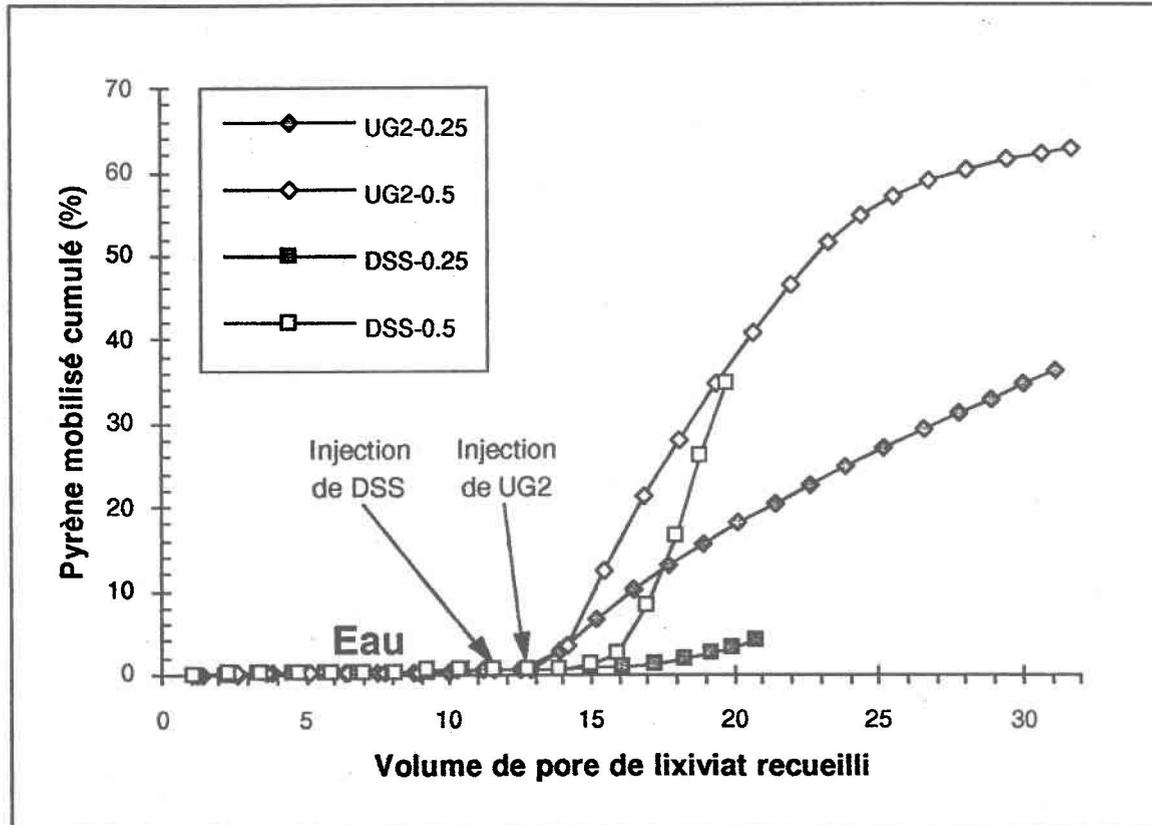


Figure 4.6 Influence du type de tensioactif contenu dans la solution d'injection (biologique UG2 ou chimique DSS) sur le pourcentage de pyrène mobilisé

pyrène à l'effluent passe de 1,3 à 29,7 mg/L à l'intérieur de 3,8 Vp (pente de 7,5). Avec la solution de UG2 à 0,5%, la concentration en pyrène à l'effluent passe de 0,1 à 23,6 mg/L à l'intérieur de 2,6 Vp (pente de 9). La mise en solution d'une fraction de pyrène possiblement "faiblement" liée au sol par les micelles de la solution de DSS à 0,5% serait donc très rapide durant la montée de la courbe de l'essai DSS-0.5, tout comme à l'essai UG2-0.5, tel que discuté à la section 4.2.2.1. Pour une concentration en tensioactif de 0,5%, le pourcentage de récupération est meilleur avec le UG2 (41,8%) qu'avec le DSS (34,6%) après l'injection de 8,2 Vp de solution (figure 4.6). Les colonnes de l'essai UG2-0.5 contenaient en moyenne 2247 μg de pyrène et celles de l'essai DSS-0.5 en contenaient 2273 μg (voir annexe E). Pour mobiliser 41,8% de cette masse initiale de pyrène à l'essai UG2-0.5, 278 mg de UG2 ont été requis. De même, pour mobiliser 34,6% du pyrène à l'essai DSS-0.5, 308 mg de DSS ont été nécessaires. En ce point (8,2 Vp), la masse de pyrène mobilisé par gramme de tensioactif est donc 3,38 mg/g pour l'essai UG2-0.5, et elle se chiffre à 2,55 mg/g pour l'essai DSS-0.5. Le rendement de mobilisation du pyrène (en masse) par le UG2 est donc légèrement supérieur à celui obtenu avec le DSS pour un volume de 8,2 Vp de solution à 0,5%. Si le sol des colonnes de l'essai DSS-0.5 n'avait

pas colmaté durant l'injection du tensioactif chimique, il aurait été intéressant de connaître l'allure subséquente de sa courbe. Avec ce nombre limité d'observations expérimentales, il est impossible de prédire lequel des deux tensioactifs serait le plus efficace à mobiliser le pyrène pour des volumes d'injection plus élevés.

La montée de la courbe de l'essai DSS-0.25 à la figure 4.5 est très lente: après un retard de 3,5 Vp (sur la mobilisation du pyrène), la concentration en pyrène à l'effluent passe de 0,4 à 3,6 mg/L à l'intérieur de 5,7 Vp (pente de 0,56). La montée de la courbe de l'essai UG2-0.5 est beaucoup plus rapide: avec la solution de UG2 à 0,25%, la concentration en pyrène à l'effluent passe de 0,1 à 10,1 mg/L à l'intérieur de 2,7 Vp (pente de 3,7). De même, lorsque la solution d'injection est concentrée à 0,25%, le pourcentage de pyrène mobilisé avec le UG2 est de beaucoup supérieur à celui obtenu avec le DSS (figure 4.6). Le pourcentage de pyrène mobilisé durant l'essai DSS-0.25 est très faible: il atteint 4,2% après l'injection de 9,2 Vp de solution de DSS à 0,25%, comparativement à 20,9% avec une solution de UG2 à 0,25% (après 9,2 Vp également). Les colonnes de l'essai UG2-0.25 contenaient en moyenne 2256 µg de pyrène et celles de l'essai DSS-0.25 en contenaient 2257 µg (voir annexe E). Pour mobiliser 20,9% de cette masse initiale de pyrène à l'essai UG2-0.25, 160 mg de UG2 ont été requis. De même, pour mobiliser 4,2% du pyrène à l'essai DSS-0.25, 177 mg de DSS ont été nécessaires. En ce point (9,2 Vp), la masse de pyrène mobilisé par gramme de tensioactif est donc 2,95 mg/g pour l'essai UG2-0.25, et elle se chiffre à 0,54 mg/g pour l'essai DSS-0.25. Le rendement de mobilisation du pyrène par le UG2 est donc nettement supérieur à celui obtenu avec le DSS pour un volume de 9,2 Vp de solution à 0,25%.

La faible performance de la solution de DSS à 0,25% peut être expliquée par l'absence de micelle dans la solution lorsqu'elle passe à l'intérieur de la colonne. La CMC du DSS est de 0,23%. Or, à l'essai DSS-0.25, la concentration de la solution est de 0,25%, ce qui est une valeur très proche de la CMC du DSS. D'autre part, le pyrène apparaît à l'effluent 3,5 Vp après le début de l'injection de la solution de DSS à 0,25% (figure 4.5). Ce retard est peut-être dû à l'adsorption du tensioactif chimique au sol ou à sa précipitation dans la colonne. Ces deux phénomènes (adsorption, précipitation) sont discutés plus en détail dans la section 4.3. Si le DSS s'adsorbe au sol ou s'il précipite, une plus grande concentration en DSS dans la solution est nécessaire pour atteindre dans la phase aqueuse une concentration de 0,23% (CMC). Il est donc fort probable que la concentration en DSS dans la phase aqueuse lors de l'essai DSS-0.25 ait été en-deçà de 0,23%. L'absence de micelle dans la solution (car la concentration en DSS dans la phase aqueuse était en-dessous de

la CMC) a donc probablement empêché la mise en solution du pyrène et expliquerait le faible rendement du DSS à une concentration de 0,25%. La récupération du pyrène durant cet essai est donc probablement due à la baisse de la tension interfaciale seulement (mécanisme de mobilisation, voir section 1.1.3). La solution de DSS à 0,5% a, quant à elle, offert un bon rendement de mobilisation. On peut donc supposer que, malgré la perte par adsorption ou précipitation, la concentration en DSS dans la phase aqueuse ait été supérieure à la CMC (0,23%) et qu'il y avait donc présence de micelles pour mettre en solution le pyrène. Quant à la CMC du UG2, elle est d'environ 0,003 % (Van Dyke et al., 1993a). Les concentrations en UG2 utilisées dans cette étude sont donc largement au-dessus de la CMC. Les solutions de UG2 contiennent alors suffisamment de micelles pour mettre en solution une certaine quantité du pyrène, ce qui explique le meilleur rendement du UG2 aux deux concentrations étudiées par rapport à celui du DSS à 0,25%.

Dans les expériences de Roy et al. (1995), l'injection de 6 Vp d'une solution de DSS à 0,23% (CMC), par le bas d'une colonne a permis de récupérer 41% de l'huile à transmission présente au départ. Les auteurs expliquent ce haut niveau de récupération par le fait que la concentration initiale en huile à transmission dans le sol était largement au-dessus de sa saturation résiduelle (présence d'une phase libre). Le mécanisme responsable de cette récupération ne serait certes pas la mise en solution du contaminant par les micelles, mais plutôt le déplacement immiscible de l'huile (en phase libre) avec la solution de DSS et, dans une moindre mesure probablement, la dispersion de l'huile (retenue dans les pores) par la baisse de la tension interfaciale.

Le sol utilisé lors des essais de la présente étude contient une grande proportion de particules fines (tableau 3.1). Il est probable que le tensioactif chimique DSS ait eu un effet dispersant sur les particules fines, ce qui aurait eu pour conséquence de provoquer, tel qu'observé, un colmatage du sol. L'origine de l'obstruction des pores peut être diverse. La précipitation (Roy et al., 1995) ou l'adsorption du tensioactif au sol peut causer un rétrécissement des pores et contribuer au phénomène (Abdul et Gibson, 1991). Selon Ang et Abdul (1991), la formation excessive de micelles peut aussi entraîner le blocage des pores. Il est peu probable que cela se soit produit lors de l'essai DSS-0.25 puisque le tensioactif n'était vraisemblablement présent dans la solution que sous forme de monomère (la concentration en DSS dans la phase aqueuse était en-deçà de la CMC). Roy et al. (1994) ont effectué des essais en colonne de sable avec une solution de DSS à 1,7%. Aucun colmatage de la colonne n'est survenu durant ces essais, probablement à cause de l'absence de particules fines dans le sol. Il n'y pas eu non plus d'obstruction des pores du

sol lors d'autres essais en colonne effectués avec des solutions de DSS à 0,23% et à 0,87% par Roy et al. (1995). Dans ce dernier cas, le sol contenait pourtant 59% de particules fines (limon et argile). Cependant, la grande porosité du sol (0,45) et le faible volume de solution injectée (6 Vp) pourraient expliquer ce fait. Tout comme dans la présente étude, aucun colmatage n'a été observé par Scheibenbogen et al. (1994) lors d'essais en colonne utilisant le biotensioactif UG2 à des concentrations en rhamnose (p/v) comprises entre 0,05% à 0,3% (ce qui équivaut probablement à des concentrations en UG2 comprises entre 0,13% et 0,77%).

L'absorbance de chaque fraction recueillie de lixiviat a été mesurée par spectrophotométrie dans la lumière visible à 400 nm. On peut supposer que cette mesure est une indication qualitative de la quantité de matière organique dissoute naturelle mobilisée à partir du sol et contenue dans le lixiviat. La figure 4.7 montre que lors de l'étape de saturation en eau pour les essais UG2-0.5 et DSS-0.5, l'absorbance est très élevée au début avec une valeur moyenne de 1,00 et diminue graduellement pour atteindre environ 0,15 à la fin de cette période. Au premier volume de pore après le début de l'injection de DSS à 0,5%, la valeur

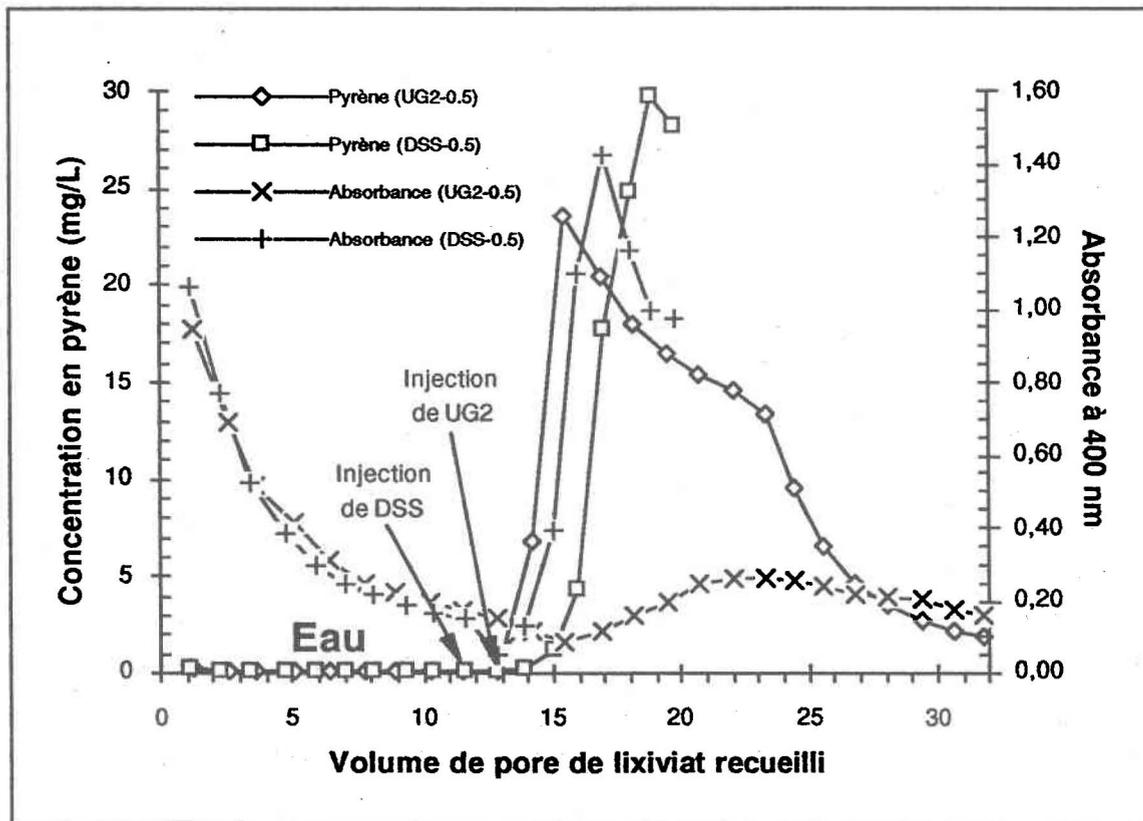


Figure 4.7 Évolution de l'absorbance des fractions de lixiviat au cours des essais effectués avec des solutions de tensioactif biologique UG2 et chimique DSS à 0,5%

de l'absorbance diminue à 0,05 et remonte rapidement à 1,43 après l'injection de 5,4 Vp de solution, puis recommence à diminuer jusqu'à une valeur de 0,98 au moment où le sol des colonnes est complètement colmaté (8,2 Vp). La courbe de fuite du pyrène obtenue à l'essai DSS-0.5 a le même profil que celui de sa courbe d'absorbance correspondante, avec un léger décalage vers l'avant. Les valeurs d'absorbance lors de l'injection de la solution de UG2 à 0,5% sont, quant à elles, relativement constantes du début à la fin avec une valeur moyenne de $0,19 \pm 0,06$; l'absorbance a une valeur de 0,12 après le premier volume de pore de solution de UG2 injectée, descend à 0,09 (à 2,6 Vp), monte lentement jusqu'à 0,26 (à 10,5 Vp), puis redescend graduellement à 0,16 (à 18,9 Vp).

Les mêmes constatations peuvent être faites dans le cas des essais UG2-0.25 et DSS-0.25. Pour ces deux essais, l'absorbance à 400 nm est également très élevée au début de l'étape de saturation en eau avec une valeur moyenne de 0,95 (figure 4.8), et diminue graduellement pour atteindre environ 0,15 à la fin de cette période. Tout comme à l'essai DSS-0.5, l'absorbance diminue (jusqu'à 0,06) après le début de l'injection de DSS à 0,25%, remonte ensuite jusqu'à 8,4 Vp, puis redescend au dernier volume de pore, au

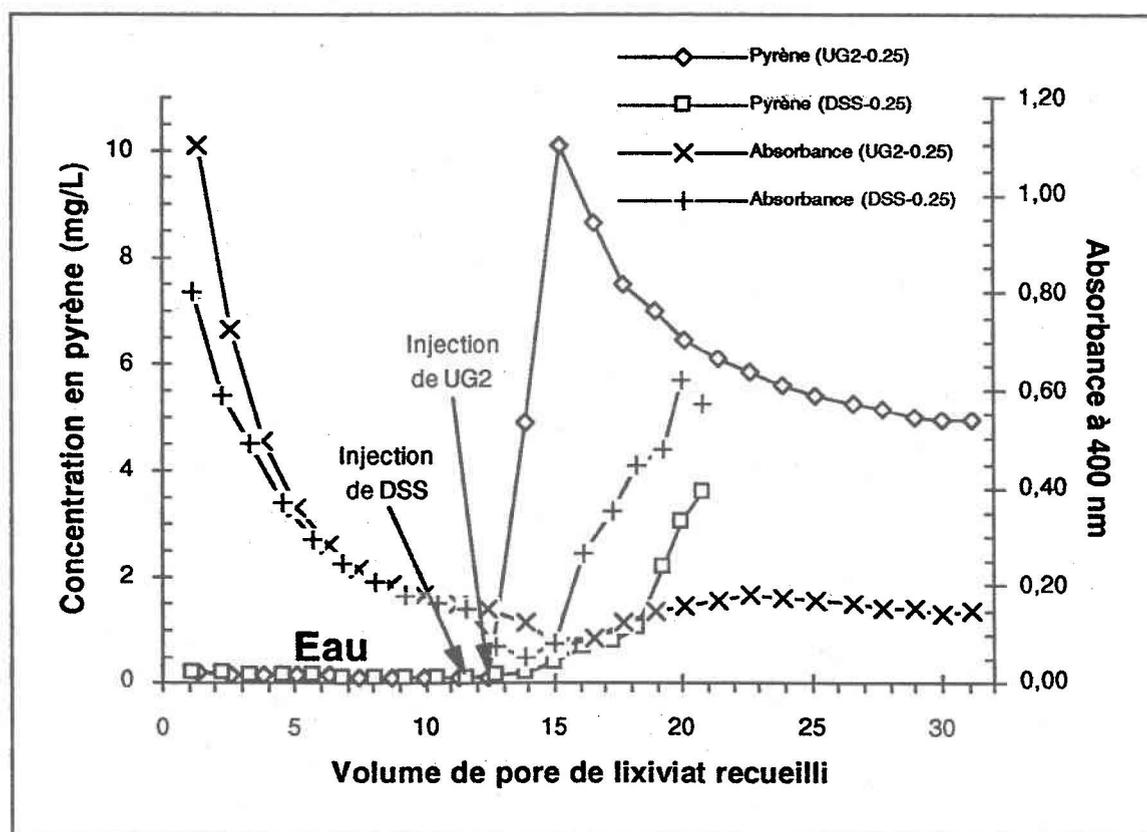


Figure 4.8 Évolution de l'absorbance des fractions de lixiviat au cours des essais effectués avec des solutions de tensioactif biologique UG2 et chimique DSS à 0,25%

moment où la colonne de sol est complètement colmatée (9,2 Vp). La remontée de la courbe d'absorbance est cependant plus graduelle et atteint une valeur maximale moins élevée (0,62) qu'à l'essai DSS-0.5. La courbe de fuite du pyrène obtenue à l'essai DSS-0.25 semble aussi avoir un profil semblable à celui de sa courbe d'absorbance correspondante, avec un léger décalage vers l'avant. Tout comme avec la solution de UG2 à 0,5%, les valeurs d'absorbance lors de l'injection de la solution de UG2 à 0,25% sont relativement constantes du début à la fin avec une valeur moyenne de $0,15 \pm 0,06$; l'absorbance a une valeur de 0,13 après le premier volume de pore de solution de UG2 injectée, descend à 0,06 (à 2,7 Vp), monte lentement jusqu'à 0,18 (à 10,2 Vp), puis redescend graduellement à 0,15 (à 18,6 Vp).

Les valeurs d'absorbance des échantillons de lixiviat (figures 4.7 et 4.8) semblent indiquer que le DSS mobilise beaucoup plus de matière organique naturelle du sol que ne le fait le UG2. L'emploi d'une solution de DSS à 0,25% n'est pas recommandé dans la restauration de sol contaminé à cause de son rendement très faible dû à l'absence de micelle (concentration de la solution trop près de la CMC). Bien que le DSS semble efficace à une concentration de 0,5% pour mobiliser le pyrène, les désavantages causés par son effet sur les particules fines (dispersion) et la matière organique du sol (mobilisation), ainsi que son adsorption au sol ou sa précipitation (qui retardent l'apparition du DSS et du pyrène à l'effluent) apparaissent suffisamment importants pour ne pas l'employer avec ce type de sol dans la réhabilitation de sol contaminé.

4.2.2.3 Influence de la vitesse d'écoulement

Afin de vérifier l'influence de la vitesse d'écoulement sur la mobilisation du pyrène, l'essai UG2-V26 (vitesse de pore de 26 cm/h) est comparé à l'essai de référence UG2-0.25 (vitesse de pore de 15 cm/h) aux figures 4.9 et 4.10. L'essai UG2-0.25 est le même que celui présenté aux figures 4.3 et 4.4. À l'essai UG2-V26-Conc, la vitesse de pore de la solution de UG2 à 0,25% à travers les colonnes de sol est également de 26 cm/h mais, après 12,7 Vp, soit durant la phase de décroissance de la concentration en pyrène à l'effluent, l'injection est poursuivie avec une solution de UG2 à 0,5%. Cette augmentation de la concentration a été effectuée pour vérifier si une augmentation de la récupération du pyrène peut être réalisée à cette vitesse. Tous les résultats présentés dans cette section représentent la moyenne de deux répétitions. L'injection de solution de biotensioactif débute dès que l'étape de saturation en eau est terminée, soit après que 12,5 Vp d'eau aient été injectés (pour chacun des trois essais).

Les courbes de fuite des essais UG2-0.25 et UG2-V26 sont pratiquement semblables (figure 4.9): la concentration maximale en pyrène contenue dans le lixiviat est respectivement de 10,1 (à 2,7 Vp) et de 9,7 mg/L (à 3,5 Vp). Tout au long de l'injection suivant ce pic, la concentration en pyrène dans le lixiviat de l'essai UG2-V26 est légèrement supérieure à celle de l'essai de référence de 0,8 mg/L en moyenne. La concentration décroît très lentement, surtout vers la fin de l'injection, où elle atteint 4,9 mg/L après 18,6 Vp de solution circulant à une vitesse de 15 cm/h et, dans l'autre cas, 5,6 mg/L après 18 Vp circulant à une vitesse de 26 cm/h. La vitesse étant plus rapide à l'essai UG2-V26, il a été possible dans ce cas de poursuivre l'injection jusqu'à 27,6 Vp. En ce point, la concentration en pyrène est de 4,7 mg/L. L'allure de la courbe de fuite de l'essai UG2-V26-Conc, avant le changement de concentration de la solution de UG2 (de 0,25% à 0,5%), est également très similaire à celles des deux essais précités: la concentration maximale atteinte, suivant le début de l'injection de la solution à 0,25%, est de 9,9 mg/L et survient après 2,5 Vp, puis la concentration diminue lentement. Comparativement à l'essai mené à 15 cm/h, la mobilisation du pyrène, suite à l'injection de solution de UG2 à 0,25%, est tout aussi rapide lors des essais effectués à 26 cm/h, puisqu'elle survient dès le premier volume de pore. De même, à l'essai UG2-V26-Conc, lors du passage d'une concentration

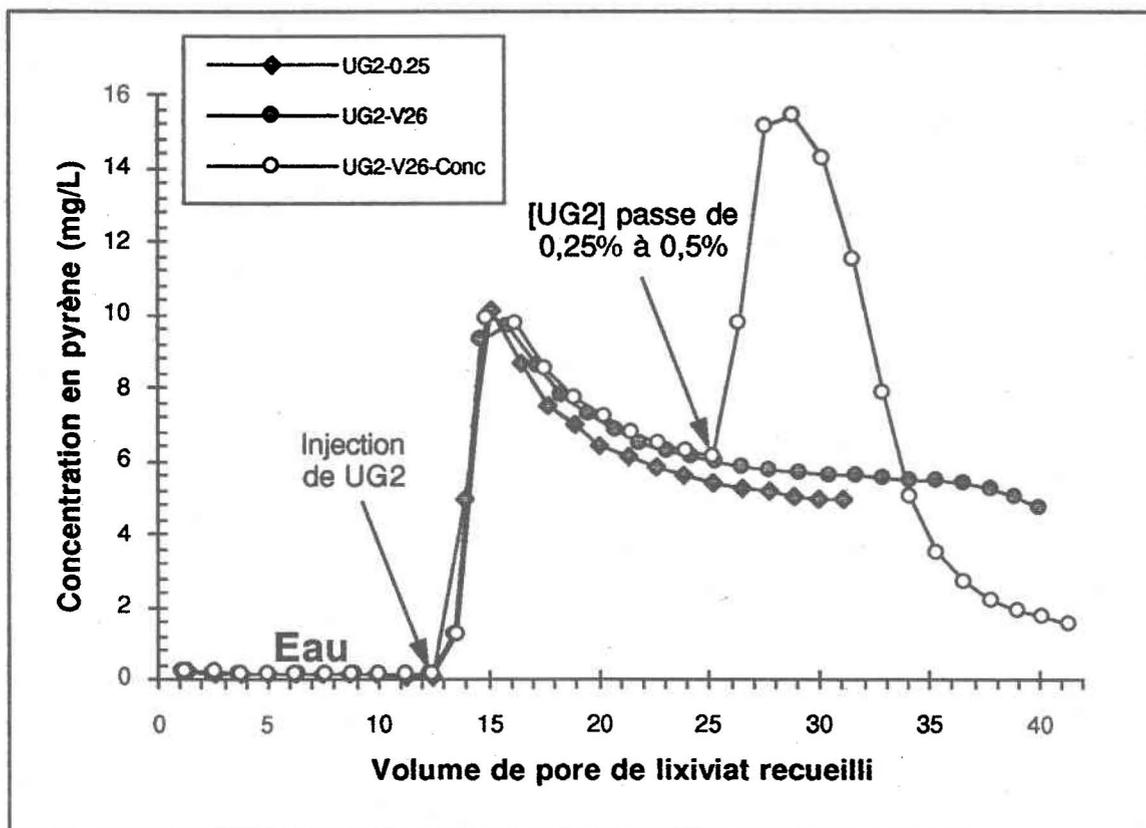


Figure 4.9 Influence de la vitesse de pore de la solution d'injection de UG2 sur la mobilisation du pyrène

en UG2 de 0,25% à 0,5%, l'effet est immédiat sur la mobilisation du pyrène; la concentration en pyrène mesurée à l'effluent tout juste avant l'injection de la solution de UG2 à 0,5% est de 6,1 mg/L et elle bondit à 9,8 mg/L dès le premier volume de pore injecté de solution à 0,5%. À partir de ce point, l'allure de la courbe de fuite obtenue ressemble à celle de l'essai UG2-0.5, à l'exception de la concentration maximale en pyrène atteinte à l'effluent (après 3,8 Vp de UG2 à 0,5%) qui est plus faible (15,4 mg/L comparativement à 23,6 mg/L). La concentration diminue rapidement par la suite pour atteindre 1,6 mg/L à la fin de l'injection, soit après 16,3 Vp de UG2 à 0,5%.

La figure 4.10 présente la quantité cumulée de pyrène mobilisé (en pourcentage de la quantité initiale dans le sol) tout au long de l'injection pour les trois mêmes essais. Les courbes des essais UG2-0.25 et UG2-V26 sont presque identiques, à la différence que celle de l'essai effectué à 26 cm/h se distance très légèrement de celle à 15 cm/h vers la fin: après 18,6 Vp de solution (fin de l'essai UG2-0.25), 36,2% et 40,9% du pyrène sont récupérés lorsque la vitesse de pore est respectivement de 15 cm/h et de 26 cm/h. Cette différence de 4,7% peut s'expliquer en regardant la figure 4.9 où une concentration en pyrène légèrement supérieure (0,8 mg/L) dans l'effluent de cet essai a été remarquée tout

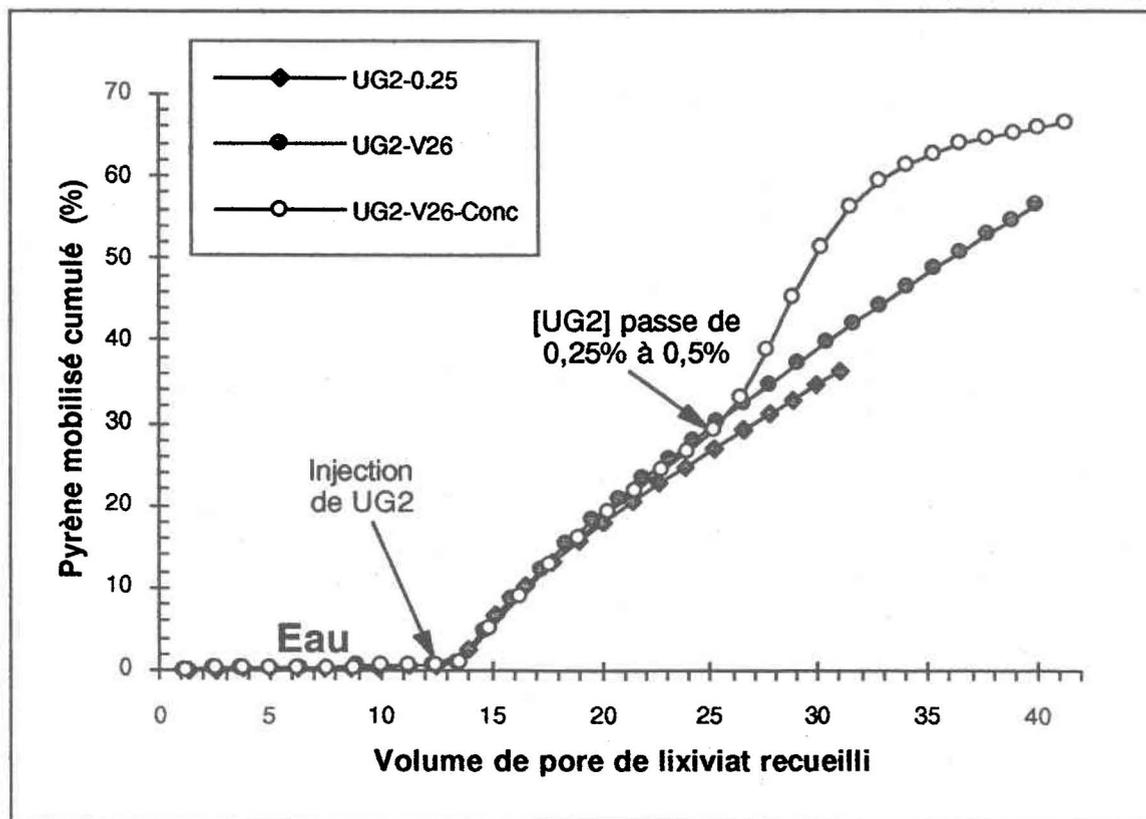


Figure 4.10 Influence de la vitesse de pore de la solution d'injection de UG2 sur le pourcentage de pyrène mobilisé

au long de l'injection. La courbe de l'essai UG2-V26-Conc s'écarte rapidement des deux autres à partir du moment où la concentration en UG2 de la solution d'injection passe de 0,25% à 0,5%: après l'injection de 18,6 Vp de solution de UG2 injectée (12,7 Vp de solution à 0,25% puis 5,9 Vp de solution à 0,5%), 54,4% du pyrène est mobilisé des colonnes de sol de cet essai, comparativement à respectivement 36,2% et 40,9% pour les essais UG2-0.25 et UG2-V26. Tout comme à l'essai UG2-0.5 (figure 4.4), la courbe de l'essai UG2-V26-Conc semble tendre vers un maximum (après 6,4 Vp de UG2 à 0,5%) lorsqu'un peu plus de 50% du pyrène ont été récupérés. À la fin de l'essai, le pourcentage de pyrène mobilisé atteint 66% après 27,7 Vp (12,7 Vp de solution à 0,25% puis 15 Vp de solution à 0,5%), comparativement à l'essai UG2-V26 où la quantité de pyrène mobilisé atteint 56,6% pour le même nombre de Vp injecté (UG2 à 0,25% seulement).

En terme de temps d'injection, l'augmentation de la vitesse de pore de 15 à 26 cm/h (essai UG2-V26) a permis d'injecter une plus grande quantité de solution que lors de l'essai UG2-0.25. Il a donc été possible de vérifier si la linéarité de la courbe du pourcentage cumulé de récupération (figure 4.10) se poursuivait au-delà de 18,6 Vp. En effet, et tout comme à l'essai UG2-0.25, le pourcentage de récupération continue à augmenter linéairement et atteint 56,6% après l'injection de 27,6 Vp de UG2 à 0,25%. Cependant, à partir du vingt-quatrième volume de pore de l'essai UG2-V26 à la figure 4.9, la concentration en pyrène à l'effluent semble amorcer une diminution plus accentuée. Il n'est pas possible de savoir si cette tendance se serait maintenue en poursuivant l'injection. Le cas échéant, la courbe de l'essai UG2-V26 représentant le pourcentage de pyrène récupéré (figure 4.10) commencera alors à ne plus être linéaire et à tendre vers un maximum (en poursuivant l'injection). Cela pourrait être possible puisqu'à l'essai UG2-V26-Conc de la figure 4.10, la courbe commence à tendre vers un maximum lorsque 56,1% du pyrène ont été mobilisés. De même, à l'essai UG2-0.5 de la figure 4.4, le même phénomène se produit lorsque 51,6% du pyrène ont été mobilisés. L'hypothèse, mentionnée à la section 4.2.2.1, selon laquelle le sol contiendrait une fraction de pyrène "faiblement" liée au sol (plus facile à mettre en solution ou à mobiliser) et une autre fraction plus "fortement" liée (plus difficile à mettre en solution ou à mobiliser) est encore plausible. Lorsque 50 à 56% du pyrène ont été récupérés, la fraction de pyrène dite "faiblement" liée au sol serait presque complètement épuisée, et seule une faible part de la fraction "fortement" liée continuerait par la suite à être récupérée; ceci pourrait peut-être expliquer le fait que la concentration en pyrène à l'effluent devient très faible et que le pourcentage de pyrène récupéré présente une tendance à atteindre un maximum aux essais UG2-0.5 et UG2-V26-Conc.

Les colonnes de l'essai UG2-0.25 contenaient en moyenne 2256 µg de pyrène et celles de l'essai UG2-V26 en contenaient 2176 µg (voir annexe E). À la figure 4.10, pour mobiliser 36,2% de cette masse initiale de pyrène à l'essai UG2-0.25 (vitesse de pore de 15 cm/h), 324 mg de UG2 ont été requis. De même, pour mobiliser 40,9% du pyrène à l'essai UG2-V26 (vitesse de pore de 26 cm/h), 334 mg de UG2 ont été nécessaires. En ce point (18,6 Vp), la masse de pyrène mobilisé par gramme de tensioactif est donc 2,52 mg/g pour l'essai UG2-0.25, et elle se chiffre à 2,66 mg/g pour l'essai UG2-V26. Le rendement de mobilisation lorsque la vitesse de pore est de 26 cm/h est donc sensiblement le même que celui obtenu avec une vitesse de 15 cm/h. Dans les conditions actuelles (type de sol, 53,5 mg/kg en pyrène, solution de UG2 à 0,25%, injection de 18,6 Vp de solution de UG2), il est plus avantageux d'utiliser une vitesse de pore de 26 cm/h plutôt qu'une vitesse de pore de 15 cm/h: à cette première vitesse, la solution de UG2 à 0,25% est aussi efficace à mobiliser le pyrène et le temps nécessaire pour injecter un volume déterminé de solution de biotensioactif ou pour atteindre un certain niveau de récupération est presque deux fois plus court (1,8 fois). Un temps d'injection (et de récupération) plus court se traduit par de plus faibles coûts en opération.

Avant que la concentration en UG2 de la solution d'injection passe de 0,25% à 0,5% à l'essai UG2-V26-Conc (à 12,7 Vp), 29,1% du pyrène ont été mobilisés (semblablement à 29,7% à l'essai UG2-V26 après 12,7 Vp également) (figure 4.10). Ensuite, l'injection de 16,3 Vp de UG2 à 0,5% ont permis de récupérer 37,4% de pyrène supplémentaire. De ces 37,4% de pyrène, 27% ont été mobilisés durant les 6,4 premiers volumes de pore de la solution de UG2 à 0,5% (endroit de la courbe où le pourcentage de récupération présente une tendance à atteindre un maximum) et 10,4% durant les 9,9 Vp subséquents. Les colonnes de l'essai UG2-V26-Conc contenant en moyenne 2184 µg de pyrène, la masse de pyrène mobilisé par gramme de UG2 est de 2,65 mg/g pour les premiers 6,4 Vp, tandis qu'elle se chiffre à 0,67 mg/g pour les derniers 9,9 Vp. Durant l'injection de ces 9,9 Vp de UG2 à 0,5%, le rendement est donc 4 fois moindre par rapport à celui obtenu lors de l'injection des premiers 6,4 Vp de UG2 à 0,5%. Tel que mentionné précédemment, ceci est peut-être dû au fait que lorsque 50 à 56% du pyrène ont été récupérés, la fraction possible de pyrène dite "faiblement" liée au sol serait presque complètement épuisée, et seule une faible part de la fraction possiblement "fortement" liée continuerait à être récupérée.

Après l'injection de 27,6 Vp de solution de UG2 (fin de l'essai UG2-V26), le pourcentage de pyrène récupéré à l'essai UG2-V26-Conc (où la concentration de la solution d'injection durant l'essai passe de 0,25% à 0,5%) atteint 66% et est supérieur de 9,4% à celui de

l'essai UG2-V26 (où la concentration de la solution est demeurée à 0,25% tout au long de l'essai) qui est de 56,6% (figure 4.10). Cependant, à cause de l'utilisation, après 12,7 Vp de solution de UG2 à 0,25%, d'une solution de UG2 plus concentrée (0,5%) durant 16,3 Vp, une masse plus grande de UG2 a été nécessaire à l'essai UG2-V26-Conc pour obtenir ce niveau plus élevé de récupération en pyrène (66%). Respectivement 495 mg et 782 mg de UG2 ont été nécessaires aux essais UG2-V26 et UG2-V26-Conc pour mobiliser 56,6% et 66% de la masse initiale de pyrène. En ce point (27,6 Vp), la masse de pyrène mobilisé par gramme de tensioactif est donc de 2,48 mg/g pour l'essai UG2-V26, et elle se chiffre à 1,84 mg/g pour l'essai UG2-V26-Conc. À une vitesse de pore de 26 cm/h, le rendement par gramme de biotensioactif, lorsque la concentration en UG2 de la solution est de 0,25% (traitement A), est donc légèrement supérieur (1,3 fois ($2,48 \div 1,84$)) à celui obtenu lorsque la concentration de la solution est augmentée de 0,25% à 0,5% durant l'essai (traitement B). Même si le rendement par gramme de biotensioactif est plus faible dans le cas du traitement B, son pourcentage de pyrène récupéré est supérieur de près de 10% ($66\% - 56,6\%$) à celui du traitement A. Ceci s'explique par le fait que le traitement B a nécessité l'utilisation d'une quantité de UG2 1,6 fois plus élevée (782 mg) par rapport à celle utilisée lors du traitement A (495 mg). Pour restaurer un sol de même type, contaminé par 53,5 mg/kg en pyrène, avec un volume de solution de 27,6 Vp, à une vitesse de pore de 26 cm/h, les coûts en UG2 seraient donc 1,6 fois plus élevés mais le pourcentage de récupération serait meilleur. Plus le volume de sol à traiter sera grand, plus la différence de coût en UG2 entre les deux traitements paraîtra significative. Si l'objectif poursuivi est d'atteindre le niveau de récupération en pyrène le plus élevé, le traitement B serait à privilégier; par contre, si le but est d'obtenir un niveau de récupération acceptable à des coûts les plus bas, il serait plus avantageux de choisir le traitement A.

En somme, dans les conditions actuelles (type de sol, 53,5 mg/kg en pyrène, injection de 27,6 Vp de solution de UG2), il est plus avantageux de restaurer un sol à une vitesse de pore de 26 cm/h en comparaison d'une vitesse de 15 cm/h. Par ailleurs, selon le volume de sol à traiter et l'objectif poursuivi (niveau de récupération le plus élevé ou coût en UG2 le moins élevé avec niveau de récupération acceptable), la concentration de la solution d'injection sera de 0,5% ou de 0,25% (dès le départ). Pour un faible volume de sol de 42 g (cette étude), le traitement le plus avantageux est d'injecter une solution de UG2 de 0,5% (dès le départ) à une vitesse de pore de 26 cm/h. Le temps requis pour l'injection de 27,6 Vp sera moins long qu'à une vitesse de pore de 15 cm/h, et le pourcentage de récupération en pyrène sera plus élevé qu'avec une solution de UG2 à 0,25%.

Selon certains auteurs, une augmentation de la vitesse de pore, lors de la restauration par une solution de tensioactif d'un sol contaminé, diminue le temps de contact entre le contaminant et le tensioactif, et peut diminuer par le fait même le rendement de récupération (Powers et al., 1992; Pennell et al., 1993; Scheibenbogen et al., 1994). Un tel effet n'a pas été observé dans la présente étude car pour les deux vitesses de pore à l'essai (15 et 26 cm/h), les concentrations en pyrène dans l'effluent et le pourcentage de pyrène mobilisé sont semblables (figures 4.9 et 4.10). En utilisant une solution de tensioactif nonionique à 4,2%, Pennell et al. (1993) ont remarqué une diminution de la concentration en dodécane à la sortie de la colonne avec une augmentation de la vitesse de pore appliquée (vitesses allant de 6 à 25 cm/h). Dans ce cas, cette diminution de la concentration avec l'augmentation de la vitesse de pore indique que les processus de mise en solution (par les micelles) et de mobilisation (baisse de tension interfaciale) du dodécane sont limités par la vitesse du transfert du dodécane d'une phase (eau, micelle ou sol) à une autre. Autrement dit, le transfert d'une phase à une autre n'est pas instantané par rapport à la vitesse de l'écoulement. Plus la vitesse de pore augmente, plus le temps de contact entre le dodécane et le tensioactif diminue, et donc, plus le système s'éloigne des conditions à l'équilibre; ce qui explique que la concentration en dodécane à l'effluent diminue avec l'augmentation de la vitesse de pore. Dans la présente étude, l'augmentation de la vitesse de pore n'a pas eu d'effet sur la quantité de pyrène mobilisé. Durant l'écoulement de la solution de UG2 à 0,25% à travers le sol des colonnes aux vitesses de 15 et de 26 cm/h, le pyrène dans l'une des phases (eau, micelle ou sol) est donc possiblement en état de pseudo-équilibre avec le pyrène présent dans les autres phases. En d'autres termes, il ne semble pas dans les présentes conditions qu'une lente réaction de transfert du pyrène d'une phase à une autre soit mise en évidence par une diminution du temps de contact avec le biotensioactif (augmentation de la vitesse de pore).

Lors des expériences de Scheibenbogen et al. (1994) en colonne de sol non saturé en eau (voir p.28, section 2.5.3.1), les hydrocarbures étaient surtout mobilisés (par une solution de UG2 (0,13 à 0,77%) ou de tensioactif chimique (2%)) durant les deux premiers volumes de pore (probablement la phase libre). Le débit utilisé lors de leurs essais était de 0,4 mL/min. Les auteurs supposent qu'une diminution du débit d'injection (et donc de la vitesse de pore) permettrait un plus grand temps de contact entre le tensioactif et les contaminants et favoriserait ainsi la mobilisation de la phase résiduelle. Advenant le cas où cette hypothèse serait justifiée et qu'elle puisse s'appliquer à la présente étude, il est possible qu'une diminution ou une augmentation de la vitesse de pore, après avoir récupéré une éventuelle fraction de pyrène plus "faiblement" liée au sol (représentant possiblement 50 à 56% du

pyrène dans le sol), ait alors un impact mesurable sur la récupération subséquente d'une fraction de pyrène plus "fortement" liée au sol (désorption lente de cette fraction du pyrène).

4.2.2.4 Influence d'un arrêt temporaire de l'écoulement

Afin de vérifier l'influence d'un arrêt de l'écoulement sur la mobilisation du pyrène, les essais UG2-A5 (interruption de l'écoulement durant 5 heures) et UG2-A15 (interruption de l'écoulement durant 15 heures) sont comparés à l'essai de référence UG2-0.25 (aucun arrêt) aux figures 4.11 et 4.12. L'essai UG2-0.25 est le même que celui présenté aux figures 4.3 et 4.4. Tous les résultats présentés dans cette section représentent également la moyenne de deux répétitions. L'injection de solution de biotensioactif débute dès que l'étape de saturation en eau est terminée, soit après l'injection de 12,5 Vp, 11,4 Vp et 12,3 Vp d'eau aux essais UG2-0.25, UG2-A5 et UG2-A15 dans l'ordre respectif. Lors des deux essais UG2-A5 et UG2-A15, l'injection de la solution de UG2 à 0,25% a été interrompue (arrêt de l'écoulement) après respectivement 11,2 et 12,1 Vp, durant 5 et 15 heures. Subséquemment, l'injection s'est poursuivie durant 12,5 et 3,7 Vp supplémentaires dans l'ordre respectif. La deuxième étape d'injection à l'essai UG2-A15 n'a pu être réalisée dans sa totalité pour des raisons techniques. L'interruption de l'écoulement pourrait représenter, en pratique, un arrêt de l'injection et du pompage sur le terrain. Le but est donc de vérifier si, en permettant, par ce temps d'arrêt, un temps de contact plus élevé entre le tensioactif et le pyrène, une mobilisation plus élevée de pyrène serait favorisée à la reprise de l'injection (reprise de l'écoulement). Le cas échéant, les courbes de fuite de ces deux essais (figure 4.11) présenteraient une allure semblable à celle de l'essai UG2-V26-Conc décrite précédemment (figure 4.9). Dans ce cas, la concentration en pyrène dans l'effluent augmenterait donc à la reprise de l'injection, tout comme c'est le cas à l'essai UG2-V26-Conc lorsque la concentration de la solution de tensioactif passe de 0,25% à 0,5%.

Tel n'est pas le cas pour l'essai UG2-A15 (figure 4.11) mais, par contre, une légère augmentation de la concentration en pyrène se produit à la reprise de l'injection à l'essai UG2-A5. Cette évolution de la courbe (UG2-A5) n'est cependant attribuable qu'à une seule des deux répétitions de cet essai. Au premier volume de pore après la reprise de l'injection, la concentration en pyrène dans l'effluent de cette colonne a fait un bond de 6,3 mg/L à 13,3 mg/L. Le lixiviat du premier volume de pore de cette colonne après la reprise de l'injection était par ailleurs très turbide à cause de la présence de particules fines. La turbidité de l'effluent est demeurée présente, tout en diminuant, durant 3 Vp; après quoi, l'effluent est redevenu clair. Le pyrène adsorbé aux particules fines aurait possiblement été

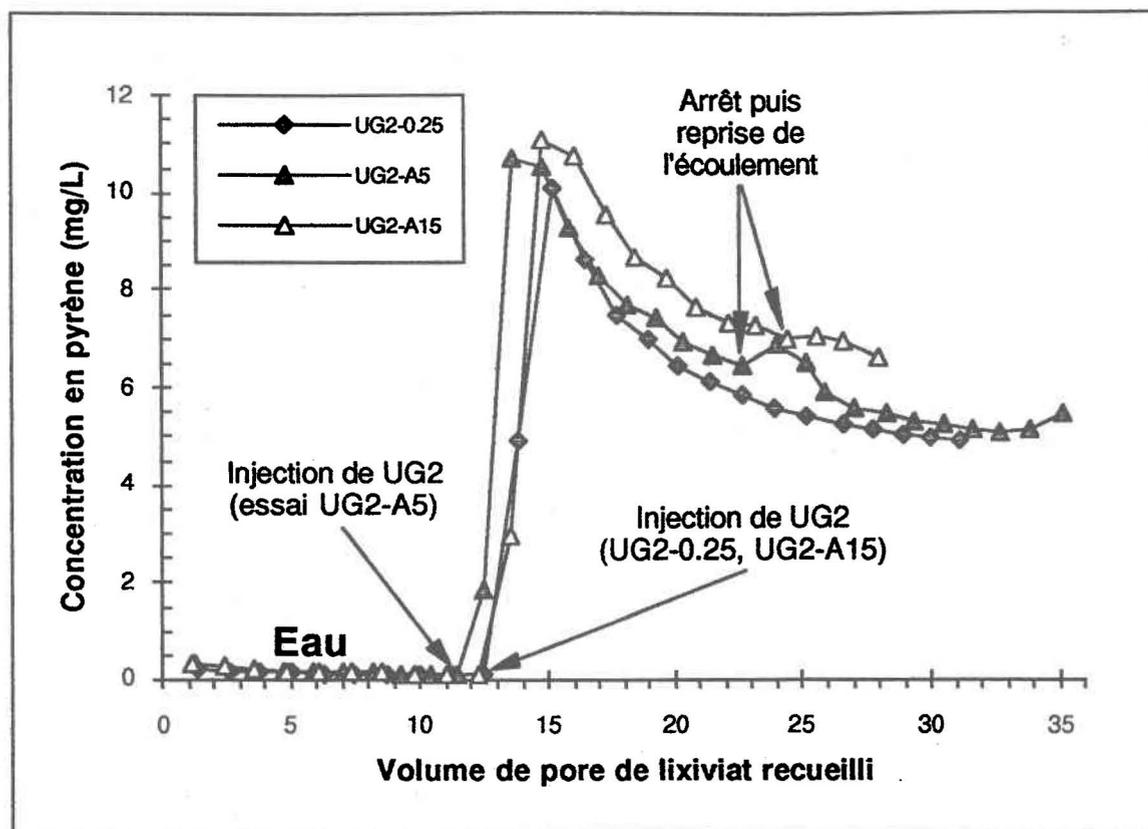


Figure 4.11 Influence d'un arrêt temporaire de l'écoulement de la solution d'injection de UG2 sur la mobilisation du pyrène

entraîné avec ces particules, d'où cette légère augmentation de la concentration en pyrène en cet endroit de la courbe de l'essai UG2-A5 (moyenne des deux colonnes). L'effluent des deux colonnes de l'essai UG2-A15 était également turbide durant 3 Vp après la reprise de l'écoulement, mais plus faiblement (beaucoup moins de particules fines qu'à l'effluent de la colonne de l'essai UG2-A5). Dans ce dernier cas, ce faible nombre de particules fines (sur lesquelles le pyrène est adsorbé) n'a pas eu d'impact important sur la mobilisation du pyrène, tel que le montre la figure 4.11. Une coloration jaune était également présente à l'effluent de chaque colonne des essais UG2-A5 et UG2-A15 durant les deux premiers volumes de pore suivant la reprise de l'injection. Cette coloration est due à la présence de matière organique dissoute (MOD). La mesure de l'effluent des colonnes au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 400 nm a également révélé une augmentation de l'absorbance durant ces deux volumes de pore (voir annexe C). La MOD n'a pas eu d'impact mesurable sur la mobilisation du pyrène puisqu'elle était présente à l'effluent des deux premiers volumes de pore après la reprise de l'écoulement de chacune des colonnes des essais UG2-A5 et UG2-A15, sans qu'il n'y ait eu d'augmentation de la concentration en pyrène (sauf à l'essai UG2-A5 dont l'augmentation de la concentration en pyrène a été

provoquée par le nombre élevé de particules fines). Il est surprenant qu'il y ait eu présence de particules fines dans l'effluent de certaines colonnes malgré la présence de filtres à leurs extrémités. L'examen de ceux-ci, après les expériences, a mis la lumière sur ce fait; les filtres à l'extrémité du haut de chaque colonne (qui est en aval par rapport à l'écoulement) étaient percés au centre. Ceci s'est probablement produit à la reprise de l'injection. Durant l'arrêt de l'écoulement, le temps de contact plus long entre les particules fines et le tensioactif aurait favorisé la dispersion des particules fines qui, à la reprise de l'injection, se seraient accumulées aux filtres en aval de l'écoulement. Cette accumulation de particules fines sur les filtres (accumulation également observée lors de l'examen des filtres), aurait créé une pression qui aurait provoqué la perforation des filtres.

À l'exception du léger "gonflement" de la courbe de l'essai UG2-A5, les courbes de fuite de l'essai de référence UG2-0.25 et des essais UG2-A5 et UG2-A15 sont similaires (figure 4.11). Le pyrène apparaît dans les trois cas dès le premier volume de pore suivant le début de l'injection de la solution de UG2 à 0,25%. La concentration maximale en pyrène obtenue à l'effluent est de 10,7 mg/L après 2,2 Vp lors de l'essai UG2-A5, et de 11,0 mg/L après 2,5 Vp lors de l'essai UG2-A15. Tel que mentionné précédemment, la concentration maximale atteinte était de 10 mg/L après 2,6 Vp à l'essai de référence. Tout au long de l'injection suivant ces pics, la concentration en pyrène à l'effluent des essais UG2-A5 et UG2-A15 est légèrement supérieure à celle de l'essai de référence: la concentration est plus élevée, en moyenne, de 1,2 mg/L et de 1,7 mg/L dans l'ordre respectif. La décroissance des trois courbes est très lente, surtout vers la fin de l'injection. Après l'injection de 15,8 Vp de solution de UG2 (fin de l'essai UG2-A15), la concentration en pyrène est de 5,1 mg/L à l'essai de référence, 5,6 mg/L à l'essai UG2-A5, et 6,6 mg/L à l'essai UG2-A15. Aux deux derniers points de la courbe de l'essai UG2-A5, la concentration en pyrène augmente légèrement. Ceci n'est dû qu'à une seule des deux répétitions de cet essai. Encore cette fois, l'effluent d'une des deux colonnes était très turbide à cause de la présence de particules fines. Le pyrène supplémentaire entraîné par ces particules fines serait responsable de cette légère augmentation de la concentration en pyrène.

La figure 4.12 représente la quantité cumulée de pyrène mobilisé (en pourcentage de la quantité initiale dans le sol) tout au long de l'injection pour les trois mêmes essais. Les trois courbes ont la même allure, mais au cours de l'injection, celles des essais UG2-A5 et UG2-A15 se distancent graduellement de l'essai de référence. Après 15,8 Vp (fin de l'essai UG2-A15), 40% du pyrène contenu au départ dans les colonnes des essais UG2-A5 et UG2-A15 sont mobilisés, une différence de 8% avec l'essai de référence. Ceci peut

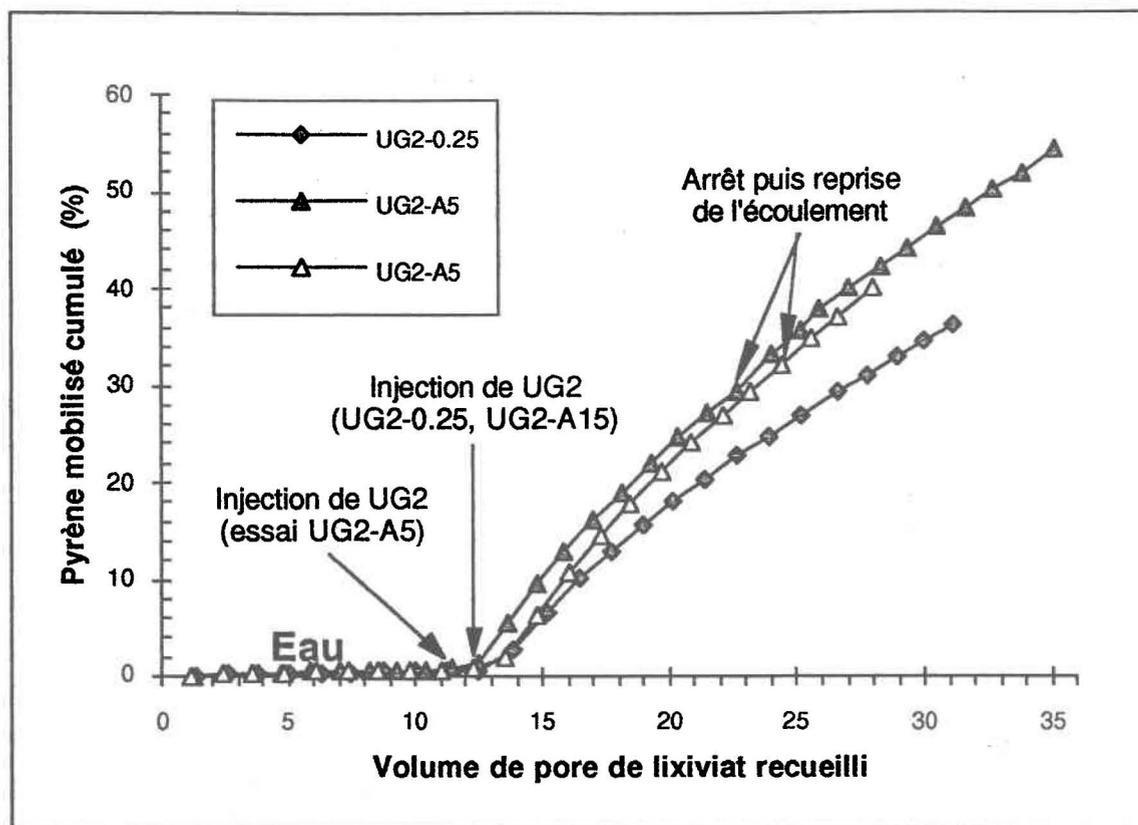


Figure 4.12 Influence d'un arrêt temporaire de l'écoulement de la solution d'injection de UG2 sur le pourcentage de pyrène mobilisé

s'expliquer en regardant la figure 4.11 où une concentration en pyrène légèrement supérieure dans l'effluent des essais UG2-A5 et UG2-A15 a été remarquée tout au long de l'injection. À la fin de l'essai UG2-A5, la quantité de pyrène mobilisé atteint 54,3% après 23,7 Vp.

Aucune augmentation mesurable (figures 4.11 et 4.12) de la concentration en pyrène ou du pourcentage de pyrène mobilisé n'a été observée suite à (et à cause de) l'interruption de l'écoulement (5 et 15 heures); la légère augmentation de la concentration en pyrène survenue à la reprise de l'injection à l'essai UG2-A5 a été causée par la présence durant 3 Vp, dans l'une des deux colonnes, de particules fines contaminées dans le lixiviat. Tout au long de l'injection (avant et après l'arrêt de l'écoulement), la concentration en pyrène à l'effluent des essais UG2-A5 et UG2-A15 est légèrement supérieure à celle de l'effluent de l'essai UG2-0.25 de 1,2 à 1,7 mg/L dans l'ordre respectif. L'interruption de l'écoulement (augmentation du temps de contact) n'en étant pas la cause, il est probable que cela soit attribuable à la variabilité entre les colonnes de l'essai UG2-A5 et UG2-A15 et celles de l'essai de référence (UG2-0.25). En effet, les colonnes de l'essai de référence n'ont pas été

préparées (contamination du sol et compactage) en même temps que celles des essais UG2-A5 et UG2-A15 qui ont été préparées simultanément. Il est possible que la force de liaison entre le pyrène et le sol dans les colonnes de l'essai de référence ait alors été plus élevée que celle entre le pyrène et le sol des colonnes des deux autres essais. Tout au long des essais UG2-A5 et UG2-A15, la désorption du pyrène aurait donc été plus élevée, et par le fait même, la concentration en pyrène à l'effluent également. Cette hausse se répercute sur le pourcentage cumulé de pyrène mobilisé qui atteint une valeur de 8% supérieure (essais UG2-A5 et UG2-A15) à celle de l'essai de référence (UG2-0.25) après 15,8 Vp (figure 4.12).

Lors d'essais de récupération de contaminants (dodécane, tétrachloroéthylène) par une solution de tensioactif nonionique à 4,2% en colonne de sol, Pennell et al. (1993, 1994) ont remarqué une forte augmentation de la concentration en contaminant dans le premier volume de pore de l'effluent suivant l'arrêt de l'écoulement (temps d'arrêt allant de 3,5 à 100 heures). Ce volume de pore correspondait au volume de solution de tensioactif se trouvant à l'intérieur de la colonne durant l'interruption de l'écoulement. Selon les auteurs, une augmentation de la concentration en contaminant suivant un arrêt de l'écoulement indiquerait que les processus de mise en solution et de dispersion ne sont pas instantanés, mais qu'ils sont plutôt limités par la vitesse du transfert du contaminant d'une phase (eau, micelle ou sol) à une autre. Un arrêt de l'écoulement permettrait un plus grand temps de contact entre le contaminant et le tensioactif (rapprochement des conditions à l'équilibre) et augmenterait par le fait même la mise en solution du contaminant. Un temps d'arrêt de 100 heures était requis pour atteindre en phase aqueuse la concentration à l'équilibre du dodécane en présence du tensioactif nonionique à 4,2% (Pennell et al., 1993). Après le premier volume de pore recueilli suivant la reprise de l'injection, les processus de mise en solution et de mobilisation retournaient à l'état de non-équilibre, et la concentration en dodécane diminuait jusqu'à une valeur constante correspondant à celle obtenue avec la vitesse d'écoulement appliquée à l'origine.

Dans la présente étude, l'interruption de l'écoulement durant 5 ou 15 heures n'a pas eu d'effet sur la concentration en pyrène à l'effluent et sur le pourcentage de pyrène mobilisé (figures 4.11 et 4.12), contrairement à Pennell et al. (1993) qui ont observé une augmentation notable du dodécane à l'effluent suivant des temps d'arrêts de 3,5 heures et plus. Durant l'écoulement de la solution de UG2 à 0,25% à travers le sol des colonnes à une vitesse de 15 cm/h, le pyrène dans l'une des phases (eau, micelle ou sol) est donc probablement en état de pseudo-équilibre avec le pyrène dans les autres phases.

Cependant, il serait peut-être intéressant d'effectuer un arrêt de l'écoulement (5 heures, 15 heures ou plus) après avoir récupéré l'éventuelle fraction de pyrène dite "faiblement" liée au sol (représentant possiblement 50 à 56% du pyrène contenu dans le sol) pour en vérifier l'impact sur la concentration en pyrène à l'effluent. La désorption de la fraction éventuelle de pyrène dite plus "fortement" liée au sol est peut-être plus lente et un arrêt de l'écoulement permettrait un plus grand temps de contact entre le tensioactif et le pyrène, ce qui pourrait se traduire par une augmentation de la concentration en pyrène à l'effluent à la reprise de l'injection. D'autre part, lorsqu'un sol est contaminé depuis longtemps, il est plus difficile de récupérer le contaminant car il chemine à l'intérieur de la matrice du sol vers des sites moins accessibles (Karickhoff, 1980; Rao, 1990; Van Dyke et al., 1993a; Yeom et al., 1995). Dans la présente étude, le temps de contact entre le pyrène et le sol n'a pas été long puisque les essais en colonne ont été effectués aussitôt l'étape de contamination terminée (pour éviter la biodégradation du pyrène). Il serait intéressant d'effectuer un essai avec interruption de l'écoulement sur un sol contaminé depuis un certain temps (la fraction de pyrène "fortement liée" au sol ou moins accessible serait donc probablement plus importante): l'impact d'un arrêt de l'écoulement sur la mobilisation du pyrène serait peut-être notable dans ce cas, en supposant que la désorption de la fraction de pyrène plus "fortement" liée au sol soit lente durant l'injection (non instantanée par rapport à la vitesse de l'écoulement).

Le UG2 mobilise très peu de matière organique du sol lors de l'injection continue de solution du biotensioactif (figures 4.7 et 4.8). Par contre, lorsque des arrêts de 5 et 15 heures ont été effectués, la matière organique naturelle du sol semblait fortement mobilisée durant les deux premiers volumes de pore suivant la reprise de l'injection: la matière organique dissoute semblait beaucoup plus concentrée (coloration jaune et absorbance élevée au spectrophotomètre) à l'effluent qu'elle ne l'était avant l'interruption de l'écoulement (voir annexe C). Durant l'écoulement de la solution de UG2 à 0,25% à travers le sol des colonnes à une vitesse de 15 cm/h, la matière organique naturelle (provenant du sol) n'est donc probablement pas en équilibre entre les phases aqueuse et solide.

Puisque que l'interruption de l'écoulement durant 5 et 15 heures n'a pas permis d'augmenter la mobilisation du pyrène, il est plus avantageux, dans les conditions de l'expérience (type de sol, 53,5 mg/kg en pyrène, solution de UG2 à 0,25%, vitesse de 15 cm/h, 23,7 Vp de solution de UG2), de restaurer un sol sans effectuer de temps d'arrêt de 5 ou de 15 heures; le rendement de mobilisation serait le même et cela permettrait d'économiser les coûts en opération engendrés par un temps d'arrêt.

4.3 Adsorption des tensioactifs

Pour qu'un tensioactif soit employé dans des efforts de réhabilitation d'un site contaminé, son adsorption au sol ne doit pas être importante sinon de plus grandes quantités de tensioactif, et donc des coûts supérieurs, seront nécessaires pour obtenir les résultats escomptés. Le rendement d'un tensioactif dépend de son interaction non seulement avec le contaminant mais aussi avec le sol (Vigon et Rubin, 1989). Lors d'essais effectués dans un système de suspension de sol dans l'eau, la partition de différents COH entre la phase solide et la phase aqueuse était grandement influencée par le degré d'adsorption du tensioactif (UG2, DSS et Witconol SN-70) sur la phase solide (Van Dyke et al., 1993a). Selon Edwards et al. (1992b), sous la CMC, la quantité de tensioactif qui s'adsorbe au sol vient augmenter la fraction en carbone organique du sol et entraîne donc l'augmentation du coefficient de partition sol / eau (K_d) (équation 2.4), influençant ainsi à la hausse la quantité de contaminant s'adsorbant à la phase solide (équation 2.3).

Dans la présente étude, alors que la concentration en pyrène dans l'effluent de la colonne est négligeable durant l'étape de saturation en eau, elle devient significative dès le premier volume de pore de solution de UG2 injecté et recueilli, et ce, pour tous les essais effectués avec le tensioactif biologique (ex: figure 4.3). Cette apparition très rapide du pyrène dès le début de l'injection du UG2 est sûrement due à l'action mobilisatrice du biotensioactif. Il serait donc fort probable que le tensioactif biologique apparaisse aussi dans le lixiviat dès le premier volume de pore. La migration du UG2 à travers la colonne de sol serait donc peu ou pas retardée. L'adsorption du tensioactif biologique au sol est donc considérée ici comme étant négligeable lors des expérimentations. Pour des concentrations en biotensioactif inférieures à 0,1% (p/v), Van Dyke et al. (1993a) ont remarqué une forte adsorption du UG2 (> 50% de la quantité présente initialement) sur un sol contenant 6,7% de matière organique, alors que pour des concentrations en UG2 de 0,2% et de 0,5% (p/v), l'adsorption au sol était respectivement de 38% et 20% (de la quantité présente initialement).

L'adsorption du tensioactif chimique semble importante aux essais DSS-0.25 et DSS-0.5. En effet, la mobilisation du pyrène est moins rapide que dans le cas du UG2 car le pyrène apparaît dans l'effluent lorsqu'un peu plus de 3 Vp de lixiviat sont recueillis après le début de l'injection du DSS (figure 4.5). L'adsorption au sol du tensioactif chimique serait donc suffisamment importante pour retarder la mobilisation du pyrène. Cependant, il est tout aussi possible que le DSS ait précipité dans la colonne. Lorsque du calcium est présent dans le sol, le tensioactif chimique précipite en formant du dodécyle sulfate de calcium (Roy

et al., 1995). Le sol de la présente étude n'a toutefois pas été dosé pour son contenu en calcium. De même, à des concentrations voisines de la CMC, le principal mécanisme de perte du DSS est la précipitation dans la plupart des sols naturels (Jafvert et Heath, 1991). À l'essai DSS-0.25, la concentration de la solution d'injection était de 0,25%, une valeur très proche de la CMC; il est donc très probable que le DSS ait précipité et qu'il ait provoqué en partie le colmatage observé des pores du sol des colonnes. Il est possible également qu'une certaine fraction de DSS ait précipité dans les colonnes de l'essai DSS-0.5 puisque la concentration en DSS de la solution (0,5%) est relativement voisine de la CMC (0,23%) et que le sol de ces colonnes a également colmaté. L'obstruction des pores du sol des colonnes des essais DSS-0.25 et DSS-0.5 peut toutefois être due également à la dispersion des fines par le DSS ou à l'adsorption du DSS au sol (voir p.63, section 4.2.2.2).

5 CONCLUSION

L'étude, par des essais en colonnes, de la capacité du tensioactif UG2 produit par la souche *Pseudomonas aeruginosa* UG2 à mobiliser le pyrène adsorbé sur un sol saturé en eau a été réalisée dans l'optique des efforts de réhabilitation des sites contaminés par des contaminants organiques hydrophobes. La concentration en UG2, le type de tensioactif (biologique: UG2, et chimique: DSS), la vitesse d'écoulement de la solution de tensioactif et l'interruption temporaire de l'écoulement sont les quatre facteurs qui ont été étudiés pour évaluer le rendement du tensioactif.

Le sol utilisé est un sable limoneux contenant 0,4% de carbone organique et 21% de particules fines (limon et argile), contaminé artificiellement par 53 mg/kg de pyrène (HAP de quatre anneaux). Le tensioactif UG2 a été produit en laboratoire à partir du glucose métabolisé par la souche *Pseudomonas aeruginosa* UG2 dans un milieu de croissance sous incubation. Le UG2 a été partiellement purifié et sommairement caractérisé. Il est principalement constitué de deux rhamnolipides déjà identifiés dans la littérature. L'adsorption du biotensioactif au sol semble négligeable puisque son effet sur la mobilisation du pyrène est immédiat.

L'eau seule ne suffit pas à désorber le pyrène; phénomène également observé dans la littérature avec divers autres COH. Seulement 0,6% du pyrène contenu initialement dans les colonnes de sol ont été récupérés suite à l'injection de 12 Vp d'eau. La mobilisation du pyrène serait en partie influencée par la présence, dans l'effluent, de carbone organique dissous (COD) provenant du sol. La concentration en COD s'étant stabilisée à la fin de l'étape de saturation en eau, l'effet du COD sur la mobilisation du pyrène durant l'injection de tensioactif est considéré comme étant négligeable.

Le UG2 est efficace à mobiliser le pyrène: 19 Vp d'une solution de UG2 à 0,5%, ont permis de mobiliser 63% du pyrène. Avec une solution deux fois moins concentrée en UG2, 36% du pyrène ont été récupérés. Autrement dit, pour un même volume de solution de UG2 injectée (19 Vp), le pourcentage de récupération est presque deux fois plus élevé avec une solution à 0,5% qu'avec une solution deux fois moins concentrée (0,25%). Ainsi, la masse de pyrène mobilisée (mg) par gramme de tensioactif est voisine dans les deux cas: 2,2 mg/g avec le UG2 à 0,5%, et 2,5 mg/g avec le UG2 à 0,25%. Ceci revient à dire que pour une masse donnée de UG2, la masse de pyrène récupérée est la même dans les conditions présentes. Pour atteindre un niveau de récupération donné (équivalent donc à une masse de UG2 donnée) dans les mêmes conditions, l'utilisation d'une solution de UG2

à 0,5% serait alors plus avantageuse puisqu'elle nécessiterait l'emploi d'un volume de solution moins élevé et donc des coûts moindres.

Le pourcentage de pyrène mobilisé augmente linéairement dans le cas de la solution de UG2 à 0,25% alors qu'il commence à tendre vers un maximum après l'injection de 10,5 Vp de solution de UG2 à 0,5%. Ce "plafonnement" survient lorsque le pourcentage cumulé de récupération du pyrène atteint 51,6%. Il est probable que le sol contienne une fraction de pyrène plus "faiblement" liée au sol (ou adsorbé sur une fraction de matière organique plus faiblement retenue au sol) qui serait alors rapidement désorbée en présence de UG2, et une autre fraction plus "fortement" liée au sol (ou adsorbé sur une fraction de matière organique plus fortement retenue au sol) qui serait plus lente ou plus difficile à désorber. La fraction éventuelle de pyrène "fortement" liée au sol serait donc faiblement mobilisée tout au long de l'injection, alors que la fraction éventuelle de pyrène "faiblement" liée au sol serait mobilisée dans les premiers 10,5 Vp. Il serait nécessaire de poursuivre l'injection des solutions de UG2 à 0,5% et 0,25% sur une plus longue période de temps afin de vérifier la quantité maximale de pyrène qu'il est possible de récupérer dans les deux cas. Des concentrations plus faibles et plus élevées en UG2 pourraient aussi être mises à l'essai afin de connaître la concentration donnant le rendement optimal.

Le tensioactif chimique DSS a offert un moins bon rendement avec la mobilisation de 35% et 3% du pyrène initial suite à l'injection de 8 Vp de solutions respectivement concentrées à 0,5% et 0,25%. Pour ces mêmes conditions, les rendements respectifs obtenus avec le UG2 à 0,5% et à 0,25% étaient de 42% et 19%. Le faible pourcentage de récupération obtenu avec la solution de DSS à 0,25% est vraisemblablement dû à l'absence de micelle, la concentration en DSS dans la phase aqueuse étant sans doute sous la valeur de la CMC. Un colmatage des pores du sol, résultant de la dispersion des particules fines du sol par le DSS, de son adsorption ou de sa précipitation, est survenu après l'injection respective de 8 et de 9 Vp de solution de DSS à 0,5% et 0,25%. Si le colmatage n'avait pas eu lieu, il aurait été intéressant de connaître la performance de la solution de DSS à 0,5% au-delà de 8 Vp afin de mieux comparer son rendement avec celui du UG2 sur une longue période d'injection. Bien que le DSS semble efficace à cette concentration, il présente certains désavantages. Il n'est pas recommandé de l'utiliser avec des sols fins car il disperse les particules fines et peut provoquer l'obstruction des pores du sol. En outre, la récupération du pyrène par le DSS ne survenant qu'après l'injection de 3,5 Vp de solution, suggère que sa migration à travers le sol des colonnes est retardée (adsorption possible). Le DSS mobilise d'autre part fortement la matière organique naturelle du sol.

La vitesse d'écoulement de la solution de UG2 à l'intérieur des colonnes ne semble pas avoir d'effet sur le taux de désorption du pyrène. L'évolution de la concentration en pyrène à l'effluent au cours de l'injection d'une solution de UG2 à 0,25% à une vitesse de pore de 26 cm/h est la même que celle à 15 cm/h. La masse de pyrène récupérée par gramme de UG2 utilisé est également la même: 2,7 mg/g (essai à 26 cm/h) et 2,5 mg/g (essai à 15 cm/h). Pour les mêmes conditions, il est donc plus avantageux d'utiliser une vitesse de pore de 26 cm/h car le temps d'injection est plus court et les coûts seraient par conséquent moins élevés. L'absence d'impact provoqué par l'augmentation de la vitesse de pore sur la mobilisation du pyrène laisse suggérer qu'un état de pseudo-équilibre est atteint rapidement dans ces conditions en ce qui concerne les processus impliqués dans la récupération du pyrène (mise en solution par les micelles, entraînement dans la phase aqueuse par la baisse de tension interfaciale).

Aucune augmentation mesurable de la concentration en pyrène ou du pourcentage de pyrène mobilisé n'a été observée suite à (et à cause de), l'interruption de l'écoulement durant 5 et 15 heures. Les mécanismes de transfert du pyrène d'une phase (eau, micelle, sol) à une autre durant l'injection ne seraient apparemment pas limités par une vitesse lente puisque les arrêts temporaires de l'écoulement (augmentation du temps de contact) n'influencent pas à la hausse la récupération du pyrène. De ce fait, il n'est donc pas utile, dans les conditions de l'expérience, d'effectuer un arrêt de l'écoulement. Il serait cependant intéressant d'interrompre l'écoulement lorsqu'environ 50% du pyrène est récupéré. Si, seule une éventuelle fraction de pyrène plus "fortement" liée au sol (désorption lente) est encore présente en ce point, les processus de mise en solution du pyrène et d'entraînement du pyrène dans la phase aqueuse durant l'injection risquent d'être limités par la vitesse (lente) du transfert du pyrène d'une phase à une autre. Dans ce cas, un plus grand temps de contact entre le tensioactif et le pyrène, permettrait au transfert de s'effectuer et une augmentation de la concentration en pyrène pourrait être observée à la reprise de l'injection.

Suite à l'étude des différents facteurs susceptibles d'influencer le rendement de récupération du pyrène, la meilleure séquence d'opérations serait donc d'injecter une solution de UG2 à 0,5% à une vitesse de pore de 26 cm/h sans effectuer un arrêt de l'écoulement.

Le rendement offert par le biotensioactif produit par la souche *Pseudomonas aeruginosa* UG2 dans cette recherche suggère qu'il pourrait être un élément bénéfique dans des travaux de restauration de sols contaminés. Cependant, avant d'en arriver là, bien d'autres étapes restent à franchir. En plus des recommandations de recherches mentionnées

précédemment, il serait nécessaire d'évaluer son rendement avec d'autres COH et d'autres types de sol (plus argileux, plus riches en matière organique ou hétérogènes, par exemple) et de vérifier sa dégradabilité dans le sol. Des essais en bacs de sable, puis des essais sur le terrain à l'échelle-pilote, pourraient également être réalisés. D'autre part, il est nécessaire que le UG2 remplisse les conditions suivantes: i) il ne doit pas être nuisible pour l'environnement ou pour les organismes dégradeurs; il doit : ii) être facile à éliminer du sol (biodégradation ou pompage de l'eau); iii) avoir un faible pouvoir dispersant sur les particules fines; iv) donner un bon rendement de récupération des contaminants présents; v) subir peu de pertes (par adsorption ou autres processus); et vi) être peu coûteux à produire.

Par la baisse de tension interfaciale et la formation de micelles, les tensioactifs biologiques peuvent jouer un double rôle dans les travaux de restauration: ils peuvent non seulement accroître considérablement la récupération de composés organiques avec la méthode de pompage et traitement (MPT), mais également favoriser, dans certains cas, la biodégradation de ces contaminants, rendus plus disponibles. Pour vérifier ce dernier point (augmentation de la biodégradation de COH en présence du tensioactif biologique UG2), il faudrait réaliser en microcosme des essais de biodégradation du pyrène (et autres COH) dans le sol avec le UG2 étudié. Le microcosme pourrait être inoculé avec *Pseudomonas aeruginosa*, avec d'autres micro-organismes (souche pure ou mélange de plusieurs espèces), ou ne pas être inoculé et utiliser les micro-organismes indigènes du sol à l'étude. L'optimisation en laboratoire des conditions nécessaires au processus de biodégradation (assistée du UG2) pourrait éventuellement conduire à des essais à l'échelle-pilote sur le terrain en employant une des techniques de biorestauration disponibles. L'optimisation de la MPT (avec UG2) et d'une technique de biorestauration (avec UG2), permettra finalement de vérifier et de choisir laquelle des deux stratégies serait la plus appropriée pour restaurer un site donné (dûment caractérisé).

Quoi qu'il en soit, le meilleur moyen pour obtenir des sols et des eaux souterraines dénués de toute forme de contamination restera toujours la prévention. Il faut continuer à sensibiliser les industries, les entreprises, les propriétaires de terrains, les responsables au gouvernement et la population afin d'exercer un contrôle plus serré de la pollution. Le but ultime: arrêter définitivement de contaminer l'environnement et compléter la remise en état des sites qui ont été détériorés jusqu'à présent.

6 BIBLIOGRAPHIE

- Abdul, A. S. et T. L. Gibson (1991). Laboratories studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyl from sandy material. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (4): 665-671.
- Abdul, A. S., T. L. Gibson et D. N. Rai (1990a). Selection of surfactants for the removal of petroleum products from shallow sandy aquifers. *Ground Water*, 28 (6): 920-926.
- Abdul, A. S., T. L. Gibson et D. N. Rai (1990b). Use of humic acid to remove organic contaminants from hydrogeologic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 24 (3): 328-333.
- Abdul, A. S., T. L. Gibson, C. C. Ang, J. C. Smith et R. E. Sobczynski (1992). In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site. *Ground Water*, 30 (2): 219-231.
- Adeel, Z. et R. G. Luthy (1995). Sorption and transport kinetics of a nonionic surfactant through an aquifer sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (4): 1032-1042.
- Ang, C. C. et A. S. Abdul (1991). Aqueous surfactant washing of residual oil contamination from sandy soil. *Ground Water Monitoring Rev.*, 11 (2): 121-127.
- Aronstein, B. N. et M. Alexander (1992). Surfactants at low concentrations stimulate biodegradation of sorbed hydrocarbons in samples of aquifer sands and soil slurries. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11 (9): 1227-1233.
- Aronstein, B. N. et M. Alexander (1993). Effect of a non-ionic surfactant added to the soil surface on the biodegradation of aromatic hydrocarbons within the soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 39: 386-390.
- Aronstein, B. N., Y. M. Calvillo et M. Alexander (1991). Effect of surfactants at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorbed aromatic compounds in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1728-1731.
- Augustijn, D. C. M., R. E. Jessup, P. S. C. Rao et A. L. Wood (1994). Remediation of contaminated soils by solvent flushing. *J. Environ. Eng.*, 120 (1): 41-57.
- Baize, D. (1988). *Guide des analyses courantes en pédologie; Choix - expression - présentation - interprétation*. Diffusion, Paris, Institut National de la Recherche Agronomique, p. 31.
- Berg, G., A. G. Seech, H. Lee et J. T. Trevors (1990). Identification and characterization of a soil bacterium with extracellular emulsifying activity. *J. Environ. Sci. Health*, A25 (7): 753-764.
- Boldrin, B., A. Tiehm et C. Fritzsche (1993). Degradation of phenanthrene, fluorene, fluoranthene, and pyrene by a *Mycobacterium* sp. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59 (6): 1927-1930.
- Brusseau, M. L., X. Wang et Q. Hu (1994). Enhanced transport of low polarity organic compounds through soil by cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (5): 952-956.
- Bulman, T. L., S. Lesage, P. Fowlie et M. D. Webber (1987). Fate of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. Dans: *Oil in freshwater: Chemistry, biology, countermeasure technology*. J.H. Vandermeulen et S.E. Hrudey, (Eds). New York, Pergamon Press, pp. 231-251.
- Chandrasekaran, E. V. et J. N. BeMiller (1980). Constituent analysis of glycosaminoglycans. Dans: *Methods in carbohydrate chemistry*. R.L. Whistler et J.N. BeMiller, (Eds). New York, Academic Press, pp. 89-96.

- Chiou, C. T., V. H. Freed, D. W. Schmedding et R. L. Kohnert (1977). Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 11 (5): 475-478.
- Chiou, C. T., R. L. Malcom, T. I. Brinton et D. E. Kile (1986). Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 20 (5): 502-508.
- Chiou, C. T., L. J. Peters et V. H. Freed (1979). A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 106: 831-832.
- Churchill, S. A., R. A. Griffin, L. P. Jones et P. F. Churchill (1995). Biodegradation rate enhancement of hydrocarbons by an oleophilic fertilizer and a rhamnolipid biosurfactant. *J. Environ. Qual.*, 24: 19-28.
- Clarke, A. N., R. D. Mutch, D. J. Wilson et K. H. Oma (1992). Design and implementation of pilot scale surfactant washing/flushing technologies including surfactant reuse. *Water Sci. Technol.*, 26 (1-2): 127-135.
- Conrad, S. H., J. L. Wilson, W. R. Mason et W. J. Peplinski (1992). Visualisation of residual organic liquid trapped in aquifers. *Water Resour. Res.*, 28 (2): 467-478.
- Deschênes, L., P. Lafrance, J. P. Villeneuve et R. Samson (1995). Surfactant influence on PAH biodegradation in a creosote-contaminated soil. Dans: *Microbial processes for bioremediation*. R.E. Hinchee, F.J. Brockman, C.M. Vogel, (Eds). Columbus, Ohio, Battelle Press, pp. 51-58.
- Domenico, P. A. et F. W. Schwartz (1990). Physical and chemical hydrogeology. Toronto, John Wiley and sons, 824 p.
- Dzombak, D. A. et R. G. Luthy (1984). Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. *Soil Sci.*, 137 (5): 292-308.
- Edwards, D. A., Z. Adeel et R. G. Luthy (1994). Distribution of nonionic surfactant and phenanthrene in a sediment / aqueous system. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (8): 1550-1560.
- Edwards, D. A., Z. Liu et R. G. Luthy (1992a). Enhancing polynuclear aromatic uptake into bulk solution with amphiphilic colloidal aggregates. *Water Sci. Technol.*, 26 (9-11): 2341-2344.
- Edwards, D. A., Z. Liu et R. G. Luthy (1992b). Interactions between nonionic surfactant monomers, hydrophobic organic compounds and soil. *Water Sci. Technol.*, 26 (1-2): 147-158.
- Edwards, D. A., R. G. Luthy et Z. Liu (1991). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1): 127-133.
- Edwards, J. R. et J. A. Hayashi (1965). Structure of a rhamnolipid from *Pseudomonas aeruginosa*. *Arch. Biochem. Biophys.*, 111: 415-421.
- Enzlinger, J. D. et R. C. Ahlert (1987). Environmental fate of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar. *Environ. Technol. Lett.*, 8: 269-278.
- Falatko, D. M. et J. T. Novak (1992). Effects of biologically produced surfactants on the mobility and biodegradation of petroleum hydrocarbons. *Water Environ. Res.*, 64 (2): 163-169.

- Feenstra, S. et J. A. Cherry (1990). Groundwater contamination by creosote. Dans: *Eleventh annual meeting of the canadian wood preserving association*, 22 p. Toronto, novembre 1990. Waterloo: Université de Waterloo.
- Fiechter, A. (1992). Biosurfactants: moving towards industrial application. *Trends Biotechnol.*, 10: 208-217.
- Fountain, J. C. (1992). Field test of surfactant flooding; Mobility control of dense nonaqueous-phase liquids. Dans: *Transport and remediation of subsurface contaminants; Colloidal, interfacial, and surfactant phenomena*. D.A. Sabatini et R.C. Knox, (Eds). Washington, American Chemical Society, pp. 182-191. (ACS Symposium Series, 491).
- Fountain, J. C., A. Klimek, M. G. Beikirch et T. M. Middleton (1991). The use of surfactants for in-situ extraction of organic pollutants from a contaminated aquifer. *J. Hazardous Materials*, 28: 295-311.
- Georgiou, G., S. C. Lin et M. M. Sharma (1992). Surface-active compounds from microorganisms. *Biotechnol.*, 10: 60-65.
- Gouv. du Québec (1988). Politique de réhabilitation des terrains contaminés. Sainte-Foy, Ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction des substances dangereuses, 54 p.
- Goyer, S., A. Jaouich, M. Morency et D. Couillard (1995). Techniques de restauration de sites contaminés par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). *Vecteur Environnement*, 28 (1): 43-68.
- Guerra-Santos, L., O. Kämpelli et A. Fiechter (1984). *Pseudomonas aeruginosa* biosurfactant production in continuous culture with glucose as carbon source. *Appl. Environ. Microbiol.*, 48 (2): 301-305.
- Haferburg, D., R. Hommel, R. Claus et H. P. Kleber (1986). Extracellular microbial lipids as biosurfactants. *Adv. Biochem. Eng. / Biotechnol.*, 33: 53-93.
- He, Y., A. Yediler, T. Sun et A. Kettrup (1995). Adsorption of fluoranthene on soil and lava: effects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature. *Chemosphere*, 30 (1): 141-150.
- Heitkamp, M. A., W. Franklin et C. E. Cerniglia (1988). Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: isolation and characterization of a pyrene-degrading bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54 (10): 2549-2555.
- Jafvert, C. T. (1991). Sediments and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecyl sulfate): 2. Partition of PAH compounds among phases. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (6): 1039-1045.
- Jafvert, C. T. et J. K. Heath (1991). Sediment- and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecyl sulfate): 1. Precipitation and micelle formation. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (6): 1031-1038.
- Jain, D. K., D. L. Collins-Thompson, H. Lee et J. T. Trevors (1991). A drop-collapsing test for screening surfactant-producing microorganisms. *J. Microbiol. Methods*, 13: 271-279.
- Jain, D. K., H. Lee et J. T. Trevors (1992). Effect of addition of *Pseudomonas aeruginosa* UG2 inocula or biosurfactants on biodegradation of selected hydrocarbons in soil. *J. Industr. Microbiol.*, 10: 87-93.

- Jenkins, M. B. et L. W. Lion (1993). Mobile bacteria and transport of polynuclear aromatic hydrocarbons in porous media. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59 (10): 3306-3313.
- John, A. C. et A. K. Rakshit (1995). Effects of mixed alkanols as cosurfactants on single phase microemulsion properties. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 95: 201-210.
- Johnson, W. P. et G. L. Amy (1995). Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (3): 807-817.
- Jones, K. C. (1988). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the soil system: Long-term changes, behaviour and current levels in the U.K. *Contam. Soil*, 88: 351-358.
- Kalra, Y. P. et D. G. Maynard (1992). Méthodes d'analyse des sols forestiers et des tissus végétaux. Dans: *Rapport d'information NOR-X-319F*. Forêt Canada, pp. 47-49.
- Karickhoff, S. W. (1980). Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. Dans: *Contaminants and sediments*, Vol. 2. R.A. Baker, (éd.). Michigan, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, pp. 193-205.
- Karickhoff, S. W. (1984). Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hydraul. Eng.*, 110 (6): 707-735.
- Karickhoff, S. W., D. S. Brown et T. A. Scott (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.*, 13: 241-248.
- Keck, J., R. C. Sims, M. Coover, K. Park et B. Symons (1989). Evidence for cooxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. *Water Res.*, 23 (12): 1467-1476.
- Kile, D. E. et C. T. Chiou (1989). Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 23 (7): 832-838.
- Kimble, K. D. et Y. P. Chin (1994). The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in low-methanol / water mixtures. *J. Contam. Hydrol.*, 17: 129-143.
- Kuhnt, G. (1993). Behavior and fate of surfactants in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12 (10): 1813-1820.
- Laha, S. et R. G. Luthy (1991). Inhibition of phenanthrene mineralization by nonionic surfactants in soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (11): 1920-1930.
- Lee, L. S., P. S. C. Rao, M. L. Brusseau et R. A. Ogwada (1988). Nonequilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials. *Environ. Toxicol. Chem.*, 7: 779-793.
- Lei, J., J. -L Sansregret et B. Cyr (1994). Biopiles and biofilters combined for soil cleanup. *Pollution engineering*, juin 1994: 56-58/.
- Liu, Z., D. A. Edwards et R. G. Luthy (1992). Sorption of non-ionic surfactants onto soil. *Water Res.*, 26 (10): 1337-1345.
- Liu, Z., A. M. Jacobson et R. G. Luthy (1995). Biodegradation of naphtalene in aqueous nonionic surfactant systems. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61 (1): 145-151.
- Liu, Z., S. Laha et R. G. Luthy (1991). Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions. *Water Sci. Technol.*, 23: 475-485.

- Loehr, R. C. (1991). Bioremediation of PAH compounds in contaminated soil. Dans: *West coast conference on hydrocarbon contaminated soils and groundwater: Analysis, fate, environmental and public health effects, remediation*, P.T. Kosteci et E.J. Calabrese, (Eds), pp. 213-222. Newport Beach (Calif.), février 1990. Chelsea (Mich.) : Lewis Publishers.
- MacElwee, C. G., H. Lee et J. T. Trevors (1990). Production of extracellular emulsifying agent by *Pseudomonas aeruginosa* UG1. *J. Industr. Microbiol.*, 5: 25-32.
- Mackay, D. M. et J. A. Cherry (1989). Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 23 (6): 630-636.
- Mackay, D. et W. Y. Shiu (1977). Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, 22 (4): 399-402.
- Martel, R. et P. J. Gélinas (1996). Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers. *Ground Water*, 34 (1): 143-154.
- Martel, R., P. J. Gélinas, J. E. Desnoyers et A. Masson (1993). Phase diagrams to optimize surfactant solutions for oil and DNAPL recovery in aquifers. *Ground Water*, 31 (5): 789-800.
- McCarty, P. L., M. Reinhard et B. E. Rittmann (1981). Trace organics in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 15 (1): 40-51.
- Means, J. C., S. G. Wood, J. J. Hassett et W. L. Banwart (1980). Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 14 (12): 1524-1528.
- Means, J. C., S. G. Wood, J. J. Hassett et W. L. Banwart (1982). Sorption of amino- and carboxy-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 16 (2): 93-98.
- Miller, M. M., S. P. Wasik, G. L. Huang, W. Y. Shiu et D. Mackay (1985). Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. *Environ. Sci. Technol.*, 19 (6): 522-529.
- Mueller, J. G., P. J. Chapman, B. O. Blattmann et P. H. Pritchard (1990). Isolation and characterization of a fluoranthene-utilizing strain of *Pseudomonas paucimobilis*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56 (4): 1079-1086.
- Mueller, J. G., P. J. Chapman et P. H. Pritchard (1989). Creosote contaminated sites, their potential for bioremediation. *Environ. Sci. Technol.*, 23 (10): 1197-1201.
- Nayyar, S. P., D. A. Sabatini et J. H. Harwell (1994). Surfactant adsolubilization and modified admicellar sorption of nonpolar, polar, ionizable organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (11): 1874-1881.
- Nelson, C. H. (1993). Natural Cleanup. *Civil Eng.*, 63 (3): 57-59.
- Ou, Z., A. Yediler, Y. He, A. Kettrup et T. Sun (1995). Effects of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on the adsorption behaviour of phenanthrene on soils. *Chemosphere*, 30 (2): 313-325.
- Park, K. S., R. C. Sims et R. R. Dupont (1990). Transformation of PAHs in soil systems. *J. Environ. Eng.*, 116 (3): 632-640.
- Parkinson, M. (1985). Bio-surfactants. *Biotechnol. Adv.*, 3: 65-83.

- Parra, J. L., J. Guinea, M. A. Manresa, M. Robert, M. E. Mercade, F. Comelles et M. P. Bosch (1989). Chemical characterization and physicochemical behavior of biosurfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66 (1): 141-145.
- Pennell, K. D., L. M. Abriola et W. J. Weber (1993). Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 1. Experimental investigation. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (12): 2332-2340.
- Pennell, K. D., M. Jin, L. M. Abriola et G. A. Pope (1994). Surfactant enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachloroethylene. *J. Contam. Hydrol.*, 16: 35-53.
- Powers, S. E., L. M. Abriola et W. J. Weber (1992). An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: steady state mass transfer rates. *Water Resour. Res.*, 28 (10): 2691-2705.
- Providenti, M. A., C. W. Greer, H. Lee et J. T. Trevors (1995). Phenanthrene mineralization by *Pseudomonas* sp. UG14. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 11: 271-279.
- Providenti, M. A., H. Lee et J. T. Trevors (1993). Selected factors limiting the microbial degradation of recalcitrant compounds. *J. Industr. Microbiol.*, 12: 379-395.
- Ptacek, C. J., J. A. Cherry et R. W. Gillham (1987). Mobility of dissolved petroleum-derived hydrocarbon in sand aquifers. Dans: *Oil in freshwater: Chemistry, biology, countermeasure technology*. J.H. Vandermeulen et S.E. Hrudey, (Eds). New York, Pergamon Press, pp. 195-214.
- Rao, P. S. C. (1990). Sorption of organic contaminants. *Water Sci. Technol.*, 22 (6): 1-6.
- Reiling, H. E., U. Thanei-Wyss, L. H. Guerra-Santos, R. Hirt, O. Käppelli et A. Fiechter (1986). Pilot plant production of rhamnolipid biosurfactant by *Pseudomonas aeruginosa*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 51 (5): 985-989.
- Ripple, C. D., R. V. James et N. J. Rubin (1973). Radial particule-size segregation during packing of particles into cylindrical containers. *Powertech*, 8: 165-175.
- Roch, F. et M. Alexander (1995). Biodegradation of hydrophobic compounds in the presence of surfactants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14 (7): 1151-1158.
- Rouse, J. D., D. A. Sabatini et J. H. Harwell (1993). Minimizing surfactant losses using twin-head anionic surfactants in subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (10): 2072-2078.
- Rouse, J. D., D. A. Sabatini, J. M. Sufliita et J. H. Harwell (1994). Influence of surfactants on microbial degradation of organic compounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 24 (4): 325-370.
- Roy, D., R. R. Kommalapati, K. T. Valsaraj et W. D. Constant (1995). Soil flushing of residual transmission fluid: application of colloidal gas aphon suspensions and conventional surfactant solutions. *Water Res.*, 29 (2): 589-595.
- Roy, D., M. W. Liu et G. Wang (1994). Modeling of anthracene removal from soil columns by surfactant. *J. Environ. Sci. Health. Part A - Environ. Sci. Eng.*, A29 (1): 197-213.
- Scheibenbogen, K., R. G. Zytner, H. Lee et J. T. Trevors (1994). Enhanced removal of selected hydrocarbons from soil by *Pseudomonas aeruginosa* UG2 biosurfactants and some chemical surfactants. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 59 (1): 53-59.

- Sherman, D. F., H. F. Stroo et J. Bratina (1990). Degradation of PAHs in soils utilizing enhanced bioremediation. Dans: *Gaz, oil and coal biotechnology*. Chicago, pp. 417-428.
- Shiu, W. Y., A. Maijanen, A. L. Y. Ng et D. Mackay (1988). Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances: II. Multicomponent systems-hydrocarbon mixtures and petroleum products. *Environ. Toxicol. Chem.*, 7: 125-137.
- Soczó, E. R. et K. Visscher (1987). Biological treatment techniques for contaminated soil, Special Report. *Resour. Conserv.*, 15: 125-136.
- Thurman, E. M., L. B. Barber et D. Leblanc (1986). Movement and fate of detergents in groundwater: a field study. *J. Contam. Hydrol.*, 1: 143-161.
- Tsomides, H. J., J. B. Hughes, J. M. Thomas et C. H. Ward (1995). Effect of surfactant addition on phenanthrene biodegradation in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14 (6): 953-959.
- Van Dyke, M. I., P. Couture, M. Brauer, H. Lee et J. T. Trevors (1993a). *Pseudomonas aeruginosa* UG2 rhamnolipid biosurfactants: Structural characterization and their use in removing hydrophobic compounds from soil. *Can. J. Microbiol.*, 39 (11): 1071-1078.
- Van Dyke, M. I., S. L. Gulley, H. Lee et J. T. Trevors (1993b). Evaluation of microbial surfactants for recovery of hydrophobic pollutants from soil. *J. Industr. Microbiol.*, 11: 163-170.
- Van Dyke, M. E., H. Lee et J. T. Trevors (1991). Applications of microbial surfactants. *Biotechnol. Adv.*, 9: 241-252.
- Vigon, B. W. et A. J. Rubin (1989). Practical considerations in the surfactant-aided mobilization of contaminants in aquifers. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 61 (7): 1233-1240.
- Volkering, F., A. M. Breure, J. G. van Andel et W. H. Rulkens (1995). Influence of nonionic surfactants on bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61 (5): 1699-1705.
- Walter, U., M. Beyer, J. Klein et H. J. Rhem (1991). Degradation of pyrene by *Rhodococcus* sp. UW1. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 34: 671-676.
- Wang, X. et M. L. Brusseau (1993). Solubilization of some low-polarity organic compounds by hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (13): 2821-2825.
- Weissenfels, W. D., H. J. Klewer et J. Langhoff (1992). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: Influence on biodegradability and biotoxicity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 36: 689-696.
- West, C. C. et J. H. Harwell (1992). Surfactants and subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (12): 2324-2330.
- Wild, S. R. et K. C. Jones (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom Environment: A preliminary source inventory and budget. *Environ. Pollut.*, 88: 91-108.
- Yeom, I. T., M. M. Ghosh, C. D. Cox et K. G. Robinson (1995). Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar-contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (12): 3015-3021.

Yong, R. N., L. P. Tousignant, R. Leduc et E. C. S. Chan (1991). Disappearance of PAHs in a contaminated soil from Mascouche, Québec. Dans: *In situ bioreclamation; Applications and investigations for hydrocarbon and contaminated site remediation*. R.E. Hinchee et R.F. Olfenbuttel, (Eds). Toronto, Butterworth-Heinemann, pp. 377-395.

Zajic, J. E. et W. Seffens (1984). Biosurfactants. *CRC Crit. Rev. Biotechnol.*, 1 (2): 87-102.

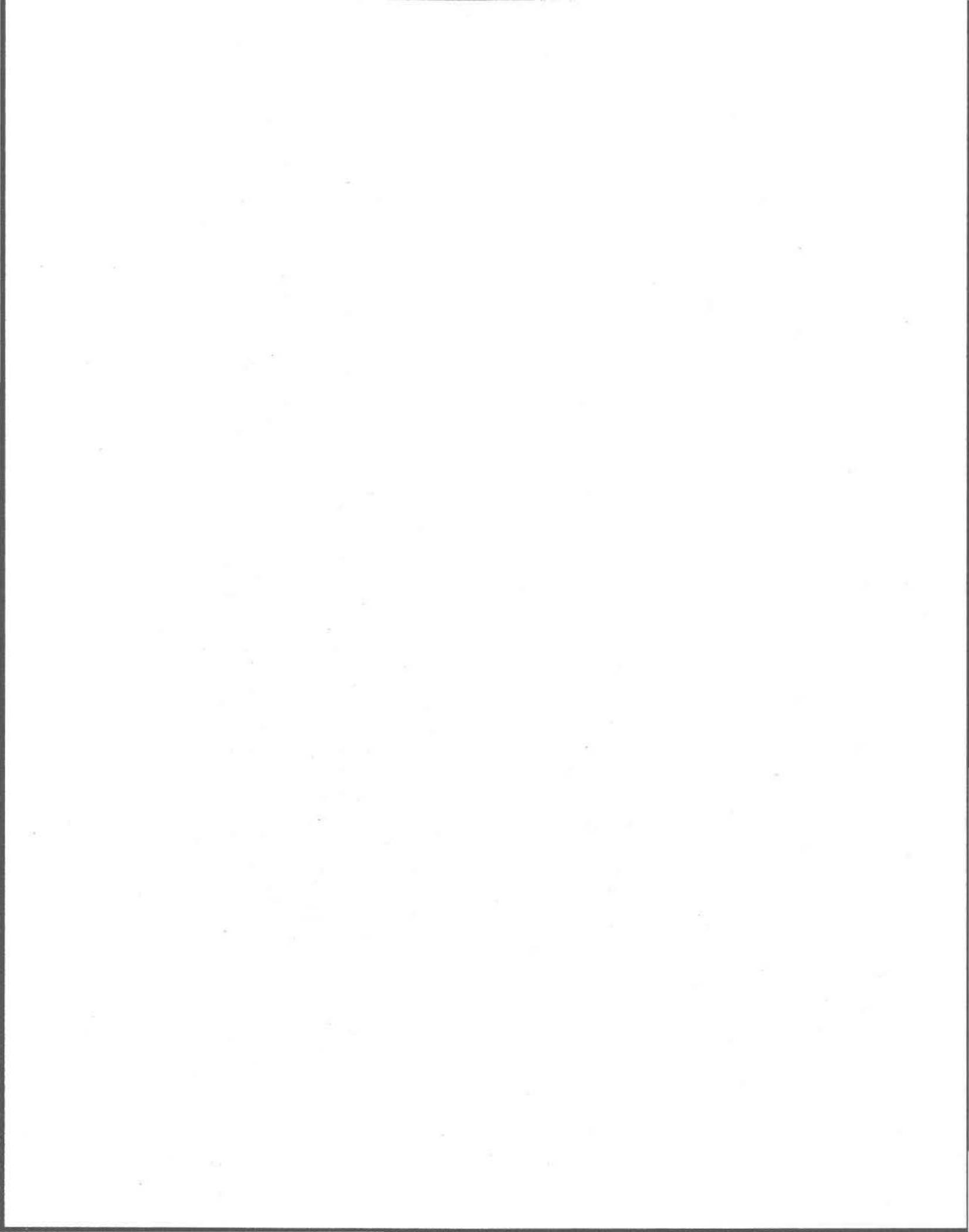
Zhang, Y. et R. M. Miller (1992). Enhanced octadecane dispersion and biodegradation by a *Pseudomonas* rhamnolipid surfactant (biosurfactant). *Appl. Environ. Microbiol.*, 58 (10): 3276-3282.

Zhang, Y. et R. M. Miller (1995). Effect of rhamnolipid (biosurfactant) structure on solubilization and biodegradation of n-alkanes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61 (6): 2247-2251.

ANNEXE A

Caractérisation et contamination du sol

- Description de la méthode du densimètre de Bouyoucos pour l'analyse granulométrique
- Résultats des analyses du contenu en carbone organique du sol
- Description détaillée de la méthode utilisée pour contaminer le sol avec le pyène



Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été réalisée avec la méthode du densimètre de Bouyoucos sans traitement préalable du sol. Cette méthode ne peut s'appliquer qu'aux sols contenant moins de 5 % de matière organique, tel que celui utilisé dans cette étude. Pour les sols riches en matière organique, un traitement préalable est nécessaire pour éliminer la matière organique et les sels solubles. L'analyse a été effectuée en duplicata. La procédure utilisée est la suivante:

- Placer 50 g de sol et 50 mL d'une solution de Calgon^{MD} à 5% dans un bécher et laisser reposer 10 minutes. Le Calgon^{MD} est un agent de dispersion constitué d'hexaméthaphosphate de sodium et d'une certaine quantité de Na_2CO_3 .
- Mettre le tout dans un gobelet de dispersion métallique avec chicanes et compléter le volume à 400 mL avec de l'eau distillée.
- Agiter 15 minutes au moyen d'un mélangeur électrique (à lait frappé) *Hamilton Beach Company*, Racine, Wisconsin (16 000 à 18 000 tr/min au ralenti).
- Transvaser complètement la suspension dans un cylindre de sédimentation en verre de 1 L gradué en prenant soin de rincer le gobelet de dispersion avec de l'eau distillée pour récupérer en totalité les particules de sol. Compléter à 1L le volume du cylindre de sédimentation avec de l'eau distillée.
- Insérer un piston de laiton perforé jusqu'à proximité du fond du cylindre et agiter vigoureusement la suspension pendant environ 2 minutes (environ 25 coups) en soulevant le piston et en l'abaissant de haut en bas afin de disperser les particules de sol. Près de la surface de l'eau, il est conseillé de procéder plus doucement afin d'éviter de renverser du liquide. D'autre part, il est important de ne pas retirer le piston de la suspension, sinon il se formera des bulles d'air qui perturberont la sédimentation. Le piston consiste en une plaque circulaire en laiton (épaisseur: 1,5 mm ; diamètre: 5 mm) au centre de laquelle est fixée une tige de laiton (longueur: 50 cm ; diamètre: 5 mm).
- Retirer le piston en l'inclinant légèrement pour le débarrasser des gouttes de suspension qui y adhèrent. Aussitôt le piston retiré, démarrer le chronomètre et plonger immédiatement (mais doucement) dans la suspension un densimètre pour sols ASTM 152H (20°C) à échelle de Bouyoucos (0 à 60 g/L). À 40 secondes exactement,

lire la valeur indiquée au-dessus du ménisque sur le densimètre. Retirer le densimètre et mesurer la température de la suspension.

- Laisser le cylindre reposer et refaire deux heures plus tard une lecture avec le densimètre (sans agiter) et mesurer la température.

Les résultats obtenus sont présentés au tableau A.1:

Tableau A.1 : Mesures effectuées lors de l'analyse granulométrique du sol

Paramètre mesuré	Réplica No 1	Réplica No 2
Première lecture sur le densimètre (à 40 secondes)	9,0	8,0
Température (°C) de la suspension (à 40 secondes)	25	25
Deuxième lecture sur le densimètre (à 2 heures)	5,5	5,0
Température (°C) de la suspension (à 2 heures)	22,5	23,0

La première lecture du densimètre sert à calculer le pourcentage de particules fines (limon + argile) du sol (équation A.1) et la deuxième lecture sert à déterminer le pourcentage d'argile (équation A.2).

$$\% (\text{limon} + \text{argile}) = \frac{\text{Lecture corrigée du densimètre à 40 secondes}}{\text{Masse de l'échantillon (g)}} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

$$\% \text{ argile} = \frac{\text{Lecture corrigée du densimètre à 2 heures}}{\text{Masse de l'échantillon (g)}} \times 100 \quad (\text{A.2})$$

La lecture corrigée du densimètre signifie qu'il faut tenir compte de la température. Pour chaque degré au-dessus de 20°C, il faut ajouter 0,36 graduation à la lecture du densimètre. Les lectures corrigées figurent au tableau A.2 :

Tableau A.2 : Lectures du densimètre corrigées pour la température

Paramètre calculé	Réplica No 1	Réplica No 2
Lecture corrigée du densimètre à 40 sec.	10,8	9,8
Lecture corrigée du densimètre à 2 heures	6,4	6,1

Le pourcentage de limon s'obtient en soustrayant le pourcentage d'argile du pourcentage de particules fines (limon + argile) (équation A.3) et le pourcentage de sable s'obtient à partir du pourcentage de particules fines (équation A.4)

$$\% \text{ limon} = \% (\text{limon} + \text{argile}) - \% \text{ argile} \quad (\text{A.3})$$

$$\% \text{ sable} = 100 \% - \% (\text{limon} + \text{argile}) \quad (\text{A.4})$$

Les résultats des calculs des équations A.1 à A.4 pour chaque réplique sont présentés au tableau A.3, de même que la moyenne de ces valeurs pour les deux répétitions.

Tableau A.3 : Résultats de l'analyse granulométrique du sol

Paramètre calculé	Réplica No 1	Réplica No 2	Moyenne des 2 réplicas
% limon + argile	21,60	19,60	20,60
% argile	12,80	12,16	12,48
% limon	8,80	7,44	8,12
% sable	78,40	80,40	79,40

Teneur en carbone organique du sol

Le contenu en carbone organique du sol a été déterminé sur plusieurs échantillons (huit répétitions) au moyen de l'analyseur azote-carbone-soufre (ACS) Carlo Erba instruments NA 1500. Les valeurs mesurées et la moyenne de ces valeurs figurent au tableau A.4.

Tableau A.4 : Résultats de l'analyse du contenu en carbone organique du sol

Valeurs mesurées (%)								Moyenne (%)	Écart-type (%)	Coeff. de var. (%)
0,467	0,302	0,471	0,428	0,466	0,474	0,476	0,315	0,425	0,069	16,2

La variabilité du contenu en carbone organique du sol est peut-être due au fait que la masse des échantillons qui peuvent dosés à l'analyseur ACS doit être très faible (10 mg dans le cas présent). La prise d'échantillons aussi petits à partir d'un sol contenant une proportion élevée de particules "grossières" (79% de sable) est difficile à effectuer sans qu'il n'y ait une certaine variabilité de contenu entre les échantillons.

Description détaillée de la méthode de contamination du sol par le pyrène

Le sol a été contaminé par du pyrène (pyrène + ^{14}C -pyrène) de façon à obtenir une concentration dans le sol voisine de 50 mg/kg. La proportion de ^{14}C -pyrène dans le sol devait être suffisamment grande pour que, lors des essais de mobilisation, le lixiviat des colonnes contienne une activité suffisamment élevée pour être détectée par le compteur à scintillation liquide. Le ^{14}C -pyrène utilisé possédait une activité spécifique de $8,5292 \times 10^7$ dpm/ μmole (dpm = désintégration par minute) (ou 38,42 $\mu\text{Ci}/\mu\text{mole}$) et provenait d'une solution de ^{14}C -pyrène dans du toluène dont l'activité était de 104 009 dpm/ μL . Les expériences de mobilisation ont été réalisées par séquence de deux essais à la fois (ex: UG2-0.25 et DSS-0.25 en même temps), chacun d'eux en duplicata. La contamination du sol s'effectuait donc sur une quantité de sol équivalente à la masse totale de sol contenue dans quatre colonnes majorée de 10% environ, ce qui correspondait à une masse voisine de 180,4 g (41 g/colonne x 4 colonnes x 1,1).

Calcul de la concentration en pyrène dans le sol

Pour calculer la concentration totale en pyrène dans le sol, il faut connaître la masse de sol (environ 180,4 g) et les masses de pyrène non-marqué et de ^{14}C -pyrène ajoutées au sol. La masse de pyrène marqué ajoutée au sol a pu être calculée sachant le volume de solution de ^{14}C -pyrène ajouté au sol, le nombre de dpm correspondant, la masse molaire du pyrène et l'activité spécifique du ^{14}C -pyrène, tel que le montre l'exemple A.1.

Les masses de sol et de pyrène non-marqué sont obtenues directement par la pesée de ces deux éléments. La concentration totale en pyrène dans le sol a alors pu être calculée à partir des masses de sol, de pyrène marqué et de pyrène non-marqué, tel que le montre l'exemple A.2.

Les quantités de pyrène non-marqué et de pyrène marqué ajoutées au sol, de même que la concentration résultante pour chacune des séquences effectuées (deux essais x deux colonnes/essai = quatre colonnes) sont présentées au tableau A.5.

Exemple A.1

- Volume de solution de ^{14}C -pyrène ajouté au sol : 400 μL
- Activité de la solution : 104 009 dpm/ μL
 - Activité ajoutée au sol : $4,1604 \times 10^7$ dpm
- Masse molaire du pyrène : 202,3 g/mole = 202,3 $\mu\text{g}/\mu\text{mole}$
- Activité spécifique du ^{14}C -pyrène : $8,5292 \times 10^7$ dpm/ μmole
 - Masse de ^{14}C -pyrène par dpm : $2,3718 \times 10^{-6}$ $\mu\text{g}/\text{dpm}$

DONC :

$$\begin{aligned}\rightarrow \text{Masse de } ^{14}\text{C}\text{-pyrène ajoutée au sol} &= 4,16 \times 10^7 \text{ dpm} \times 2,37 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{dpm} \\ &= 98,68 \mu\text{g}\end{aligned}$$

Exemple A.2

- Masse de ^{14}C -pyrène ajoutée au sol : 98,68 μg
Masse de pyrène non-marqué ajoutée au sol : 9550 μg
Masse totale de pyrène ajoutée au sol : 9648,68 μg
Masse de sol : 180,41 g
→ Concentration totale en pyrène dans le sol : 53,48 $\mu\text{g}/\text{g} = 53,48 \text{ mg}/\text{kg}$

Tableau A.5 : Quantité de pyrène ajoutée au sol pour chacune des séquences (quatre colonnes)

	UG2-0.25 et DSS-0.25	UG2-0.5 et DSS-0.5	UG2-V26 et UG2-V26-Conc	UG2-A5 et UG2-A15
Volume (µL) de solution de ¹⁴ C-pyrène ajouté au sol	400	434	200	200
Activité totale ajoutée au sol (dpm)	4,1604 x 10 ⁷	4,5140 x 10 ⁷	2,0802 x 10 ⁷	2,0802 x 10 ⁷
Masse de sol (g)	180,41	180,46	180,41	180,46
Activité résultante dans le sol (dpm/ g sol sec)	2,3061 x 10 ⁵	2,5014 x 10 ⁵	1,1530 x 10 ⁵	1,1527 x 10 ⁵
Masse de ¹⁴ C-pyrène ajoutée au sol (µg)	98,68	107,06	49,34	49,34
Masse de pyrène non-marqué ajoutée au sol (µg)	9550	9550	9552	9550
Masse totale de pyrène ajoutée au sol (µg)	9648,68	9657,06	9601,34	9599,34
Concentration en pyrène dans le sol (mg/ kg sol sec)	53,48	53,51	53,22	53,19

La masse totale de pyrène dans le sol de chaque colonne a été calculée en multipliant la masse de sol introduite dans cette colonne par la concentration correspondante en pyrène dans le sol, inscrite au tableau précédent (exemple A.3). De même, l'activité totale dans le sol de chaque colonne a été calculée en multipliant la masse de sol introduite dans cette colonne par l'activité dans le sol correspondante du tableau A.5 (exemple A.3).

Exemple A.3

- Masse de sol introduite dans la colonne : 41,94 g sol sec
- Concentration en pyrène dans le sol : 53,48 mg/kg sol sec
 - Masse totale de pyrène dans le sol de la colonne : 2243 µg

- Masse de sol introduite dans la colonne : 41,94 g sol sec
- Activité dans le sol : $2,3061 \times 10^5$ dpm/g sol sec
 - Activité totale dans le sol de la colonne : $9,6718 \times 10^6$ dpm

Procédure de contamination

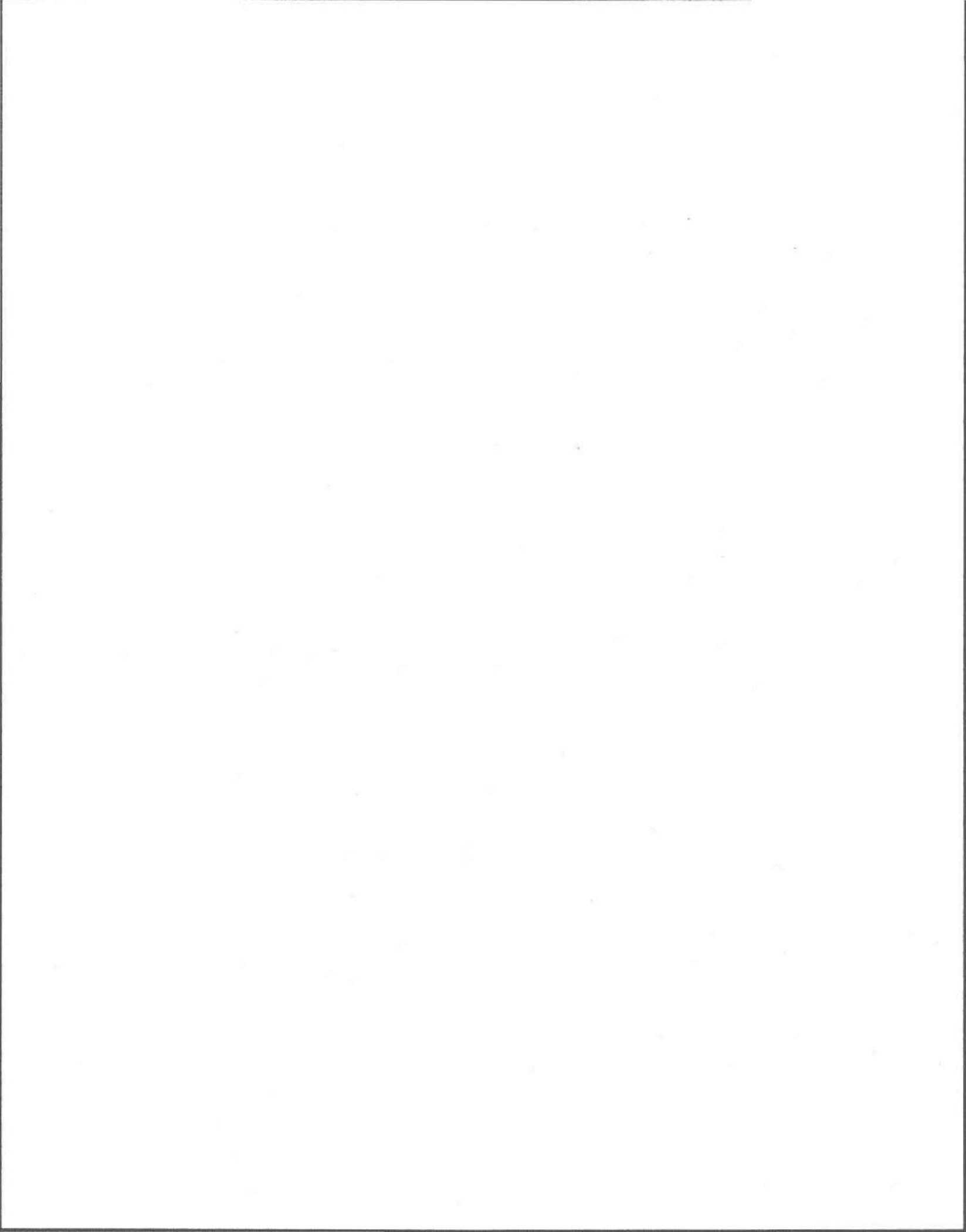
- Sortir la solution de ^{14}C -pyrène du congélateur
- Prélever très lentement (pour prévenir l'entrée de bulles d'air) la quantité désirée de solution de ^{14}C -pyrène, 104 009 dpm/µL avec une seringue *gas-tight*^{MD} appropriée (200 µL, 500 µL ou autre). Remettre la solution au congélateur.
- Injecter le contenu de la seringue dans une bouteille ambrée de 120 mL dont le septum du bouchon est en Téflon et la placer sous une hotte pendant une journée (ou une nuit) pour faire évaporer complètement le toluène.
- Peser 9,55 mg de pyrène non-marqué (état cristallin; Sigma, Toronto) sur une micro-balance. Ajouter cette quantité à la bouteille ambrée en rinçant délicatement la nacelle de pesée avec un peu d'éthanol 200 proof (Baxter, Pointe-Claire) pour récupérer la totalité du pyrène. L'éthanol 200 proof est constitué de 100 volumes (97,09%) d'éthanol, d'un volume (0,97%) d'acétate d'éthyle, d'un volume (0,97%) d'acétate d'éthyle et de méthyle et d'un volume (0,97%) d'un hydrocarbure (inconnu).

- Mesurer environ 90 mL d'éthanol 200 proof, les ajouter à la bouteille ambrée, refermer la bouteille et agiter la solution au moyen de l'appareil *Wrist-action* (agitateur à bras oscillants) durant 45 minutes.
- Dans une bouteille en verre de 500 mL dont le septum du bouchon est en Téflon, peser 180,4 g de sol.
- Verser le contenu de la bouteille ambrée (éthanol + pyrène non-marqué + ^{14}C -pyrène) dans la bouteille de 500 mL, avec un entonnoir en verre, en rinçant bien 3-4 fois la bouteille ambrée, le septum du bouchon et l'entonnoir avec un peu d'éthanol 200 proof pour récupérer la totalité du pyrène.
- Insérer la bouteille dans un tambour rotatif et faire tourner le tambour dans un bâti à rouleaux à environ 34 rpm durant 90 minutes.
- Transférer le contenu de la bouteille de 500 mL dans un plat en acier inoxydable (25 x 17 x 5,1 cm): en récupérer le plus possible en la frappant de petits coups répétitifs. Pour conserver l'homogénéité du mélange, ne pas rincer l'intérieur de la bouteille avec de l'éthanol. Ce qui reste dans la bouteille est sacrifié et avait de toute façon été pris en compte lors du calcul des quantités de chaque composante du mélange (quantité nécessaire + 10%).
- Placer le plat en acier inoxydable sous une hotte et laisser évaporer totalement l'éthanol en brassant régulièrement le sable avec une spatule en acier inoxydable ou une tige de verre. L'éthanol est complètement évaporé au bout de 2 à 3 heures. Transférer le sol sec dans un bécher et remplir quatre colonnes avec ce sol contaminé. Si le sol n'est pas utilisé tout de suite, fermer le bécher de papier-paraffine et l'entreposer à 4°C à l'abri de la lumière.

ANNEXE B

Production et caractérisation sommaire du biotensioactif UG2

- **Protocole expérimental détaillé pour la production du biotensioactif UG2**
- **Description détaillée de la méthode utilisant la chromatographie sur couche mince pour déterminer les facteurs de retardement (R_f) du biotensioactif UG2**
- **Description détaillée de la méthode utilisée pour doser le contenu en rhamnose du biotensioactif UG2**



Protocole expérimental détaillé pour la production du biotensioactif UG2

- Dissoudre 3,1 g de Bacto Nutrient Agar 1,5% déshydraté, pH:7.3, dans un erlenmeyer contenant 100 mL d'eau distillée. Refermer l'erlenmeyer d'un bouchon-ouate et stériliser à l'autoclave durant 15 minutes à 120°C. Dans un environnement stérile (hotte à écoulement laminaire ou près d'un brûleur), verser environ 20 mL de la solution de Agar stérilisée dans des plats de pétri de 10 cm de diamètre. Entreposer, jusqu'à utilisation, les plats de pétri contenant la gélose à 4°C.
- Dans un environnement stérile, strier la gélose du plat de pétri avec un peu de la souche *Pseudomonas aeruginosa* UG2 au moyen d'un fil à boucle stérilisé (par chauffage au brûleur). Remettre la souche au congélateur à -80°C. Placer le plat de pétri dans un incubateur à 30°C durant environ 12 heures.
- Examiner les colonies bactériennes de *P. aeruginosa* UG2 sur la gélose du plat de pétri afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu de contamination par une autre souche microbienne. Si d'autre souches sont présentes, recommencer les deux premières étapes du protocole.
- Préparer environ 10 mL d'une solution de BBL Nutrient Broth avec de l'eau distillée (8 g/L) dans une éprouvette de 25 mL en verre. Refermer l'éprouvette avec un bouchon métallique à serre et stériliser à l'autoclave durant 15 minutes à 120°C.
- Dans un environnement stérile, prélever sur la gélose du plat de pétri une surface d'environ 1 cm² de la souche *P. aeruginosa* UG2 au moyen d'un fil à boucle stérilisé et l'introduire dans l'éprouvette contenant le bouillon nutritif. Placer l'éprouvette dans un incubateur à 30°C avec plaque rotative et la faire agiter à environ 200 rpm durant environ 12 heures.
- Préparer une solution d'oligo-éléments avec de l'eau distillée contenant :
 - Co (NO₃)₂ · 6H₂O (1 μmole/L)
 - Al K(SO₄)₂ · 12H₂O (1 μmole/L)
 - Cu (SO₄) (1 μmole/L)
 - Zn SO₄ · H₂O (1 μmole/L)
 - Fe SO₄ · 7H₂O (10 μmole/L)
 - Mn SO₄ · H₂O (10 μmole/L)
 - Na₂ Mo O₄ · 2H₂O (2 μmole/L)
- Préparer une solution de 70 mL de glucose à 20 % (200 g/L). Filtrer (avec un filtre dont la dimension des pores est de 0,45 μm) la solution au moyen d'un dispositif de filtration

préalablement stérilisé à l'autoclave dans un erlenmeyer stérilisé. Refermer l'erlenmeyer avec un bouchon-ouate stérilisé recouvert de papier d'aluminium et l'entreposer à 4°C à l'abri de la lumière jusqu'à utilisation.

- Préparer dans un erlenmeyer de 2 L une solution de 630 mL contenant les sels nutritifs et les tampons phosphates suivants :
 - $K_2 H PO_4$ (0,65 g/L)
 - $K H_2 PO_4$ (0,17 g/L)
 - $Mg SO_4 \cdot 7H_2O$ (0,10 g/L)
 - $Na NO_3$ (0,50 g/L)
 - $Na Cl$ (0,50 g/L)
 - Solution de métaux traces (1 mL/L)
- Refermer l'erlenmeyer d'un bouchon-ouate recouvert de papier d'aluminium et stériliser à l'autoclave à 120°C durant 15 minutes. Laisser refroidir l'erlenmeyer à la température de la pièce.
- Dans un environnement stérile, ajouter dans l'erlenmeyer les 70 mL de la solution de glucose 20 % et 2 mL de la solution de bouillon nutritif contenant la suspension bactérienne (*P. aeruginosa* UG2). Refermer l'erlenmeyer contenant le milieu de croissance au moyen du bouchon-ouate.
- Placer l'erlenmeyer dans un incubateur à 30°C avec plaque rotative et le faire agiter à 200 rpm durant 14 jours.
- Neutraliser le milieu de croissance à pH:7 au moyen d'une solution de NaOH à 0,1 mole/L.
- Transférer le contenu de l'erlenmeyer dans des bouteilles à centrifugation de 500 mL (ou autres) et centrifuger les bouteilles à 8500 rpm durant 10 minutes à 4°C. Jeter le culot de bactéries et recentrifuger une seconde fois le surnageant.
- Transférer le surnageant dans un récipient et faire précipiter le tensioactif biologique en l'acidifiant jusqu'à un pH de 2 au moyen d'une solution de HCl à 1 mole/L. Entreposer le mélange à l'abri de la lumière à 4°C durant 12 heures.
- Centrifuger le mélange dans des bouteilles à centrifugation de 500 mL (ou autres) à 8500 rpm, durant 20 minutes à 4°C et conserver les culots (tensioactif biologique).

- Rassembler tous les culots dans une même bouteille à centrifugation et la remplir d'eau distillée. Agiter la bouteille 30 minutes au moyen de l'appareil *Wrist action* (agitateur à bras oscillants). Centrifuger le contenu de la bouteille à 5000 rpm durant 45 minutes à 4°C et jeter le surnageant. Cette opération permet de purifier partiellement le tensioactif biologique.
- Répéter l'étape précédente le nombre de fois requis pour obtenir un culot de biotensioactif de couleur blanc métallique.
- Remplir de biotensioactif des fioles préalablement pesées puis les placer dans un congélateur à -20°C.
- Placer les fioles dans un lyophilisateur durant 4 jours pour déshydrater le biotensioactif (par sublimation sous vide à basse température).
- Peser les fioles pour connaître la masse de tensioactif biologique produite et les entreposer dans un dessiccateur jusqu'à utilisation pour éviter l'hydratation de celui-ci.

Dans le protocole expérimental actuellement décrit, la production de tensioactif à partir du milieu de croissance s'effectue dans un seul erlenmeyer. En réalité, dans cette étude, deux incubateurs pouvant recevoir plusieurs erlenmeyers ont été utilisés. Dans l'un, huit erlenmeyers de 2 L (contenant chacun 700 mL de milieu de croissance) étaient incubés en même temps. Dans l'autre, un autre lot de production de biotensioactif était réalisé avec deux erlenmeyers de 2 L (contenant chacun 700 mL de milieu), deux erlenmeyers de 3 L (contenant chacun 1 L de milieu) et trois ballons de 6 L (contenant chacun 2 L de milieu). En tout, 23 lots (contenant chacun 5 à 9 L de milieu) ont été effectués pour une production de biotensioactif UG2 totalisant 135 g.

Description détaillée de la méthode utilisant la chromatographie sur couche mince pour déterminer les R_f du biotensioactif UG2

- Ajouter 30 mL d'un milieu de croissance (après 14 jours d'incubation et après avoir enlevé les bactéries par centrifugation) et 15 mL d'acétate d'éthyle dans une ampoule à décantation de 60 mL. Agiter doucement l'ampoule en la retournant 2 à 3 fois puis laisser reposer l'ampoule sur un support pour bien séparer les phases organique et aqueuse.

- Transférer la phase organique dans une petite éprouvette et chauffer cette dernière à environ 35°C sous un appareil à jet d'azote muni d'un bloc chauffant, pour diminuer le volume jusqu'à l'obtention d'un concentré jaunâtre.
- Préparer un mélange constitué de 80 volumes d'isopropanol, de 11 volumes d'eau distillée et de 9 volumes de NH₄OH. Verser dans une chambre à chromatographie un volume suffisant du mélange pour remplir la chambre sur une hauteur de 0,5 à 1 cm. Refermer la chambre à chromatographie pour qu'elle se sature de vapeur.
- Prélever 10 µL de la solution d'acétate d'éthyle contenant le tensioactif et déposer la solution goutte à goutte (laisser évaporer chaque goutte avant de déposer la suivante) en un point du bas d'une plaque à chromatographie en gel de silice 20 cm x 20 cm x 250 µm d'épaisseur.
- Tracer une ligne-guide sur le haut de la plaque (à l'extrémité opposée du dépôt de tensioactif) et placer la plaque dans la chambre à chromatographie de manière à ce que le dépôt de tensioactif soit dans le bas de la chambre. Laisser migrer le tensioactif jusqu'à ce que le système de solvant ait atteint la ligne-guide.
- Retirer la plaque de la chambre à chromatographie et la vaporiser de rhodamine pour mieux distinguer les points finaux de migration du tensioactif (points où la coloration est la plus dense). Mesurer les hauteurs de migration du tensioactif et du mélange de solvants. Les facteurs de retardement (R_f) s'obtiennent en divisant la hauteur d'un point final de migration du tensioactif par la hauteur de celui du mélange de solvants.

Cette expérience a été réalisée en duplicata à partir d'un prélèvement dans un des milieux de croissance. Les résultats obtenus sont présentés au tableau B.1.

Tableau B.1 : Hauteurs de migration (UG2 et mélange de solvants) et R_f résultants

	Réplica No 1	Réplica No 2
Hauteur du front de solvants (cm)	14,5	14,5
Hauteur du 1 ^{er} point de migration du tensioactif (cm)	7,0	6,0
Hauteur du 2 ^e point de migration du tensioactif (cm)	9,0	8,3
R _f du 1 ^{er} point de migration du tensioactif	0,48	0,41
R _f du 2 ^e point de migration du tensioactif	0,62	0,57
Moyenne des R _f du 1 ^{er} point de migration	0,45	
Moyenne des R _f du 2 ^e point de migration	0,60	

Description détaillée de la méthode utilisée pour doser le contenu en rhamnose du UG2

- Préparer une solution d'acide sulfurique de la façon suivante: ajouter 90 mL d'acide sulfurique concentré à 15 mL d'eau distillée très froide (préalablement gardée dans la glace).
- Préparer 100 mL d'une solution de UG2 (tensioactif lyophilisé) à 40 mg/L avec de l'eau distillée. Si le UG2 ne semble pas se dissoudre, ajouter du NaOH à 1 mole/L jusqu'à dissolution complète. Il est fort probable que des particules résiduelles restent insolubles; le cas échéant, filtrer la solution sur un filtre dont la dimension des pores est de 1 μm .
- Préparer les deux solutions suivantes seulement lorsque viendra le temps de les utiliser:
 - Solution comprenant 0,1 mL d'acide thioglycolique et 2,9 mL d'eau distillée
 - 100 mL d'une solution standard de L-rhamnose à 40 mg/L dans l'eau distillée
- Dans des éprouvettes de 25 mL, ajouter des aliquotes (incrément de 0,1 mL) de la solution standard de L-rhamnose allant de 0 à 1 mL et compléter le volume à 1 mL avec de l'eau distillée. Répéter la même opération avec des aliquotes de la solution de UG2.
- Ajouter 4,5 mL de la solution d'acide sulfurique à chaque éprouvette.
- Chauffer les éprouvettes dans un bain-marie durant dix minutes puis les refroidir dans un bain d'eau glacée.
- Ajouter 0,1 mL de la solution d'acide thioglycolique à chaque éprouvette puis bien les agiter. Garder les éprouvettes à l'abri de la lumière durant 3 heures.
- Mesurer l'absorbance du contenu des éprouvettes à 400 nm.
- Tracer une courbe d'étalonnage avec les valeurs d'absorbance des aliquotes de la solution standard. Calculer le contenu en rhamnose des aliquotes de la solution de UG2 en reportant leur absorbance sur la courbe d'étalonnage.

Seulement deux aliquotes (0,5 mL et 1 mL) de la solution de UG2 ont été utilisées pour cette expérimentation. Le UG2 employé pour préparer la solution provient d'un seul lot de production de UG2 et non du mélange homogène de l'ensemble des lots, car la production

de UG2 n'était pas encore terminée lors de cette détermination. Les résultats obtenus sont donc partiels et ne reflètent peut-être pas le contenu réel en rhamnose dans le UG2 final et homogène utilisé pour les essais de mobilisation. Les valeurs d'absorbance mesurées pour les aliquotes de la solution standard et pour les deux aliquotes de la solution de UG2 figurent au tableau B.2. Les quantités réelles de L-rhamnose et de UG2 utilisées dans les solutions diffèrent légèrement de celles du protocole; 42 mg de L-rhamnose ont été mis en solution dans 1000 mL d'eau distillée (concentration de 42 µg/mL) et 41 mg de UG2 ont été mis en solution dans 1000 mL d'eau distillée (concentration de 41 µg/L).

Tableau B.2 : Absorbance des aliquotes des solutions de L-rhamnose et de UG2

	Aliquote	Masse de produit (L-rhamnose ou UG2) dans l'éprouvette (µg)	Valeur d'absorbance à 400 nm
L-rhamnose (42 µg/mL)	0 mL	0	n.d.
	0,1 mL	4,2	0,144
	0,2 mL	8,4	0,240
	0,3 mL	12,6	0,385
	0,4 mL	16,8	0,410
	0,5 mL	21	0,470
	0,6 mL	25,2	0,510
	0,7 mL	29,4	0,580
	0,8 mL	33,6	0,670
	0,9 mL	37,8	0,740
	1,0 mL	42	0,770
UG2 (41 µg/mL)	0,5 mL	20,5	0,268
	1,0 mL	41	0,347

Les valeurs d'absorbance obtenues pour le L-rhamnose ont ensuite été corrélées avec les masses de L-rhamnose à l'aide du logiciel KaleidaGraph version 2.1.2. Ce logiciel permet de trouver la meilleure corrélation entre deux paramètres. La figure B.1 présente la courbe d'étalonnage du L-rhamnose: une relation linéaire entre l'absorbance (A) et la masse de L-rhamnose (M_{Rh}) a été obtenue avec un coefficient de corrélation (R) de 0,99 (éq. B.1).

$$M_{Rh} = 61,102 A - 6,9559 \quad R = 0,99$$

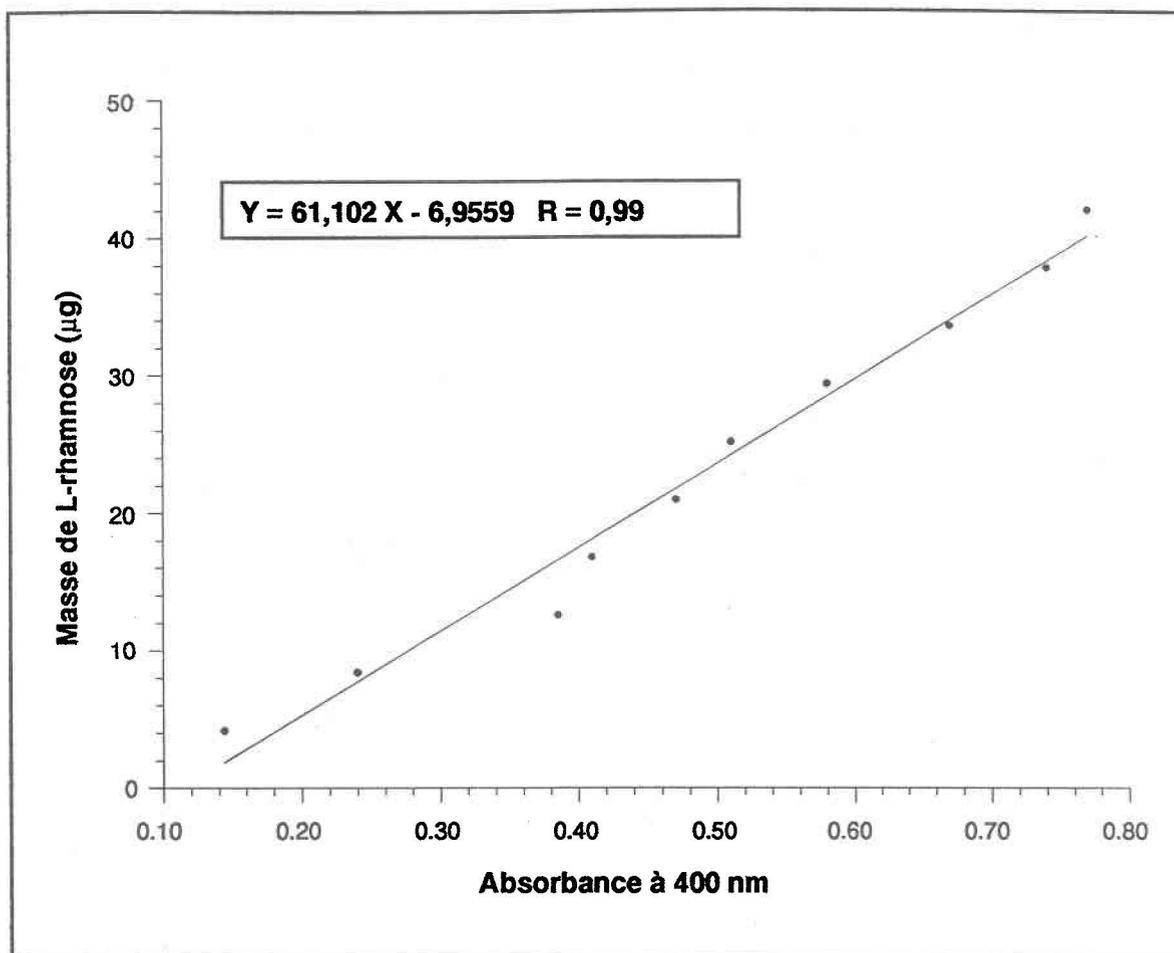


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage du L-rhamnose

La masse de rhamnose dans les aliquotes de la solution de UG2 s'obtient en insérant leurs valeurs d'absorbance dans l'équation B.1. Le pourcentage de rhamnose du UG2 (utilisé pour les deux aliquotes) s'obtient à partir de la masse de UG2 présente dans un aliquote et de la masse de rhamnose calculée à partir de l'équation B.1 (exemple B.1).

Exemple B.1 (aliquote de UG2 de 0,5 mL)

- Absorbance de l'aliquote: 0,268
 - Masse de rhamnose résultante (par éq. B.1) : 9,42 µg
 - Masse de UG2 mise au départ : 20,5 µg
- Contenu en rhamnose du UG2 de l'aliquote = $100 \times 9,42 \mu\text{g} / 20,5 \mu\text{g} = 45,95 \%$

Les résultats obtenus pour les deux aliquotes de la solution de UG2 sont présentés au tableau B.3.

Tableau B.3 : Contenu en rhamnose des deux aliquotes de la solution de UG2

	Aliquote de 0,5 mL	Aliquote de 1 mL
Absorbance à 400 nm	0,268	0,347
Masse de rhamnose résultante (μg)	9,42	14,25
Masse de UG2 mise au départ (μg)	20,50	41,00
Contenu en rhamnose du UG2 (%)	45,95	34,75

Le contenu en rhamnose des deux aliquotes aurait normalement dû être le même puisqu'elles proviennent de la même solution de UG2. Seules des erreurs de manipulation ou une mauvaise filtration des solutions (pour enlever les résidus insolubles) peuvent expliquer la différence entre les deux résultats obtenus; il aurait donc été préférable de doser le contenu en rhamnose en duplicata sur un plus grand nombre d'aliquotes de cette solution. Une valeur moyenne du contenu en rhamnose aurait alors pu être calculée avec plus de précision. D'autre part, il aurait fallu également doser le contenu en rhamnose sur une solution élaborée à partir du mélange homogène de UG2 comprenant tous les lots de UG2 produits puisque ce mélange est celui utilisé pour les essais de mobilisation.

Le UG2 produit est un mélange des rhamnolipides R-1 et R-2. Les masses molaires et le contenu en rhamnose de ces deux molécules figurent au tableau B.4. Le contenu en rhamnose des deux aliquotes de la solution de UG2 étaient de 35 et 46%. Si le UG2 produit est relativement pur, son contenu en rhamnose devrait normalement se situer entre 29 et 45 % (valeurs respectives du contenu en rhamnose de R-2 et R-1) puisqu'il est constitué des deux rhamnolipides R-1 et R-2. Le UG2 utilisé pour le dosage du rhamnose serait donc relativement pur. Ces résultats demeurent toutefois partiels puisque le dosage du rhamnose a été effectué sur un seul des 23 lots de production de UG2.

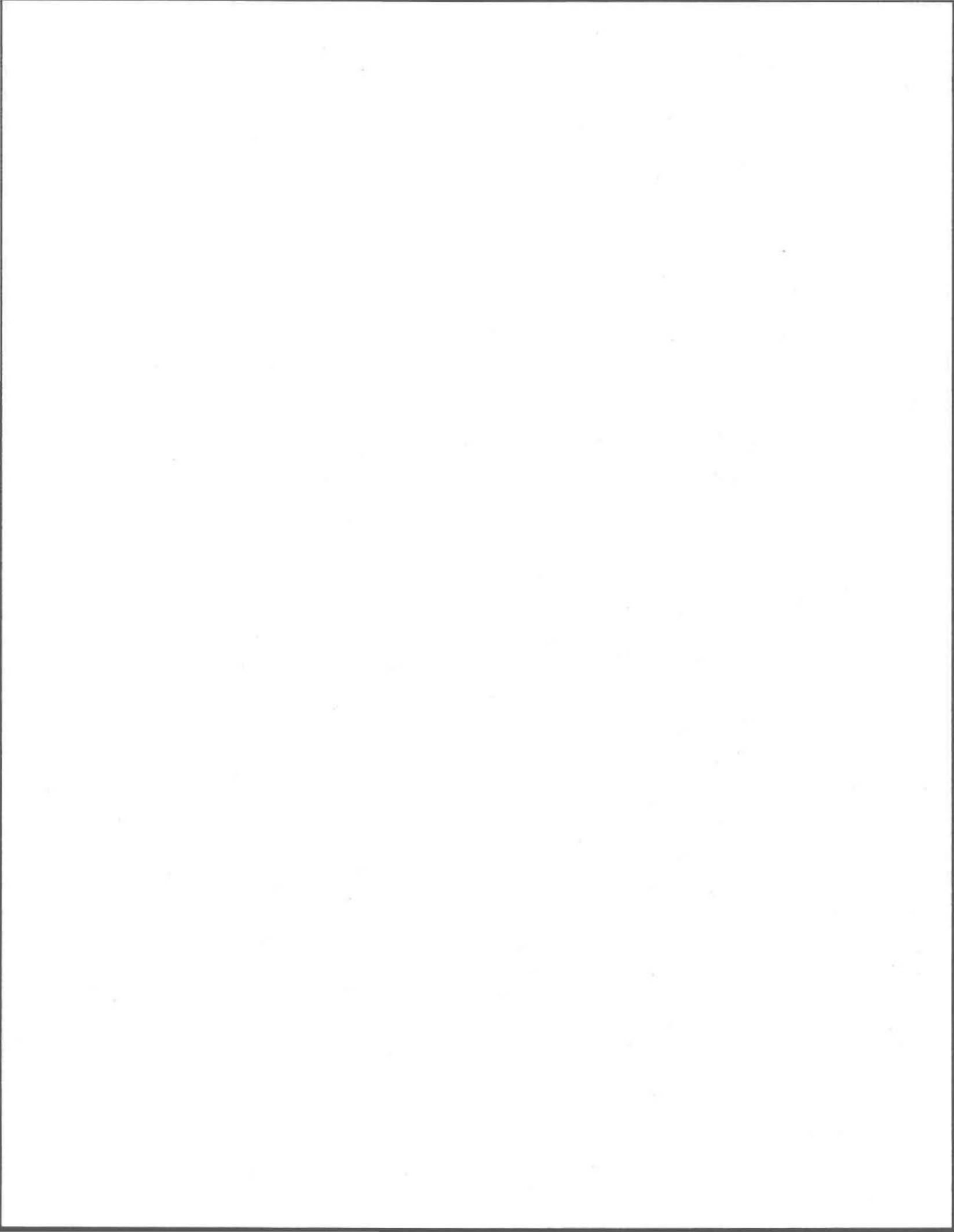
Tableau B.4 : Contenu en rhamnose des rhamnolipides R-1 et R-2

	R-1	R-2
Masse molaire du rhamnolipide (g/mole)	640,73	499,63
Masse molaire du rhamnose (g/mole)	144	
Nombre d'anneaux de rhamnose	2	1
Contenu en rhamnose (%)	44,95	28,82

ANNEXE C

Carbone organique dissous et absorbance

- **Concentration en carbone organique dissous en fonction de l'absorbance du lixiviat au cours l'étape de saturation en eau de chacun des essais de mobilisation**
- **Évolution de l'absorbance du lixiviat recueilli au cours de chacun des essais de mobilisation**



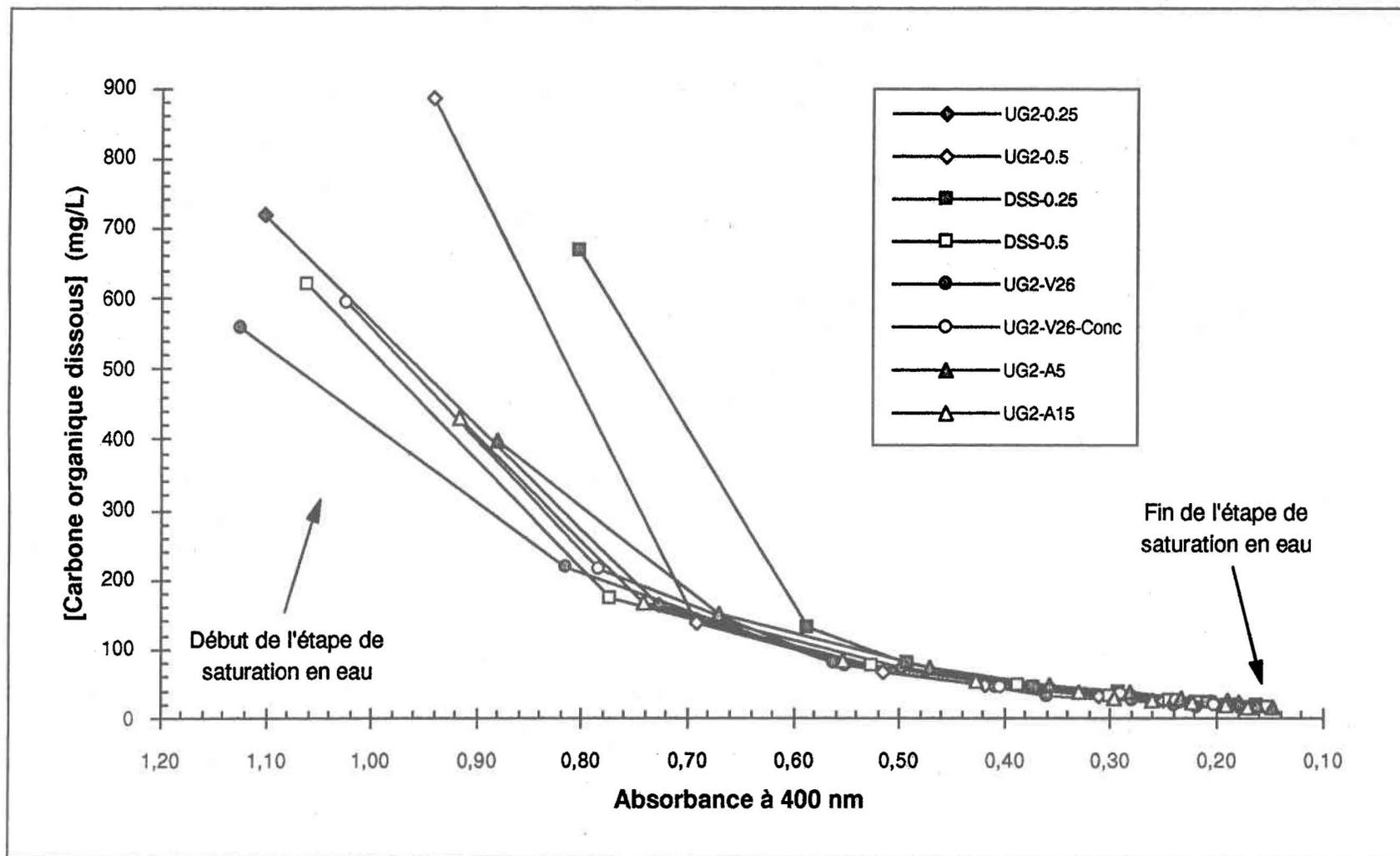


Figure C.1 : Concentration en carbone organique dissous en fonction de l'absorbance du lixiviat au cours l'étape de saturation en eau de chacun desessais de mobilisation

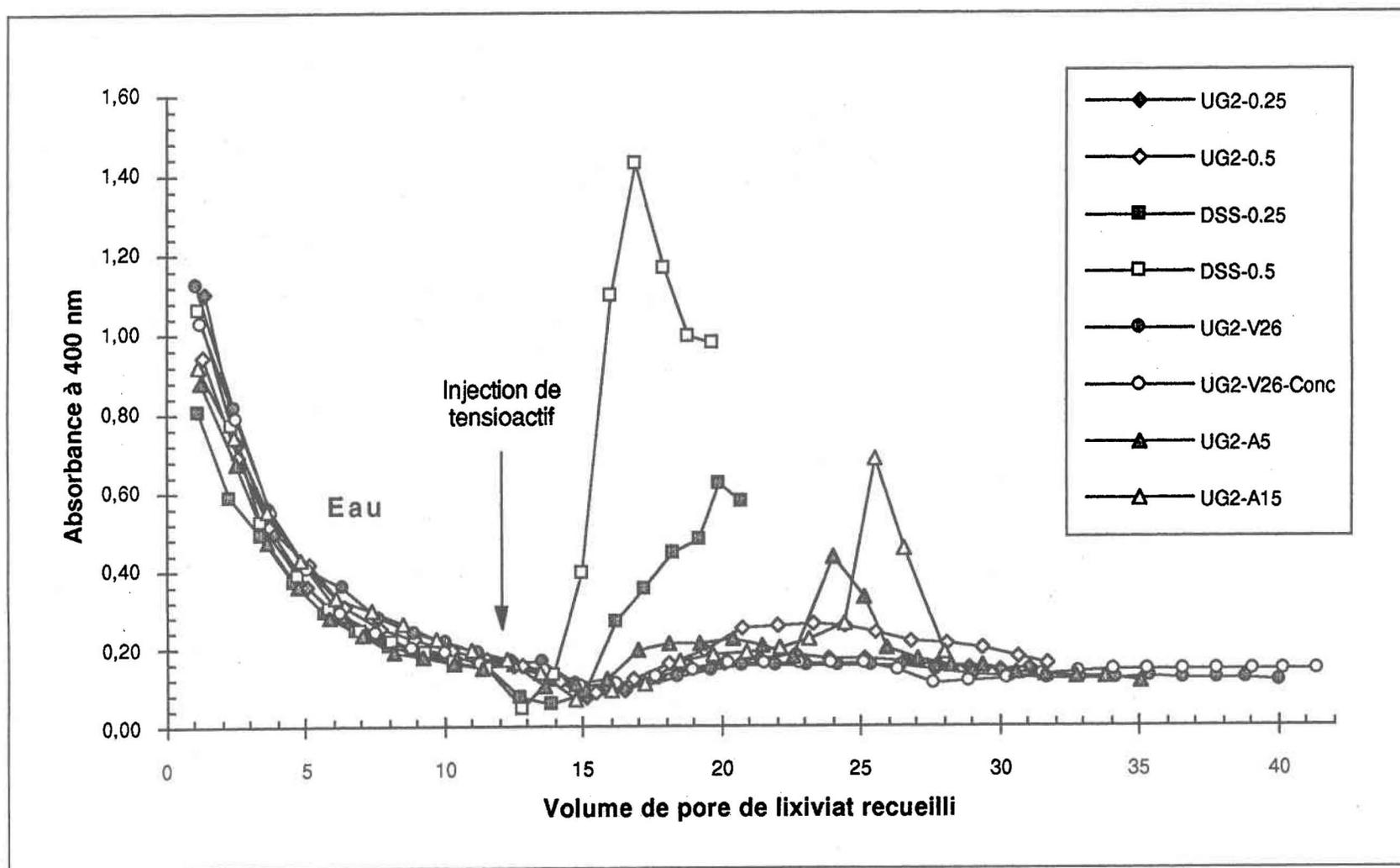
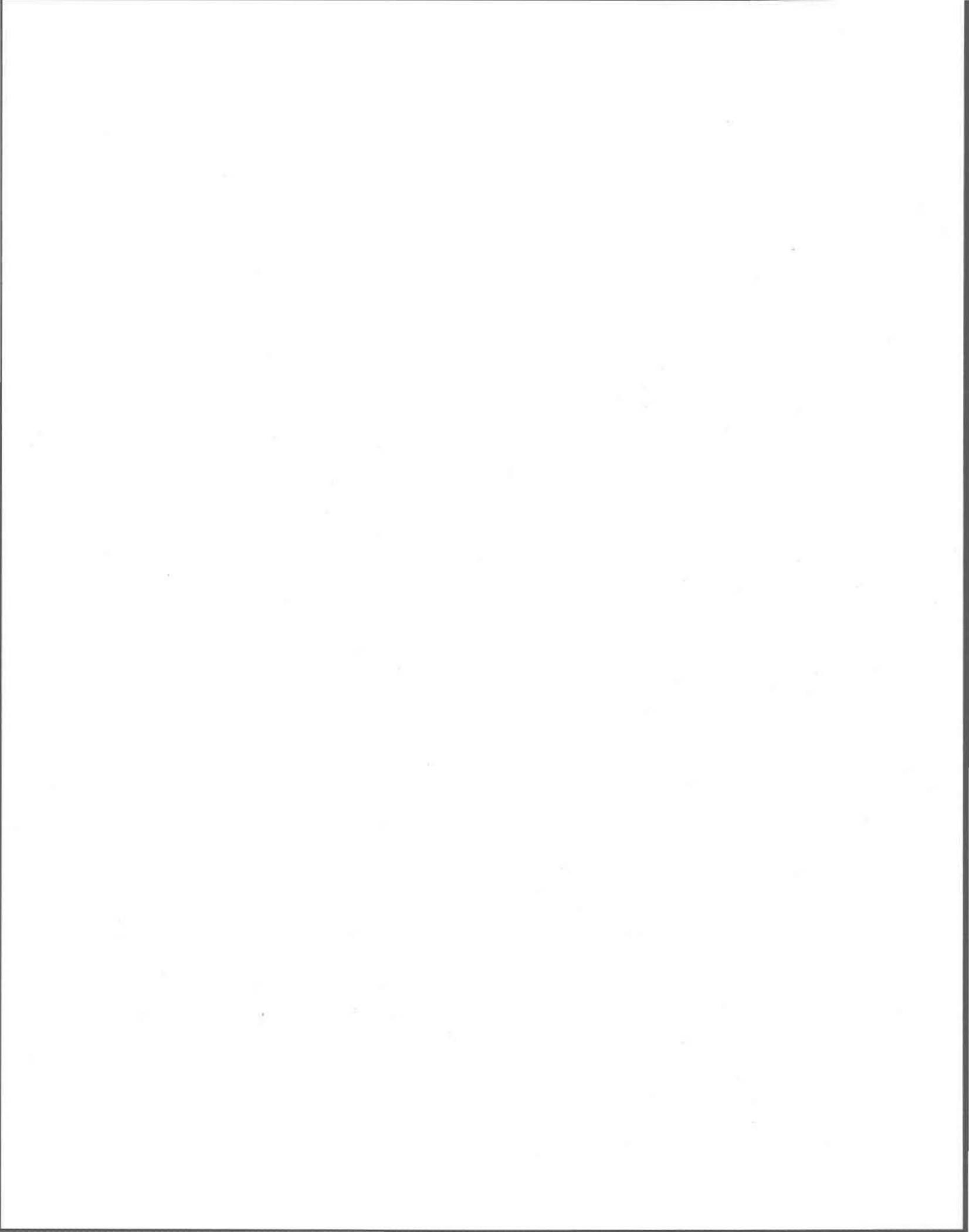


Figure C.2 : Évolution de l'absorbance du lixiviat recueilli au cours de chacun des essais de mobilisation

ANNEXE D

- **Description des méthodes utilisées pour la mesure des paramètres physiques du sol dans les colonnes**



Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique (K) du sol a été calculée avec la loi de Darcy représentée par l'équation D.1 (Domenico et Schwartz, 1990):

$$K = \frac{Q L}{A h} \quad (D.1)$$

où Q représente le débit; L , la longueur de l'échantillon de sol; A , l'aire de la section de l'échantillon perpendiculaire à l'écoulement; et h , la charge hydraulique. Les paramètres de l'équation ont été déterminés en laboratoire avec un perméamètre à charge constante schématisé à la figure D.1. Avant de procéder à l'essai de perméabilité, le sol a été compacté selon la procédure décrite au chapitre 3 dans un cylindre (tube d'une colonne) de même dimension que ceux utilisés pour les essais de mobilisation (diamètre: 2,22 cm; longueur (L): 6,5 cm). Le sol a ensuite été saturé en eau en submergeant le cylindre dans un récipient d'eau durant une heure après avoir pris soin de mettre des filtres en tissu à chaque extrémité du cylindre pour empêcher la perte de sol. Le cylindre a ensuite été installé dans le montage présenté à la figure D.1. Durant l'essai, de l'eau s'écoulait continuellement dans le récipient en forme d'entonnoir et l'excédent était évacué par le trop-plein,

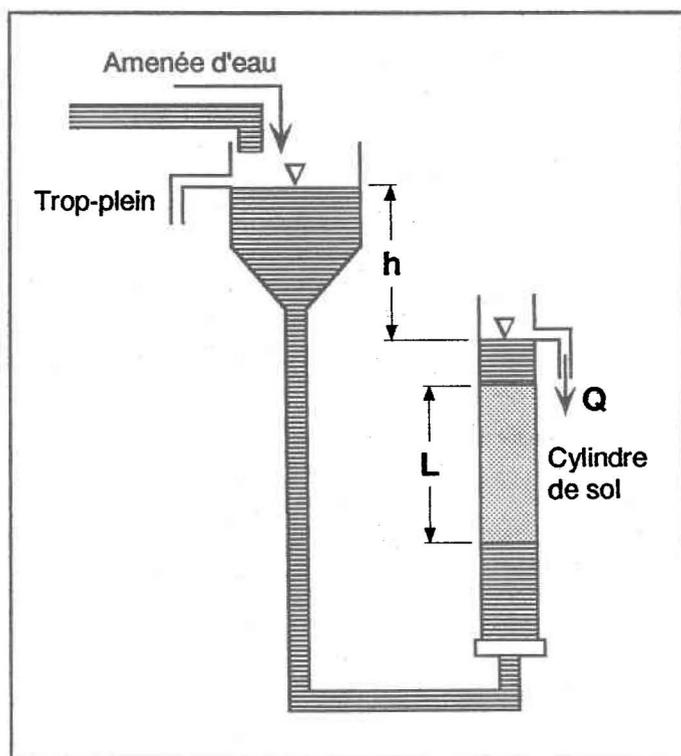


Figure D.1 : Représentation schématique de l'essai de perméabilité à charge constante

plein, ce qui permettait de maintenir une charge constante (h) entre le niveau d'eau du récipient et celui au-dessus de la colonne. La mesure du volume d'eau en un temps donné qui s'écoulait par le trop-plein situé au-dessus du cylindre de sol a permis de calculer le débit. En insérant cette valeur, ainsi que celles des autres paramètres dans l'équation de Darcy, la valeur de la conductivité hydraulique a pu être calculée. Avant de procéder à la mesure du débit, l'écoulement à l'intérieur du système a fonctionné pendant une heure pour permettre au débit de se régulariser, pour permettre au sol de bien se saturer

et pour chasser les bulles d'air dans le cylindre de sol. L'essai de perméabilité a été effectué en duplicata sur deux cylindres de sol en même temps. Les résultats obtenus sont présentés au tableau D.1.

Tableau D.1 : Résultats des mesures et des calculs effectués lors de l'essai de perméabilité

Paramètre mesuré ou calculé	Réplica N° 1	Réplica N° 2
Longueur (L) de l'échantillon (cm)	6,5	6,5
Diamètre du cylindre (cm)	2,22	2,22
Aire (A) du cylindre (cm ²)	3,88	3,88
Charge hydraulique (h) (cm)	35	35
Volume d'eau écoulé (cm ³)	44	46
Temps d'écoulement (min)	80	80
Débit (Q) (cm ³ /min)	0,55	0,58
Débit (Q) (cm ³ /s)	$9,17 \times 10^{-3}$	$9,58 \times 10^{-3}$
Conductivité hydraulique (K) (cm/s)	$4,39 \times 10^{-4}$	$4,59 \times 10^{-4}$
Masse de sol dans le cylindre (g)	42,33	41,94
Volume de sol dans le cylindre (cm ³)	25,22	25,22
Volume de pore dans le cylindre (cm ³)	7,99	7,95
Densité apparente sèche (g/cm ³)	1,68	1,66
Porosité du sol	0,32	0,32

Porosité

La porosité du sol (n) dans une colonne se calcule en divisant le volume occupé par les pores dans le cylindre (V_p) par le volume de sol dans le cylindre (V_{Cy}) (équation D.2) :

$$n = \frac{V_p}{V_{Cy}} \quad (D.2)$$

Le volume de sol dans le cylindre se calcule ainsi (équation D.3) :

$$V_{Cy} = \pi r^2 L \quad (D.3)$$

où r , le rayon, est égal à 1,11 cm et où L , la longueur occupée par le sol dans le cylindre, est de 6,2 ou 6,3 cm dépendamment des essais de mobilisation effectués. Le volume du cylindre est donc égal à 24,05 ou 24,44 cm³ selon le cas. Puisque la densité de l'eau (ρ_E) est de 1 g/cm³, le volume de pore en centimètres cube correspond donc à la masse d'eau

(M_E) en grammes qui occupe la totalité des pores dans le cylindre après la saturation en eau du sol (équation D.4).

$$V_p = \frac{M_E}{\rho_E} = \frac{M_E}{1} = M_E \quad (\text{D.4})$$

La masse d'eau a été calculée de cette façon (équations D.5 et D.6) :

$$M_E = M_{Cy,S,E} - M_{Cy} - M_S \quad (\text{D.5})$$

$$M_S = M_{Co,S} - M_{Co} \quad (\text{D.6})$$

où:

$M_{Cy,S,E}$ = masse du cylindre contenant le sol et l'eau (sans les filtres) après l'étape de saturation eau du sol (il faut donc démonter la colonne)

M_{Cy} = masse du cylindre seul, pesé avant d'y mettre le sol

M_S = masse de sol contenue dans la colonne

$M_{Co,S}$ = masse de la colonne assemblée avec toutes ses composantes (cylindre, embouts, filtres et serre-joints) et contenant le sol compacté

M_{Co} = masse de la colonne et de toutes ses composantes avant l'introduction du sol

Les valeurs de porosité de chaque colonne pour chacun des essais sont présentées à l'annexe E.

Densité apparente sèche

La densité apparente sèche (ρ_S) correspond à la masse de sol contenue dans le cylindre de la colonne (M_S) divisée par le volume du cylindre (V_{Cy}) (équation D.7):

$$\rho_S = \frac{M_S}{V_{Cy}} \quad (\text{D.7})$$

Les valeurs de densité apparente sèche de chaque colonne pour chacun des essais sont présentées à l'annexe E.

Débit

Avant de procéder aux essais de mobilisation, les pompes péristaltiques ont été ajustées de façon à obtenir le débit désiré qui était de 0,28 mL/min ou de 0,5 mL/min selon l'essai. Le

débit (Q) était alors calculé en mesurant à l'extrémité du montage (montage de l'essai de mobilisation comprenant les tubages mais non les colonnes), dans un temps donné (t), le volume d'eau (V_L) recueilli dans un cylindre gradué (équation D.8). Cette procédure a été répétée jusqu'à l'obtention du débit désiré (0,28 mL/min ou 0,5 mL/min). Durant les essais de mobilisation (sauf UG2-0.5 et DSS-0.5), le débit a été relevé périodiquement (presqu'à chaque échantillon) et, lorsque requis, la pompe était ajustée pour rétablir le débit désiré. Le débit était alors calculé à partir de la masse de lixiviat recueillie dans un tube (M_L) durant un temps t . En supposant la densité du lixiviat égale à l'unité (g/cm^3), le volume de lixiviat (V_L) en cm^3 est alors égal à la masse de lixiviat (M_L en g). La masse de lixiviat a été calculée en soustrayant la masse du tube seul (M_T) de la masse du tube contenant le lixiviat ($M_{T,L}$) (équation D.8):

$$Q = \frac{V_L}{t} = \frac{M_L}{t} = \frac{M_{T,L} - M_T}{t} \quad (\text{D.8})$$

Les débits mesurés périodiquement à l'extrémité de chaque colonne de sol lors des essais de mobilisation (sauf UG2-0.5 et DSS-0.5), de même que la moyenne de ces relevés, sont présentés au tableau D.2. Tel que le montre le tableau, le débit des pompes n'était pas constant; il a fallu l'ajuster à quelques reprises au cours de chaque essai. L'écart-type des débits relevés pour l'ensemble des essais et leurs répétitions est voisin de $0,026 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Cependant, la valeur la plus représentative du débit moyen de chaque répétition d'un essai a été mesurée autrement. Elle s'obtenait en divisant le volume total de lixiviat recueilli au cours d'un essai par la durée de cet essai. Les valeurs de débit moyen réel figurent au tableau D.2 et sont également présentées à l'annexe E. Pour chacune des répétitions, le débit moyen est relativement très proche de la moyenne des débits relevés.

Vitesse de pore

La vitesse du fluide (eau ou solution de tensioactif) à travers les pores (v) du sol de chaque colonne a été calculée à l'aide de l'équation D.9 (Domenico et Schwartz, 1990):

$$v = \frac{Q}{n A} \quad (\text{D.9})$$

où Q représente le débit moyen réel; n , la porosité du sol; et A , l'aire de la section du cylindre de la colonne perpendiculaire à l'écoulement.

La vitesse de pore calculée à chaque répétition pour chacun des essais est présentée à l'annexe E.

Tableau D.2 : Débits relevés périodiquement lors des essais de mobilisation

Débits mesurés (cm ³ /min)										
UG2-0.25		DSS-0.25	UG2-V26		UG2-V26-Conc		UG2-A5		UG2-A15	
Réplica No 1	Réplica No 2	Réplica No 1	Réplica No 1	Réplica No 2						
0,293	0,297	0,264	0,482	0,483	0,469	0,446	0,325	0,329	0,326	0,327
0,252	0,258	0,261	0,472	0,492	0,447	0,443	0,298	0,308	0,306	0,304
0,298	0,297	0,299	0,495	0,492	0,472	0,454	0,286	0,289	0,299	0,297
0,280	0,285	0,292	0,492	0,498	0,479	0,459	0,302	0,311	0,316	0,317
0,274	0,274	0,284	0,499	0,498	0,479	0,452	0,299	0,306	0,307	0,309
0,264	0,273	0,285	0,498	0,512	0,514	0,494	0,291	0,296	0,305	0,301
0,253	0,257	0,276	0,508	0,525	0,513	0,504	0,282	0,288	0,298	0,298
0,271	0,275	0,288	0,510	0,488	0,507	0,480	0,286	0,289	0,307	0,305
0,237	0,239	0,237	0,487	0,485	0,486	0,471	0,260	0,264	0,309	0,308
0,265	0,273	0,248	0,490	0,471	0,486	0,462	0,273	0,284	0,299	0,297
0,296	0,296	0,281	0,461	0,452	0,482	0,460	0,290	0,290	0,310	0,312
0,306	0,313	0,300	0,454	0,498	0,506	0,492	0,310	0,314	0,317	0,311
0,275	0,282	0,284	0,489	0,494	0,549	0,525	0,238	0,244	0,267	0,266
0,281	0,286	0,278	0,488	0,484	0,528	0,508	0,253	0,260	0,266	0,263
0,263	0,267	0,243	0,479	0,476	0,526	0,497	0,295	0,303	0,312	0,301
0,201	0,203	0,168	0,468	0,489	0,511	0,491	0,268	0,277	0,285	0,281
0,234	0,289		0,486	0,505	0,527	0,506	0,291	0,302	0,302	0,281
0,261	0,245		0,504	0,484	0,475	0,457	0,327	0,338	0,337	0,275
0,332			0,482	0,482	0,505	0,486	0,272	0,272	0,227	0,248
0,245			0,459	0,459	0,482	0,460	0,275	0,274		
			0,460	0,499	0,522	0,505	0,268	0,268		
			0,488	0,549	0,564	0,538	0,262	0,264		
			0,547	0,565	0,570	0,546	0,294	0,298		
			0,567	0,564	0,541	0,516	0,338	0,345		
			0,553	0,535	0,533	0,508	0,338	0,336		
			0,539	0,528	0,512	0,499	0,323	0,321		
			0,512	0,519	0,521	0,504	0,309	0,291		
			0,524	0,536	0,532	0,510				
			0,513	0,505	0,500	0,478				
			0,508	0,504	0,515	0,496				
			0,495	0,456	0,462	0,448				
			0,451							
Moyenne des débits relevés (cm ³ /min)										
UG2-0.25		DSS-0.25	UG2-V26		UG2-V26-Conc		UG2-A5		UG2-A15	
0,269	0,273	0,268	0,496	0,501	0,507	0,487	0,291	0,295	0,300	0,295
Débit moyen réel (cm ³ /min) ^a										
UG2-0.25		DSS-0.25	UG2-V26		UG2-V26-Conc		UG2-A5		UG2-A15	
0,264	0,266	0,264	0,495	0,500	0,507	0,486	0,289	0,293	0,298	0,292

a valeurs obtenues en divisant le volume total de lixiviat recueilli pour chaque colonne de sol au cours d'un essai par la durée de cet essai

Temps de séjour

Le temps de séjour du fluide (T_s) à l'intérieur des colonnes s'obtient en divisant la longueur occupée par le sol dans le cylindre (L) par la vitesse de pore du fluide (v) à travers le sol (équation D.10):

$$T_s = \frac{L}{v} \quad (\text{D.10})$$

Le temps de séjour calculé à chaque répétition pour chacun des essais est présenté à l'annexe E.

ANNEXE E

- Valeurs de différents paramètres (physiques, de contamination et d'injection des solutions) mesurés pour chaque colonne de sol

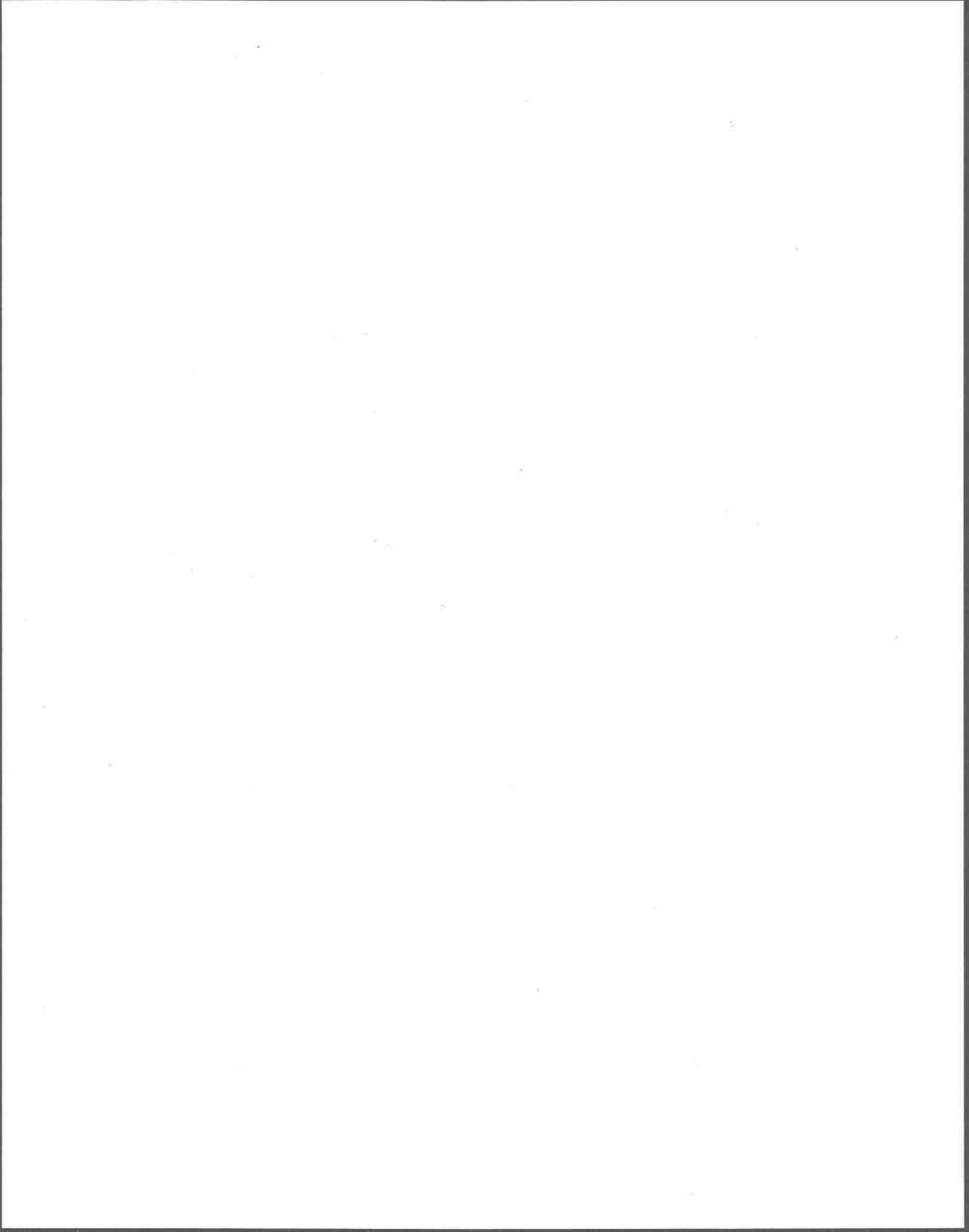


Tableau E.1 : Valeurs des paramètres physiques et chimiques du sol de chaque colonne

		UG2- 0.25	UG2- 0.5	DSS- 0.25 ^a	DSS- 0.5	UG2- V26	UG2- V26-Conc	UG2- A5	UG2- A15	Moyenne des essais
Porosité ^b	Réplica No1	0,291	0,282	0,314	0,307	0,294	0,290	0,309	0,283	0,295
	Réplica No2	0,277	0,276	-	0,310	0,302	0,286	0,304	0,302	
	Moyenne	0,284	0,279	0,314	0,308	0,298	0,288	0,306	0,292	
Volume de pore ^b (cm ³)	Réplica No1	7,12	6,90	7,67	7,49	7,07	6,98	7,55	6,91	7,18
	Réplica No2	6,78	6,74	-	7,58	7,27	6,87	7,42	7,37	
	Moyenne	6,95	6,82	7,67	7,54	7,17	6,93	7,49	7,14	
Masse de sol ^b (g)	Réplica No1	41,94	42,29	42,20	42,71	40,95	41,06	41,71	41,75	41,76
	Réplica No2	42,42	41,69	-	42,23	40,82	41,02	41,92	41,76	
	Moyenne	42,18	41,99	42,20	42,47	40,89	41,04	41,82	41,76	
Densité ^b apparente sèche (g/cm ³)	Réplica No1	1,716	1,730	1,727	1,748	1,703	1,707	1,707	1,708	1,716
	Réplica No2	1,736	1,706	-	1,728	1,697	1,705	1,715	1,709	
	Moyenne	1,726	1,718	1,727	1,738	1,700	1,706	1,711	1,708	
Volume de sol (cm ³) ^b		24,44	24,44	24,44	24,44	24,05	24,05	24,44	24,44	24,34
[pyrène] (mg/kg sol sec) ^c		53,5	53,5	53,5	53,5	53,2	53,2	53,2	53,2	53,4
Rapport massique pyrène/ ¹⁴ C-pyrène ^c		96,78	89,20	96,78	89,20	193,60	193,60	193,56	193,56	- ^d
Masse totale de pyrène dans le sol (µg) ^c	Réplica No1	2243	2263	2257	2286	2179	2185	2219	2221	2227,9
	Réplica No2	2269	2231	-	2260	2172	2183	2230	2221	
	Moyenne	2256	2247	2257	2273	2176	2184	2225	2221	
Activité totale dans le sol (x1000 dpm) ^c	Réplica No1	9672	10578	9732	10683	4722	4734	4808	4813	- ^d
	Réplica No2	9782	10428	-	10563	4707	4730	4832	4814	
	Moyenne	9727	10503	9732	10623	4715	4732	4820	4814	

a Il n'y a qu'une seule répétition pour cet essai car le sol de l'autre colonne s'est colmaté au début de l'essai

b La méthode de calcul de ce paramètre se trouve à l'annexe D

c La méthode de calcul de ce paramètre se trouve à l'annexe A

d La moyenne n'est pas calculée car la valeur de ce paramètre diffère d'un essai à l'autre

Tableau E.2 : Valeurs des paramètres d'injection des solutions pour chaque colonne de sol

		UG2-0.25	UG2-0.5	DSS-0.25 ^a	DSS-0.5	UG2-V26	UG2-V26-Conc	UG2-A5	UG2-A15	Moyenne des essais
Nombre de Vp d'eau injecté	Réplica No1	12,1	12,6	11,5	11,8	12,6	12,6	11,2	12,8	12,2
	Réplica No2	12,8	13,0	-	11,4	12,2	12,3	11,6	11,8	
	Moyenne	12,5	12,8	11,5	11,6	12,4	12,5	11,4	12,3	
Volume d'eau injecté (mL)	Réplica No1	86,0	87,1	88,5	88,1	89,3	88,2	84,8	88,2	87,2
	Réplica No2	87,1	87,7	-	86,2	88,7	84,6	86,1	87,2	
	Moyenne	86,6	87,4	88,5	87,1	89,0	86,4	85,4	87,7	
Nombre de Vp de solution de tensioactif injecté	Réplica No1	18,1	18,7	9,2	6,4	27,9	12,9 + 16,4 ^b	11,0 + 12,3 ^c	12,7 + 3,5 ^c	_d
	Réplica No2	19,2	19,1	-	8,2	27,4	12,5 + 16,1 ^b	11,5 + 12,7 ^c	11,5 + 3,9 ^c	
	Moyenne	18,6	18,9	9,2	8,2	27,6	12,7 + 16,3 ^b	11,2 + 12,5 ^c	12,1 + 3,7 ^c	
Volume de solution de tensioactif injecté (mL)	Réplica No1	129,1	129,1	70,6	48,3	197,1	89,7 + 114,8 ^b	82,8 + 92,8 ^c	88,0 + 23,9 ^c	_d
	Réplica No2	129,8	128,7	-	62,5	199,3	86,0 + 110,4 ^b	85,0 + 94,5 ^c	84,8 + 28,4 ^c	
	Moyenne	129,5	128,9	70,6	62,5	198,2	87,9 + 112,6 ^b	83,9 + 93,6 ^c	86,4 + 26,1 ^c	
Vitesse de pore (cm/h) ^e	Réplica No1	14,0	n.d.	13,2	n.d.	26,1	27,0	14,5	16,3	14,7 ^f
	Réplica No2	14,8	n.d.	-	n.d.	25,6	26,3	14,9	15,0	et
	Moyenne	14,4	n.d.	13,2	n.d.	25,8	26,7	14,7	15,6	26,3 ^g
Débit (cm ³ /min) ^e	Réplica No1	0,264	n.d.	0,268	n.d.	0,496	0,507	0,289	0,298	0,281 ^f
	Réplica No2	0,266	n.d.	-	n.d.	0,500	0,486	0,293	0,292	et
	Moyenne	0,265	n.d.	0,268	n.d.	0,498	0,496	0,291	0,295	0,497 ^g
Temps de séjour ^e (min)	Réplica No1	27,0	n.d.	28,6	n.d.	14,3	13,8	26,1	23,2	25,9 ^f
	Réplica No2	25,5	n.d.	-	n.d.	14,5	14,1	25,3	25,2	et
	Moyenne	26,2	n.d.	28,6	n.d.	14,4	14,0	25,7	24,2	14,2 ^g

a Il n'y a qu'une seule répétition pour cet essai car le sol de l'autre colonne s'est colmaté au début de l'essai

b Le premier terme représente le nombre de Vp injecté avec une solution de UG2 concentrée à 0,25% et le deuxième terme représente le nombre de Vp injecté avec une solution de UG2 concentrée à 0,5%

c Le premier terme représente le nombre de Vp injecté avant l'interruption de l'écoulement et le deuxième terme représente le nombre de Vp injecté après l'interruption de l'écoulement

d La moyenne n'est pas calculée car la valeur du paramètre diffère d'un essai à l'autre

e La méthode de calcul de ce paramètre se trouve à l'annexe D

f Moyenne de tous les essais sauf UG2-V26 et UG2-V26-Conc

g Moyenne des essais UG2-V26 et UG2-V26-Conc

ANNEXE F

- Description détaillée de la méthode utilisée pour mesurer l'activité réelle du ^{14}C -pyrène présent dans un échantillon de lixiviat ainsi que celle servant à calculer la concentration en pyrène total résultante.



Le dosage des échantillons de lixiviat au compteur à scintillation liquide (CSL) permet de mesurer l'activité du ^{14}C -pyrène présente dans ces échantillons. Suite à ce comptage, il est ensuite possible de calculer la concentration en pyrène présente.

Activité apparente et réelle

Un millilitre de chaque échantillon est prélevé et transféré dans une fiole à scintillation en verre avec 10 mL d'un liquide à scintillation (Ecolume), puis l'activité apparente (nombre de coups par minute (cpm)) de chaque fiole est mesurée au CSL. Pour connaître l'activité réelle (nombre de désintégrations par minute (dpm)), il faut tenir compte du biais (efficacité du comptage, *quench*) occasionné par l'échantillon lui-même. En effet, les échantillons de lixiviat ne sont pas tous identiques; la matrice de l'échantillon peut être constituée d'eau seulement (étape de saturation en eau du sol), d'une solution de UG2 ou de DSS et peut contenir des particules fines de sol. Ces éléments peuvent biaiser la mesure. Pour obtenir l'activité réelle (dpm) à partir de l'activité apparente (cpm), il faut donc connaître le pourcentage d'efficacité du comptage pour chaque échantillon. Le CSL utilisé mesure pour chaque échantillon une sorte de biais appelé "ratio" dont les valeurs dans le cas présent varient entre 0,600 et 0,800. Ce ratio constitue en quelque sorte un indice de l'efficacité du comptage.

Méthode de calcul de l'efficacité du comptage à partir du ratio

Après le comptage d'un échantillon de lixiviat, il est possible de connaître le pourcentage d'efficacité du comptage en comptant de nouveau la fiole à scintillation, après y avoir ajouté une quantité déterminée d'une solution standard d'un composé marqué au carbone-14 dont l'activité réelle est connue. La différence en nombre de cpm entre le comptage avant l'ajout de la solution standard et le comptage après l'ajout, constitue l'activité apparente de la solution standard. Le pourcentage d'efficacité du comptage s'obtient finalement en multipliant par cent le rapport de l'activité apparente sur l'activité réelle de la solution standard (exemple F.1).

Cependant, étant donné le nombre considérable d'échantillons à analyser, il n'est pas possible de répéter cette opération à chaque fois. Le pourcentage d'efficacité du comptage a donc été calculé par cette méthode pour une vingtaine d'échantillons provenant des essais UG2-0.5 et DSS-0.5. La matrice du lixiviat de ces échantillons était constituée d'eau ou de solutions de UG2 ou de DSS. La solution standard utilisée était composée de

^{14}C -hexadécane, son activité était de 865,32 dpm/ μL et le volume ajouté à chaque fiole était de 20 μL . Le comptage de chaque échantillon, avant et après l'ajout de ^{14}C -hexadécane, a été effectué à quatre reprises. Les pourcentages d'efficacité ont été calculés à partir de la moyenne de ces quatre répétitions. Le tableau F.1 présente la moyenne des données obtenues lors du comptage de ces vingt échantillons.

Exemple F.1 :

- Volume de solution standard ajoutée : 20 μL
- Activité de la solution standard : 865,32 dpm/ μL
- Activité réelle de la solution standard ajoutée = 20 μL x 865,32 dpm/ μL
= 17 306 dpm
- Comptage de l'échantillon avant l'ajout de la solution standard : 911 cpm
- Comptage de l'échantillon après l'ajout de la solution standard : 14 895 cpm
- Différence entre les 2 comptages : 13 984 cpm
- Activité apparente de la solution standard ajoutée = 13 984 cpm
- Pourcentage d'efficacité du comptage = (13 984 cpm / 17 306 dpm) x 100
= 80,8 %

Les pourcentages d'efficacité obtenus ont ensuite été corrélés avec les ratios mesurés par le CSL à l'aide du logiciel KaleidaGraph, version 2.1.2 (ce logiciel permet de trouver la meilleure corrélation entre deux paramètres). La relation entre le pourcentage d'efficacité et le ratio ayant donné le meilleur coefficient de corrélation ($R = 0,939$) est une équation polynomiale de troisième degré (équation F.1).

$$E_f = -1071,69 + 4665,77 R_a - 6314,97 R_a^2 + 2865,20 R_a^3 \quad (\text{F.1})$$

où E_f représente le pourcentage d'efficacité du comptage et R_a , le ratio. La figure F.1 montre la courbe décrite par cette équation avec les valeurs d'efficacité et de ratio du tableau F.1.

Ainsi donc, il a été possible de calculer l'efficacité du comptage de tous les échantillons de lixiviat de chacun des essais de mobilisation en incorporant le ratio mesuré par le CSL dans l'équation F.1.

Tableau F.1 : Détermination du pourcentage d'efficacité du comptage à l'aide d'une solution standard de ^{14}C -hexadécane

No de l'échantillon	^{14}C -pyrène (cpm) a	^{14}C -pyrène + ^{14}C -hexadécane (cpm) b	^{14}C -hexadécane (cpm) c	Ratio d	Efficacité du comptage (%) e	Matrice
1	61098	74332	13235	0,626	76,47	DSS
2	95593	109287	13694	0,641	79,13	DSS
3	88476	102078	13602	0,645	78,60	DSS
4	103821	117705	13885	0,646	80,23	DSS
5	911	14895	13984	0,646	80,80	Eau
6	918	14784	13866	0,647	80,12	Eau
7	791	14700	13910	0,663	80,37	Eau
8	746	14719	13973	0,677	80,74	Eau
9	685	15005	14320	0,696	82,75	Eau
10	685	15160	14476	0,696	83,64	Eau
11	4803	18889	14086	0,698	81,39	DSS
12	5015	19310	14296	0,699	82,60	DSS
13	571	14855	14285	0,711	82,54	Eau
14	35957	50386	14429	0,722	83,38	UG2
15	58411	73176	14765	0,723	85,32	UG2
16	509	14992	14484	0,734	83,69	Eau
17	469	14854	14386	0,736	83,12	Eau
18	957	15570	14614	0,745	84,44	DSS
19	26916	41577	14661	0,763	84,72	DSS
20	26986	41644	14658	0,772	84,70	DSS

- a Résultat du comptage de l'activité apparente du ^{14}C -pyrène présente dans chaque échantillon de lixiviat avant l'ajout de ^{14}C -hexadécane
- b Résultat du comptage de l'activité apparente du carbone-14 (pyrène + hexadécane) présente dans chaque échantillon de lixiviat après l'ajout de 17 306 dpm (20 μL x 865,32 dpm/ μL) de ^{14}C -hexadécane
- c Activité apparente du ^{14}C -hexadécane ajouté (b-a)
- d Paramètre indicateur de l'efficacité du comptage mesuré par le CSL
- e Résultat obtenu en multipliant par 100 le rapport entre l'activité apparente du ^{14}C -hexadécane sur son activité réelle (17 306 dpm)

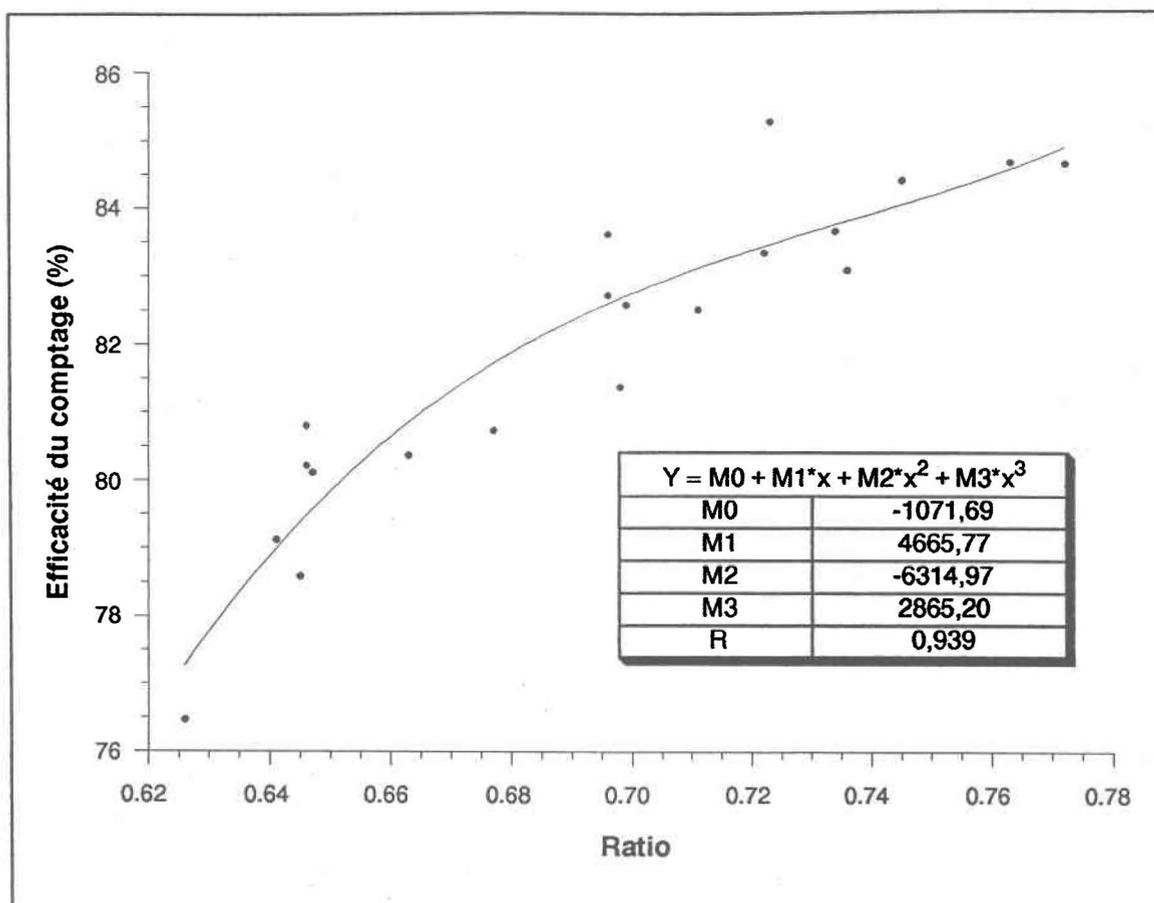


Figure F.1 : Courbe de corrélation entre l'efficacité du comptage et le ratio pour vingt échantillons de lixiviat

Méthode de calcul de l'activité réelle du ¹⁴C-pyrène présent dans les échantillons de lixiviat

Après avoir obtenu le pourcentage d'efficacité du comptage (E_f) d'un échantillon de lixiviat, il est aisé de calculer l'activité réelle du ¹⁴C-pyrène présent (A_r) en multipliant par 100 le rapport entre l'activité apparente du ¹⁴C-pyrène (A_p) mesurée par le CSL et le pourcentage d'efficacité du comptage (équation F.2). Il est à noter que chacun des échantillons de lixiviat a été compté à quatre reprises au CSL. Par conséquent, la moyenne des quatre ratios a servi à calculer E_f avec l'équation F.1; de même, la moyenne des quatre A_p a été utilisée pour calculer A_r avec l'équation F.2. L'exemple F.2 illustre la procédure complète pour calculer l'activité réelle du ¹⁴C-pyrène présente dans un échantillon de lixiviat à partir des mesures effectuées par le CSL.

$$A_r = 100 \times (A_p / E_f) \quad (F.2)$$

Exemple F.2 :

- Calcul de la moyenne des mesures effectuées par le CSL :

	Activité apparente mesurée par le CSL (cpm)	Ratio mesuré par le CSL
	10 274	0,743
	10 189	0,746
	10 262	0,749
	10 288	0,748
Moyenne des quatre comptages:	10 253	0,747

- Calcul de l'efficacité du comptage de l'échantillon :

$$E_f = -1071,69 + 4665,77 \cdot (0,747) - 6314,97 \cdot (0,747)^2 + 2865,20 \cdot (0,747)^3$$

$$E_f = 84,14 \%$$

- Calcul de l'activité réelle présente dans l'échantillon :

$$A_r = 100 \times (10\ 253 / 84,14)$$

$$A_r = 12\ 186 \text{ dpm}$$

Méthode de calcul de la concentration en pyrène dans les échantillons de lixiviat

Puisque la mesure d'activité apparente (cpm) de chaque échantillon a été effectuée sur un volume de lixiviat de un millilitre, l'activité apparente dans le lixiviat peut s'exprimer directement en cpm/mL à partir de cette mesure. Il en est de même pour l'activité réelle (exemple F.3).

Exemple F.3 :

- Activité apparente dans l'échantillon : 10 253 cpm
- Volume de l'échantillon : 1 mL
- Activité apparente dans l'échantillon : 10 253 cpm/mL
- Activité réelle dans l'échantillon : 12 186 dpm/mL

Il s'agit maintenant de calculer la concentration en pyrène total (p/v) dans l'échantillon de lixiviat à partir de l'activité réelle. Il faut donc savoir à quelle masse de pyrène total (pyrène + ^{14}C -pyrène) correspond une désintégration par minute. Tel que vu à l'annexe A, la masse de pyrène total et la valeur de l'activité réelle contenues dans le sol de chaque colonne sont connues. Cette masse par dpm reste évidemment constante dans le lixiviat également. Avec cette valeur, il est alors possible de calculer la concentration en pyrène (p/v) dans un échantillon de lixiviat tel que montré à l'exemple F.4.

Exemple F.4 :

- Calcul de la masse totale (M_t) de pyrène par dpm dans le sol d'une colonne :

- Masse totale de pyrène dans le sol : 2179 μg
- Activité réelle du ^{14}C -pyrène dans le sol : 4 722 000 dpm
- $M_t = 2179 \mu\text{g} / 4\,722\,000 \text{ dpm}$
- $M_t = 4,615 \times 10^{-4} \mu\text{g/dpm}$

- Calcul de la concentration en pyrène total dans l'échantillon de lixiviat (C_{py}) :

- Activité réelle dans l'échantillon de lixiviat : 12 186 dpm/mL
- $C_{py} = 12\,186 \text{ dpm/mL} \times 4,615 \times 10^{-4} \mu\text{g/dpm}$
- $C_{py} = 5,62 \mu\text{g/mL} = 5,62 \text{ mg/L}$

La concentration en pyrène total peut aussi être calculée d'une autre façon. À partir de l'activité réelle (dpm/mL), la concentration en ^{14}C -pyrène peut être obtenue ($\mu\text{g/mL}$) sachant la masse molaire du pyrène et l'activité spécifique du ^{14}C -pyrène, tel que le montre l'exemple F.5.

Exemple F.5 :

- Masse molaire du pyrène : 202,3 g/mole = 202,3 $\mu\text{g}/\mu\text{mole}$
- Activité spécifique du ^{14}C -pyrène : $8,5292 \times 10^7 \text{ dpm}/\mu\text{mole}$
- Masse de ^{14}C -pyrène par dpm = $202,3 \mu\text{g}/\mu\text{mole} \div 8,5292 \times 10^7 \text{ dpm}/\mu\text{mole}$
= $2,3718 \times 10^{-6} \mu\text{g/dpm}$
- Activité réelle dans l'échantillon de lixiviat : 12 186 dpm/mL
- Concentration en ^{14}C -pyrène = $12\,186 \text{ dpm/mL} \times 2,3718 \times 10^{-6} \mu\text{g/dpm}$
= $2,8903 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL}$

La concentration en pyrène total (C_{py}) se calcule finalement en multipliant la concentration en ^{14}C -pyrène par le rapport massique pyrène/ ^{14}C -pyrène correspondant (voir tableau E.1), tel que le montre l'exemple F.6.

Exemple F.6 :

- Concentration en ^{14}C -pyrène : $2,8903 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL}$

- Rapport massique pyrène/ ^{14}C -pyrène : 193,60

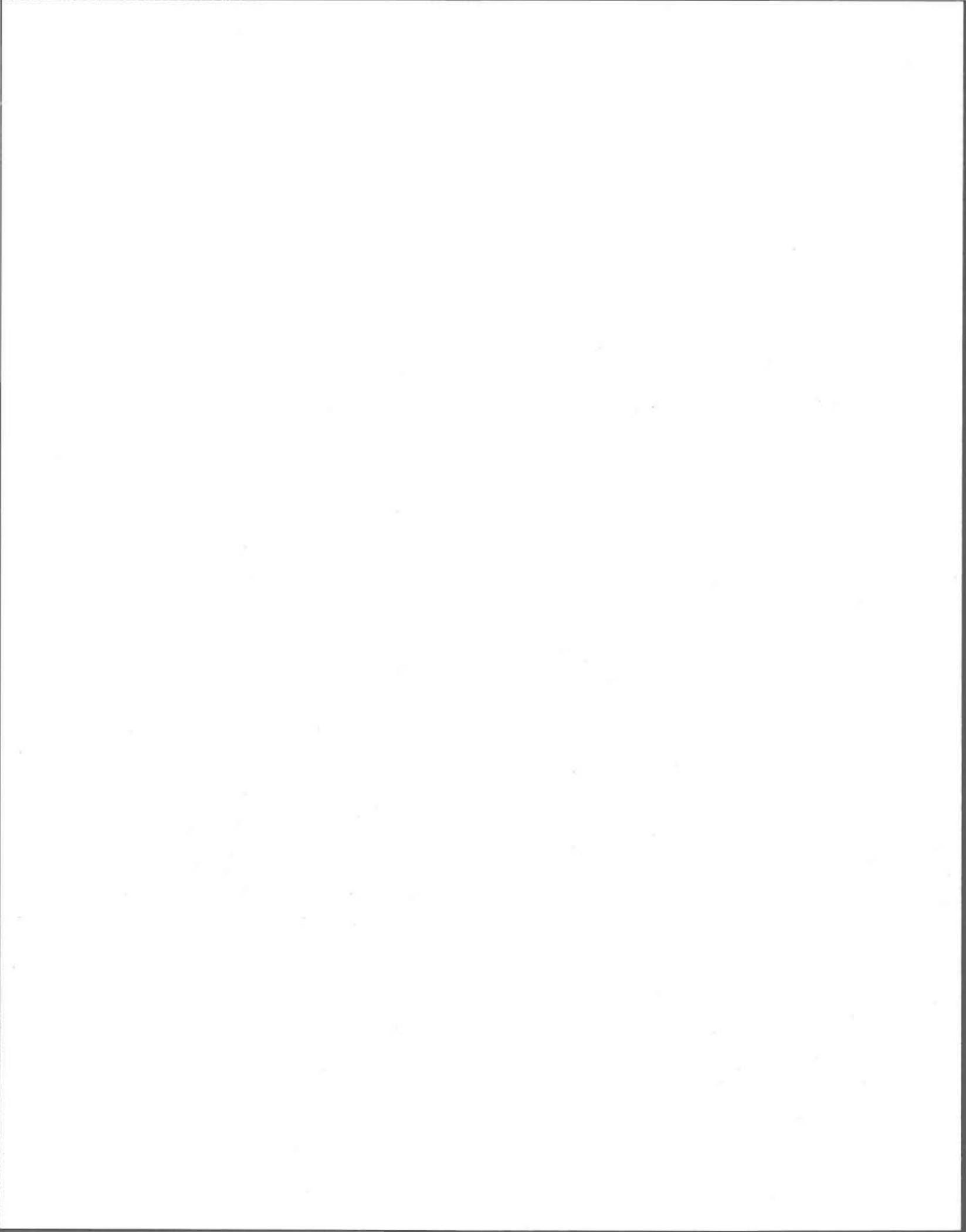
$$\begin{aligned} \rightarrow C_{py} &= 2,8903 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL} \times 193,60 \\ &= 5,60 \mu\text{g/mL} = 5,60 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Le résultat correspond à celui obtenu avec l'autre méthode (exemple F.4)



ANNEXE G

- **Résultats de la radioactivité présente dans le lixiviat recueilli au cours des essais de mobilisation et concentration en pyrène total résultante**



**Activité (¹⁴C-pyrène) et concentration en pyrène total présentes
dans le lixiviat de chaque répétition de l'essai UG2-0.25**

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
1,1	0,656	730	80,30	908	0,21
1,2	0,686	595	82,20	724	0,17
1,3	0,706	592	82,97	713	0,17
1,4	0,719	514	83,37	616	0,14
1,5	0,728	478	83,63	572	0,13
1,6	0,730	441	83,68	527	0,12
1,7	0,737	432	83,87	515	0,12
1,8	0,743	409	84,03	486	0,11
1,9	0,742	387	84,00	461	0,11
1,10	0,743	365	84,02	435	0,10
1,11	0,746	16841	84,09	20027	4,64
1,12	0,692	35840	82,44	43476	10,08
1,13	0,757	31827	84,42	37703	8,74
1,14	0,748	27423	84,17	32581	7,56
1,15	0,751	25270	84,25	29996	6,96
1,16	0,743	23443	84,02	27902	6,47
1,17	0,743	22217	84,03	26439	6,13
1,18	0,739	21142	83,91	25196	5,84
1,19	0,746	20368	84,09	24220	5,62
1,20	0,747	19789	84,13	23521	5,45
1,21	0,746	19172	84,09	22799	5,29
1,22	0,745	18818	84,07	22385	5,19
1,23	0,747	18238	84,12	21680	5,03
1,24	0,754	18091	84,33	21454	4,98
1,25	0,753	18142	84,31	21518	4,99

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
2,1	0,657	801	80,44	996	0,23
2,2	0,688	645	82,26	785	0,18
2,3	0,709	588	83,06	707	0,16
2,4	0,722	513	83,46	615	0,14
2,5	0,736	475	83,83	567	0,13
2,6	0,737	450	83,86	537	0,12
2,7	0,741	418	83,97	498	0,12
2,8	0,744	395	84,04	470	0,11
2,9	0,741	383	83,98	456	0,11
2,10	0,745	395	84,07	469	0,11
2,11	0,749	18811	84,20	22342	5,18
2,12	0,755	36821	84,36	43649	10,12
2,13	0,757	31055	84,41	36791	8,53
2,14	0,747	27028	84,14	32122	7,45
2,15	0,742	25514	83,98	30379	7,05
2,16	0,743	23141	84,02	27543	6,39
2,17	0,744	21972	84,05	26141	6,06
2,18	0,739	21242	83,91	25315	5,87
2,19	0,745	20076	84,07	23879	5,54
2,20	0,741	19462	83,96	23179	5,38
2,21	0,745	18890	84,07	22471	5,21
2,22	0,747	18388	84,14	21854	5,07
2,23	0,748	18124	84,15	21536	4,99
2,24	0,749	17889	84,20	21247	4,93
2,25	0,746	17703	84,11	21049	4,88

a Moyenne de quatre mesures effectuées par le CSL

b De chaque échantillon de lixiviat recueilli, un millilitre est prélevé et mesuré au CSL, ce qui permet d'obtenir directement une valeur d'activité par millilitre

c Valeurs calculées à partir du ratio

d Valeurs calculées à partir du nombre de coups par minute par millilitre (cpm/mL) et de l'efficacité du comptage

e Valeurs calculées à partir du nombre de désintégrations par minute par millilitre (dpm/mL), sachant la masse de pyrène total (pyrène + ¹⁴C-pyrène) par dpm dans le sol (Annexe A)

**Activité (¹⁴C-pyrène) et concentration en pyrène total présentes
dans le lixiviat de chaque répétition de l'essai UG2-0.5**

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
1,1	0,656	781	80,34	972	0,21
1,2	0,686	733	82,19	892	0,19
1,3	0,696	683	82,62	827	0,18
1,4	0,702	632	82,84	763	0,16
1,5	0,716	543	83,29	652	0,14
1,6	0,719	518	83,38	621	0,13
1,7	0,726	469	83,57	561	0,12
1,8	0,718	468	83,35	561	0,12
1,9	0,722	457	83,46	548	0,12
1,10	0,734	428	83,79	511	0,11
1,11	0,729	23200	83,65	27733	5,93
1,12	0,742	95073	84,00	113185	24,21
1,13	0,735	82990	83,81	99019	21,18
1,14	0,733	72345	83,76	86372	18,48
1,15	0,727	66466	83,60	79504	17,01
1,16	0,726	61718	83,57	73849	15,80
1,17	0,713	58386	83,20	70172	15,01
1,18	0,724	52909	83,52	63349	13,55
1,19	0,710	35989	83,11	43302	9,26
1,20	0,725	24723	83,55	29592	6,33
1,21	0,723	17469	83,49	20923	4,48
1,22	0,724	13272	83,52	15891	3,40
1,23	0,734	10259	83,79	12244	2,62
1,24	0,737	8469	83,87	10098	2,16
1,25	0,737	7132	83,87	8504	1,82

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
2,1	0,642	911	79,08	1152	0,25
2,2	0,675	717	81,62	878	0,19
2,3	0,685	679	82,15	827	0,18
2,4	0,700	618	82,77	747	0,16
2,5	0,716	543	83,29	652	0,14
2,6	0,720	528	83,41	633	0,14
2,7	0,724	468	83,52	560	0,12
2,8	0,733	474	83,76	566	0,12
2,9	0,728	434	83,63	519	0,11
2,10	0,744	471	84,05	560	0,12
2,11	0,735	29834	83,81	35596	7,62
2,12	0,754	90265	84,33	107034	22,90
2,13	0,737	77405	83,87	92297	19,75
2,14	0,734	68261	83,79	81470	17,43
2,15	0,729	62637	83,65	74876	16,02
2,16	0,711	58298	83,14	70118	15,00
2,17	0,724	55231	83,52	66129	14,15
2,18	0,717	51522	83,32	61834	13,23
2,19	0,739	38897	83,92	46351	9,92
2,20	0,740	26197	83,94	31208	6,68
2,21	0,732	18390	83,73	21963	4,70
2,22	0,728	14103	83,63	16864	3,61
2,23	0,730	10906	83,68	13033	2,79
2,24	0,727	8706	83,60	10414	2,23
2,25	0,734	7430	83,79	8868	1,90

a Moyenne de quatre mesures effectuées par le CSL

b De chaque échantillon de lixiviat recueilli, un millilitre est prélevé et mesuré au CSL, ce qui permet d'obtenir directement une valeur d'activité par millilitre

c Valeurs calculées à partir du ratio

d Valeurs calculées à partir du nombre de coups par minute par millilitre (cpm/mL) et de l'efficacité du comptage

e Valeurs calculées à partir du nombre de désintégrations par minute par millilitre (dpm/mL), sachant la masse de pyrène total (pyrène + ¹⁴C-pyrène) par dpm dans le sol (Annexe A)

**Activité (¹⁴C-pyrène) et concentration en pyrène total présentes
dans le lixiviat de chaque répétition de l'essai DSS-0.25**

R é p l i c a N o 1

N° de échan- tillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comp- tage ^c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
1,1	0,680	697	81,88	851	0,20
1,2	0,691	626	82,41	759	0,18
1,3	0,705	569	82,95	686	0,16
1,4	0,724	507	83,51	607	0,14
1,5	0,734	469	83,77	560	0,13
1,6	0,737	433	83,86	516	0,12
1,7	0,734	424	83,78	506	0,12
1,8	0,740	383	83,94	456	0,11
1,9	0,744	383	84,06	456	0,11
1,10	0,752	366	84,27	434	0,10
1,11	0,755	468	84,36	555	0,13
1,12	0,758	751	84,45	890	0,21
1,13	0,745	1540	84,09	1831	0,42
1,14	0,724	2510	83,52	3005	0,70
1,15	0,714	2926	83,22	3516	0,82
1,16	0,702	3834	82,83	4629	1,07
1,17	0,687	7812	82,24	9499	2,20
1,18	0,679	10691	81,86	13061	3,03
1,19	0,684	12721	82,11	15492	3,59

a Moyenne de quatre mesures effectuées par le CSL

b De chaque échantillon de lixiviat recueilli, un millilitre est prélevé et mesuré au CSL, ce qui permet d'obtenir directement une valeur d'activité par millilitre

c Valeurs calculées à partir du ratio

d Valeurs calculées à partir du nombre de coups par minute par millilitre (cpm/mL) et de l'efficacité du comptage

e Valeurs calculées à partir du nombre de désintégrations par minute par millilitre (dpm/mL), sachant la masse de pyrène total (pyrène + ¹⁴C-pyrène) par dpm dans le sol (Annexe A)

**Activité (¹⁴C-pyrène) et concentration en pyrène total présentes
dans le lixiviat de chaque répétition de l'essai DSS-0.5**

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
1,1	0,642	911	79,08	1152	0,25
1,2	0,672	746	81,45	916	0,20
1,3	0,694	660	82,54	800	0,17
1,4	0,708	578	83,05	696	0,15
1,5	0,719	527	83,38	632	0,14
1,6	0,713	494	83,20	594	0,13
1,7	0,717	491	83,32	589	0,13
1,8	0,735	480	83,81	573	0,12
1,9	0,726	466	83,57	558	0,12
1,10	0,730	485	83,68	580	0,12
1,11	0,748	516	84,16	613	0,13
1,12	0,730	1209	83,68	1445	0,31
1,13	0,689	5029	82,33	6108	1,31
1,14	0,638	16648	78,67	21162	4,53
1,15	0,622	67731	76,74	88260	18,88
1,16	0,642	95530	79,08	120795	25,84

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
2,1	0,649	843	79,75	1057	0,23
2,2	0,673	738	81,51	905	0,19
2,3	0,688	677	82,28	823	0,18
2,4	0,707	587	83,01	707	0,15
2,5	0,715	552	83,26	663	0,14
2,6	0,718	503	83,35	603	0,13
2,7	0,723	477	83,49	571	0,12
2,8	0,732	462	83,73	552	0,12
2,9	0,739	529	83,92	630	0,13
2,10	0,735	438	83,81	523	0,11
2,11	0,746	476	84,11	566	0,12
2,12	0,753	955	84,30	1133	0,24
2,13	0,701	4794	82,81	5789	1,24
2,14	0,642	15739	79,08	19902	4,26
2,15	0,634	61091	78,23	78091	16,71
2,16	0,647	88157	79,57	110798	23,70
2,17	0,637	109078	78,56	138841	29,70
2,18	0,639	104008	78,78	132029	28,25

a Moyenne de quatre mesures effectuées par le CSL

b De chaque échantillon de lixiviat recueilli, un millilitre est prélevé et mesuré au CSL, ce qui permet d'obtenir directement une valeur d'activité par millilitre

c Valeurs calculées à partir du ratio

d Valeurs calculées à partir du nombre de coups par minute par millilitre (cpm/mL) et de l'efficacité du comptage

e Valeurs calculées à partir du nombre de désintégrations par minute par millilitre (dpm/mL), sachant la masse de pyrène total (pyrène + ¹⁴C-pyrène) par dpm dans le sol (Annexe A)

**Activité (¹⁴C-pyrène) et concentration en pyrène total présentes
dans le lixiviat de chaque répétition de l'essai UG2-V26**

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
1,1	0,644	426	79,28	537	0,25
1,2	0,687	319	82,23	387	0,18
1,3	0,705	320	82,96	386	0,18
1,4	0,720	292	83,42	351	0,16
1,5	0,735	268	83,81	320	0,15
1,6	0,736	268	83,84	320	0,15
1,7	0,741	245	83,97	292	0,13
1,8	0,746	248	84,11	295	0,14
1,9	0,741	243	83,96	289	0,13
1,10	0,743	239	84,02	284	0,13
1,11	0,752	2477	84,27	2939	1,36
1,12	0,756	16969	84,38	20111	9,28
1,13	0,757	17610	84,42	20860	9,63
1,14	0,747	15625	84,12	18575	8,57
1,15	0,748	14245	84,15	16928	7,81
1,16	0,748	13308	84,15	15814	7,30
1,17	0,746	12540	84,11	14909	6,88
1,18	0,750	11775	84,21	13983	6,45
1,19	0,745	11440	84,07	13608	6,28
1,20	0,745	11127	84,07	13235	6,11
1,21	0,740	10923	83,95	13011	6,01
1,22	0,744	10639	84,06	12657	5,84
1,23	0,746	10441	84,09	12416	5,73
1,24	0,752	10389	84,26	12329	5,69
1,25	0,747	10253	84,12	12189	5,63
1,26	0,747	10326	84,12	12275	5,67
1,27	0,747	10193	84,12	12117	5,59
1,28	0,748	10083	84,16	11980	5,53
1,29	0,748	10006	84,17	11888	5,49
1,30	0,747	9996	84,13	11882	5,48
1,31	0,745	9741	84,07	11587	5,35
1,32	0,747	9651	84,14	11471	5,29
1,33	0,750	9204	84,22	10928	5,04

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
2,1	0,637	402	78,54	512	0,24
2,2	0,678	293	81,78	359	0,17
2,3	0,704	309	82,92	373	0,17
2,4	0,715	290	83,26	348	0,16
2,5	0,721	309	83,43	370	0,17
2,6	0,732	281	83,72	335	0,15
2,7	0,732	268	83,74	321	0,15
2,8	0,740	260	83,94	309	0,14
2,9	0,738	247	83,88	294	0,14
2,10	0,743	246	84,01	293	0,14
2,11	0,747	2071	84,13	2461	1,14
2,12	0,749	17027	84,19	20225	9,34
2,13	0,752	17777	84,27	21096	9,74
2,14	0,754	15680	84,33	18593	8,58
2,15	0,742	14206	84,00	16911	7,81
2,16	0,745	13086	84,09	15562	7,18
2,17	0,743	12381	84,02	14735	6,80
2,18	0,744	11835	84,06	14079	6,50
2,19	0,745	11391	84,08	13548	6,25
2,20	0,741	10994	83,96	13094	6,04
2,21	0,744	10769	84,04	12813	5,91
2,22	0,740	10532	83,95	12545	5,79
2,23	0,747	10412	84,14	12375	5,71
2,24	0,749	10279	84,18	12210	5,64
2,25	0,753	10223	84,31	12126	5,60
2,26	0,753	10102	84,30	11984	5,53
2,27	0,750	10032	84,22	11912	5,50
2,28	0,754	9939	84,33	11786	5,44
2,29	0,750	9811	84,22	11649	5,38
2,30	0,750	9620	84,20	11424	5,27
2,31	0,749	9256	84,20	10993	5,07
2,32	0,750	8768	84,20	10413	4,81
2,33	0,745	8031	84,07	9552	4,41

a Moyenne de quatre mesures effectuées par le CSL

b De chaque échantillon de lixiviat recueilli, un millilitre est prélevé et mesuré au CSL, ce qui permet d'obtenir directement une valeur d'activité par millilitre

c Valeurs calculées à partir du ratio

d Valeurs calculées à partir du nombre de coups par minute par millilitre (cpm/mL) et de l'efficacité du comptage

e Valeurs calculées à partir du nombre de désintégrations par minute par millilitre (dpm/mL), sachant la masse de pyrène total (pyrène + ¹⁴C-pyrène) par dpm dans le sol (Annexe A)

**Activité (¹⁴C-pyrène) et concentration en pyrène total présentes
dans le lixiviat de chaque répétition de l'essai UG2-V26-Conc**

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
1,1	0,650	455	79,84	570	0,26
1,2	0,679	381	81,86	465	0,21
1,3	0,703	319	82,89	385	0,18
1,4	0,724	271	83,53	324	0,15
1,5	0,730	258	83,67	308	0,14
1,6	0,738	241	83,90	287	0,13
1,7	0,736	227	83,83	271	0,13
1,8	0,743	217	84,02	258	0,12
1,9	0,747	213	84,12	253	0,12
1,10	0,741	217	83,98	259	0,12
1,11	0,741	2487	83,98	2962	1,37
1,12	0,756	17507	84,40	20743	9,57
1,13	0,755	17340	84,35	20558	9,49
1,14	0,747	15180	84,14	18041	8,33
1,15	0,747	13609	84,14	16174	7,47
1,16	0,750	12726	84,20	15114	6,98
1,17	0,740	11931	83,94	14213	6,56
1,18	0,748	11513	84,15	13681	6,31
1,19	0,746	11129	84,09	13234	6,11
1,20	0,740	10780	83,94	12842	5,93
1,21	0,752	17591	84,28	20872	9,63
1,22	0,749	26837	84,18	31882	14,72
1,23	0,747	27564	84,14	32760	15,12
1,24	0,741	25422	83,98	30273	13,97
1,25	0,747	21133	84,13	25118	11,59
1,26	0,749	14564	84,19	17299	7,98
1,27	0,746	9166	84,09	10900	5,03
1,28	0,743	6207	84,02	7387	3,41
1,29	0,747	4731	84,13	5624	2,60
1,30	0,745	3901	84,08	4639	2,14
1,31	0,745	3401	84,07	4045	1,87
1,32	0,742	3037	84,00	3615	1,67
1,33	0,753	2717	84,31	3222	1,49

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
2,1	0,660	376	80,65	466	0,21
2,2	0,680	311	81,87	380	0,18
2,3	0,706	306	82,97	369	0,17
2,4	0,711	283	83,14	340	0,16
2,5	0,725	274	83,54	328	0,15
2,6	0,734	238	83,79	285	0,13
2,7	0,735	243	83,81	289	0,13
2,8	0,740	241	83,95	287	0,13
2,9	0,740	228	83,94	272	0,13
2,10	0,740	213	83,95	254	0,12
2,11	0,747	1989	84,13	2365	1,09
2,12	0,752	18749	84,27	22250	10,27
2,13	0,755	18336	84,36	21736	10,03
2,14	0,757	16024	84,42	18983	8,76
2,15	0,749	14464	84,18	17182	7,93
2,16	0,748	13425	84,15	15953	7,36
2,17	0,741	12730	83,96	15162	7,00
2,18	0,752	12184	84,26	14460	6,67
2,19	0,745	11800	84,09	14033	6,48
2,20	0,745	11546	84,08	13732	6,34
2,21	0,749	18097	84,18	21500	9,92
2,22	0,748	28255	84,15	33575	15,50
2,23	0,752	28673	84,26	34029	15,71
2,24	0,749	26425	84,18	31393	14,49
2,25	0,746	20892	84,11	24840	11,47
2,26	0,743	14091	84,02	16771	7,74
2,27	0,747	9253	84,13	10998	5,08
2,28	0,746	6384	84,10	7591	3,50
2,29	0,744	5081	84,05	6045	2,79
2,30	0,744	4175	84,05	4967	2,29
2,31	0,752	3624	84,27	4300	1,98
2,32	0,742	3235	84,00	3851	1,78
2,33	0,744	2958	84,04	3520	1,62

a Moyenne de quatre mesures effectuées par le CSL

b De chaque échantillon de lixiviat recueilli, un millilitre est prélevé et mesuré au CSL, ce qui permet d'obtenir directement une valeur d'activité par millilitre

c Valeurs calculées à partir du ratio

d Valeurs calculées à partir du nombre de coups par minute par millilitre (cpm/mL) et de l'efficacité du comptage

e Valeurs calculées à partir du nombre de désintégrations par minute par millilitre (dpm/mL), sachant la masse de pyrène total (pyrène + ¹⁴C-pyrène) par dpm dans le sol (Annexe A)

**Activité (¹⁴C-pyrène) et concentration en pyrène total présentes
dans le lixiviat de chaque répétition de l'essai UG2-A5**

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage ^c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
1,1	0,651	607	79,92	759	0,35
1,2	0,69	437	82,37	531	0,24
1,3	0,706	368	82,98	443	0,20
1,4	0,722	331	83,46	397	0,18
1,5	0,728	306	83,63	366	0,17
1,6	0,738	284	83,89	339	0,16
1,7	0,741	256	83,97	305	0,14
1,8	0,744	238	84,05	283	0,13
1,9	0,742	242	84,00	288	0,13
1,10	0,745	238	84,08	283	0,13
1,11	0,746	3691	84,11	4389	2,03
1,12	0,756	19154	84,39	22696	10,47
1,13	0,756	18668	84,39	22120	10,21
1,14	0,754	16062	84,33	19046	8,79
1,15	0,747	14417	84,13	17136	7,91
1,16	0,747	13374	84,13	15896	7,34
1,17	0,746	13455	84,11	15998	7,38
1,18	0,745	12157	84,08	14459	6,67
1,19	0,745	11852	84,08	14096	6,50
1,20	0,74	11438	83,94	13626	6,29
1,21	0,673	23469	81,51	28793	13,29
1,22	0,713	13403	83,20	16109	7,43
1,23	0,74	10622	83,94	12654	5,84
1,24	0,75	9977	84,22	11847	5,47
1,25	0,751	9665	84,25	11472	5,29
1,26	0,753	9398	84,30	11148	5,14
1,27	0,759	9288	84,49	10994	5,07
1,28	0,76	9043	84,52	10700	4,94
1,29	0,754	9008	84,33	10681	4,93
1,30	0,752	8959	84,27	10631	4,91
1,31	0,751	8772	84,25	10412	4,80

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage ^c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
2,1	0,667	529	81,13	652	0,30
2,2	0,695	441	82,58	534	0,25
2,3	0,711	364	83,14	438	0,20
2,4	0,724	310	83,52	371	0,17
2,5	0,742	281	84,00	335	0,15
2,6	0,736	266	83,84	317	0,15
2,7	0,744	250	84,05	297	0,14
2,8	0,744	242	84,05	288	0,13
2,9	0,754	238	84,33	282	0,13
2,10	0,747	221	84,13	263	0,12
2,11	0,745	3112	84,08	3701	1,71
2,12	0,761	20085	84,55	23755	10,96
2,13	0,763	19954	84,61	23582	10,88
2,14	0,754	17811	84,33	21120	9,75
2,15	0,747	15869	84,13	18862	8,70
2,16	0,746	14619	84,11	17382	8,02
2,17	0,742	13678	84,00	16284	7,51
2,18	0,743	13032	84,02	15510	7,16
2,19	0,743	12302	84,02	14641	6,76
2,20	0,748	12015	84,16	14276	6,59
2,21	0,713	12385	83,20	14885	6,87
2,22	0,733	11753	83,76	14032	6,48
2,23	0,75	10884	84,22	12924	5,96
2,24	0,752	10443	84,27	12392	5,72
2,25	0,753	10271	84,30	12183	5,62
2,26	0,752	9966	84,27	11826	5,46
2,27	0,753	9810	84,30	11636	5,37
2,28	0,757	9713	84,42	11505	5,31
2,29	0,751	9562	84,25	11350	5,24
2,30	0,763	9821	84,61	11607	5,36
2,31	0,748	11192	84,16	13298	6,14

a Moyenne de quatre mesures effectuées par le CSL

b De chaque échantillon de lixiviat recueilli, un millilitre est prélevé et mesuré au CSL, ce qui permet d'obtenir directement une valeur d'activité par millilitre

c Valeurs calculées à partir du ratio

d Valeurs calculées à partir du nombre de coups par minute par millilitre (cpm/mL) et de l'efficacité du comptage

e Valeurs calculées à partir du nombre de désintégrations par minute par millilitre (dpm/mL), sachant la masse de pyrène total (pyrène + ¹⁴C-pyrène) par dpm dans le sol (Annexe A)

**Activité (¹⁴C-pyrène) et concentration en pyrène total présentes
dans le lixiviat de chaque répétition de l'essai UG2-A15**

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage ^c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
1,1	0,664	578	80,93	714	0,33
1,2	0,696	453	82,62	548	0,25
1,3	0,714	345	83,23	414	0,19
1,4	0,719	304	83,38	365	0,17
1,5	0,732	279	83,73	333	0,15
1,6	0,733	319	83,76	381	0,18
1,7	0,737	295	83,87	352	0,16
1,8	0,747	248	84,13	295	0,14
1,9	0,749	235	84,19	279	0,13
1,10	0,754	230	84,33	273	0,13
1,11	0,760	5990	84,52	7087	3,27
1,12	0,769	19754	84,82	23288	10,75
1,13	0,766	17902	84,72	21132	9,75
1,14	0,759	15733	84,49	18622	8,59
1,15	0,752	14264	84,27	16926	7,81
1,16	0,744	13588	84,05	16166	7,46
1,17	0,742	12591	84,00	14990	6,92
1,18	0,747	11863	84,13	14100	6,51
1,19	0,745	11370	84,08	13523	6,24
1,20	0,750	10953	84,22	13006	6,00
1,21	0,688	11530	82,28	14012	6,47
1,22	0,714	12299	83,23	14776	6,82
1,23	0,743	12616	84,02	15015	6,93

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Ratio a	cpm/mL a,b	Efficacité du comptage ^c	dpm/mL b,d	[pyrène] (mg/L) e
2,1	0,676	493	81,68	604	0,28
2,2	0,689	453	82,33	550	0,25
2,3	0,706	411	82,98	495	0,23
2,4	0,717	353	83,32	424	0,20
2,5	0,727	299	83,60	358	0,17
2,6	0,733	280	83,76	334	0,15
2,7	0,739	253	83,92	301	0,14
2,8	0,747	226	84,13	269	0,12
2,9	0,747	256	84,13	304	0,14
2,10	0,747	237	84,13	282	0,13
2,11	0,752	4821	84,27	5721	2,64
2,12	0,766	20899	84,72	24669	11,38
2,13	0,765	21491	84,68	25378	11,71
2,14	0,759	19143	84,49	22658	10,46
2,15	0,750	17510	84,22	20791	9,59
2,16	0,747	16414	84,13	19509	9,00
2,17	0,755	15275	84,36	18106	8,36
2,18	0,748	14786	84,16	17569	8,11
2,19	0,749	15014	84,19	17834	8,23
2,20	0,739	14432	83,92	17198	7,94
2,21	0,682	13586	82,00	16569	7,65
2,22	0,716	12624	83,29	15156	6,99
2,23	0,748	11444	84,16	13598	6,27

a Moyenne de quatre mesures effectuées par le CSL

b De chaque échantillon de lixiviat recueilli, un millilitre est prélevé et mesuré au CSL, ce qui permet d'obtenir directement une valeur d'activité par millilitre

c Valeurs calculées à partir du ratio

d Valeurs calculées à partir du nombre de coups par minute par millilitre (cpm/mL) et de l'efficacité du comptage

e Valeurs calculées à partir du nombre de désintégrations par minute par millilitre (dpm/mL), sachant la masse de pyrène total (pyrène + ¹⁴C-pyrène) par dpm dans le sol (Annexe A)

ANNEXE H

- **Résultats des analyses du contenu en carbone organique dissous et de l'absorbance effectuées sur le lixiviat de chaque répétition**
- **Résultats des calculs de paramètres liés à la récupération du pyrène (volume, masse, concentration et pourcentage) pour chaque répétition**



Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 1 de l'essai UG2-0.25

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) a	Absorbance
1,1	9,61	9,61	1,35	0,21	2,02	2,02	0,09	757,4	1,115
1,2	8,19	17,80	2,50	0,17	1,37	3,40	0,15	145,1	0,727
1,3	8,63	26,43	3,71	0,17	1,43	4,83	0,22	75,7	0,505
1,4	8,62	35,05	4,92	0,14	1,23	6,06	0,27	44,3	0,360
1,5	8,50	43,55	6,12	0,13	1,13	7,18	0,32	34,4	0,284
1,6	8,19	51,74	7,27	0,12	1,00	8,19	0,36	27,8	0,237
1,7	8,48	60,22	8,46	0,12	1,01	9,20	0,41	22,0	0,204
1,8	8,47	68,69	9,65	0,11	0,96	10,15	0,45	20,3	0,181
1,9	8,82	77,51	10,89	0,11	0,94	11,10	0,49	18,3	0,166
1,10	8,53	86,04	12,08	0,10	0,86	11,96	0,53	16,5	0,155
1,11	9,79	95,83	13,46	4,64	45,47	57,43	2,56		0,133
1,12	8,87	104,70	14,71	10,08	89,43	146,86	6,55		0,081
1,13	9,17	113,87	15,99	8,74	80,18	227,04	10,12		0,093
1,14	8,26	122,13	17,15	7,56	62,41	289,46	12,90		0,126
1,15	8,43	130,56	18,34	6,96	58,64	348,10	15,52		0,141
1,16	8,16	138,72	19,48	6,47	52,80	400,91	17,87		0,151
1,17	8,84	147,56	20,72	6,13	54,20	455,11	20,29		0,160
1,18	8,89	156,45	21,97	5,84	51,95	507,06	22,61		0,175
1,19	8,23	164,68	23,13	5,62	46,23	553,29	24,67		0,174
1,20	8,98	173,66	24,39	5,45	48,98	602,27	26,85		0,170
1,21	9,91	183,57	25,78	5,29	52,40	654,67	29,19		0,164
1,22	7,99	191,56	26,90	5,19	41,48	696,15	31,04		0,157
1,23	8,62	200,18	28,12	5,03	43,34	739,49	32,97		0,152
1,24	7,57	207,75	29,18	4,98	37,66	777,16	34,65		0,144
1,25	7,38	215,13	30,21	4,99	36,83	813,99	36,29		0,149

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviât du réplica No 2 de l'essai UG2-0.25

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
2,1	9,73	9,73	1,44	0,23	2,25	2,25	0,10	678,4	1,087
2,2	8,37	18,10	2,67	0,18	1,52	3,77	0,17	183,8	0,727
2,3	8,60	26,70	3,94	0,16	1,41	5,18	0,23	73,1	0,492
2,4	8,76	35,46	5,23	0,14	1,25	6,43	0,28	44,3	0,355
2,5	8,50	43,96	6,48	0,13	1,12	7,55	0,33	34,2	0,281
2,6	8,46	52,42	7,73	0,12	1,05	8,60	0,38	27,3	0,230
2,7	8,60	61,02	9,00	0,12	0,99	9,59	0,42	23,0	0,200
2,8	8,54	69,56	10,26	0,11	0,93	10,52	0,46	19,5	0,180
2,9	8,95	78,51	11,58	0,11	0,95	11,47	0,51	17,7	0,164
2,10	8,61	87,12	12,85	0,11	0,94	12,41	0,55	16,3	0,151
2,11	10,09	97,21	14,34	5,18	52,28	64,69	2,85		0,122
2,12	8,89	106,10	15,65	10,12	89,99	154,68	6,82		0,072
2,13	9,39	115,49	17,03	8,53	80,12	234,80	10,35		0,092
2,14	8,45	123,94	18,28	7,45	62,95	297,75	13,12		0,130
2,15	8,59	132,53	19,55	7,05	60,52	358,27	15,79		0,153
2,16	8,28	140,81	20,77	6,39	52,89	411,16	18,12		0,164
2,17	8,91	149,72	22,08	6,06	54,02	465,18	20,50		0,178
2,18	9,02	158,74	23,41	5,87	52,96	518,14	22,84		0,189
2,19	8,33	167,07	24,64	5,54	46,13	564,27	24,87		0,173
2,20	9,06	176,13	25,98	5,38	48,70	612,97	27,02		0,169
2,21	10,01	186,14	27,45	5,21	52,17	665,14	29,32		0,164
2,22	8,07	194,21	28,64	5,07	40,90	706,04	31,12		0,153
2,23	7,67	201,88	29,78	4,99	38,31	744,35	32,81		0,150
2,24	7,61	209,49	30,90	4,93	37,50	781,85	34,46		0,142
2,25	7,47	216,96	32,00	4,88	36,47	818,32	36,07		0,144

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 1 de l'essai UG2-0.5

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée (µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
1,1	8,26	8,26	1,20	0,21	1,72	1,72	0,08	889,1	0,868
1,2	9,10	17,36	2,52	0,19	1,74	3,45	0,15	137,3	0,711
1,3	7,29	24,65	3,57	0,18	1,29	4,74	0,21	68,2	0,505
1,4	9,89	34,54	5,01	0,16	1,61	6,36	0,28	47,7	0,389
1,5	9,00	43,54	6,31	0,14	1,26	7,61	0,34	30,9	0,304
1,6	8,79	52,33	7,58	0,13	1,17	8,78	0,39	25,0	0,251
1,7	8,19	60,52	8,77	0,12	0,98	9,76	0,43	22,1	0,219
1,8	9,04	69,56	10,08	0,12	1,08	10,85	0,48	19,7	0,193
1,9	8,77	78,33	11,35	0,12	1,03	11,88	0,52	18,9	0,174
1,10	8,76	87,09	12,62	0,11	0,96	12,84	0,57	15,7	0,157
1,11	9,28	96,37	13,97	5,93	55,06	67,89	3,00		0,113
1,12	8,75	105,12	15,23	24,21	211,87	279,77	12,36		0,117
1,13	9,47	114,59	16,61	21,18	200,61	480,38	21,23		0,128
1,14	8,56	123,15	17,85	18,48	158,17	638,55	28,22		0,168
1,15	8,95	132,10	19,14	17,01	152,23	790,78	34,94		0,199
1,16	8,71	140,81	20,41	15,80	137,61	928,39	41,02		0,265
1,17	8,77	149,58	21,68	15,01	131,66	1060,04	46,84		0,267
1,18	8,86	158,44	22,96	13,55	120,08	1180,12	52,15		0,255
1,19	7,87	166,31	24,10	9,26	72,91	1253,03	55,37		0,260
1,20	7,98	174,29	25,26	6,33	50,52	1303,55	57,60		0,250
1,21	8,30	182,59	26,46	4,48	37,15	1340,70	59,24		0,222
1,22	8,73	191,32	27,73	3,40	29,68	1370,38	60,55		0,212
1,23	9,12	200,44	29,05	2,62	23,89	1394,27	61,61		0,204
1,24	8,32	208,76	30,26	2,16	17,97	1412,24	62,40		0,178
1,25	7,41	216,17	31,33	1,82	13,48	1425,72	63,00		0,164

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 2 de l'essai UG2-0.5

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
2,1	8,78	8,78	1,30	0,25	2,16	2,16	0,10	881,2	1,017
2,2	9,20	17,98	2,67	0,19	1,73	3,89	0,17	136,3	0,674
2,3	7,34	25,32	3,76	0,18	1,30	5,19	0,23	67,2	0,526
2,4	9,92	35,24	5,23	0,16	1,59	6,78	0,30	49,3	0,447
2,5	9,22	44,46	6,60	0,14	1,29	8,06	0,36	35,3	0,318
2,6	8,67	53,13	7,88	0,14	1,17	9,24	0,41	27,3	0,251
2,7	8,19	61,32	9,10	0,12	0,98	10,22	0,46	23,0	0,232
2,8	9,32	70,64	10,48	0,12	1,13	11,35	0,51	18,7	0,194
2,9	8,02	78,66	11,67	0,11	0,89	12,24	0,55	16,6	0,171
2,10	9,05	87,71	13,01	0,12	1,08	13,32	0,60	14,3	0,149
2,11	9,12	96,83	14,37	7,62	69,45	82,77	3,71		0,116
2,12	8,66	105,49	15,65	22,90	198,30	281,07	12,60		0,060
2,13	9,63	115,12	17,08	19,75	190,15	471,22	21,12		0,110
2,14	8,66	123,78	18,36	17,43	150,94	622,16	27,89		0,149
2,15	8,89	132,67	19,68	16,02	142,41	764,56	34,27		0,190
2,16	8,89	141,56	21,00	15,00	133,36	897,92	40,25		0,237
2,17	8,76	150,32	22,30	14,15	123,93	1021,85	45,80		0,251
2,18	8,82	159,14	23,61	13,23	116,68	1138,53	51,03		0,270
2,19	7,20	166,34	24,68	9,92	71,40	1209,92	54,23		0,251
2,20	8,11	174,45	25,88	6,68	54,15	1264,07	56,66		0,232
2,21	8,29	182,74	27,11	4,70	38,95	1303,02	58,41		0,212
2,22	8,82	191,56	28,42	3,61	31,82	1334,84	59,83		0,206
2,23	9,15	200,71	29,78	2,79	25,51	1360,35	60,98		0,201
2,24	8,40	209,11	31,03	2,23	18,71	1379,07	61,81		0,177
2,25	7,29	216,40	32,11	1,90	13,83	1392,90	62,43		0,156

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 1 de l'essai DSS-0.25

Réplica No 1 (le seul)

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée (µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
1,1	8,63	8,63	1,13	0,20	1,70	1,70	0,08	667,9	0,802
1,2	8,47	17,10	2,23	0,18	1,49	3,19	0,14	131,5	0,587
1,3	8,68	25,78	3,36	0,16	1,38	4,58	0,20	81,1	0,493
1,4	8,98	34,76	4,53	0,14	1,26	5,84	0,26	46,3	0,372
1,5	8,80	43,56	5,68	0,13	1,14	6,98	0,31	38,3	0,292
1,6	8,82	52,38	6,83	0,12	1,06	8,04	0,36	26,5	0,244
1,7	9,24	61,62	8,03	0,12	1,08	9,12	0,40	24,0	0,208
1,8	8,96	70,58	9,20	0,11	0,95	10,07	0,45	20,5	0,181
1,9	9,35	79,93	10,42	0,11	0,99	11,06	0,49	18,1	0,163
1,10	8,54	88,47	11,53	0,10	0,86	11,92	0,53	16,7	0,152
1,11	9,18	97,65	12,73	0,13	1,18	13,10	0,58		0,076
1,12	8,71	106,37	13,87	0,21	1,80	14,90	0,66		0,057
1,13	9,00	115,36	15,04	0,42	3,82	18,72	0,83		0,084
1,14	8,52	123,88	16,15	0,70	5,94	24,66	1,09		0,269
1,15	8,35	132,23	17,24	0,82	6,81	31,46	1,39		0,357
1,16	7,78	140,01	18,25	1,07	8,35	39,82	1,76		0,445
1,17	7,56	147,57	19,24	2,20	16,65	56,47	2,50		0,482
1,18	5,23	152,80	19,92	3,03	15,84	72,31	3,20		0,621
1,19	6,30	159,10	20,74	3,59	22,64	94,95	4,21		0,574

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

**Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat des deux répétitions de l'essai DSS-0.5**

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
1,1	8,98	8,98	1,20	0,25	2,21	2,21	0,10	589,3	1,119
1,2	8,79	17,77	2,37	0,20	1,72	3,94	0,17	181,0	0,777
1,3	8,22	25,99	3,47	0,17	1,41	5,34	0,23	76,8	0,526
1,4	10,02	36,01	4,81	0,15	1,49	6,83	0,30	50,3	0,389
1,5	8,74	44,75	5,97	0,14	1,18	8,02	0,35	32,8	0,300
1,6	8,59	53,34	7,12	0,13	1,09	9,11	0,40	26,3	0,249
1,7	8,23	61,57	8,22	0,13	1,04	10,14	0,44	22,8	0,226
1,8	8,84	70,41	9,40	0,12	1,08	11,23	0,49	19,9	0,191
1,9	8,64	79,05	10,55	0,12	1,03	12,26	0,54	18,1	0,167
1,10	9,02	88,07	11,76	0,12	1,12	13,38	0,59	14,3	0,152
1,11	9,39	97,46	13,01	0,13	1,23	14,61	0,64		0,046
1,12	8,55	106,01	14,15	0,31	2,64	17,25	0,75		n.d.
1,13	8,39	114,40	15,27	1,31	10,96	28,22	1,23		0,389
1,14	7,29	121,69	16,25	4,53	33,00	61,22	2,68		1,118
1,15	7,44	129,13	17,24	18,88	140,48	201,70	8,83		1,427
1,16	7,22	136,35	18,20	25,84	186,58	388,28	16,99		1,211

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
2,1	8,52	8,52	1,12	0,23	1,93	1,93	0,09	649,8	1,005
2,2	8,68	17,20	2,27	0,19	1,68	3,61	0,16	164,1	0,769
2,3	8,22	25,42	3,35	0,18	1,45	5,05	0,22	75,0	n.d.
2,4	9,76	35,18	4,64	0,15	1,48	6,53	0,29	48,5	0,387
2,5	8,62	43,80	5,78	0,14	1,22	7,75	0,34	34,1	0,302
2,6	8,46	52,26	6,89	0,13	1,09	8,84	0,39	26,5	0,241
2,7	8,03	60,29	7,95	0,12	0,98	9,83	0,43	22,1	0,212
2,8	8,95	69,24	9,13	0,12	1,06	10,88	0,48	19,2	0,187
2,9	8,05	77,29	10,20	0,13	1,08	11,97	0,53	17,5	0,170
2,10	8,90	86,19	11,37	0,11	1,00	12,96	0,57	15,8	0,150
2,11	9,26	95,45	12,59	0,12	1,12	14,08	0,62		0,049
2,12	8,23	103,68	13,68	0,24	1,99	16,08	0,71		0,129
2,13	8,04	111,72	14,74	1,24	9,96	26,04	1,15		0,394
2,14	7,54	119,26	15,73	4,26	32,10	58,14	2,57		1,076
2,15	6,99	126,25	16,66	16,71	116,78	174,92	7,74		1,425
2,16	8,09	134,34	17,72	23,70	191,76	366,68	16,23		1,121
2,17	7,47	141,81	18,71	29,70	221,88	588,56	26,04		0,995
2,18	6,87	148,68	19,61	28,25	194,05	782,61	34,63		0,976

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 1 de l'essai UG2-V26

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
1,1	8,19	8,19	1,16	0,25	2,03	2,03	0,09	581,1	1,157
1,2	9,48	17,67	2,50	0,18	1,69	3,72	0,17	227,8	0,798
1,3	9,40	27,07	3,83	0,18	1,68	5,40	0,25	82,8	0,553
1,4	9,60	36,67	5,19	0,16	1,55	6,95	0,32	45,8	0,400
1,5	8,99	45,66	6,46	0,15	1,33	8,28	0,38	32,1	0,324
1,6	9,22	54,88	7,76	0,15	1,36	9,64	0,44	24,4	0,273
1,7	9,15	64,03	9,06	0,13	1,23	10,87	0,50	19,7	0,232
1,8	8,16	72,19	10,21	0,14	1,11	11,99	0,55	17,1	0,213
1,9	8,76	80,95	11,45	0,13	1,17	13,16	0,60	15,2	0,185
1,10	8,33	89,28	12,63	0,13	1,09	14,25	0,65	13,7	0,170
1,11	7,84	97,12	13,74	1,36	10,64	24,88	1,14		0,191
1,12	8,63	105,75	14,96	9,28	80,11	104,99	4,82		0,129
1,13	8,81	114,56	16,20	9,63	84,83	189,82	8,71		0,125
1,14	8,78	123,34	17,45	8,57	75,27	265,09	12,16		0,088
1,15	8,63	131,97	18,67	7,81	67,43	332,52	15,26		0,119
1,16	8,43	140,40	19,86	7,30	61,53	394,05	18,08		0,137
1,17	8,27	148,67	21,03	6,88	56,91	450,96	20,69		0,149
1,18	8,56	157,23	22,24	6,45	55,25	506,20	23,23		0,149
1,19	8,19	165,42	23,40	6,28	51,44	557,64	25,59		0,149
1,20	7,81	173,23	24,50	6,11	47,71	605,35	27,78		0,149
1,21	8,29	181,52	25,67	6,01	49,79	655,14	30,06		0,147
1,22	8,29	189,81	26,85	5,84	48,43	703,57	32,28		0,147
1,23	8,75	198,56	28,08	5,73	50,14	753,71	34,58		0,136
1,24	9,64	208,20	29,45	5,69	54,86	808,57	37,10		0,126
1,25	9,40	217,60	30,78	5,63	52,88	861,46	39,53		0,120
1,26	9,17	226,77	32,07	5,67	51,95	913,41	41,91		0,119
1,27	8,71	235,48	33,31	5,59	48,71	962,12	44,15		0,119
1,28	8,90	244,38	34,57	5,53	49,21	1011,34	46,41		0,119
1,29	8,72	253,10	35,80	5,49	47,85	1059,19	48,60		0,124
1,30	8,64	261,74	37,02	5,48	47,38	1106,57	50,78		0,125
1,31	8,41	270,15	38,21	5,35	44,98	1151,54	52,84		0,124
1,32	7,66	277,81	39,29	5,29	40,55	1192,10	54,70		0,126
1,33	8,56	286,37	40,50	5,04	43,18	1235,28	56,68		0,119

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 2 de l'essai UG2-V26

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
2,1	7,27	7,27	1,00	0,24	1,72	1,72	0,08	536,3	1,090
2,2	9,65	16,92	2,33	0,17	1,60	3,32	0,15	212,1	0,831
2,3	9,34	26,26	3,61	0,17	1,61	4,92	0,23	75,4	0,571
2,4	9,59	35,85	4,93	0,16	1,54	6,46	0,30	45,0	0,414
2,5	8,96	44,81	6,16	0,17	1,53	7,99	0,37	33,1	0,394
2,6	9,21	54,02	7,43	0,15	1,42	9,42	0,43	26,5	0,285
2,7	9,21	63,23	8,70	0,15	1,36	10,78	0,50	20,5	0,250
2,8	8,40	71,63	9,85	0,14	1,20	11,98	0,55	17,5	0,227
2,9	8,78	80,41	11,06	0,14	1,19	13,17	0,61	15,1	0,191
2,10	8,25	88,66	12,20	0,14	1,11	14,29	0,66	13,7	0,160
2,11	8,01	96,67	13,30	1,14	9,10	23,39	1,08		0,149
2,12	8,58	105,25	14,48	9,34	80,09	103,48	4,76		0,102
2,13	8,96	114,21	15,71	9,74	87,24	190,73	8,78		0,086
2,14	8,90	123,11	16,93	8,58	76,38	267,10	12,30		0,113
2,15	8,72	131,83	18,13	7,81	68,06	335,16	15,43		0,137
2,16	8,57	140,40	19,31	7,18	61,56	396,72	18,26		0,152
2,17	8,32	148,72	20,46	6,80	56,59	453,31	20,87		0,160
2,18	8,59	157,31	21,64	6,50	55,82	509,13	23,44		0,161
2,19	8,22	165,53	22,77	6,25	51,40	560,53	25,80		0,160
2,20	8,19	173,72	23,90	6,04	49,50	610,03	28,08		0,161
2,21	8,26	181,98	25,03	5,91	48,85	658,88	30,33		0,163
2,22	8,48	190,46	26,20	5,79	49,10	707,98	32,59		0,158
2,23	8,78	199,24	27,41	5,71	50,15	758,13	34,90		0,147
2,24	9,60	208,84	28,73	5,64	54,10	812,24	37,39		0,133
2,25	9,58	218,42	30,04	5,60	53,62	865,85	39,86		0,128
2,26	9,10	227,52	31,30	5,53	50,34	916,19	42,17		0,127
2,27	8,97	236,49	32,53	5,50	49,32	965,51	44,44		0,127
2,28	8,83	245,32	33,74	5,44	48,03	1013,54	46,65		0,124
2,29	9,11	254,43	35,00	5,38	48,98	1062,52	48,91		0,123
2,30	8,58	263,01	36,18	5,27	45,24	1107,76	50,99		0,118
2,31	8,57	271,58	37,36	5,07	43,48	1151,25	52,99		0,116
2,32	7,75	279,33	38,42	4,81	37,25	1188,50	54,71		0,117
2,33	8,62	287,95	39,61	4,41	38,00	1226,50	56,46		0,115

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 1 de l'essai UG2-V26-Conc

R é p l i c a N o 1

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) a	Absorbance
1,1	8,58	8,58	1,23	0,26	2,26	2,26	0,10	746,6	1,123
1,2	9,37	17,95	2,57	0,21	2,01	4,27	0,20	202,1	0,801
1,3	8,72	26,67	3,82	0,18	1,55	5,82	0,27	68,7	0,554
1,4	9,21	35,88	5,14	0,15	1,38	7,20	0,33	42,9	0,408
1,5	8,63	44,51	6,38	0,14	1,23	8,42	0,39	33,3	0,321
1,6	8,86	53,37	7,65	0,13	1,17	9,60	0,44	25,9	0,264
1,7	9,25	62,62	8,97	0,13	1,16	10,76	0,49	20,9	0,226
1,8	8,20	70,82	10,15	0,12	0,98	11,73	0,54	17,4	0,212
1,9	9,13	79,95	11,45	0,12	1,07	12,80	0,59	15,7	0,175
1,10	8,26	88,21	12,64	0,12	0,99	13,79	0,63	14,8	0,164
1,11	8,27	96,48	13,82	1,37	11,31	25,09	1,15		0,159
1,12	9,16	105,64	15,13	9,57	87,70	112,79	5,16		0,114
1,13	9,10	114,74	16,44	9,49	86,35	199,14	9,11		0,115
1,14	9,89	124,63	17,86	8,33	82,35	281,49	12,88		0,125
1,15	9,52	134,15	19,22	7,47	71,07	352,56	16,13		0,144
1,16	9,47	143,62	20,58	6,98	66,06	418,63	19,16		0,158
1,17	8,68	152,30	21,82	6,56	56,94	475,57	21,76		0,160
1,18	8,96	161,26	23,10	6,31	56,58	532,15	24,35		0,157
1,19	8,08	169,34	24,26	6,11	49,36	581,50	26,61		0,157
1,20	8,58	177,92	25,49	5,93	50,86	632,36	28,94		0,157
1,21	8,68	186,60	26,73	9,63	83,62	715,98	32,77		0,142
1,22	8,87	195,47	28,00	14,72	130,53	846,51	38,74		0,095
1,23	9,03	204,50	29,30	15,12	136,54	983,05	44,99		0,106
1,24	9,69	214,19	30,69	13,97	135,39	1118,44	51,18		0,114
1,25	9,20	223,39	32,00	11,59	106,66	1225,10	56,06		0,122
1,26	9,06	232,45	33,30	7,98	72,34	1297,44	59,37		0,130
1,27	8,70	241,15	34,55	5,03	43,77	1341,21	61,38		0,135
1,28	8,85	250,00	35,82	3,41	30,18	1371,39	62,76		0,135
1,29	9,05	259,05	37,11	2,60	23,49	1394,88	63,83		0,135
1,30	8,50	267,55	38,33	2,14	18,20	1413,08	64,67		0,133
1,31	8,76	276,31	39,59	1,87	16,36	1429,44	65,41		0,135
1,32	7,86	284,17	40,71	1,67	13,12	1442,55	66,01		0,135
1,33	8,57	292,74	41,94	1,49	12,75	1455,30	66,60		0,136

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplia No 2 de l'essai UG2-V26-Conc

Réplia No 2

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée (µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
2,1	8,14	8,14	1,18	0,21	1,75	1,75	0,08	438,2	0,926
2,2	8,92	17,06	2,48	0,18	1,56	3,31	0,15	226,7	0,769
2,3	8,41	25,47	3,71	0,17	1,43	4,75	0,22	89,1	0,546
2,4	8,85	34,32	5,00	0,16	1,39	6,14	0,28	48,5	0,399
2,5	8,26	42,58	6,20	0,15	1,25	7,39	0,34	34,9	0,259
2,6	8,36	50,94	7,41	0,13	1,10	8,49	0,39	26,5	0,211
2,7	8,90	59,84	8,71	0,13	1,19	9,67	0,44	21,3	0,179
2,8	8,07	67,91	9,89	0,13	1,07	10,74	0,49	17,5	0,162
2,9	8,64	76,55	11,14	0,13	1,09	11,83	0,54	16,1	0,149
2,10	8,01	84,56	12,31	0,12	0,94	12,77	0,58	14,3	0,159
2,11	7,85	92,41	13,45	1,09	8,57	21,33	0,98		0,127
2,12	8,74	101,15	14,72	10,27	89,76	111,09	5,09		0,092
2,13	8,86	110,01	16,01	10,03	88,89	199,98	9,16		0,101
2,14	9,45	119,46	17,39	8,76	82,80	282,78	12,95		0,125
2,15	9,15	128,61	18,72	7,93	72,57	355,34	16,28		0,146
2,16	8,95	137,56	20,02	7,36	65,90	421,24	19,30		0,161
2,17	8,35	145,91	21,24	7,00	58,43	479,68	21,97		0,162
2,18	8,61	154,52	22,49	6,67	57,47	537,14	24,60		0,162
2,19	7,77	162,29	23,62	6,48	50,33	587,47	26,91		0,168
2,20	8,26	170,55	24,83	6,34	52,35	639,82	29,31		0,168
2,21	8,29	178,84	26,03	9,92	82,26	722,09	33,08		0,144
2,22	8,58	187,42	27,28	15,50	132,96	855,05	39,17		0,120
2,23	8,61	196,03	28,53	15,71	135,23	990,28	45,36		0,123
2,24	9,28	205,31	29,89	14,49	134,46	1124,75	51,52		0,128
2,25	8,78	214,09	31,16	11,47	100,66	1225,41	56,13		0,136
2,26	8,64	222,73	32,42	7,74	66,88	1292,29	59,20		0,144
2,27	8,48	231,21	33,66	5,08	43,05	1335,34	61,17		0,149
2,28	8,56	239,77	34,90	3,50	29,99	1365,33	62,54		0,151
2,29	8,67	248,44	36,16	2,79	24,19	1389,52	63,65		0,153
2,30	8,12	256,56	37,34	2,29	18,62	1408,14	64,50		0,151
2,31	8,44	265,00	38,57	1,98	16,75	1424,89	65,27		0,148
2,32	7,61	272,61	39,68	1,78	13,53	1438,42	65,89		0,150
2,33	8,29	280,90	40,89	1,62	13,47	1451,88	66,51		0,152

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 1 de l'essai UG2-A5

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
1,1	9,33	9,33	1,24	0,35	3,27	3,27	0,15	413,1	0,953
1,2	9,01	18,34	2,43	0,24	2,21	5,48	0,25	164,6	0,692
1,3	8,33	26,67	3,53	0,20	1,70	7,18	0,32	79,4	0,476
1,4	8,28	34,95	4,63	0,18	1,52	8,70	0,39	47,1	0,355
1,5	8,76	43,71	5,79	0,17	1,48	10,17	0,46	39,5	0,284
1,6	8,53	52,24	6,92	0,16	1,33	11,51	0,52	31,8	0,235
1,7	8,16	60,40	8,00	0,14	1,15	12,66	0,57	27,7	0,183
1,8	7,89	68,29	9,05	0,13	1,03	13,69	0,62	23,3	0,182
1,9	8,57	76,86	10,18	0,13	1,14	14,83	0,67	20,5	0,167
1,10	7,79	84,65	11,21	0,13	1,02	15,84	0,71	16,5	0,154
1,11	7,92	92,57	12,26	2,03	16,04	31,88	1,44		0,149
1,12	8,42	100,99	13,38	10,47	88,19	120,07	5,41		0,100
1,13	8,69	109,68	14,53	10,21	88,71	208,77	9,41		0,115
1,14	8,10	117,78	15,60	8,79	71,19	279,97	12,62		0,130
1,15	8,35	126,13	16,71	7,91	66,03	345,99	15,59		0,203
1,16	8,27	134,40	17,80	7,34	60,66	406,66	18,33		0,218
1,17	8,31	142,71	18,90	7,38	61,35	468,01	21,09		0,223
1,18	8,45	151,16	20,02	6,67	56,38	524,39	23,63		0,234
1,19	8,17	159,33	21,10	6,50	53,15	577,53	26,03		0,226
1,20	8,16	167,49	22,18	6,29	51,31	628,84	28,34		0,199
1,21	7,65	175,14	23,20	13,29	101,65	730,49	32,92		0,453
1,22	8,43	183,57	24,31	7,43	62,66	793,15	35,75		0,386
1,23	8,26	191,83	25,41	5,84	48,23	841,38	37,92		0,210
1,24	8,30	200,13	26,51	5,47	45,37	886,76	39,97		0,171
1,25	9,42	209,55	27,75	5,29	49,87	936,63	42,21		0,155
1,26	7,95	217,50	28,81	5,14	40,90	977,52	44,06		0,152
1,27	8,78	226,28	29,97	5,07	44,54	1022,07	46,07		0,136
1,28	8,11	234,39	31,05	4,94	40,04	1062,11	47,87		0,125
1,29	8,40	242,79	32,16	4,93	41,40	1103,51	49,74		0,122
1,30	8,34	251,13	33,26	4,91	40,91	1144,43	51,58		0,119
1,31	9,13	260,26	34,47	4,80	43,87	1188,30	53,56		0,093

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du replica No 2 de l'essai UG2-A5

Réplica No 2

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) a	Absorbance
2,1	9,14	9,14	1,23	0,30	2,75	2,75	0,12	382,0	0,809
2,2	9,30	18,44	2,49	0,25	2,29	5,04	0,23	139,7	0,651
2,3	8,62	27,06	3,65	0,20	1,74	6,78	0,30	69,8	0,467
2,4	8,37	35,43	4,77	0,17	1,43	8,22	0,37	47,1	0,362
2,5	9,02	44,45	5,99	0,15	1,39	9,61	0,43	35,7	0,281
2,6	8,72	53,17	7,17	0,15	1,28	10,89	0,49	27,7	0,231
2,7	8,29	61,46	8,28	0,14	1,14	12,02	0,54	23,3	0,196
2,8	8,06	69,52	9,37	0,13	1,07	13,09	0,59	19,9	0,175
2,9	8,67	78,19	10,54	0,13	1,13	14,22	0,64	18,2	0,156
2,10	7,92	86,11	11,61	0,12	0,96	15,18	0,68	15,7	0,143
2,11	8,25	94,36	12,72	1,71	14,09	29,28	1,31		0,173
2,12	8,41	102,77	13,85	10,96	92,19	121,47	5,45		0,104
2,13	8,78	111,55	15,03	10,88	95,55	217,02	9,73		0,101
2,14	8,28	119,83	16,15	9,75	80,70	297,71	13,35		0,113
2,15	8,58	128,41	17,31	8,70	74,68	372,39	16,70		0,181
2,16	8,48	136,89	18,45	8,02	68,02	440,41	19,75		0,200
2,17	8,59	145,48	19,61	7,51	64,55	504,96	22,65		0,201
2,18	8,77	154,25	20,79	7,16	62,77	567,73	25,46		0,208
2,19	8,44	162,69	21,93	6,76	57,02	624,75	28,02		0,191
2,20	8,39	171,08	23,06	6,59	55,27	680,02	30,50		0,161
2,21	8,74	179,82	24,23	6,87	60,03	740,06	33,19		0,417
2,22	8,43	188,25	25,37	6,48	54,59	794,64	35,64		0,279
2,23	8,22	196,47	26,48	5,96	49,02	843,67	37,83		0,186
2,24	8,30	204,77	27,60	5,72	47,46	891,13	39,96		0,167
2,25	9,52	214,29	28,88	5,62	53,52	944,65	42,36		0,154
2,26	8,05	222,34	29,96	5,46	43,93	988,58	44,33		0,153
2,27	8,96	231,30	31,17	5,37	48,11	1036,69	46,49		0,144
2,28	8,07	239,37	32,26	5,31	42,85	1079,54	48,41		0,134
2,29	8,34	247,71	33,38	5,24	43,68	1123,22	50,37		0,132
2,30	7,83	255,54	34,44	5,36	41,94	1165,16	52,25		0,136
2,31	10,00	265,54	35,79	6,14	61,37	1226,53	55,00		0,134

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 1 de l'essai UG2-A15

Réplica No 1

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
1,1	8,70	8,70	1,26	0,33	2,87	2,87	0,13	418,3	1,027
1,2	9,05	17,75	2,57	0,25	2,29	5,16	0,23	163,4	0,739
1,3	8,57	26,32	3,81	0,19	1,64	6,80	0,31	82,9	0,536
1,4	8,68	35,00	5,07	0,17	1,46	8,26	0,37	54,0	0,409
1,5	9,15	44,15	6,39	0,15	1,41	9,66	0,44	40,7	0,305
1,6	8,74	52,89	7,65	0,18	1,54	11,20	0,50	31,1	0,294
1,7	8,55	61,44	8,89	0,16	1,39	12,59	0,57	24,0	0,262
1,8	8,33	69,77	10,10	0,14	1,13	13,72	0,62	20,3	
1,9	9,20	78,97	11,43	0,13	1,19	14,91	0,67	18,2	0,188
1,10	9,27	88,24	12,77	0,13	1,17	16,07	0,72	16,1	0,163
1,11	8,68	96,92	14,03	3,27	28,39	44,46	2,00		0,150
1,12	8,99	105,91	15,33	10,75	96,61	141,07	6,35		0,063
1,13	8,87	114,78	16,61	9,75	86,50	227,57	10,25		0,093
1,14	9,07	123,85	17,92	8,59	77,94	305,51	13,76		0,112
1,15	8,78	132,63	19,19	7,81	68,58	374,09	16,84		0,161
1,16	8,74	141,37	20,46	7,46	65,20	439,29	19,78		0,183
1,17	8,85	150,22	21,74	6,92	61,22	500,51	22,54		0,196
1,18	8,77	158,99	23,01	6,51	57,06	557,57	25,11		0,206
1,19	8,43	167,42	24,23	6,24	52,61	610,18	27,48		0,203
1,20	8,79	176,21	25,50	6,00	52,75	662,93	29,85		0,241
1,21	8,07	184,28	26,67	6,47	52,18	715,12	32,20		0,675
1,22	6,58	190,86	27,62	6,82	44,87	759,98	34,22		0,457
1,23	9,20	200,06	28,95	6,93	63,74	823,73	37,09		0,180

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)

Résultats d'analyses et paramètres calculés
pour le lixiviat du réplica No 2 de l'essai UG2-A15

R é p l i c a N o 2

N° de l'échantillon	Volume (mL)	Volume cumulé (mL)	Volume de pore cumulé	[pyrène] (total) (mg/L)	Masse de pyrène (µg)	Masse de pyrène cumulée(µg)	Pyrène mobilisé cumulé (%)	COD (mg/L) ^a	Absorbance
2,1	7,71	7,71	1,05	0,28	2,15	2,15	0,10	444,5	0,807
2,2	9,08	16,79	2,28	0,25	2,31	4,45	0,20	170,3	0,746
2,3	8,52	25,31	3,43	0,23	1,95	6,40	0,29	83,4	0,571
2,4	8,65	33,96	4,61	0,20	1,69	8,09	0,36	54,5	0,445
2,5	9,19	43,15	5,85	0,17	1,52	9,61	0,43	39,7	0,356
2,6	8,80	51,95	7,05	0,15	1,36	10,97	0,49	30,4	0,299
2,7	8,43	60,38	8,19	0,14	1,17	12,14	0,55	27,0	0,260
2,8	8,36	68,74	9,33	0,12	1,04	13,17	0,59	22,2	0,223
2,9	9,16	77,90	10,57	0,14	1,29	14,46	0,65	19,3	0,196
2,10	9,25	87,15	11,82	0,13	1,20	15,66	0,71	16,9	0,178
2,11	8,60	95,75	12,99	2,64	22,70	38,37	1,73		0,127
2,12	9,06	104,81	14,22	11,38	103,14	141,51	6,37		0,078
2,13	8,72	113,53	15,40	11,71	102,12	243,63	10,97		0,095
2,14	9,06	122,59	16,63	10,46	94,73	338,36	15,23		0,111
2,15	8,68	131,27	17,81	9,59	83,28	421,64	18,98		0,167
2,16	8,42	139,69	18,95	9,00	75,80	497,44	22,39		0,183
2,17	8,71	148,40	20,14	8,36	72,78	570,22	25,67		0,187
2,18	8,15	156,55	21,24	8,11	66,07	636,29	28,64		0,199
2,19	6,93	163,48	22,18	8,23	57,03	693,32	31,21		0,239
2,20	8,49	171,97	23,33	7,94	67,38	760,70	34,24		0,283
2,21	8,74	180,71	24,52	7,65	66,82	827,53	37,25		0,691
2,22	7,98	188,69	25,60	6,99	55,81	883,34	39,77		0,455
2,23	11,67	200,36	27,19	6,27	73,23	956,57	43,06		0,202

a Seuls les dix premiers échantillons de l'effluent de la colonne (étape de saturation en eau du sol) ont été analysés pour leur contenu en carbone organique dissous naturel (provenant du sol); les autres n'ont pu l'être à cause de la présence de carbone organique dissous provenant d'autres sources (tensioactifs)