

# Décontamination de sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes à l'aide d'un procédé physico-chimique

Par

**Karima Guemiza**

Thèse présentée pour l'obtention du grade de  
Philosophiae Doctor (Ph.D.) en Sciences de la Terre

## **Jury d'évaluation**

Examineur Externe	Monsieur Jean-Sébastien Dubé École de Technologie Supérieure
Examinatrice Externe	Madame Catherine Mulligan Université Concordia
Examineur Interne	Monsieur Mario Bergeron INRS-ETE, Université du Québec
Directeur de recherche	Monsieur Guy Mercier INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Jean-François Blais INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Simon Besner Professeur Associé, INRS-ETE

**CONFIDENTIEL**



## AVANT-PROPOS

Ce projet de recherche s'est concentré sur le développement et l'optimisation d'un procédé physico-chimique de traitement des sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du pentachlorophénol (PCP) et des dioxines et furanes (PCDDF).

Les résultats de ce projet de recherche ont mené à la rédaction de quatre articles scientifiques et d'un article revue<sup>1</sup> qui sont ou seront soumis dans des journaux internationaux avec des comités de lecture, ainsi que d'une demande de brevet provisoire<sup>2</sup>. Plus précisément, cette thèse de doctorat est structurée en cinq chapitres :

- Le **Chapitre 1** présente la synthèse de ce projet de recherche. Elle présente la revue de littérature liée à ce projet, la démarche méthodologique utilisée, ainsi que les principaux résultats obtenus au cours de cette recherche.
- Le **Chapitre 2** présente l'étude d'optimisation des paramètres opératoires d'un procédé d'attrition appliqué à la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF :

**Guemiza K.**, L. Coudert, L.H. Tran, S. Metahni, J.F. Blais, S. Besner et G. Mercier (2016). Optimizing removal of arsenic, chromium, copper, pentachlorophenol and polychlorodibenzo-dioxins/furans from the 1-4 mm fraction of polluted soil using an attrition process. *Environmental Technology*, Article accepté le 2 août 2016.

- Le **Chapitre 3** présente les résultats de l'étude portant sur l'influence des paramètres du sol sur les performances d'un procédé d'attrition appliqué aux fractions grossières

---

<sup>1</sup> **Guemiza K.**, L. Coudert, S. Metahni, J.F. Blais, et G. Mercier (2016). Treatment technologies used for the removal of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF from contaminated soil : A review. *Journal of Hazardous Materials*. Article soumis le 28 septembre 2016.

<sup>2</sup> Mercier G., J.F. Blais, **K. Guemiza**, S. Metahni, Ga. Mercier, M. Chartier, L. Coudert, L.H. Tran et S. Besner Decontamination process of soils and effluents polluted by inorganic and/or organic contaminants (2016). Demande de brevet informelle au Canada, No. 2,926,363, 6 avril 2016.

(> 0,250 mm) de plusieurs sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF :

**Guemiza K.**, L. Coudert, L.H. Tran, S. Metahni, J.F. Blais, S. Besner et G. Mercier (2016). Influence of soil parameters on the efficiency of the attrition process to remove metals, PCP, dioxins and furans from contaminated soils. *Water Air & Soil Pollution*, Article en révision par les co-auteurs.

- Le **Chapitre 4** présente sur l'étude de l'influence de la recirculation des effluents en mode contre-courant sur les performances d'un procédé d'attrition appliqué à la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF :

**Guemiza K.**, L. Coudert, L.H. Tran, S. Metahni, J.F. Blais, S. Besner et G. Mercier (2016). Counter-current attrition process (CCAP) to remove metals, pentachlorophenol (PCP), dioxins and furans (PCDDF) from the 1-4-mm fraction of contaminated soil. *Journal of Soil and Sediments*, Article soumis le 30 août 2016.

- Le **Chapitre 5** présente les résultats de l'étude portant sur l'influence des paramètres du sol sur les performances d'un procédé de lixiviation chimique appliqué à la fraction fine (< 0,250 mm) de plusieurs sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF :

**Guemiza K.**, L. Coudert, Ga. Mercier, L.H. Tran, S. Metahni, J.F. Blais, S. Besner et G. Mercier. Influence of soil parameters on the efficiency of the alkaline leaching process to remove As, Cr, Cu, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from the fine contaminated soil fraction. *Journal of Environmental Management*, Article en révision par les co-auteurs.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier spécialement tous ceux et celles qui, de près ou de loin, par leur appui, leur réconfort ou leur aide concrète, ont collaboré à la réalisation de ce travail.

D'abord, je tiens à exprimer toute ma gratitude aux professeurs Guy Mercier et Jean-François Blais, mes directeur et codirecteur de recherche, pour l'appui et les conseils qu'ils m'ont apportés tout au long de mes travaux. J'exprime aussi toute ma reconnaissance à Myriam Chartier pour toute sa disponibilité et toutes ses précieuses directives. Je souhaite également remercier Lucie Coudert pour son support et pour m'avoir aidée tout au long de ce projet. Je souhaite exprimer toute mon amitié à mes collègues et amis pour tous les bons moments passés pendant mon séjour à l'INRS.

Je tiens à témoigner ma plus profonde reconnaissance à mon mari Salem et à mes deux charmants enfants Khalil et Maha pour leur amour et leur patience sans limite.

Une appréciation toute particulière est adressée à mes adorables parents et à mes frères et sœurs pour leur soutien malgré la distance qui nous sépare. Je voudrais terminer en soulignant l'amour que m'a apporté ma nièce Abir.



## RÉSUMÉ

Au cours des dernières décennies, les activités de préservation du bois résultant d'une demande industrielle et domestique croissante ont entraîné la contamination de plusieurs sites à travers le monde. Jusqu'à récemment, les agents de préservation du bois les plus répandus étaient le pentachlorophénol (PCP), ainsi que l'arséniate de cuivre chromaté (ACC). Par conséquent, les contaminants principalement présents sur les sites de production ou de stockage/entreposage du bois traité sont le PCP, les polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF), ces derniers étant des sous-produits de dégradation du PCP, ainsi que l'arsenic (As), le chrome (Cr) et le cuivre (Cu) provenant du bois traité à l'ACC. La croissance de l'intérêt écologique, le manque de surfaces exploitables pour de nouvelles activités, ainsi que les obligations environnementales imposées par les lois sur la gestion des sols et terrains contaminés ont favorisé le développement de techniques de décontamination fiables, efficaces et économiques, applicables aux sites de préservation du bois. À ce jour, il n'existe pas de technologie, appliquée à l'échelle industrielle, permettant de traiter efficacement et simultanément des sols contaminés par du PCP, des PCDDF, de l'As, du Cr et du Cu et ce, à faibles coûts.

L'objectif de ce doctorat était d'optimiser un procédé de décontamination des sols contaminés par des métaux (As, Cr, Cu) et des polluants organiques (PCP, PCDDF) faisant appel à des méthodes physiques et chimiques et qui soit efficace et économiquement viable et ce, quel que soit le niveau initial de contamination. La technologie développée consiste en l'application d'un procédé d'attrition sur les fractions grossières (> 0,250 mm) du sol, fractions représentant plus que 85% du sol entier, et d'un procédé de lixiviation chimique sur la fraction fine (< 0,250 mm) du sol.

Dans le cadre de ce projet, le procédé d'attrition a été optimisé sur la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé, à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses. Selon les résultats obtenus, les conditions optimales d'attrition consistent en l'application de cinq étapes d'attrition (densité de pulpe (DP) = 40% (p.p<sup>-1</sup>), T = 25°C, t = 20 min et concentration en surfactant [Cocamidopropyl bétaïne, BW] = 2% (p.p<sup>-1</sup>)) suivies par une étape de rinçage

(DP = 40% (p.p<sup>-1</sup>), T = 25°C). Les boues d'attrition issues de ce procédé sont collectées et envoyées dans la fraction contaminée pour être traitées. Le procédé d'attrition optimisé permet d'enlever entre 18 et 89% du PCP et entre 20 et 76% des PCDDF dans le domaine de concentration initiale étudié et ce, quelle que soit la taille des particules (> 12 mm, 4-12 mm, 1-4 mm, 0,250-1 mm). Les faibles rendements d'extraction obtenus proviennent du traitement des fractions les plus grossières (> 12 mm) qui contiennent initialement peu de contaminants et ne présentent, par conséquent, pas de problème pour la réhabilitation des sites. Des essais complémentaires ont permis de mettre en évidence l'efficacité de ce procédé d'attrition pour le traitement de la fraction 1-4 mm de sols de nature différente (carbone organique total (COT), carbone inorganique total (CIT), pH, distribution granulométrique, origine industrielle diverse, teneurs initiales en contaminant (faible, modérée, élevée). Les rendements d'enlèvement obtenus varient entre 65 et 75% pour le PCP et entre 62 et 72% pour les PCDDF.

Le procédé d'attrition a également été testé en contre-courant sur la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé par du PCP et des PCDDF avec recirculation des effluents après traitement des eaux usées sortant de la première étape d'attrition par floculation-décantation à l'aide d'un flocculant de type polyacrylamide (0,04 g CMX 123.L<sup>-1</sup>). D'après les résultats obtenus au cours des 15 cycles d'attrition effectués, les rendements d'enlèvement du PCP et des PCDDF varient de 41 à 57% et de 41 à 50%, respectivement. De plus, la recirculation des effluents dans le procédé de traitement a permis de réduire de manière significative la consommation d'eau (78%) et de produits chimiques. Ces différents résultats confirment le potentiel intéressant de l'application d'un procédé d'attrition, simple et peu coûteux, pour le traitement des fractions grossières de sols contaminés par des métaux, du PCP et des PCDDF.

La fraction fine (< 0,250 mm) du sol est, quant-à-elle, traitée par lixiviation basique. Les conditions optimales de lixiviation ont été définies par Gabrielle Mercier, une étudiante à la maîtrise, comme suit : trois étapes de lavage (DP = 10% (p.p<sup>-1</sup>), [BW] = 3% (p.p<sup>-1</sup>), [NaOH] = 0,85 M, t = 2 h et T = 80°C) suivies par deux étapes de rinçage (DP = 10% (p.p<sup>-1</sup>), T = 80°C et t = 15 min). D'après les résultats obtenus au cours de ce projet, le procédé de lixiviation alcaline permet d'éliminer simultanément le PCP et les PCDDF présents dans les fractions fines (< 0,250 mm) de sols contaminés avec des rendements allant de 50 à 98% pour



le PCP et de 41 à 81% pour les PCDDF et ce, quelle que soit la nature du sol. Ces résultats sont valables dans le domaine de concentrations initiales étudié et pour la nature et le type de contamination étudié.

**Mots clés :** Sol contaminé; Procédé de décontamination; Attrition; Lixiviation alcaline; Pentachlorophénol; Dioxines et Furanés; Procédé en contre-courant.



## ABSTRACT

Over the last decades, the increase of wood preservation activities due to the growing industrial and domestic demand have led to the contamination of several sites around the world. Until recently, the most commonly used wood preservative agents were pentachlorophenol (PCP) and chromated copper arsenate (CCA). Consequently, contaminants that are mainly present on the sites of treated wood production or storage are PCP, polychlorodibenzo-para-dioxins (PCDD) and polychlorodibenzofurans (PCDF), the latter are by-products of PCP degradation and arsenic, chromium and copper, which are leached from CCA-treated wood. The growth of ecological interest, the lack of exploitable surfaces for new activities and the environmental regulations related to the management of contaminated soils favored the development of efficient and economically viable decontamination techniques able to allow the rehabilitation of wood preservation sites. To date, there is no economically viable technology, applied on an industrial scale, to effectively and simultaneously remove PCP, PCDDF, As, Cr and Cu from contaminated soils.

The objective of this work was to optimize a decontamination process to remove metals (As, Cr, Cu) and organic contaminants (PCP, PCDDF) from contaminated soils, using physical and chemical processes; regardless the initial level of contamination. This technology consists on the application of an attrition process on the coarse fractions ( $> 0.250$  mm) of soil, fractions that represent more than 85% of the entire soil, and a chemical leaching process applied on the fine fraction ( $< 0.250$  mm) of the soil.

In this project, the attrition process was optimized on the 1-4 mm soil fraction of a contaminated soil, using the response surface experimental methodology. According to our results, the optimum attrition conditions consist on applying five attrition steps (PD = 40% ( $w.w^{-1}$ ),  $T = 25^{\circ}C$ ,  $t = 20$  min and surfactant concentration [BW] = 2 % ( $w.w^{-1}$ )), followed by one rinsing step (pulp density (PD) = 40% ( $w.w^{-1}$ ),  $T = 25^{\circ}C$ ). Attrition sludge resulting from this process are collected and sent in the appropriate contaminated fraction to be treated. The optimized attrition process allowed the removals of 18 to 89% of PCP and 20 to 76% of PCDDF, whatever the particle size ( $> 12$  mm, 4-12 mm, 1-4 mm and 0.250-1 mm). Low removal yields

were obtained for the coarser fraction (> 12 mm), which initially contains low concentrations of contaminant and do not represent any problem for the rehabilitation of the site. Additional tests highlighted the effectiveness of this attrition process for the treatment of the 1-4 mm fraction of soils having different characteristics (total organic carbon (TOC), total inorganic carbon (TIC), pH, particle size distribution, industrial origins and initial contaminant levels (low, moderate and high)). Removal yields obtained varied from 65 to 75% for PCP and from 62 to 72% for PCDDF.

The counter-current attrition process was also studied on the 1-4 mm fraction of a soil contaminated by both PCP and PCDDF including the recirculation of the effluents after treatment of the wastewater emerging from the first attrition step by flocculation-decantation ( $0.04 \text{ g CMX } 123 \cdot \text{L}^{-1}$ ). According to the results obtained during the 15 cycles of attrition, the removal yields of PCP and PCDDF varied between 41 and 57% and between 41 and 50%, respectively. In addition, the recirculation of the effluents in the attrition process allowed a significant reduction of the consumption of water (78%) and chemical products. These results confirmed the interesting potential of the application of a simple and inexpensive attrition process for the treatment of the coarse fractions of soils contaminated by metals, PCP and PCDDF.

The fine fraction (< 0.250 mm) of soil contaminated by metals, PCP and PCDDF was treated by alkaline leaching. The optimum leaching conditions were defined by a M.Sc. Student as following: three leaching steps ( $\text{PD} = 10\% \text{ (w.w}^{-1}\text{)}$ ,  $[\text{BW}] = 3\% \text{ (w.w}^{-1}\text{)}$ ,  $[\text{NaOH}] = 0.85 \text{ M}$ ,  $t = 2 \text{ h}$  and  $T = 80^\circ\text{C}$ ) followed by two rinsing steps ( $\text{PD} = 10\% \text{ (w.w}^{-1}\text{)}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$  and  $t = 15 \text{ min}$ ). According to the results obtained during this project, the alkaline leaching process allowed the simultaneous removals of PCP and PCDDF initially present in the fine fraction (< 0.250 mm) of contaminated soils, with removal yields ranging from 50 to 98% for PCP and from 41 to 81% for PCDDF, regardless the nature of the soil. These results are valid in the domain of initial concentrations studied and for the nature and the type of contamination studied.

**Keywords:** Contaminated soil; Decontamination process; Attrition; Alkaline leaching; Pentachlorophenol; Dioxins; Furans; Counter-Current Process.

# TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS .....	III
REMERCIEMENTS .....	V
RÉSUMÉ .....	VII
ABSTRACT .....	XI
TABLE DES MATIÈRES .....	XIII
LISTE DES FIGURES .....	XVII
LISTE DES TABLEAUX .....	XIX
LISTE DES ÉQUATIONS .....	XXI
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	XXIII
INTRODUCTION .....	1
<b>1 CHAPITRE 1: SYNTHÈSE .....</b>	<b>3</b>
1.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....	3
<b>1.1.1 Contamination des sols.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2 Caractérisation et mobilité des contaminants dans le sol .....</b>	<b>4</b>
1.1.2.1 Pentachlorophénol.....	4
1.1.2.2 Dioxines et furanes (PCDD/F).....	6
1.1.2.3 Arsenic, Chrome et Cuivre.....	8
<b>1.1.3 Cadre réglementaire du Québec et gestion des sols contaminés.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1.4 Techniques de décontamination .....</b>	<b>13</b>
1.1.4.1 Immobilisation des contaminants.....	14
1.1.4.2 Méthodes de traitement des sols contaminés par des contaminants organiques .....	15
1.1.4.2.1 <i>Traitement thermique</i> .....	15
1.1.4.2.2 <i>Traitement biologique</i> .....	17
1.1.4.2.3 <i>Traitement chimique</i> .....	18
1.1.4.3 Méthodes de traitement des sols contaminés par des contaminants inorganiques .....	20
1.1.4.3.1 <i>Méthodes physiques d'enlèvement des métaux</i> .....	20
1.1.4.3.2 <i>Méthodes chimiques de solubilisation des métaux</i> .....	21
1.1.4.4 Traitements de sols contaminés par les composés organiques et inorganiques .....	23
<b>1.1.5 Méthodes de récupération des contaminants.....</b>	<b>25</b>
1.1.5.1.1 <i>Coagulation-précipitation</i> .....	25
1.1.5.1.2 <i>Échange ionique</i> .....	27
1.1.5.1.3 <i>Adsorption</i> .....	29
1.1.5.1.4 <i>Biodégradation</i> .....	29
1.2 OBJECTIFS DE RECHERCHE ET ORIGINALITÉ.....	31
1.3 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE .....	35
<b>1.3.1 Échantillonnage des sols et caractérisation .....</b>	<b>35</b>

<b>1.3.2</b>	<b><i>Procédé complet de traitement</i></b> .....	<b>36</b>
<b>1.3.3</b>	<b><i>Traitement des fractions grossières par attrition</i></b> .....	<b>39</b>
1.3.3.1	Optimisation des conditions opératoires du procédé d'attrition .....	39
1.3.3.2	Étude de la robustesse du procédé d'attrition optimisé .....	39
1.3.3.3	Recirculation des eaux usées d'attrition .....	41
<b>1.3.4</b>	<b><i>Traitement des particules fines des sols par lixiviation basique</i></b> .....	<b>42</b>
1.3.4.1	Description du procédé de lixiviation basique .....	42
1.3.4.2	Étude de la robustesse du procédé de lixiviation basique développé .....	42
<b>1.3.5</b>	<b><i>Méthodes analytiques</i></b> .....	<b>43</b>
1.4	RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	47
<b>1.4.1</b>	<b><i>Caractéristiques des sols</i></b> .....	<b>47</b>
<b>1.4.2</b>	<b><i>Traitement des fractions grossières des sols par attrition</i></b> .....	<b>49</b>
1.4.2.1	Optimisation des conditions opératoires du procédé d'attrition .....	49
1.4.2.2	Étude de la robustesse du procédé d'attrition optimisé .....	50
1.4.2.3	Recirculation des eaux usées d'attrition .....	51
<b>1.4.3</b>	<b><i>Traitement des particules fines des sols par lixiviation basique</i></b> .....	<b>52</b>
1.4.3.1	Étude de l'influence de la teneur initiale sur les performances du procédé de lixiviation basique optimisé .....	52
1.4.3.2	Étude de l'influence de la nature du sol sur les performances du procédé de lixiviation basique optimisé .....	53
<b>1.4.4</b>	<b><i>Procédé global</i></b> .....	<b>54</b>
1.5	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....	57
1.6	RÉFÉRENCES .....	61
<b>2</b>	<b>CHAPITRE 2</b> .....	<b>91</b>
2.1	RÉSUMÉ .....	93
2.2	ABSTRACT .....	94
2.3	INTRODUCTION .....	95
<b>2.3.1</b>	<b><i>Contamination of soils by PCP, PCDDF and metals</i></b> .....	<b>95</b>
<b>2.3.2</b>	<b><i>Type of contaminants</i></b> .....	<b>95</b>
<b>2.3.3</b>	<b><i>Treatment of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF</i></b> .....	<b>97</b>
2.4	MATERIAL AND METHODS .....	100
<b>2.4.1</b>	<b><i>Soil sampling and characterization</i></b> .....	<b>100</b>
<b>2.4.2</b>	<b><i>Attrition Decontamination Process</i></b> .....	<b>101</b>
<b>2.4.3</b>	<b><i>Optimization of the Attrition Parameters using experimental design methodology</i></b> .....	<b>102</b>
<b>2.4.4</b>	<b><i>Analytical Techniques</i></b> .....	<b>103</b>
2.5	RESULTS AND DISCUSSION .....	105
<b>2.5.1</b>	<b><i>Characterization of the soil S3</i></b> .....	<b>105</b>
<b>2.5.2</b>	<b><i>Evaluation of attrition parameters on contaminant removal performances</i></b> .....	<b>107</b>

2.5.2.1	Influence of operating parameters on the removal of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF .....	107
2.5.2.2	Effect of attrition conditions on the removal efficiency of each dioxin and furan congener .....	117
<b>2.5.3</b>	<b><i>Optimization of the operating conditions for the removal of PCP and PCDDF .....</i></b>	<b>119</b>
2.6	CONCLUSION .....	122
2.7	REFERENCES .....	123
<b>3</b>	<b>CHAPITRE 3 .....</b>	<b>131</b>
3.1	RÉSUMÉ .....	133
3.2	ABSTRACT .....	134
3.3	INTRODUCTION .....	135
<b>3.3.1</b>	<b><i>Pulp density .....</i></b>	<b>136</b>
<b>3.3.2</b>	<b><i>Temperature and stirring rate .....</i></b>	<b>137</b>
<b>3.3.3</b>	<b><i>Surfactant concentration .....</i></b>	<b>138</b>
<b>3.3.4</b>	<b><i>Particle size .....</i></b>	<b>138</b>
<b>3.3.5</b>	<b><i>Type of soil .....</i></b>	<b>139</b>
3.4	MATERIAL AND METHODS .....	140
<b>3.4.1</b>	<b><i>Soil sampling and characterization .....</i></b>	<b>140</b>
<b>3.4.2</b>	<b><i>Attrition decontamination process .....</i></b>	<b>141</b>
<b>3.4.3</b>	<b><i>Influence of soil parameters on the efficiency of the attrition process .....</i></b>	<b>143</b>
3.4.3.1	Influence of initial contaminant contents .....	143
3.4.3.2	Influence of particle size .....	143
3.4.3.3	Effect of the nature of soils .....	143
<b>3.4.4</b>	<b><i>Analytical methods .....</i></b>	<b>144</b>
3.5	RESULTS AND DISCUSSION .....	146
<b>3.5.1</b>	<b><i>Influence of initial contaminant contents on the performance of the attrition process .....</i></b>	<b>146</b>
<b>3.5.2</b>	<b><i>Influence of the particle size on the performance of the attrition process .....</i></b>	<b>152</b>
<b>3.5.3</b>	<b><i>Influence of the nature of soils on the performance of the attrition process .....</i></b>	<b>156</b>
3.6	CONCLUSION .....	162
3.7	REFERENCES .....	164
<b>4</b>	<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>171</b>
4.1	RÉSUMÉ .....	173
4.2	ABSTRACT .....	174
4.3	INTRODUCTION .....	175
4.4	MATERIALS AND METHODS .....	177
<b>4.4.1</b>	<b><i>Soil sampling and characterization .....</i></b>	<b>177</b>
<b>4.4.2</b>	<b><i>Counter-current attrition process .....</i></b>	<b>178</b>
<b>4.4.3</b>	<b><i>Removal of contaminants from attrition wastewaters by coagulation-flocculation .....</i></b>	<b>180</b>

<b>4.4.4</b>	<b>Analytical methods</b> .....	<b>181</b>
4.5	RESULTS AND DISCUSSION .....	182
<b>4.5.1</b>	<b>Soil characterization</b> .....	<b>182</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Counter-current attrition process</b> .....	<b>183</b>
4.5.2.1	Changes in the performance of the attrition process with the reuse of ATW .....	183
4.5.2.2	Water consumption and mass balance .....	186
<b>4.5.3</b>	<b>Optimization of removal of contaminants from attrition water</b> .....	<b>187</b>
4.6	CONCLUSIONS .....	192
4.7	REFERENCES .....	193
<b>5</b>	<b>CHAPITRE V</b> .....	<b>199</b>
5.1	RÉSUMÉ.....	201
5.2	ABSTRACT .....	202
5.3	INTRODUCTION .....	203
5.4	MATERIALS AND METHODS .....	205
<b>5.4.1</b>	<b>Soil sampling and characterization</b> .....	<b>205</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Chemical leaching process</b> .....	<b>206</b>
<b>5.4.3</b>	<b>Influence of soil parameters on the efficiency of the leaching process</b> .....	<b>208</b>
5.4.3.1	Influence of initial contaminant contents .....	208
5.4.3.2	Influence of the type of soil on the efficiency of the leaching process .....	208
5.5	ANALYTICAL METHODS.....	208
5.6	STATISTICAL ANALYSIS .....	209
5.7	RESULTS AND DISCUSSION .....	211
<b>5.7.1</b>	<b>Influence of the initial contaminant level on the performance of the leaching process</b> .....	<b>211</b>
5.7.1.1	Characterization of soils.....	211
5.7.1.2	Leaching performance .....	214
<b>5.7.2</b>	<b>Influence of the nature of soils on the performance of the leaching process</b> .....	<b>218</b>
5.7.2.1	Characterization of the soil samples .....	218
5.7.2.2	Leaching experiments .....	219
5.8	CONCLUSIONS .....	224
5.9	REFERENCES .....	226
<b>ANNEXE 1</b>	.....	<b>231</b>
<b>ANNEXE 2</b>	.....	<b>237</b>
<b>ANNEXE 3</b>	.....	<b>243</b>
<b>ANNEXE 4</b>	.....	<b>247</b>
<b>ANNEXE 5</b>	.....	<b>251</b>



## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1	Structures chimiques et numérotation des dioxines et furanes (INSERM, 2000).....	6
Figure 1-2	Schéma complet du procédé de décontamination des sols.....	38
Figure 1-3	Répartition massique des différentes fractions granulométriques des sols S1, S2, S3, S4 et S5.....	48
Figure 2-1	Variation between the experimental and the predicted removal yields for PCP (Fig 2-1a) and PCDDF (Fig. 2-1b) from the 1-4 mm soil fraction.....	114
Figure 2-2	Surface response of the PCP removal efficiency as a function of the temperature and the concentration of BW (ratio of the solid/liquid = 30% (w.w <sup>-1</sup> )) (Fig. 2-2a) and as a function of the temperature and ratio of the solid/liquid (concentration of BW = 1.5% (w.w <sup>-1</sup> )) (Fig. 2-2b) .....	115
Figure 2-3	Surface response of the PCDDF removal efficiency as a function of the temperature and the concentration of BW (ratio of the solid/liquid = 30% (w.w <sup>-1</sup> )) (Fig. 2-3a) and as a function of the temperature and ratio of the solid/liquid (concentration of BW = 1.5% (w.w <sup>-1</sup> )) (Fig. 2-3b).....	116
Figure 3-1	Flowsheet of the attrition process developed for the decontamination of the coarse particles (> 0.250 mm) of soils contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF.....	142
Figure 3-2	Correlation between the amounts of contaminant removed and the initial amounts of PCP (a) and PCDDF (b) present in the 1-4 mm soil fraction for the soils S1, S2, S3, S4 and S5 (1-4 mm soil fraction, mass of soil fraction used = 2 kg, 5 attrition steps of 20 min each, T = 25°C, PD = 40% (w.w <sup>-1</sup> ), [BW] = 2% (w.w <sup>-1</sup> )) .....	151
Figure 3-3	Correlation between the amounts of contaminant removed from the coarse fractions (> 0.250 mm) and the initial amounts of PCP (a) and PCDDF (b) for the soils S1, S2, S3, S4 and S5 (5 attrition steps of 20 min each, T = 25°C, PD = 40% (w.w <sup>-1</sup> ), [BW] = 2% (w.w <sup>-1</sup> )).....	155
Figure 3-4	Mass proportion of the coarse fractions (>12, 4-12, 1-4, 0.250-1 and <0.250 mm) of the soils F1, F2 and F3.....	157
Figure 3-5	Initial and final concentrations of PCP (a) and PCDDF (b) measured in the 1-4 mm soil fraction of the soils F1, F2 and F3 and the associated removal yields .....	159
Figure 3-6	The particle size distribution determined by laser granulometer of the attrition sludge of the 1-4 mm fraction of soils F1, F2 and F3 .....	161
Figure 4-1	Schematic representation of the counter-current attrition process (CCAP) including five attrition steps, a rinsing step and the treatment of the attrition water by	

flocculation performed on the 1-4-mm J3 soil fraction ( $[As]_0 = 15 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[Cr]_0 = 23 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[Cu]_0 = 52 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[PCP]_0 = 9.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[PCDDF]_0 = 3,860 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$  ..179

Figure 4-2	PCP and PCDDF concentrations and the corresponding removal yields obtained during 15 loops of the counter-current attrition process (CCAP) on the 1-4-mm soil fraction, including the treatment of the attrition effluent by coagulation/flocculation (five attrition steps, PD = 40% (w w <sup>-1</sup> ), $[As]_0 = 15 \text{ mg kg}^{-1}$ , $[Cr]_0 = 23 \text{ mg kg}^{-1}$ , $[Cu]_0 = 52 \text{ mg kg}^{-1}$ , $[PCP]_0 = 9.5 \text{ mg kg}^{-1}$ , $[PCDDF]_0 = 3,860 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$ ) ..179
Figure 5-1	Flow sheet of the leaching process developed for the decontamination of the fine fraction (< 0.250 mm) of contaminated soils .....207
Figure 5-2	Correlation between the amounts of contaminant removed from the fine fraction and the initial amounts of PCP (a) and PCDDF (b) for the soils S1, S2, S3, S4 and S5 .....217
Figure 5-3	Initial and final concentrations of PCP (a) and PCDDF (b) measured in the fine fraction (< 0.250 mm) of the soils F1, F2 and F3 and the associated removal yields .....221
Figure 5-4	Particle size distribution (%) of the fine fraction of the soils F1, F2 and F3.....223

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1	Propriétés physico-chimiques du PCP .....	4
Tableau 1-2	Critères du Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains (MDDELCC, 2016b) et du Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés .....	12
Tableau 1-3	Récapitulatif des techniques destructives et séparatives développées .....	14
Tableau 1-4	Teneurs en contaminants avant et après traitement dans les sols entiers, S1, S2, S3, S4 et S5, ainsi que les rendements d'enlèvement (%) .....	56
Table 2-1	Experimental region and levels of independent factors defined for the optimization of the attrition process on the 1 – 4 mm soil fraction .....	103
Table 2-2	Particle size and element concentrations measured in S3 .....	105
Table 2-3	Initial levels, toxicity equivalency factor and associated TEQ for each 2,3,7,8-PCDD/F congener present in the fraction 1–4 mm of the soil S3 .....	106
Table 2-4	Experimental design and contaminant removal yields from the fraction 1 – 4 mm of the soil S3 obtained after treatment by attrition (Initial contaminant levels As : $55 \pm 2 \text{ mg.kg}^{-1}$ , Cr : $64 \pm 7 \text{ mg.kg}^{-1}$ , Cu : $160 \pm 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ and PCP : $8.7 \pm 2.3 \text{ mg.kg}^{-1}$ , PCDDF : $5,719 \pm 180 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$ ) .....	108
Table 2-5	Variance analysis (ANOVA) for quadratic models established to predict PCP and PCDDF removals from the 1 – 4 mm contaminated soil fraction by attrition.....	110
Table 2-6	Variance analysis (ANOVA) for significant quadratic models established for the removals of 11 PCDDF from the 1 – 4 mm contaminated soil fraction by attrition (A: Temperature – B: Surfactant – C: Pulp density).....	118
Table 2-7	Solutions suggested by the Design-Expert 8.0 software to maximize the PCP and PCDDF removal efficiencies from the fraction 1-4 mm of the soil S3 by attrition .....	120
Table 2-8	Comparison of the predicted and experimental PCP and PCDDF removal yields obtained by attrition using the optimal operating conditions (T = 25°C, BW = 2% (w.v <sup>-1</sup> ) and DP = 40% (w.w <sup>-1</sup> ) - [PCP] <sub>i</sub> = $8.7 \pm 2.9 \text{ mg.kg}^{-1}$ and [PCDDF] <sub>i</sub> = $5,719 \pm 180 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$ ) .....	121
Table 3-1	Soil parameters and initial metal (mg.kg <sup>-1</sup> ), PCP (mg.kg <sup>-1</sup> ) and PCDDF (ng TEQ.kg <sup>-1</sup> ) contents in the 1-4 mm fraction of the soils S1, S2, S3, S4 and S5 .....	148
Table 3-2	Toxicity equivalency factor and associated TEQ for each dioxin or furan initially present in the 1-4 mm soil fraction of S1, S2, S3, S4 and S5 samples.....	148

Table 3-3	Mass proportions, initial contaminant contents measured in the coarse fractions of the soils S1, S2, S3, S4 and S5 and the removal yields (RY) obtained after the attrition process .....	153
Table 3-4	Soil parameters and initial inorganic contaminant ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) contents present in the 1-4 mm fraction of the soils F1, F2 and F3 .....	158
Table 4-1	Soil parameters and contaminant contents measured in the 1-4 mm J3 soil fraction .....	182
Table 4-2	Mass balance of the fifteenth cycle of counter current attrition process (CCLP) with attrition's effluent treatment including five attrition steps and one rinsing step .....	187
Table 4-3	Total suspended solids (TSS) concentrations ( $\text{g L}^{-1}$ ) measured in the supernatant emerging from the treatment of the attrition wastewater step 1 (ATW 1) performed in the presence of different flocculants at a concentration of $0.02 \text{ g L}^{-1}$ (ATW 1 produced during the first step of attrition treatment performed using tap water, $\text{PD} = 40\% (\text{w w}^{-1})$ , $[\text{BW}] = 2\% (\text{w w}^{-1})$ , $t = 20 \text{ min}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , fraction 1-4 mm of the soil J3).....	188
Table 4-4	Residual concentration of suspended matter present in the effluent after treatment of attrition wastewater step 1 (ATW 1) by coagulation/flocculation using different amounts of cationic polymers in the presence or the absence of coagulant ( $\text{FeCl}_3$ ) .....	189
Table 4-5	Concentrations of total suspended solids (TSS), metals, PCP and PCDDF present in the attrition wastewater step 1 (ATW 1) before and after treatment by flocculation in the presence of $0.04 \text{ g L}^{-1}$ of a cationic polymer CMX 123.....	190
Table 4-6	Toxicity equivalency factor (TEF), concentrations ( $\text{ng TEQ L}^{-1}$ ), and removal yields (%) obtained for each dioxin or furan congener present in attrition wastewater step 1 (ATW 1) before and after treatment by flocculation in the presence of a cationic polymer ( $[\text{CMX 123}] = 0.04 \text{ g L}^{-1}$ ) .....	191
Table 5-1	Standard soil parameters and initial organic contaminant contents measured in the fine fraction ( $< 0.250 \text{ mm}$ ) of the soils S1, S2, S3, S4 and S5 .....	211
Table 5-2	Initial and final concentration of inorganic contaminant present in the five soils (S1, S2, S3, S4 and S5) and the associated removal yields obtained after treatment by leaching (fraction $< 0.250 \text{ mm}$ , $t = 2 \text{ h}$ , $T = 80^\circ\text{C}$ , $\text{PD} = 10\% (\text{w.w}^{-1})$ , $[\text{BW}] = 3\% (\text{w.w}^{-1})$ , $[\text{NaOH}] = 0.85 \text{ M}$ ) .....	212
Table 5-3	Toxicity equivalency factor and associated TEQ for each dioxin or furan present in the fraction $< 0.250 \text{ mm}$ soil fraction of the soils S1, S2, S3, S4 and S5.....	214
Table 5-4	Soil parameters and contaminant contents in $< 0.250 \text{ mm}$ fraction of F1, F2 and F3 soils .....	219

## LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1-1	Détermination de la concentration en PCDDF dans des échantillons solides ou liquides	8
Équation 1-2	Réaction de précipitation des métaux divalents ( $M^{2+}$ ) sous forme d'hydroxydes .....	26
Équation 1-3	Détermination du rendement d'enlèvement .....	45



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-Tétrachlorodibenzodioxine
2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-Tétrachlorodibenzofurane
ACC	Arséniate de cuivre chromaté
AT	Attrition
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
ATW	<i>Attrition water</i>
ATW 1	<i>Attrition water emerging from the first attrition step</i>
BW	Cocamidopropylbétaine
CAS	Cocamidopropylhydroxysultaine
CCA	<i>Chromated copper arsenate</i>
CCAP	<i>Counter-current attrition process</i>
CCME	Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CEC	Capacité d'échange cationique
CIT	Carbone inorganique total
COT	Carbone organique total
CT	Carbone total
DL <sub>50</sub>	Dose létale 50%
DP	Densité de pulpe
EUAT	Eau usée d'attrition
EDSS	Acide éthylènediamine-N-N'-disuccinique
EDTA	Acide éthylène-diamine-tétra-acétique
FET	Facteur d'équivalence toxique
GTC	Gestion des terrains contaminés
HAPC	Hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés
HAPs	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
ICP-AES	Spectrophotométrie à émission de plasma induit
<i>ICP-AES</i>	<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>
IDA	Iminodiacétique
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INSERM	Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale
LCPE	<i>Loi canadienne sur la protection de l'environnement</i>
LPN	Liste de priorité nationale
LQE	Loi sur la qualité de l'environnement
MDDELCC	Ministère du développement durable de l'environnement et Lutte contre les Changements Climatiques

MeOH	Méthanol
MO	Matière organique
<i>NPL</i>	<i>National priority list</i>
OCDD	Octachlorodibenzo-p-dioxine
OMS	Organisation mondiale de la santé
PACC	Procédé d'attrition en contre-courant
<i>PAHs</i>	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i>
PCDD	Polychlorodibenzo-para-dioxines
PCDDF	Dioxines et furanes
PCDF	Polychlorodibenzofuranes
PCP	Pentachlorophénol
<i>PD</i>	<i>Pulp density</i>
PEHD	Polyéthylène à haute densité
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
POP	Polluant organique persistant
RPRT	Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains
SDS	Sodium dodécylsulfate
S/S	Stabilisation/solidification
S/L	Ratio solide/liquide
TCDD	Tétrachlorodioxines
<i>TEQ</i>	<i>Toxicity equivalent quantity</i>
<i>TIC</i>	<i>Total inorganic carbon</i>
tm	Tonne métrique
<i>TOC</i>	<i>Total organic carbon</i>
tst	Tonne de sol traité
TX-100	Triton X-100
UE	Union européenne
<i>US EPA</i>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultraviolet



## INTRODUCTION

La contamination du sol par des métaux (As, Cr et Cu), du pentachlorophénol (PCP), des polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) peut être liée à l'industrie de la préservation du bois. Dans les dernières décennies, entre 3 000 et 3 500 usines de préservation du bois ont été en service à travers le monde entier, et plus particulièrement au Canada (54 usines), aux États-Unis, en France et en Nouvelle-Zélande (PNUE, 1994; WPC, 2016).

En général, le bois traité est imprégné à l'aide d'agents de préservation organiques et/ou inorganiques afin de prolonger sa durée de vie. Parmi les agents à base d'huile utilisés, nous pouvons citer la créosote et le pentachlorophénol, deux agents largement utilisés à travers le monde jusque dans les années 70. De nos jours, ces agents de préservation à base d'huile ne représentent plus que 17% de la production canadienne du bois traité (Morris et Wang, 2006). Présentement, la majorité du bois traité est imprégné à l'aide d'agents inorganiques (83% de la production canadienne de bois traité). Au cours de ces dernières années, l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) a été largement commercialisé pour des applications industrielles dans le monde entier. Parmi les différentes formulations développées, l'ACC de type C, constitué de 19% d'oxyde de cuivre (CuO), 31% d'oxyde d'arsenic (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et 50% d'oxyde de chrome (CrO<sub>3</sub>), est le plus commercialisé à travers le monde (Freeman et al., 2003). La présence d'As, de Cr, de Cu et de PCP dans les sols situés à proximité d'ouvrages en bois traité, est principalement due au lessivage du bois traité lorsqu'il est exposé à la pluie ou aux conditions climatiques ainsi qu'à la dégradation du bois au fil des années. Les dioxines et furanes (PCDDF) sont les principales impuretés présentes dans la formulation de PCP. Les sites contaminés par l'ACC, le PCP et les PCDDF représentent un défi important pour le développement et l'aménagement urbain.

De nos jours, la gestion la plus simple pour les sols contaminés par l'ACC (As, Cr, Cu), le PCP et les PCDDF consiste en leur excavation et leur enfouissement dans des sites d'enfouissement appropriés. Cependant, cette solution n'est pas permanente en raison du suivi environnemental lié à la toxicité de ces composés pour l'environnement et la santé humaine. Les techniques destructives, incluant les méthodes d'incinération ou de déchloration, se sont

avérées efficaces pour l'enlèvement des contaminants organiques tels que le PCP et les PCDDF, mais elles ne sont pas applicables à l'enlèvement des contaminants inorganiques. De plus, ces méthodes sont très onéreuses. Les procédés de bioremédiation, quant-à-eux, s'avèrent efficaces pour l'enlèvement de ces contaminants (As, Cr, Cu, PCP et/ou PCDDF) lorsqu'ils sont présents en de faibles concentrations et nécessitent bien souvent de longues périodes (quelques semaines à plusieurs mois). L'utilisation de procédés chimiques semble être une option intéressante mais elle peut s'avérer parfois onéreuse en fonction des produits chimiques envisagés. La présence à la fois de contaminants organiques et inorganiques complique la décontamination des sols. En effet, une extraction séquentielle est souvent recommandée, mais le procédé devient plus coûteux. De plus, ces contaminants organiques et inorganiques présentent des propriétés physico-chimiques très différentes, ce qui limite la sélection d'un procédé de traitement efficace. De nos jours, aucun procédé chimique de traitement pour les sols contaminés par l'ACC, le PCP et les PCDDF n'est exploité à une échelle commerciale à travers le monde selon la revue de la documentation.

L'objectif de ce travail est de développer un procédé de traitement économiquement viable pour enlever simultanément les métaux, le PCP et les PCDDF présents dans les sols contaminés. Ce procédé devra être compétitif sur le plan économique face aux traitements thermiques et à l'enfouissement. Par conséquent, ce projet de recherche se concentre à développer un procédé physique efficace et simple pour le traitement des fractions grossières, représentant plus de 85% du sol entier et de traiter uniquement les fractions fines (seulement 15% du sol) par lixiviation chimique afin de réduire les coûts de traitement sans pour autant perdre en efficacité de traitement par rapport aux procédés conventionnels.

# 1 CHAPITRE 1: SYNTHÈSE

## 1.1 Revue bibliographique

### 1.1.1 Contamination des sols

La présence de pentachlorophénol (PCP), de dioxines et furanes (PCDDF) ainsi que de métaux et/ou métalloïdes (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn, etc.) dans les sols est très répandue et souvent attribuée aux activités industrielles, à l'élimination des déchets dangereux, aux déversements accidentels ainsi qu'au lessivage *in-situ* des produits de préservation du bois (ATSDR, 2001; CCME, 1997; Coronas et al., 2016; Han et al., 2002). Plusieurs études ont montré des concentrations élevées en PCP dans des sols contaminés suite à des activités de préservation du bois (CCME, 1997; Duchesne, 2013; Ottosen et al., 2002; Reynier et al., 2013a). Aux États-Unis, parmi les 1 585 sites classés sur la Liste de Priorité Nationale (LPN) d'intervention, 313 sites présentent une sérieuse contamination en PCP (ATSDR, 2001). Les dioxines et furanes sont des impuretés présentes dans les produits chlorés, incluant le PCP (INSERM, 2000; Isoaari, 2004; Urban et al., 2014). Au cours de ces dernières années, de nombreux sites contaminés par des dioxines ont été classés dans la Liste de Priorité Nationale (USEPA, 1991). Plusieurs études ont mis en évidence la présence de métaux (As, Cr et Cu) à des concentrations très élevées dans des sols situés à proximité d'ouvrages en bois traités (Chirenje et al., 2003; Cooper et Ung, 1997; Lespagnol, 2003; Solo-Gabriele et al., 2003; Stilwell et Gorny, 1997). Au Québec, la principale source d'information est le " *Système de gestion des terrains contaminés* " (Système GTC) du Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte aux changements climatiques (MDDELCC). Selon ce système GTC, sur les 10 028 cas rapportés, 55 sites sont contaminés par du PCP, 41 sites sont contaminés par des PCDDF et 1 715 sites sont contaminés par de l'As, du Cr et du Cu (MDDELCC, 2016a).

## 1.1.2 Caractérisation et mobilité des contaminants dans le sol

### 1.1.2.1 Pentachlorophénol

Le PCP est un composé organochloré qui fait partie de la famille des chlorophénols. Sa formule chimique est  $C_6HCl_5O$ . Le PCP est produit par la chlorination du phénol en utilisant un catalyseur à une température supérieure à 191°C, mais ce processus ne conduit pas à une chlorination complète du phénol et le PCP commercial est pur à 90% (Environnement Canada, 2004). Les principales impuretés présentes dans la composition du PCP sont les chlorophénols, les polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDD), les polychlorodibenzofuranes (PCDF) ainsi que quelques traces d'hexachlorobenzène (Fisher, 1991). Le PCP est considéré comme étant le principal précurseur de la synthèse des dioxines (Altarawneh et al., 2009). Dans les années 1980, la production mondiale de PCP était estimée à  $5 \times 10^7$  kg.an<sup>-1</sup> (Hedtke, 1986). Le Tableau 1-1 présente les propriétés physico-chimiques du PCP.

**Tableau 1-1 Propriétés physico-chimiques du PCP**

CAS	87-86-5
Masse moléculaire	266,4 g.mol <sup>-1</sup> (CCME, 1997)
Température de fusion	188 à 191 °C
Température d'ébullition	310°C (Tissier et al., 2005)
Odeur	Très piquant si chauffé (ATSDR, 2001)
Masse volumique	1,978 g/cm <sup>3</sup> à 22-24°C (ATSDR, 2001)
Pression de vapeur	$41 \times 10^{-4}$ à $51 \times 10^{-4}$ Pa à 20°C (Tissier et al., 2005)
Octanol/eau (Log Kow)	5,0 (Tissier et al., 2005)
Coefficient d'adsorption (Log Koc)	6 - 11 (élevé) (Tissier et al., 2005)
pKa	4,75 à 25°C (OMS, 2003)
Solubilité dans l'eau (à 20°C)	14 mg.L <sup>-1</sup> (pH 5) (OMS, 2003) 2,00 g.L <sup>-1</sup> (pH 7) (OMS, 2003) 330 g.L <sup>-1</sup> (pH > 13)

La solubilité du PCP dans l'eau augmente avec le pH. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), le PCP est un acide faible ayant une constante d'acidité faible ( $pK_a = 4,75$ ). Sous sa forme protonée, le PCP est peu soluble ( $14 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Par contre, à pH basique, sa solubilité devient très élevée ( $330 \text{ g.L}^{-1}$ ), il est alors présent dans l'eau sous sa forme de pentachlorophénate (OMS, 2003). Sous cette forme anionique, le PCP est fortement dissocié et facilement lessivable par les eaux de pluie et de ruissellement (Fabre et al., 1990). Sa solubilité augmente également avec la température. Fabre et al. (1990) ont mis en évidence une augmentation de la solubilité du PCP de 14 à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  lors de l'augmentation de la température de 20 à  $30^\circ\text{C}$  à pH 5. Le pentachlorophénol est un composé hydrophobe ( $\text{Log Kow} = 5,0$ ). Il est très soluble dans la plupart des solvants organiques, tels que les alcools, les éthers et le benzène (ATSDR, 2001). En plus, ce composé est caractérisé par un coefficient d'adsorption élevé ( $6 < \text{Log Koc} < 11$ ) (Tissier et al., 2005).

Le PCP est un composé peu volatil. En effet, il est transporté dans l'environnement par l'eau ou il est lié aux particules fines du sol. La migration du PCP dans le sol dépend principalement de l'acidité de ce dernier (ASTDR, 2001). En effet, la forme protonée du PCP favorise son adsorption aux particules du sol, augmentant ainsi sa biodisponibilité (CCME, 1997; Fabre et al., 1990; INERIS, 2005a). Cette adsorption est principalement due aux interactions électrostatiques et aux liaisons hydrogènes intermoléculaires entre le PCP et les acides organiques présents dans les sols (Subramanian, 2007). En effet, l'adsorption du PCP augmente avec la teneur en carbone organique présent dans le sol (Banerji et al., 1993).

Le PCP adsorbé sur les particules de sol peut être biodégradé particulièrement sous des conditions aérobies (ATSDR, 2001) ou par photolyse (INERIS, 2011). Toutefois, la biodégradation et la photolyse sont des processus de dégradation naturelle qui nécessitent de longues périodes (quelques jours à plusieurs mois) (ATSDR, 2001). En effet, selon l'étude réalisée par Augustijn-Beckers et al. (1994), le PCP se dégrade naturellement dans l'environnement avec une demi-vie de 45 jours et a tendance à persister dans les sols et les sédiments.

Dans de nombreux pays à travers le monde, le PCP a été classé comme polluant prioritaire ayant des risques potentiels pour la santé humaine (UE, 2000; USEPA, 2003; Zheng et al., 2011). La présence de plusieurs impuretés dans les formulations du PCP est la principale raison expliquant la difficulté de conclure concernant les effets toxicologiques du PCP (CCME, 1997). Ce produit est connu pour être tératogène pour l'embryon et responsable de malformations fœtales irréversibles (INRS-Géoressources et CRM, 1997). L'exposition à des concentrations élevées de PCP peut provoquer des effets nocifs sur le foie, les reins et le tractus gastro-intestinal. Le contact avec ce composé peut aussi causer des problèmes de reproduction, endommager le système immunitaire et peut même causer la mort ( $DL_{50} = 29 \text{ mg.kg}^{-1}$  chez l'homme) (CCME, 1997; INERIS, 2011; Santé Canada, 1987).

### 1.1.2.2 Dioxines et furanes (PCDD/F)

Les polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) sont deux familles de composés polycycliques chlorés ayant une structure moléculaire et des propriétés physico-chimiques similaires (Fries, 1995). Les PCDD/F appartiennent à la famille chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés (HAPC), désignée sous le terme générique de dioxines dans la suite de ce manuscrit. Les masses molaires des PCDD et des PCDF varient entre 203 et  $460 \text{ g.mol}^{-1}$ . Dans les congénères de PCDD et PCDF, les atomes de chlore peuvent occuper une à huit positions différentes sur les noyaux benzéniques (INSERM, 2000) tel qu'indiqué dans la Figure 1-1. En fonction du nombre d'atomes de chlore et de leur position, 75 congénères différents de PCDD et 135 congénères de PCDF ont été répertoriés (CCME, 2002).

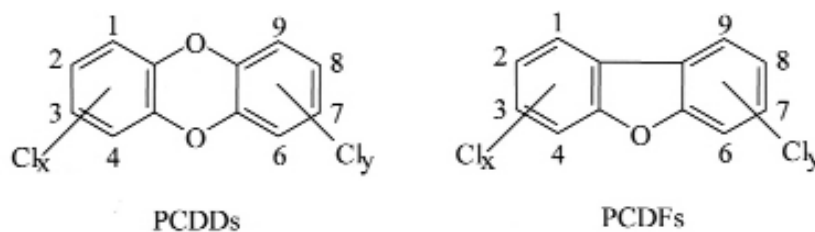


Figure 1-1 Structures chimiques et numérotation des dioxines et furanes (INSERM, 2000)

Les dioxines sont des composés très résistants à la biodégradation. Ainsi, ils s'accumulent facilement dans l'environnement. Leurs demi-vies dans l'atmosphère et le sol est de l'ordre de 5 à 15 ans (Bruckmann et al., 2013; Jones et Sewart, 1997). Ces dioxines sont des composés hydrophobes ayant des coefficients de partage ( $K_{ow}$ ) élevés et une solubilité dans l'eau très limitée (ATSDR, 1998). La solubilité des dioxines est proportionnelle au nombre d'atomes de chlore présents dans la molécule. En effet, la solubilité dans l'eau à 25°C de la 1,4-dibenzo-p-dioxine est égale à 0,87 mg.L<sup>-1</sup> alors que la solubilité de l'octachlorodibenzo-p-dioxine (OCDD) est égale à 0,74 x 10<sup>-7</sup> mg.L<sup>-1</sup> (CCME, 2002). La solubilité des PCDDF dans les solvants organiques chlorés et non chlorés est plus importante.

Du fait de leurs propriétés hydrophobes et denses, les PCDDF sont facilement adsorbés par les particules en suspension hydrophobes (riches en matière organique) présentes dans l'eau ou peuvent être déposés par sédimentation (Kim et al., 2009). L'adsorption des PCDDF aux particules du sol est favorable en raison de leurs propriétés hydrophobes et devient de plus en plus forte au fur et à mesure que le nombre d'atomes de chlore augmente; limitant ainsi le processus de biodégradation des PCDDF fortement substitués (INSERM, 2000). Les PCDDF adsorbés aux particules du sol seront mobilisés ou transportés par l'eau (matière organique dissoute ou particules en suspension de sol) ou par l'air (particules fines de sol) (UK Environment Agency, 2009). La faible solubilité et la haute hydrophobicité des PCDDF peuvent expliquer la persistance de ces composés dans l'environnement (ATSDR, 1998). Les PCDDF sont des molécules stables à des températures allant jusqu'à 800°C, leur destruction est complète à des températures supérieures à 1 300°C (INSERM, 2000).

Les dioxines appartiennent au groupe des polluants organiques persistants (POPs). Parmi les 210 congénères de PCDDF, seules 17 molécules (7 PCDD et 10 PCDF) sont considérées comme toxiques pour l'homme. Le nombre d'atomes de chlore substitués à la molécule ainsi que leur position joue un rôle très important sur la toxicité des PCDDF (ATSDR, 1998). Leur toxicité diminue fortement lorsque la molécule est substituée par plus de 5 atomes de chlore (INSERM, 2000). Un facteur d'équivalence toxique (FET) a été mis en place dans le but de définir le degré de toxicité de chaque congénère de PCDDF. Ce facteur exprime la toxicité de chaque congénère de dioxines et de furanes en fonction de la toxicité de la dioxine la plus toxique (2,3,7,8-TCDD).

La concentration des PCDDF présents dans la matrice peut ainsi être calculée à partir des différents facteurs d'équivalence toxique selon l'Équation 1-1 (CCME, 2002).

**Équation 1-1 Détermination de la concentration en PCDDF dans des échantillons solides ou liquides**

$$\acute{E}T_{total} = \sum_{i=1}^n (C_i \times F\acute{E}T_i)$$

où «  $\acute{E}T_{total}$  » représente la teneur en PCDDF dans un échantillon solide ou liquide, "  $C_i$  " représente la concentration de chaque congénère de dioxine ou de furane considéré et "  $F\acute{E}T_i$  " représente le facteur d'équivalence toxique de chaque congénère toxique (7 PCDD et 10 PCDF).

**1.1.2.3 Arsenic, Chrome et Cuivre**

L'arsenic (As) est un métalloïde dont la masse atomique est de  $74,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sous forme dissoute, les formes inorganiques de l'arsenic les plus courantes sont les composés d'arsénite (As(III)) et d'arséniate (As(V)) (LCPE, 1993). Parmi les espèces d'arséniate inorganiques, nous pouvons citer  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (acide arsénique),  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$ , tandis que; les espèces d'arsénite inorganiques incluent  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (acide arsénieux),  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  et  $\text{HAsO}_3^{2-}$ . Dans un milieu oxydant, l'As se trouve principalement sous sa forme pentavalente, alors que; sous des conditions réductrices, les espèces de l'As(III) prédominent. Les composés d'arsénite sont plus mobiles que les composés d'arséniate. Dans le bois traité à l'ACC, l'As est présent sous sa forme pentavalente et plusieurs études ont mis en évidence que l'As est lessivé du bois traité sous sa forme pentavalente (Henke, 2009). Selon de nombreuses études, l'As(V) est principalement fixé sur le sol par adsorption aux oxydes et aux hydroxydes d'aluminium, de manganèse ou de fer. Généralement, les différents composés de l'As(V) sont préférentiellement adsorbés aux particules argileuses et aux fractions résiduelles du sol, fractions composées essentiellement des minéraux silicatés primaires et secondaires (ATSDR, 2007; Henke, 2009). Récemment,



Reynier et al. (2013b) ont montré que l'As est principalement présent dans la fraction résiduelle ou fixé à la matière organique contenue dans le sol étudié.

Certains composés de l'As ont été identifiés comme étant des substances dangereuses pour la santé humaine (ATSDR, 2007). Plusieurs composés de l'As sont cancérigènes et peuvent causer des cancers de la peau, du foie, des reins ou de la vessie (Brown et al., 2002). D'autres effets ont aussi été rapportés dans la littérature, tels que des maladies cardiovasculaires, du diabète (Henke, 2009), des dommages aux systèmes nerveux ou immunitaire. En général, les espèces inorganiques de l'As(III) sont plus toxiques, mais plus mobiles dans l'environnement que celles de l'As(V) (INERIS, 2010). Selon l'OMS (2008), la concentration limite de l'As recommandée dans l'eau potable est  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le chrome (Cr) est un métal de transition, sa masse atomique est  $51,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le chrome présente cinq états d'oxydation dont les plus répandus dans l'environnement et dans l'industrie de préservation du bois sont le Cr(+III) et le Cr(+VI). En solution aqueuse, le chrome trivalent peut être présent sous forme d'hydroxyde de chrome ( $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\text{Cr(OH)}_4^-$ ) ou d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), dépendamment du pH et du potentiel d'oxydoréduction de la solution. De plus, le Cr(III) peut aussi former des complexes stables avec les ions sulfates ( $\text{CrSO}_4^+$ ), ammoniums ( $\text{Cr(NH}_3)_6^{3+}$ ), cyanures, sulfo-cyanures, chlorures ( $\text{CrOHCl}_2$ ) et fluorures (Lespagnol, 2003). Pour le chrome hexavalent, les formes majoritaires trouvées dans l'environnement comprennent  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Le chrome est moins soluble et plus stable sous sa forme trivalente que sous sa forme hexavalente. En effet, en solution aqueuse, le Cr(III) peut facilement précipiter sous forme d'hydroxydes ( $\text{Cr(OH)}_3$ ) à des pH se situant entre 7 et 11. En raison de sa solubilité élevée, le chrome hexavalent est plus biodisponible et plus toxique pour les humains et les animaux que le chrome trivalent (Kotas et Stasicka, 2000). Le Cr, quant à lui, est lixivié du bois sous sa forme Cr(III), mais il peut être présent en de très faibles quantités sous sa forme la plus oxydée soit le Cr(VI) (Coudert, 2013). En pénétrant dans le sol, le Cr(VI) est réduit en Cr(III) par la matière organique, par le Fe(II) ou par les sulfures présents (Lespagnol, 2003). La mobilité de Cr(III) dans le sol est très faible, ce contaminant pouvant être rapidement fixé sur les composantes intrinsèques du sol par complexation avec la matière organique (acides humiques

et fulviques). Reynier et al. (2013b) ont montré, en utilisant la technique d'extraction séquentielle (Tessier et al. 1979), que le Cr est principalement présent dans la fraction résiduelle ou lié à la matière organique présente dans le sol étudié.

Le chrome hexavalent est toxique pour l'homme et la faune. Il est classé parmi les composés cancérigènes pour l'homme (Environnement Canada et Santé Canada, 1994). L'US EPA indique que le Cr(VI) cause des dommages au foie et à la circulation rénale. Il peut également causer des irritations de la peau après de longues périodes d'expositions. L'inhalation du Cr(VI) peut également provoquer des dommages aux systèmes nerveux (Baral et Engelken, 2002) et immunitaire (Dang et Chen, 2003). Selon l'OMS (2008), la concentration limite du chrome dans l'eau potable est  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Le cuivre (Cu) est également un métal de transition, de masse atomique  $63,55 \text{ g.mol}^{-1}$ . Le cuivre peut se trouver sous deux degrés d'oxydation, qui sont (+I) et (+II), en plus de sa forme métallique (0). Le Cu(II) est plus stable en solutions aqueuses que le Cu(I). Dans l'environnement, le Cu se trouve principalement sous forme de chalcopryrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). Le cuivre est lixivié du bois traité sous sa forme cuivrique Cu(II). La mobilité et le transport du Cu(II) dans le sol sont réduits par la grande affinité de ce composé avec les composants intrinsèques du sol. En effet, le cuivre est rapidement complexé par la matière organique et par les minéraux, en particulier par les hydroxydes contenus dans le sol (Lespagnol, 2003). Une extraction séquentielle de sols contaminés a permis de mettre en évidence que 70% du Cu se présente dans la fraction organique (Mulligan et al., 2001a). Récemment, Reynier et al. (2013b) ont montré que, dans le sol étudié, le cuivre peut être lié aux carbonates (17–20%), à la matière organique et aux sulfures (2–34%), aux oxydes métalliques (16–29%) ainsi que dans la fraction résiduelle (19–61%).

Le Cu est reconnu pour être un élément essentiel pour de nombreux processus métaboliques en raison de sa présence dans les protéines et les enzymes. En effet, cet élément régule le transport du fer, du cholestérol et du glucose (Goldhaber, 2003). Toutefois, en quantités excessives, le Cu peut provoquer des dommages au foie et aux reins (US EPA, 2006). Dans l'eau potable, la concentration limite en cuivre est fixée à 2 mg.L<sup>-1</sup> (OMS, 2008).

### **1.1.3 Cadre réglementaire du Québec et gestion des sols contaminés**

La gestion des sols contaminés cible trois situations prioritaires nécessitant obligatoirement une intervention incluant; 1) les terrains ayant un impact manifeste sur la santé humaine, la faune, la flore et l'environnement, 2) les terrains qui font l'objet d'un projet de réutilisation et 3) les terrains industriels constituant un risque significatif pour l'environnement (MDDEP, 1998). Au Québec, le règlement sur l'enfouissement des sols contaminés est entré en vigueur en 2001, interdisant l'enfouissement des sols contaminés sans traitement préalable (MDDEP, 1998). En 2003, le règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains a été mis en place pour sensibiliser la population à la problématique des terrains contaminés (MDDEP, 1998). Cette politique fixe des valeurs limites pour une gamme de contaminants organiques et inorganiques en fonction des catégories d'activités acceptables envisagées pour chaque site.

Ces critères sont définis comme suit (MDDELCC, 2016b):

- « le critère A, les limites acceptables établies pour une utilisation agricole du site;
- le critère B représente les concentrations seuil pour les usages résidentiels et institutionnels;
- le critère C représente les concentrations seuils pour les utilisations commerciales et industrielles;
- le critère communément appelé D représente les concentrations limites acceptables pour l'élimination dans des sites d'enfouissement sécuritaires ».

Les différentes teneurs limites établies pour l'As, le Cr, le Cu, le PCP et les PCDDF et ce, pour chaque catégorie d'activité visée sont présentées au Tableau 1-2.

**Tableau 1-2 Critères du Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains (MDDELCC, 2016b) et du Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés**

Contaminants	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	PCP (mg.kg <sup>-1</sup> )	PCDDF (ng TEQ.kg <sup>-1</sup> )
Critère A	6	85	40	0,1	-
Critère B	30	250	100	0,5	15
Critère C	50	800	500	5	750
Critère D	250	4 000	2 500	74	5 000

Il est important de noter que sur le territoire québécois, les sites du gouvernement du Canada (ports, base militaires, aéroports, etc.) sont soumis aux recommandations du Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME). En effet, les concentrations des contaminants doivent être confrontées avec les recommandations environnementales pour la qualité du sol.

La solution conventionnelle de gestion des sols pollués est l'excavation du volume de sol contaminé suivie de son enfouissement dans un site approprié. Bien que cette méthode de gestion soit simple, économique et rapide, elle ne s'insère pas dans le cadre de développement durable. Par conséquent, l'intérêt de développer des technologies écologiques permettant de décontaminer efficacement les sites contaminés par les contaminants persistants est de plus en plus grandissant. La présence simultanée de contaminants organiques et inorganiques sur un site rend plus difficile la gestion de ce dernier. En effet, des traitements successifs sont souvent envisagés afin de restaurer des sites aux prises avec une contamination mixte. À ce jour, très peu d'options économiquement viables sont disponibles pour la réhabilitation de tels sites.

L'enlèvement simultané des composés organiques et inorganiques initialement présents sur un même site est problématique, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques très différentes, de leurs comportements variables dans les sols.

#### **1.1.4 Techniques de décontamination**

Le Tableau 1-3 présente les techniques destructives et séparatives développées à ce jour pour traiter des sols contaminés par des métaux et/ou du PCP et /ou des PCDDF. Dans la littérature, les techniques destructives incluant les méthodes d'incinération ou de déchlorination se sont avérées efficaces pour l'enlèvement des contaminants organiques tels que le PCP et les PCDDF. Parmi les méthodes séparatives, la désorption thermique semble être la seule méthode pouvant être utilisée pour l'enlèvement du PCP et des PCDDF présents dans des sols contaminés (Li et al., 2014; Thuan et Chang, 2012; Thuan et al., 2013; Tse et al., 2002). Les techniques de séparation, quant-à-elles, comprennent le lavage des sols avec des solvants ou des solutions acides ou basiques. Ces méthodes utilisant des acides et des bases sont plus efficaces pour l'enlèvement des métaux (Guemiza et al., 2014a,b; Lafond et al., 2013; Mercier et al., 2007).

Afin de déterminer la méthode la plus appropriée de décontamination, une multitude de facteurs doit être prise en compte incluant les types, les concentrations initiales et les propriétés physico-chimiques des contaminants (Duchesne, 2013; Mulligan et al., 2001b; Xing et Hendriks, 2006) ainsi que la nature du sol. Il est important de noter que le traitement des sites aux prises avec une contamination mixte est plus complexe (Bisone et al., 2012, 2013a; Duchesne, 2013; Mouton et al., 2009b, 2010; USEPA, 1994), une extraction séquentielle pourrait alors être plus avantageuse (Khodadoust et al., 2005).

**Tableau 1-3 Récapitulatif des techniques destructives et séparatives développées**

Contaminant	Méthodes destructives			Méthodes séparatives		
	Incinération	Bioremédiation	Déchloration	Désorption thermique	Lavage	Extraction par des solvants
As, Cr, Cu	x	±	x	x	√	X
PCP	√	±	±	√	±	±
PCDDF	√	x	√	√	±	±

*√ : très efficace    ± : plus ou moins efficace    x : inefficace*

#### **1.1.4.1 Immobilisation des contaminants**

Les techniques d'immobilisation des contaminants organiques et/ou inorganiques sont largement utilisées pour la réhabilitation des sites contaminés. L'option prédominante est l'excavation suivie par la stabilisation/solidification (S/S). La stabilisation consiste en la réduction de la solubilité et la mobilité des contaminants par addition de matériaux de liaison (FRTR, 2012). Ces derniers incluent les composés phosphatés (Chen et al., 2006; Wuana et Okieimen Felix, 2011), les cendres volantes, la chaux (CaO ou Ca(OH)<sub>2</sub>) (Bade et al., 2012; Mallampati et al., 2012), les aluminosilicates et les minéraux cimenteurs (argiles, oxydes/hydroxydes de fer, zéolites) (Garcia-Sanchez et al., 1999; Kim et al., 2003; Spuller et al., 2007). Cette technologie a été commercialisée pour être appliquée à l'échelle industrielle. Aux États-Unis, les techniques de S/S sont les plus utilisées pour le traitement des sites contaminés par des composés inorganiques (US EPA, 2007). Au Canada, l'Association Canadienne du Ciment possède un certificat d'autorisation. Elle exploite cette technologie pour le réaménagement des sites contaminés partout au Canada (Nouvelle-Écosse (2006), Colombie Britannique (2005)). Sur le territoire québécois, Stablex Canada Inc. applique cette technologie pour permettre la réhabilitation des sols contaminés par des métaux et des contaminants organiques, si le contenu organique total ne dépasse pas 30% (Stablex, 2016). Les sols stabilisés par Stablex sont cependant enfouis dans une cellule d'enfouissement à sécurité accrue (argile profond).

Cependant, ces traitements ne sont pas permanents, quelques contaminants restent accessibles. De plus, ces techniques nécessitent un suivi et/ou une maintenance des systèmes sécurisés dans certaines législations.

#### **1.1.4.2 Méthodes de traitement des sols contaminés par des contaminants organiques**

Au cours de ces dernières années, plusieurs techniques de décontamination, basées sur des principes thermiques, biologiques, physiques et chimiques, ont été développées pour le traitement des sols contaminés par des composés organiques (Bisone et al., 2013a,b; Isoaari, 2004; Khodadoust et al., 1999, 2005; Metahni et al., 2016; Paterson et al., 1999; Reynier et al., 2013b,c; Sahle-Demessie et al., 2000; US Congress, 1995; US EPA, 1992; Young et al., 2000). L'Annexe 1 présente un récapitulatif des technologies développées à ce jour pour traiter des sols contaminés par du PCP et/ou des PCDDF.

##### **1.1.4.2.1 Traitement thermique**

Les traitements thermiques sont les techniques les plus efficaces et largement utilisées pour enlever simultanément le PCP et les PCDDF présents dans des sols contaminés. Parmi les processus thermiques *ex-situ*, l'incinération et la désorption thermique (pyrolyse) sont appliquées au Canada et aux États-Unis à l'échelle industrielle. Le traitement thermique dépend de la température, du temps de rétention, de la concentration et du type de contaminants présents dans le sol ainsi que du taux d'humidité du sol.

L'incinération est basée sur l'utilisation de températures élevées (800 - 1 200°C) en présence d'oxygène, pour convertir les contaminants organiques présents dans les sols tels que le PCP, les PCDDF et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) en molécules simples et non toxiques (Smith et al., 2001). Les principaux produits de cette combustion totale sont le CO<sub>2</sub>, l'eau et différents autres résidus de combustion (Li et al., 2014). La destruction des PCDDF est complète (> 99%) pour des températures supérieures à 1 300°C, avec un temps de contact d'au moins 2 secondes (INSERM, 2000; Isoaari, 2004). En outre, l'incinération à haute température cause la destruction de la matière organique présente dans les sols, ce qui limite fortement la réutilisation du sol traité (Thuan et Chang, 2012).

Les processus de pyrolyse sont basés sur la décomposition des contaminants organiques à basse température (250 - 550°C) et en absence d'oxygène. Selon Tse et Lo (2002), la désorption thermique du PCP à partir de sols contaminés augmente avec la température imposée au système. Une étude récente, réalisée à l'échelle laboratoire, a montré que la pyrolyse des sols contaminés par du PCP à 250°C permet l'enlèvement de 70% du PCP. Toutefois, ce processus de pyrolyse entraîne la formation d'une quantité importante de PCDDF dans les gaz produits (Thuan et al., 2013). La conversion des PCDDF présents dans ces gaz peut atteindre 100% à une température située entre 500 et 950°C et pour un temps de résidence de 3 secondes. Cependant, plusieurs espèces intermédiaires peuvent être formées (benzofurane et autres composés organiques volatils) (Tritz et al., 2014). En Floride (États-Unis), des sols contaminés en PCP et PCDDF ont été efficacement traités, à l'échelle pilote, par désorption thermique à 540°C (Young et al., 2000). Récemment, Lundin et al. (2013) ont observé l'enlèvement de plus de 90% des PCDDF initialement dans un sol contaminé à l'aide d'un traitement par pyrolyse à 280°C en présence de nanoparticules de fer zéro-valent (nZVI).

Les risques de formation des PCDDF et les coûts élevés de l'énergie nécessaire pour la destruction thermique de ces composés limitent l'application des procédés thermiques aux sols contaminés par du PCP et des PCDDF à des températures inférieures à 1 000°C. Il est important de noter qu'après traitement, les métaux sont encore présents dans le sol traité ainsi que dans les vapeurs, nécessitant un traitement additionnel (stabilisation/solidification ou enfouissement selon les diverses législations) ce qui augmente les coûts de traitement.



#### 1.1.4.2.2 Traitement biologique

La biorémédiation est une technique, ancienne et bien connue, appliquée pour traiter des sols pollués par des contaminants organiques et/ou inorganiques. Elle peut être appliquée *in-situ* ou *ex-situ* (USEPA, 1992, 1997). Ces procédés de décontamination sont basés sur la biodégradation complète ou partielle des contaminants en présence de microorganismes tels que *Proteobacteria* (Chen et al., 2013), *Dehalococcoides* (Bunge et Lechner, 2009; Liu et al., 2014; Zhen et al., 2014) ou *Pseudomonas mendocina* NSYSU (Kao et al., 2005; Tu et al., 2014) ou des champignons (substrat lignocellulosique, *Pleurotus ostreatus*, etc.) (Thwaites et al., 2007; Valentin et al., 2013). Les contaminants organiques complexes sont alors décomposés en éléments simples tels que H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> et chlorure ou convertis en matières cellulaires microbiennes (USEPA, 1992). Les procédés de biorémédiation *in-situ* utilisent habituellement les microorganismes existant dans le sol. Ils nécessitent, cependant, un apport en oxygène et en nutriments pour permettre le développement de la biomasse. La biorémédiation *ex-situ*, quant-à-elle, nécessite une excavation des sols contaminés. De plus, le traitement des eaux issues de tels procédés est nécessaire pour permettre leur rejet dans l'environnement. La biorestauration nécessite de longues périodes d'exposition, ce qui limite son application malgré les faibles coûts de la matière première. Selon Lecomte (1995), le temps d'exposition requis pour traiter des sols contaminés par du PCP et/ou des PCDDF varie de quelques semaines à plusieurs mois; en fonction de la taille de la molécule devant être dégradée.

La dégradation biologique des PCDDF peut avoir lieu par déchloration sous des conditions réductrices et anaérobies ou par dioxygénation sous des conditions aérobies en présence de microorganismes (Chen et al., 2013; Liu et al., 2014). En outre, la déchloration complète des molécules de dioxines et furanes conduit à la réduction de la toxicité de ces molécules (Jonhson, 2008). Toutefois, une étude récente a souligné que l'élimination des chlorures latéraux (atomes de chlore en position 2, 3, 7 et/ou 8) diminue la toxicité de la molécule, tandis que la *péri*-déchloration (atomes de chlore en position 1, 4, 6 et/ou 9) peut conduire à une augmentation de la toxicité des PCDDF produisant les molécules 2,3,7,8-TCDD/F (Kuokka et al., 2014). La formation des congénères pendant la déchloration des PCDDF dépend de la nature

des microorganismes utilisés, du temps d'exposition et de la température d'incubation (Zhen et al., 2014). Plusieurs études ont montré l'inefficacité de certains procédés de bioremédiation pour des cas de contaminations anciennes (Duchesne, 2013; Sahle-Demessie et al., 2000; Winqvist et al., 2014;). Selon Dercovà et al. (2007), l'efficacité des procédés biologiques est inversement proportionnelle avec la concentration initiale en contaminants. De plus, ces procédés sont très sensibles à la température, au taux d'humidité, à la nature des contaminants et à la géologie/morphologie du site à remédier (Kao et al., 2005). La bioremédiation des sols contaminés par des contaminants organiques et des métaux lourds (arsenic, chrome, etc.) est souvent difficile en raison de la forte toxicité des métaux pour les microorganismes, ce qui entraîne une inhibition de la dégradation des composés organiques par des bactéries ou des champignons (USEPA, 1997). De nos jours, aucun processus biologique n'est utilisé à grande échelle pour la restauration des sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF.

#### 1.1.4.2.3 Traitement chimique

Selon l'USEPA, le lavage *ex-situ* de sols contaminés par des composés organiques en présence de solvants est considéré comme étant une technologie de décontamination viable (USEPA, 1990b,c) mais les coûts sont très variables. Au cours de ces dernières décennies, de nombreux solvants ont été étudiés, comprenant des solvants polaires (méthanol, éthanol, acétone, acétonitrile) ou des solvants apolaires (hexane, dichlorométhane) (Di Corcia, 1973; Khodadoust, 2005, 2000, 1999; Lee et al., 1998; Tsuda et al., 1999). Selon US Congress (1995), l'extraction par solvant semble être inefficace pour l'enlèvement des métaux. Jonsson et al. (2010) ont mis en évidence, à l'échelle laboratoire, l'enlèvement de près de 80 à 98% des PCDDF initialement présents dans un sol contaminé à l'aide d'une solution d'éthanol (75%). Les cyclodextrines, quant-à-elles, semblent être efficaces pour l'enlèvement du PCP initialement présent dans des sols contaminés (Khodadoust et al., 2005). Selon Sahle-Demessie et al. (2000), la solubilisation du PCP et des PCDDF, à l'échelle laboratoire, en présence de diméthyléther à 48°C est également efficace; permettant l'enlèvement de plus de 95% du PCP et des PCDDF initialement présents dans les sols. D'autres composés, tels que des rhamnolipides (Berselli et al., 2004) et des solvants polymères (l'oxyde polyéthylène et l'oxyde propylène des copolymères à blocs) (Hurter et al., 1992) peuvent être utilisés pour l'extraction des composés organiques tels que le

PCP. Récemment, Tomei et al. (2015) ont mis en évidence, à l'échelle laboratoire, l'enlèvement de 87% du PCP initialement présent dans un sol contaminé par extraction chimique en présence d'un polymère commerciale (Hytrel 8206).

La solubilisation des contaminants organiques peut également être effectuée par lavage des sols par des solutions acides, neutres ou basiques (Duchesne, 2013; Khodadoust et al., 2005). Plusieurs études, effectuées à l'échelle laboratoire, mettent en évidence que le lavage des sols dans des conditions basiques semble être très efficace pour l'enlèvement du PCP de sols contaminés (Banerji et al., 1993; Reynier et al., 2013c; Xiao et al., 2008). En effet, en milieu basique, le PCP est solubilisé sous sa forme anionique, très soluble. Due à sa faible solubilité dans des solutions acides, peu d'études ont été effectuées en présence d'acides organiques ou inorganiques pour enlever le PCP de sols contaminés (Reynier et al., 2013b; Subramanian, 2007).

De nombreuses études ont mis en évidence que l'ajout d'un surfactant à la solution d'extraction peut être efficace pour l'extraction de composés hydrophobes tels que les HAPs (Bisone et al., 2013a; Blais et al., 2011; Mouton et al., 2009a; Prak et Pritchard, 2002) ou le PCP (Olea et Gamboa, 2003; Park et Bielefeldt, 2003; Paterson et al., 1999). Ces agents sont capables de réduire la tension interfaciale entre deux phases ayant des polarités différentes comme l'eau et les contaminants organiques hydrophobes, ce qui favorise leur solubilisation. Au cours de ces dernières décennies, plusieurs surfactants ont été étudiés, à l'échelle laboratoire, pour favoriser l'extraction du PCP. Parmi ces surfactants, nous pouvons citer le Triton X-100 (Mulligan et Eftekhari, 2003; Reynier et al., 2013b), le sodium dodécyl sulfate (SDS) (Riveiro-Huguet et Marshall, 2011; You et al., 1996) et Tergipol NP10 (Park et Bielefeldt, 2003). Selon Mulligan (2005), les rhamnolipides, qui sont des biosurfactants produits par la bactérie *Pseudomonas aeruginosa*, sont capables d'extraire entre 60 et 61% du PCP présent dans des sols contenant initialement 1 000 mg PCP.kg<sup>-1</sup>.

### **1.1.4.3 Méthodes de traitement des sols contaminés par des contaminants inorganiques**

Au cours de ces dernières années, plusieurs techniques basées sur des principes biologiques, physiques et/ou chimiques, ont été développées pour favoriser la décontamination de sols contaminés par des composés inorganiques. L'Annexe 2 présente un récapitulatif des technologies développées à ce jour pour traiter des sols contaminés par de l'As, du Cr et/ou du Cu.

#### **1.1.4.3.1 Méthodes physiques d'enlèvement des métaux**

Tout comme dans l'industrie minière, les techniques physiques de séparation peuvent être appliquées à la décontamination des sols afin de réduire le volume de sol à gérer (Mercier, 2000). Plusieurs études ont montré l'efficacité des méthodes physiques de séparation pour favoriser l'extraction des métaux présents dans les sols contaminés. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer la séparation par milieux denses et les séparateurs gravimétriques incluant la spirale, l'hydrocyclone, le jig ou la Table à secousses (Jobin et al., 2016; Laporte-Saumure et al., 2010; Mercier et al., 2007, 2001; Rikers et al., 1998). L'attrition peut également être utilisée comme technique de séparation mécanique ou comme prétraitement pour améliorer l'efficacité des méthodes de séparation physique (Dermont et al., 2008a,b; Jobin et al., 2016). Lors de l'attrition, des frictions et des collisions peuvent avoir lieu entre les particules elles-mêmes et entre les particules et les hélices et/ou les murs de la cellule. Ces frictions causent l'abrasion et la désintégration des particules fines agglomérées aux particules grossières; permettant la suppression des films épais entourant les particules du sol et la fragmentation des agglomérats (Jiang et al., 2009; Marino et al., 1997). Ces effets produits par attrition délogent les particules fines des particules grossières afin de concentrer les fines particules en petites quantités dans les boues d'attrition contenant les contaminants (Strazisar et Seselj, 1999). Plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité des procédés d'attrition tels que la densité de pulpe, la température, le nombre d'étapes d'attrition, le temps de rétention, le mode et la vitesse d'agitation (Bayley et Biggs, 2005; Jobin et al., 2015; Metahni et al., 2016; Petavy et al., 2009; Strazisar et Seselj, 1999). La nature et les teneurs initiales en contaminants ainsi que les propriétés physiques et chimiques du sol (Banerji et al., 1993; Charlatchka et al., 2000; Ma et al., 2007) peuvent également influencer les performances des procédés d'attrition.

Williford *et al.* (1999) ont montré que le pré-conditionnement du sol contaminé par attrition permet de diminuer la concentration du chrome dans toutes les fractions du sol. Marino *et al.* (1997) ont mis en évidence que l'utilisation de l'attrition préalablement à la Table de Wilfley peut augmenter l'enlèvement de Pb. Bisone *et al.* (2013a) ont observé une augmentation significative de l'enlèvement du Cu et du Zn de l'ordre de 50% en utilisant l'attrition en amont de la Table de Wilfley sur un sol contaminé par des scories métallurgiques.

#### *1.1.4.3.2 Méthodes chimiques de solubilisation des métaux*

Des études ont montré qu'un procédé chimique appliqué en aval des procédés de séparation physique peut être utilisé avec succès pour réduire de manière significative les concentrations en contaminants inorganiques présents, en particulier dans les particules fines des sols (Laporte-Saumure *et al.*, 2010; Lin *et al.*, 2001; Mercier, 2000; Mercier *et al.*, 2002).

Au cours de ces dernières années, les scientifiques ont essayé d'optimiser l'extraction des métaux lourds présents dans les sols contaminés par lixiviation chimique en utilisant différents agents d'extraction. Ces agents chimiques sont utilisés pour transférer le métal du sol contaminé vers la solution aqueuse. L'efficacité d'enlèvement des métaux dépend des propriétés du sol (texture, capacité d'échange cationique (CEC), pouvoir tampon, teneur en matière organique, présence de Fe, de Ca et de calcite), des formes sous lesquelles les métaux sont présents (état adsorbé, particulaire, oxydé) ainsi que les conditions opératoires (pH, vitesse d'agitation, durée et nombre des étapes de lavage, type et concentration d'extractants) (Cao *et al.*, 2003a; Masscheleyn *et al.*, 1999; Mulligan *et al.*, 2001b).

Des agents chélatants tels que l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA), l'acide éthylène-diamine-N-N'-disuccinique (EDDS) ou l'acide acétamido-iminodiacétique (ADA) ont été utilisés pour améliorer la solubilisation des métaux présents dans les sols contaminés (Dipalma *et Ferrantelli*, 2005; Dipalam *et Necozi*, 2007; Finzgar *et al.*, 2005; Peters, 1999; Vaxevanidou *et al.*, 2008). Lee *et al.* (2004) ont montré que l'utilisation d'EDTA (0,01 à 1,00 M), à l'échelle laboratoire, a permis la solubilisation de près de 65 à 80% de l'As présent dans un sol contaminé. L'utilisation de surfactants et de biosurfactants a également été étudiée, à l'échelle laboratoire, pour l'extraction des métaux présents dans des sols contaminés (Elgh-Dalgreen *et*

al., 2009; Mulligan et al., 2001b). L'application de la lipoprotéine, un biosurfactant, a permis l'extraction de 96,8% du Cu initialement présent dans un sol contaminé (Rufino et al., 2012). Selon Mulligan et al. (1999), un biosurfactant lipopeptidique est un aussi bon extractant pour le cuivre présent dans des sols contaminés, avec des rendements d'enlèvement de 70%. L'étude, effectuée par Ko et al. (2005), a montré que l'utilisation d'acides inorganiques tels que HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est efficace pour extraire l'As des particules fines (< 0,150 mm) de sols contaminés, avec des rendements d'enlèvement atteignant 63%, 70% et 75%, respectivement. Bassi et al. (2000) ont utilisé l'acide citrique (0,5 M) pour enlever le cuivre et d'autres métaux présents dans des sols contaminés.

Plusieurs études ont montré que des concentrations élevées en ions chlorures dans une solution acide de lixiviation entraîne la formation de chloro-complexes, qui augmente la solubilisation de certains métaux tels que le Pb et le Cu (Guemiza et al., 2014a; Laporte-Saumure et al., 2010; Mercier et al., 1996). Selon Bisone et al. (2012), la solubilisation de Cu en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,5) a permis l'enlèvement de 88% du Cu présent initialement ([Cu]<sub>i</sub> = 3 350 mg.kg<sup>-1</sup>) dans la fraction fine (< 0,125 mm) de sols contaminés. Selon l'étude réalisée par Moutsatsou et al. (2006), des rendements d'enlèvement de près de 73% pour l'As et de 46% pour le Cu ont été obtenus en présence de HCl (6 M). L'étude réalisée par Reynier et al. (2013b) a montré que la solubilisation de l'As est favorable dans des solutions basiques. En effet, après trois étapes de lixiviation de 2 h à 80°C en présence de NaOH (1 M), plus que 77% de l'As initialement présent dans un sol contaminé ont été enlevés. Selon Jang et al. (2007), la ré-adsorption de l'As, sous forme d'arséniate pentavalent, aux composants intrinsèques du sol est limitée dans des conditions basiques.

#### **1.1.4.4 Traitements de sols contaminés par les composés organiques et inorganiques**

La présence simultanée de contaminants organiques et inorganiques dans les sols rend leur réhabilitation plus difficile et coûteuse (USEPA, 1992, 2004). Certains procédés de décontamination ont été développés et semblent être efficaces pour l'enlèvement simultané des contaminants organiques (HAPs, PCP, etc.) et inorganiques (As, Cr, Cu, Zn, Pb, etc.). Nous pouvons par exemple citer les travaux de Bisone et al. (2013a), Khodadoust et al. (2005), Metahni et al. (2016), Mouton et al. (2009b) et Reynier et al. (2013a,b,c). Toutefois, peu de ces procédés de décontamination sont applicables aux sols contaminés par du PCP, des PCDDF, de l'As, du Cr et du Cu (Metahni et al., 2016; Reynier et al., 2013c; Riveiro-Huguet et Marshall, 2011). Les Annexes 3, 4 et 5 présentent des récapitulatifs des technologies de traitement des sols aux prises avec une contamination inorganique et organique développées à l'échelle laboratoire, à l'échelle pilote ou utilisées à une échelle commerciale, respectivement.

Bisone et al. (2013a) ont mis en évidence l'enlèvement de plus de 90% des HAPs présents dans des sols contaminés par attrition en présence d'un surfactant, le cocamidopropylhydroxysultaine (CAS) ([CAS] = 0,2 g.L<sup>-1</sup>). Bayley et Biggs (2005) ont montré qu'il est possible d'extraire plus de 95% des composés organiques de hauts poids moléculaires (huiles minérales (Catenex S341)) présents dans des sols contaminés par attrition. Veetil et al. (2014) ont obtenu entre 71-80%, 61-65%, 27-33% et 36-40% d'extraction pour les HAP, le Cu, le Zn et le Pb initialement présents dans des sédiments, respectivement à l'aide de procédé physiques de séparation précédés par un procédé d'attrition comme pré-traitement. Récemment, Metahni et al. (2016) ont étudié l'utilisation de l'attrition sans surfactant pour traiter les fractions grossières (> 0,125 mm) de sols contaminés en As, Cr, Cu, PCP et PCDDF. L'utilisation de l'attrition sur ces fractions grossières a permis l'enlèvement de 22 à 43% pour l'As, de 0 à 13% pour le Cr, de 23 à 46% pour le Cu, de 0 à 85% pour le PCP et de 17 à 64% pour les PCDDF.

Maturi et Reddy (2008) ont testé, à l'échelle laboratoire, l'extraction simultanée du phénanthrène et de certains métaux (Ni, Zn et Pb) en présence de différents agents d'extraction (surfactants, agents chélatants et acides organiques et inorganiques). Les résultats ont montré que les rendements d'enlèvement du phénanthrène varient entre 5 et 100% en fonction de la nature du sol étudié. Une étude réalisée, à l'échelle laboratoire, par Reynier et al.

(2013b) a permis de montrer que les acides inorganiques forts (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sont très efficaces pour la solubilisation des métaux, mais ils s'avèrent inefficaces pour la solubilisation du pentachlorophénol qui résiste à la plupart de ces acides inorganiques.

Grâce à leurs propriétés amphotères, les surfactants sont habituellement utilisés pour extraire les composés organiques tel que le PCP (Olea et Gamboa, 2003; Paterson et al., 1999) et les métaux (Bergeron, 2009; Bouchard, 2001; Khodadoust et al., 2005). En effet, lors des procédés de flottation conditionnée, des interactions électrostatiques (interactions de type Van der Waals) se produisent entre les particules ayant des surfaces hydrophobes (ex. polluants organiques) et les bulles d'air; permettant ainsi l'enlèvement des contaminants organiques, tandis que les particules hydrophiles (ex. métaux) restent dans la pulpe. Par la suite, les contaminants organiques fixés aux bulles d'air se retrouvent dans la mousse formée à la surface du réacteur et peuvent être recueillis par écumage de la mousse. L'utilisation de la flottation sur sols pollués par des HAPs et du Pb en présence d'une solution acide et saline contenant un surfactant (CAS) a été testée avec succès à l'échelle pilote par Taillard (2010). Selon les résultats obtenus, ce procédé permet l'enlèvement de 86,0-99,9% des HAPs et de 78% du Pb initialement présents dans des sols contaminés. Dans la littérature, différents surfactants tels que le Triton X-100, le sodium dodécyl succinate (SDS), l'Igepal CA-720 et le Tergipol NP10 ont été testés pour solubiliser du PCP, des PCDDF et/ou des métaux présents dans des sols contaminés (Elgh-Dalgren et al., 2009; Kumar et al., 2008; Mulligan et Eftekhari, 2003; Park et Bielefeldt, 2003; Sahle-Demessie et al., 2000; You et al., 1996). Le procédé de lixiviation développé par Rivero-Huguet et Marshall (2011) a permis la solubilisation de 70% de l'As, 75% du Cr, 80% du Cu, 90% du PCP et 79% PCDDF en présence d'un agent complexant biodégradable ([S,S]-EDDS) et d'un surfactant non ionique (Brij 98). Cependant, les agents chimiques utilisés sont très chers et les coûts de décontamination sont estimés à 137 000 \$US par une tonne de sol sec (Rivero-Huguet et Marshall, 2011), limitant l'application de ce procédé à une échelle industrielle. Récemment, les performances d'un procédé de flottation dans des conditions acides (trois étapes de flottation, [BW] = 1%, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 N, t = 1 h, T = 60°C) ont été étudiées pour le traitement des sols contenant des quantités importantes de composés organiques et inorganiques ([PCP]<sub>0</sub> = 2,5-30 mg.kg<sup>-1</sup>, [As]<sub>0</sub> = 50-250 mg.kg<sup>-1</sup>, [Cr]<sub>0</sub> = 35-220 mg.kg<sup>-1</sup>,



[Cu]<sub>0</sub> = 80-350 mg.kg<sup>-1</sup>). Ce traitement a permis l'enlèvement de 85-93%, 30-80%, 79-90% et 36-78% de l'As, du Cr, du Cu et du PCP, respectivement (Reynier et al., 2013b). Ces auteurs ont également développé, à l'échelle laboratoire, un procédé de lixiviation basique pour traiter des sols contaminés par du PCP, des PCDDF, de l'As, du Cr et du Cu ([PCP]<sub>0</sub> = 2,5-30 mg.kg<sup>-1</sup>, [As]<sub>0</sub> = 50-250 mg.kg<sup>-1</sup>, [Cr]<sub>0</sub> = 35-220 mg.kg<sup>-1</sup>, [Cu]<sub>0</sub> = 80-350 mg.kg<sup>-1</sup> et [PCDDF]<sub>0</sub> = 1 375-6 289 ng.kg<sup>-1</sup>). Après trois étapes de lixiviation, d'une heure chacune, réalisées à 60°C en présence d'un surfactant ([BW] = 1%) et de NaOH (1 M), plus de 60% de l'As, 32% du Cr, 77% du Cu et 87% du PCP ont été enlevés des sols contaminés étudiés. Dans ces conditions optimales, le rendement d'enlèvement obtenu pour les PCDDF est de 74% (Reynier et al., 2013c). Ce procédé de lixiviation a été étudié à l'échelle pilote par Metahni et al. (2016) sur les particules fines (< 0,125 mm) de sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF en présence de NaOH à différentes concentrations (1,0 à 1,5 M) et d'un surfactant ([BW] = 0,5-3,0% (w.v<sup>-1</sup>)). Selon les résultats obtenus, ce procédé s'avère efficace pour la décontamination des sols étudiés. En effet, il permet l'enlèvement de 87-95% de l'As, de 50-72% du Cr, de 73-84% du Cu, de 52-100% du PCP et de 26-74% des PCDDF, avec des coûts globaux du procédé estimés à 425 \$US.t<sup>-1</sup> (Metahni et al., 2016).

### **1.1.5 Méthodes de récupération des contaminants**

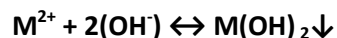
De nombreux procédés ont été développés pour traiter des effluents chargés en métaux. Ces procédés permettent l'enlèvement et/ou la récupération des métaux toxiques. Les techniques les plus courantes sont la précipitation, l'électrodéposition, l'adsorption ou la fixation sur des résines échangeuses d'ions. Dans le cas des effluents contaminés par des polluants organiques tels que le PCP et les PCDDF, le traitement biologique et l'adsorption sont les techniques les plus employées. Le choix d'une technologie doit être adapté en fonction des caractéristiques spécifiques des effluents à traiter.

#### *1.1.5.1.1 Coagulation-précipitation*

La précipitation demeure généralement l'approche la plus commune et économique pour éliminer les métaux présents dans des effluents industriels (Agrawal et al., 2006; Djedidi et al., 2009a,b). Cependant, cette technique entraîne la formation de précipités métalliques

insolubles (Blais et al., 2008, 2000; Levasseur et al., 2005). La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes (Équation 1-2) peut être effectuée par l'addition d'un réactif alcalin incluant les hydroxydes de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), de magnésium ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) ou de sodium ( $\text{NaOH}$ ) (Bisone et al., 2013b; Djedidi et al. 2009a,b; Lafond, 2012; Meunier et al., 2002). La solubilité des hydroxydes de métaux formés dépend du pH de la solution. Par exemple, la précipitation du Cr est complétée à des pH se situant entre 6,2 et 6,5 alors que celle du Cu se déroule à des pH voisins de 7,5 (Teodorescu et al., 2002).

**Équation 1-2 Réaction de précipitation des métaux divalents ( $\text{M}^{2+}$ ) sous forme d'hydroxydes**



Le chlorure ferrique est largement utilisé en tant qu'agent coagulant dans le traitement des eaux usées ou industrielles (Levasseur et al., 2005). En effet, les coagulants tels que le chlorure ferrique, le sulfate d'aluminium ou le sulfate ferrique, permettent de réduire ou de neutraliser le potentiel zêta des particules colloïdales, favorisant ainsi l'agglomération de ces dernières. Pour améliorer la précipitation de l'As, l'ajout d'un coagulant à base de sel ferrique est avantageux (Janin et al., 2009a). Selon Janin et al. (2009a), la précipitation de l'As peut débuter sous forme d'arséniate ferrique ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) à pH 2. À partir de pH 3, l'enlèvement de l'As est favorisé par son adsorption sur les hydroxydes ( $\text{Fe(OH)}_3$ ) ou oxyhydroxydes de fer ( $\text{FeOOH}$ ) formés. L'élimination de l'As par coagulation est plus efficace à un pH se situant entre 5 et 8 (varie avec le coagulant). Selon Mirza et al. (1988), la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution favorise d'avantage la précipitation de l'As(V) par génération des précipités ( $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ ) et ( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ), respectivement. Les travaux de Janin et al. (2009a) ont montré que pour des effluents issus de la remédiation de bois traité à l'ACC, le Cr précipite facilement sous forme ( $\text{Cr(OH)}_3$ ) ou  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH)}_3$  à des valeurs de pH se situant entre 6,0 et 10,5. La précipitation du Cu(II) en présence de NaOH est presque complète à un pH situé entre 7 et 10 (Djedidi et al., 2009a; Guemiza et al., 2014a; Lafond, 2012).

La précipitation-coagulation en présence de  $\text{FeCl}_3$  et de  $\text{NaOH}$  (pH 7) s'avère très efficace et reproductible, permettant l'enlèvement de plus de 99% de l'As, du Cu et du Cr présents dans les effluents provenant des déchets de bois traité à l'ACC (Coudert et al., 2014; Janin et al., 2009b). Les travaux de Reynier et al. (2015) ont, quant-à-eux, mis en évidence les performances de traitement d'effluents contenant des métaux et du PCP par précipitation. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir des rendements d'enlèvement des PCDDF supérieurs à 17%. Le traitement des effluents par précipitation totale ne permet toutefois pas la valorisation des métaux et entraîne la formation d'une quantité importante de boues métalliques dont la gestion comme déchets spéciaux ou dangereux est coûteuse.

#### *1.1.5.1.2 Échange ionique*

L'échange ionique est une stratégie bien établie de nos jours pour traiter les effluents industriels contaminés par le Cr, le Cu ou le PCP (Diniz et al., 2005; Janin et al., 2009a; Li et SenGupta, 2001; SenGupta et al., 1991; Tenorio et Espinosa, 2001). L'échange ionique est basé sur la permutation des ions entre les ions portés par des échangeurs d'ions et des ions de mêmes signes se trouvant en solution. Les échangeurs d'ions ou résines sont des substances granulaires insolubles ayant, dans leurs structures moléculaires, des radicaux acides ou basiques. Il existe aussi des résines chélatantes qui portent des groupements bis-picolyamine (faiblement basique: atome d'azote donneur) ou des groupements iminodiacétiques (IDA) (faiblement acide: atome d'oxygène et basique: atome d'azote) (Diniz et al., 2005). Le choix de l'échangeur ionique devant être utilisé dépend des caractéristiques chimiques du contaminant sélectionné (Dabrowski et al., 2004).

L'enlèvement du Cr à l'aide des résines cationiques (Amberlite IR 1200H, IRN97H, etc.) (Rengaraj et al., 2002, 2003) ou des résines chélatantes (Lewatit TP 207, Chelex 100) (Gode et Pehlivan, 2003) a été montré efficace à pH acide. La résine Amberlite IRC 86 (cationique faible), quant-à-elle, possède une bonne capacité à adsorber le Cr présent dans des effluents de tannerie ayant des concentrations initiales de  $60\text{--}100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Kocaoba et Akcin, 2004). L'extraction du Cu par la résine Amberlite IRC 748 s'est avérée efficace à pH 4 (Lin et al., 2008). Selon ces auteurs, le pH de la solution influence les performances de la résine à adsorber le Cu. En effet, l'adsorption de Cu serait moins favorable à des pH plus acides.

Selon Diniz et al. (2005), l'extraction des métaux peut être sélective en fonction du type de résine utilisée. Janin et al. (2009c) ont traité des effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC en utilisant la résine chélatante Dowex M4195 pour enlever 96% du Cu et la résine Amberlite IR 120 pour extraire 68% du Cr initialement présents dans les lixiviats. L'étude réalisée par Choong et al. (2007) a permis l'extraction sélective de l'As à l'aide d'une résine chélatante Lewatit FO36. Reynier (2012), quant à lui, a éliminé plus de 99% du PCP par échange ionique avec une résine fortement cationique, suivi par une adsorption sur charbon actif. Dans un milieu fortement basique, la résine anionique Lewatit SR7 s'est avérée très efficace pour enlever simultanément du Cu, du PCP et des PCDDF, avec des rendements de 83%, 99% et 97%, respectivement (Reynier et al., 2015).

L'intérêt d'utiliser des matériaux échangeurs d'ions est qu'ils peuvent être régénérés puis réutilisés pour le traitement d'autres effluents (Blais et al., 2000). Toutefois, le coût des matières premières est souvent élevé, ce qui entraîne des coûts de traitement relativement élevés. En effet, selon Reynier (2012), le traitement d'un effluent basique contenant de l'As, du Cr, du Cu et du PCP par échange ionique coûte entre 240 et 364 \$ par tonne de sol traité (tst), alors que le traitement par précipitation-coagulation ne coûte que 76 \$.tst<sup>-1</sup> (Reynier, 2012). Il faut également considérer que le traitement par échange d'ions ne permet pas le rejet des effluents dans le réseau d'égouts municipal en raison du pH acide ou basique des effluents après traitement.

#### *1.1.5.1.3 Adsorption*

Cette technique, commercialisée depuis de longues années, est basée sur l'adsorption des polluants organiques et/ou inorganiques sur des matériaux adsorbants. De nos jours, il existe sur le marché de nombreux produits adsorbants naturels ou synthétiques (charbon actif, chitosane, chitine, bentonite, kaolinite). Compte tenu de son rapport performance/prix, le charbon actif est le plus utilisé (Chang et al., 2009; Gironi et Piemonte, 2011; Gomez-Serrano et al., 1998; Guo et al., 2014). Selon Chi et al. (2006), la récupération des composés organiques (ex. PCP, PCDDF) sur charbon actif constitue une technique efficace et économique. Reynier (2012), quant à lui, a mis en évidence l'élimination de près de 100% du PCP et de plus de 99% des PCDDF par adsorption sur une résine (VPOC) ou sur charbon actif. L'application du charbon actif pour adsorber les composés tels que l'As et le Cr est généralement faible. Cependant, le charbon actif s'avère être un excellent adsorbant pour le Cu (Reynier, 2012).

#### *1.1.5.1.4 Biodégradation*

Les techniques de traitement biologique sont largement employées pour traiter des eaux usées et en particulier pour biodégrader les contaminants organiques. La méthode consiste à mettre en contact des eaux usées avec un floc bactérien, généralement en milieu aérobie. En fait, les microorganismes aérobies et anaérobies présents dans les boues granulaires permettent la biodégradation de certains composés organiques (Muhamad et al., 2011). L'avantage de cette méthode est son faible coût et son efficacité. L'utilisation des boues activées est l'un des procédés les plus utilisés (Gunatilake, 2015). Tripathi et al. (2011) ont traité les effluents de tannerie par biosorption qui permet l'enlèvement simultané de 60% du Cr et 71% du PCP initialement présents. La biodégradation pour le PCDDF est cependant questionnable.



## 1.2 Objectifs de recherche et originalité

L'hypothèse de ce projet de recherche est qu'il est possible de développer un procédé simple (peu d'étapes) permettant de traiter simultanément et efficacement des sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF à l'aide de procédés physiques et chimiques. La seconde hypothèse de ce projet de doctorat est qu'il est possible d'identifier les caractéristiques du sol (nature de sol, pH du sol, CEC, teneur en matière organique) et facteurs (concentration en surfactant, teneur en solides totaux, température, temps de rétention, etc.) pouvant influencer les performances de solubilisation des contaminants organiques et inorganiques des procédés d'attrition et de lixiviation.

Au cours de ces dernières décennies, une attention plus particulière a été portée sur la réhabilitation des sites aux prises avec une contamination mixte (présence à la fois de métaux et de contaminants organiques). En effet, la coexistence de ces deux types de polluants est un phénomène répandu à travers le monde. Cependant, il existe, à ce jour, peu de procédés efficaces permettant de traiter les cas de contamination mixte. Au Québec, aucune compagnie ne peut garantir le traitement chimique *in-situ* ou *ex-situ* de sols contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF car l'efficacité des traitements développés est influencée par la composition intrinsèque du sol et la source de contamination du site. Les solutions les plus simples de gestion des sols soumis à une contamination mixte sont l'excavation suivie de la stabilisation chimique/solidification et de l'enfouissement dans un site approprié, ou encore, les méthodes thermiques onéreuses (500 à 600 \$ par tonne métrique (tm)) suivie de l'enfouissement sécuritaire du sol traité (Blais et al. 2010). En raison de leurs coûts élevés et de la nécessité de suivi des sols enfouis, ces options de gestion des sols aux prises avec une contamination mixte n'est pas optimale. De nouvelles technologies plus adaptées doivent donc être développées pour répondre à cette problématique grandissante.

Dans le cadre de sa thèse de doctorat, Reynier (2012) a développé un procédé de lixiviation chimique en milieu basique permettant de solubiliser de façon conjointe les métaux, le PCP et les PCDDF présents dans des sols contaminés afin de répondre à la problématique de gestion des sites de traitement et d'entreposage du bois traité. Ce procédé chimique appliqué à la fraction 0 - 6 mm du sol s'avère efficace, mais très onéreux (environ 600 \$.t<sup>-1</sup>).

Les travaux réalisés à l'échelle pilote par Metahni (2013) ont permis de démontrer l'applicabilité de ce procédé de lixiviation chimique aux fractions fines (< 0,125 mm) de quatre lots différents de sols contenant de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF. Ces travaux ont permis d'intégrer au procédé développé une filière de traitement physique par attrition qui permet de traiter les fractions grossières (> 0,125 mm) de sols pollués avec des coûts plus faibles (fraction représentant entre 81 et 96% du sol). Cependant, ces résultats ont montré que les rendements d'enlèvement des contaminants sont très variables et dépendent notamment de la nature des sols contaminés et du niveau de contamination initiale. De plus, les sols obtenus après traitement par attrition et par lixiviation ne respectent pas toujours les critères établis pour une utilisation industrielle, notamment pour les PCDDF.

L'originalité de ce projet de recherche réside dans l'étude des paramètres de sol (teneur initiale, granulométrie, pH, teneur en matière organique, etc.) et des paramètres opératoires (concentration en surfactant, temps de rétention, température, vitesse d'agitation, nombre d'étapes, etc.) pouvant influencer les performances d'enlèvement des contaminants inorganiques et organiques, notamment les PCDDF, par attrition pour les fractions grossières (> 0,250 mm) et par lixiviation chimique pour la fraction fine (< 0,250 mm) afin d'améliorer les performances du procédé de décontamination et d'être en mesure de prévoir le scénario de gestion le plus économique en fonction du niveau de contamination et de la nature du sol.



Les objectifs spécifiques de ce projet de doctorat sont :

- Optimiser, à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences, les paramètres (température, concentration en surfactant, densité de pulpe) pouvant influencer les performances du procédé d'attrition pour enlever des métaux, du PCP et des PCDDF à partir de la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé;
- Déterminer l'influence des paramètres du sol (niveau de la contamination initiale, taille des particules, pH, teneur en matière organique de sol) sur les performances du procédé d'attrition optimisé pour enlever les métaux, le PCP et les PCDDF à partir des sols contaminés;
- Appliquer le procédé d'attrition optimisé en contre-courant avec recirculation des effluents après traitement par précipitation pour enlever les métaux, le PCP et les PCDDF à partir de la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé;
- Traiter les eaux usées d'attrition par coagulation-floculation de sorte qu'elles puissent être recyclées dans le procédé d'attrition, sans impacter les performances de décontamination;
- Déterminer l'effet des paramètres du sol sur l'efficacité du procédé de lixiviation basique pour enlever l'As, le Cr, le Cu, le PCP, et les PCDDF de la fraction fine du sol.



### **1.3 Démarche méthodologique**

#### **1.3.1 Échantillonnage des sols et caractérisation**

Les sols à l'étude sont contaminés par des activités industrielles et contiennent des teneurs élevées en métaux (As, Cr et Cu), en PCP et en PCDDF. Les sols ont été échantillonnés sur différents sites industriels, à une profondeur de 0 à 15 cm, à l'aide d'une pelle mécanique. Sur un même site industriel, 27 échantillons de sols ont été prélevés à l'aide d'une pelle mécanique en creusant 27 tranchées différentes de 1 m x 1 m sur 15 cm de profondeur. Lors de l'excavation de chaque tas de sol (tranchée), le sol a été déposé sur une planche et homogénéisé à l'aide d'une pelle manuelle. Par la suite, chaque tas de sol a été transféré dans une chaudière en polyéthylène à haute densité (PEHD). Entre chaque tranchée, les outils utilisés ont été lavés par l'hexane (pelles manuelles) ou de l'eau (pelle mécanique) avant d'être utilisés pour une autre tranchée. Tous les sols échantillonnés ont été analysés pour déterminer les teneurs initiales en PCP et en PCDDF dans le sol entier. Parmi les 27 échantillons collectés sur le même site industriel, cinq échantillons ont été choisis (S1, S2, S3, S4 et S5) pour leurs différents niveaux en contaminants organiques, en particulier pour les PCDDF. Par la suite, trois lots de sols ont été échantillonnés en suivant la même méthodologie que celle décrite précédemment sur trois sites industriels différents (F1, F2 et F3).

Les différents sols choisis (S1, S2, S3, S4, S5, F1, F2 et F3) ont ensuite été tamisés sur 5 tamis (0,250 mm - 0,500 mm - 2 mm - 4 mm et 12 mm) comme décrit dans Mercier et al. (2001). Les différentes fractions obtenues ont ensuite été homogénéisées avant d'être stockées dans des contenants différents (un contenant pour chaque fraction pour chaque type de sol) en polyéthylène à haute densité (PEHD) à température ambiante. Une caractérisation des échantillons de sols a été effectuée afin d'obtenir un aperçu de leurs caractéristiques physico-chimiques, telles que le pH, la teneur en carbone total (CT), en carbone organique total (COT) et en carbone inorganique total (CIT), ainsi que les pourcentages d'argile et de limon pour les fractions fines du sol. La granulochimie a également été déterminée pour chaque sol utilisé dans cette étude. Les concentrations en As, Cr, Cr, PCP et PCDDF présentes dans chacune des

fractions de sols étudiés ont été déterminées. Les méthodes analytiques utilisées au cours de ce projet sont présentées plus en détails dans la Section 1.3.5 ainsi que dans les Chapitres 2 à 5.

### **1.3.2 Procédé complet de traitement**

Ce projet de doctorat a permis de développer et d'optimiser un procédé physico-chimique efficace et applicable, dans un contexte industriel, pour traiter des sols aux prises avec une contamination mixte, soit de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF. Le schéma complet du procédé de décontamination des sols est présenté à la Figure 1-2. Le procédé consiste en l'application un traitement par attrition (traitement physique) pour décontaminer les fractions grossières ( $> 0,250$  mm), qui représentent environ 85% (p.p<sup>-1</sup>) du sol entier et d'un traitement par lixiviation basique pour décontaminer la fraction fine du sol ( $< 0,250$  mm).

Le procédé d'attrition, appliqué aux fractions grossières du sol ( $> 0,250$  mm) consiste en l'application de cinq étapes d'attrition suivies d'une étape de rinçage comme présenté dans la Figure 3-1 (Chapitre 3). Comme indiqué sur la Figure 1-2, les essais d'attrition appliqués aux fractions grossières du sol produisent des boues d'attrition. Ces dernières sont séparées de la pulpe par tamisage sur différents tamis dont la taille varie en fonction de la fraction à traiter, comme le montre la Figure 3-1 présentée au Chapitre 3. Après tamisage, les boues d'attrition les plus grossières ( $> 0,250$  mm) sont envoyées dans la fraction contaminée qui convient pour être traitées par attrition, alors que pour les boues les plus fines ( $< 0,250$  mm) sont traitées par lixiviation chimique (Mercier et al., 2016). Comme présenté au Chapitre 4, les eaux usées sortant de la première étape d'attrition sont traitées par floculation-décantation afin d'éliminer une partie des contaminants et de la matière organique. Par la suite, ces eaux traitées ainsi que tous les effluents sortant des autres étapes d'attrition sont recyclés dans le procédé d'attrition ou lors de la lixiviation chimique.

Le procédé de lixiviation chimique, appliqué aux fractions fines ( $< 0,250$  mm) consiste en l'application de trois étapes de lavage réalisées en présence d'une solution basique contenant un surfactant suivies par deux étapes de rinçage réalisées en présence d'eau propre selon la démarche présentée à la Figure 5-1 (Chapitre 5). Suite à chaque étape de lixiviation, la

séparation solide/liquide est effectuée par centrifugation. Les effluents générés sont traités par précipitation. Des boues contenant des contaminants organiques et inorganiques sont produites suite à la précipitation. Elles sont séparées de la phase liquide par décantation avant d'être gérées comme matières résiduelles dangereuses. Les surnageants de précipitation, quand-à-eux, sont recyclés dans le procédé. Comme indiqué dans la Figure 1-2, la précipitation peut être suivie par une étape de filtration sur sable et une étape d'adsorption sur charbon actif afin d'améliorer l'enlèvement des PCDDF ainsi que les MES encore présents dans les effluents lorsque ces derniers doivent être rejetés dans l'environnement.

Quelques étapes du procédé présentées sur la Figure 1-2 seront exécutées par un autre membre de l'équipe (notées par \*) et ne seront donc pas évoquées plus en détails dans ce manuscrit.

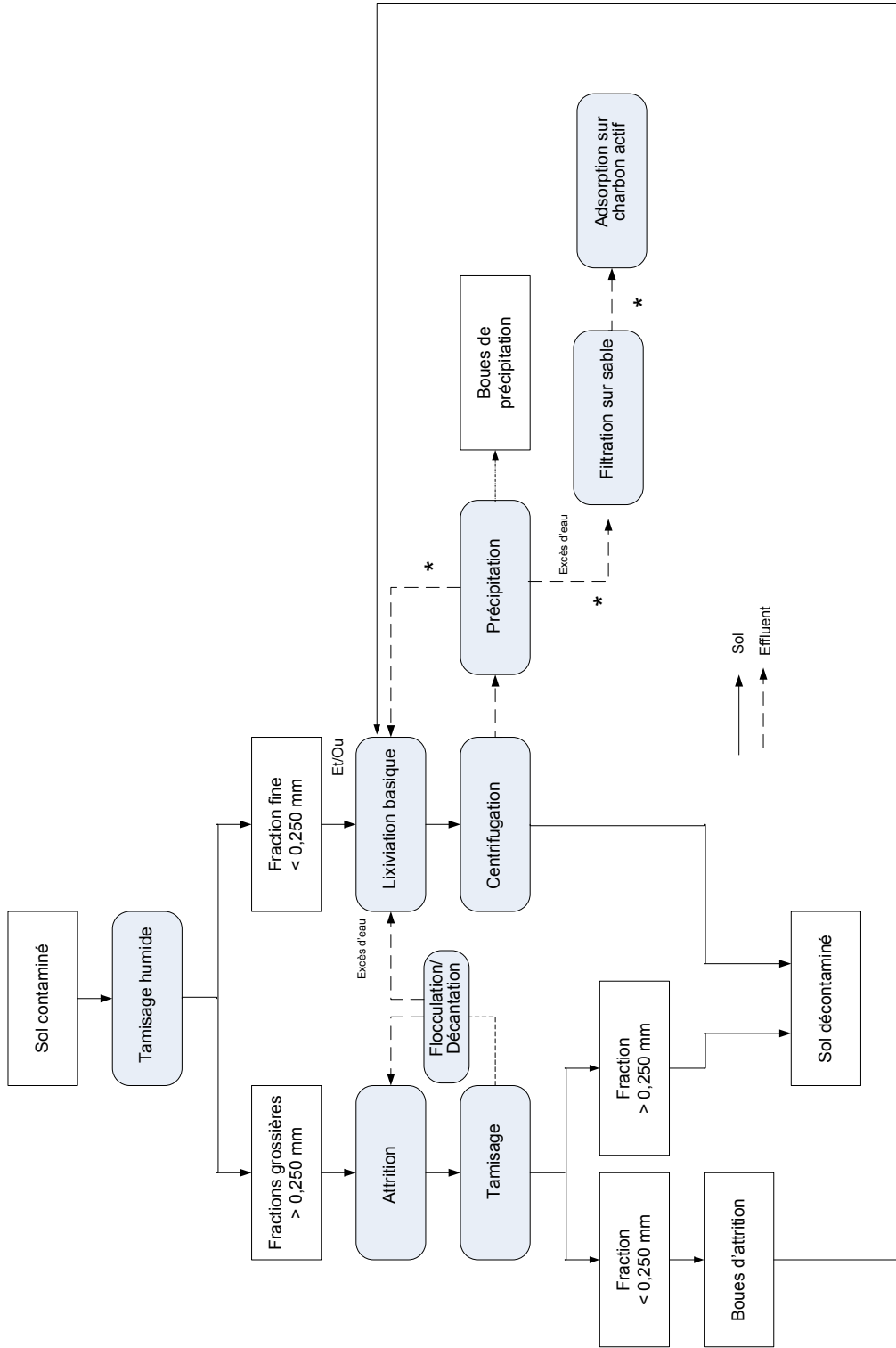


Figure 1-2 Schéma complet du procédé de décontamination des sols

### **1.3.3 Traitement des fractions grossières par attrition**

#### ***1.3.3.1 Optimisation des conditions opératoires du procédé d'attrition***

L'intérêt de l'attrition comme méthode de traitement des sols aux prises avec une contamination mixte a été évalué au cours de ce projet. L'attrition permet de détacher les particules fines contaminées de celles plus grossières qui sont peu ou pas contaminées, produisant une boue d'attrition fortement contaminée. Les essais d'attrition ont été réalisés sur 2 kg de la fraction 1 - 4 mm du sol nommé S3 contaminé par des métaux (As, Cr et Cu), du PCP et des PCDDF, fraction qui représente 28% (p.p<sup>-1</sup>) du sol entier. L'attrition a été réalisée selon les conditions opératoires présentées au Chapitre 2. Le schéma du procédé d'attrition appliqué aux fractions grossières du sol est présenté à la Figure 3-1 (Chapitre 3). Une approche méthodologique par utilisation des plans d'expériences en surface de réponses (plan de type Box-Behnken) a été envisagée afin d'évaluer l'influence de différents paramètres sur l'efficacité du procédé d'attrition et de définir les conditions optimales de décontamination en termes de rendements d'extraction de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF. Les paramètres d'attrition étudiés sont la température, la densité de pulpe et la concentration en surfactant amphotère (Cocamidopropylbétaine, BW) comme présenté dans le Tableau 2-1 présenté au Chapitre 2. Le BW est utilisé comme surfactant pour les essais d'attrition en raison de sa biodégradabilité et de son absence de toxicité (dérivé de l'huile de noix de coco, de formule moléculaire C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Foti et al., 2003). Selon plusieurs auteurs, le surfactant permet de solubiliser et/ou mobiliser les contaminants organiques (Bayley et al., 2005; Bisone et al., 2013a).

#### ***1.3.3.2 Étude de la robustesse du procédé d'attrition optimisé***

L'objectif de cette partie du projet consiste à évaluer l'influence de la concentration initiale des contaminants présents dans le sol, de la taille des particules et de la nature de sol (distribution granulométrique, COT, CIT, pH, diverses origines industrielles) sur les performances du procédé d'attrition optimisé pour éliminer les métaux, le PCP et les PCDDF.

### ***Influence de la teneur initiale en contaminants***

Pour évaluer l'influence du niveau de contamination sur les performances du procédé d'attrition optimisé, des essais d'attrition ont été réalisés, dans les conditions optimales ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{BW}] = 2\%$  ( $\text{p.p}^{-1}$ ) et  $\text{DP} = 40\%$  ( $\text{p.p}^{-1}$ )), sur la fraction 1-4 mm de cinq échantillons de sols (S1, S2, S3, S4 et S5) contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF provenant d'un même site industriel (nature de sol identique). Ces sols ont été choisis pour leurs différents niveaux de contaminants (faible, modéré ou élevé), en particulier pour les PCDDF. Les essais d'attrition ont été réalisés en triplicatas pour chaque échantillon de sol étudié selon la démarche décrite au Chapitre 3.

### ***Influence de la taille des particules***

Pour étudier l'effet de la taille des particules sur l'efficacité du procédé d'attrition optimisé, plusieurs essais d'attrition ont été réalisés sur toutes les fractions grossières (0,250-1 mm; 1-4 mm, 4-12 mm et >12 mm) des sols S1, S2, S3, S4 et S5. Tous les essais d'attrition ont été effectués en triplicatas en utilisant les conditions opératoires décrites au Chapitre 3.

### ***Influence de la nature du sol***

Dans cette partie de l'étude, des essais d'attrition ont été effectués pour étudier l'effet de la nature du sol (distribution granulométrique, COT, CIT, pH, divers origines industriels) sur les performances du procédé d'attrition optimisé. Trois sols différents (nommés F1, F2 et F3) contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF et échantillonnés sur trois sites industriels différents ont été utilisés pour ces expériences. La distribution des tailles de particules de chaque sol a été analysée en utilisant quatre tamis (12; 4; 1 et 0,250 mm). Tous les essais d'attrition ont été effectués en triplicatas sur la fraction 1-4 mm de ces sols dans les conditions opératoires comme décrites au Chapitre 3. Le pH, le carbone organique total, le carbone total et le carbone inorganique total de ces sols (1-4 mm) ont été déterminés (Tableau 3-4, Chapitre 3). Les boues d'attrition récupérées suite aux essais d'attrition appliqués à la fraction 1-4 mm des sols F1, F2 et F3 ont été quantifiées et analysées par granulométrie laser pour déterminer leur répartition granulométrique.



### **1.3.3.3 Recirculation des eaux usées d'attrition**

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'applicabilité du procédé d'attrition optimisé en boucles fermées en recirculant les effluents issus d'une boucle de décontamination (X) vers la boucle suivante (X+1) dans le but d'améliorer la productivité du procédé et de réduire les coûts liés à la consommation des produits chimiques. Le schéma du principe de traitement de la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé en contre-courant avec recirculation des effluents est représenté à la Figure 4-1 (Chapitre 4).

Tous les essais d'attrition ont été réalisés dans les conditions optimales déterminées au Chapitre 2 (5 étapes d'attrition,  $t = 20$  min,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{BW}] = 2\%$  (p.p<sup>-1</sup>) et  $\text{DP} = 40\%$  (p.p<sup>-1</sup>)). Le sol nommé J3, utilisé dans cette série d'essais, a été échantillonné sur un site industriel contaminé par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF. Par la suite, le sol échantillonné a été tamisé pour récupérer la fraction 1-4 mm qui sera utilisée pour les différents essais d'attrition. Le pH, le COT et le CT ainsi que les teneurs initiales en contaminants ont été déterminés pour cette fraction. Par la suite, 15 boucles de décontamination ont été effectuées sur 15 lots identiques de 2 kg de la fraction 1-4 mm de sol J3.

Le traitement par coagulation-floculation des eaux usées d'attrition produites suite à la première étape d'attrition a été également étudié. Les performances de divers agents de floculation (8 polymères) en présence ou non d'un agent coagulant ( $\text{FeCl}_3$ ) ont été évaluées pour réduire les teneurs des matières en suspension. Différents tests de coagulation-floculation ont été appliqués sur 500 mL des eaux usées d'attrition, en faisant varier la concentration et le type de coagulant et/ou de floculant utilisé d'un test à un autre. L'efficacité de la coagulation-floculation a été déterminée visuellement (formation et taille des floes, clarté du liquide surnageant) et quantitativement (volume des boues et mesure des matières en suspension dans le surnageant après 60 min de décantation) pour chaque série d'essai de coagulation-floculation réalisée pour sélectionner les conditions de traitement les plus favorables à la recirculation des effluents. Les conditions de coagulation-floculation optimales ont ensuite été testées en triplicatas sur 1 L d'eau usée. Les teneurs en métaux et en contaminants organiques (PCP et PCDDF) dans les eaux usées d'attrition ont été suivies dans l'effluent avant traitement

et dans le surnageant après traitement, afin de déterminer si les teneurs sont suffisamment faibles pour envisager leur réutilisation dans le procédé de décontamination. La méthode de traitement des eaux usées d'attrition par coagulation-floculation est décrite plus en détails dans le Chapitre 4.

### **1.3.4 Traitement des particules fines des sols par lixiviation basique**

#### ***1.3.4.1 Description du procédé de lixiviation basique***

Tous les essais de traitement par lixiviation chimique ont été réalisés sur la fraction fine (< 0,250 mm) des sols à l'étude. Le traitement chimique consiste principalement à faire réagir le sol avec une solution de lixiviation appropriée, sous agitation et pour un temps donné, afin de mettre en solution les contaminants. Le schéma du procédé de la lixiviation chimique appliqué aux fractions fines du sol a été présenté à la Figure 5-1. Le procédé complet de lixiviation comprend trois étapes de lavage de 2 h chacune suivies de deux étapes de rinçage de 15 min chacune. Les conditions optimales du procédé de lixiviation ont été définies, par une étudiante à la maîtrise, Gabrielle Mercier, en suivant la méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses Mercier et al. (2016).

#### ***1.3.4.2 Étude de la robustesse du procédé de lixiviation basique développé***

Tous les essais de lixiviation ont été réalisés en triplicatas avec les paramètres opératoires optimisés par Mercier et al. (2016) à savoir, trois étapes de lavage ( $[\text{NaOH}] = 0,85 \text{ M}$ ,  $[\text{BW}] = 3\%$  (p.p<sup>-1</sup>), ratio solide/liquide (S/L) =  $100 \text{ g.L}^{-1}$  et  $T = 80 \pm 7^\circ\text{C}$ ), suivis par deux étapes de rinçage (eau propre, DP =  $10\%$  (g.g<sup>-1</sup>),  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Les essais de lixiviation ont été effectués dans un réacteur en acier inoxydable d'une capacité de 1 L. L'objectif de cette partie du doctorat a été d'appliquer ce procédé de lixiviation basique optimisé sur la fraction fine (< 0,250 mm) des différents sols étudiés afin d'évaluer la robustesse de ce procédé (influence de la concentration initiale en contaminants, de la nature du sol (distribution granulométrique, COT, CIT, pH, diverses origines industrielles)) sur les performances du procédé de lixiviation basique optimisé.

### ***Influence de la teneur en contaminants***

Pour évaluer l'influence du niveau de contamination sur les performances du procédé de lixiviation basique optimisé, des essais de lixiviation ont été réalisés sur la fraction fine (< 0,250 mm) de cinq échantillons des sols (S1, S2, S3, S4 et S5) contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF provenant d'un même site industriel (même nature de sol). Ces sols ont été choisis pour leurs différents niveaux de contaminants (faible, modéré, élevé), en particulier pour les contaminants organiques. Les essais de lixiviation ont été effectués selon les conditions opératoires déterminées par Mercier et al. (2016) et décrites au Chapitre 5.

### ***Influence de la nature du sol***

Trois sols différents, nommés F1, F2 et F3, contaminés par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF et échantillonnés sur trois sites industriels différents ont été utilisés pour étudier l'effet de la nature du sol (distribution granulométrique, COT, CIT, pH, diverses origines industrielles) sur les performances du procédé de lixiviation optimisé. Tous les essais de lixiviation ont été effectués en triplicatas sur la fraction fine (< 0,250 mm) de ces sols en utilisant les conditions opératoires décrites au Chapitre 5. Quelques paramètres physico-chimiques (Tableau 5-4, Chapitre 5) ainsi que la répartition granulométrique des particules (Figure 5-4, Chapitre 5) ont été déterminés pour la fraction fine de ces trois sols.

#### **1.3.5 Méthodes analytiques**

Le pH des sols étudiés a été déterminé en suivant la méthode du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) (MA. 100 – pH 1.1) (CEAEQ, 2014a). Les teneurs en soufre, azote, carbone total et carbone organique ont été déterminées à l'aide d'un analyseur CHNS Leco. Les matières en suspension (MES) ont été mesurées en suivant la méthode du CEAEQ (MA.115 – S.S. 1.2) (CEAEQ, 2015a).

Les teneurs des principaux éléments métalliques ont été déterminées par spectrométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) sur un appareil *Varian* (modèle *Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES*, Palo Alto, USA) après la mise en solution des métaux selon la méthode du CEAEQ (MA. 205-Mét/P 1.0) (CEAEQ, 2014b).

Les teneurs en PCP présent dans les sols ont été déterminées selon le protocole du CEAEQ (CEAEQ, 2013) par dosage en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation à l'anhydride acétique (Méthode MA. 400 – phé 1.0). Au début, le sol a subi une étape d'extraction solide/liquide à l'aide d'un Soxhlet en présence dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) pendant 8 h. Le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  récupéré est ensuite concentré à environ 10 mL avec l'aide d'un évaporateur rotatif. Le concentrat est ensuite transféré dans un bécher pour subir une étape d'extraction liquide/liquide en présence de soude ( $\text{NaOH}$  20 g.L<sup>-1</sup>). Après séparation des phases organique/aqueuse, la phase aqueuse ( $\text{NaOH}$ ) est transférée vers une étape de dérivation en présence d'une solution de carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) à 75% (p/v) et d'anhydride acétique (1 mL). Enfin, l'acétate de PCP est récupéré avec du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et transféré à l'analyse. La concentration en PCP a été mesurée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse GC-MS (Perkin Elmer, modèle Clarus 500) équipé d'une colonne de type Rxi-17 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). La température de la colonne a été programmée comme suit: la température initiale est maintenue à 120°C, puis une augmentation de température jusqu'à 280°C est réalisée à raison de 12°C.min<sup>-1</sup>. La température est ensuite maintenue à 280°C pendant 2 minutes. Le temps total d'analyse d'un échantillon est de 15,3 min. La température d'injection est maintenue à 260°C et le volume d'injection est de 1  $\mu\text{L}$ .

Après extraction par Soxhlet, les teneurs en PCDDF présents dans les sols ont été déterminées selon la méthode du CEAEQ (Méthode MA. 400 - DF. 1.0) par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CEAEQ, 2015b). Des échantillons ont été analysés par des laboratoires externes accrédités à des fins de contrôles inter-laboratoires. Au début, une étape d'extraction solide/liquide a été réalisée à l'aide d'un Soxhlet en présence du sol et de toluène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) pendant une nuit. Le toluène récupéré est ensuite concentré à environ 5 mL à l'aide d'un évaporateur rotatif. Des étapes de purification sur une colonne multicouches de silice puis sur une colonne d'alumine sont réalisées sur le concentrat issu de l'évaporation. Après élution des colonnes à l'aide d'un mélange dichlorométhane/hexane (50/50), l'échantillon est évaporé puis concentré à sec sous un jet d'azote. La solution interne est injectée directement dans l'échantillon avant d'être analysé. Les concentrations de 17 dioxines et furanes sont mesurés à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse couplée

à un spectromètre de masse GC-MS (Thermo Scientific, modèle Trace 1310 Gas Chromatograph couplé à détecteur detector ISQ) en utilisant la colonne du type ZB Semi-volatile (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm). La température de la colonne a été programmée comme suit : la température initiale est maintenue à 100°C durant 1 minute, puis la température est augmentée à 200°C à une vitesse de 40°C.min<sup>-1</sup>, puis à 235°C à une vitesse de 3°C.min<sup>-1</sup>. La température de 235°C est maintenue pendant 11 minutes. Enfin, la température est augmentée à 325°C à une vitesse de 3°C.min<sup>-1</sup> puis maintenue à 325°C pendant 4 minutes. Le temps total d'analyse d'un échantillon est de 60,2 min. La température d'injection est maintenue à 300°C et le volume d'injection est de 1 µL.

Des analyses statistiques ont été utilisées pour établir des relations statistiques entre les quantités enlevées et les quantités initiales de contaminants organiques (PCP et PCDDF) et sont décrites aux Chapitres 3 et 5

Tous les rendements d'enlèvement des contaminants ont été calculés selon la méthode de MDDELCC décrite à l'Équation 1-3.

**Équation 1-3 Détermination du rendement d'enlèvement**

$$\% \text{ d'enlèvement} = \left[ 1 - \frac{\text{Concentration finale}}{\text{Concentration initiale}} \right] * 100$$

Où les concentrations (*finale et initiale*) ont été exprimées en mg.kg<sup>-1</sup> pour le calcul des rendements d'enlèvement des métaux et du PCP et en ng TEQ. kg<sup>-1</sup> pour les PCDDF.



## 1.4 Résultats et discussion

### 1.4.1 Caractéristiques des sols

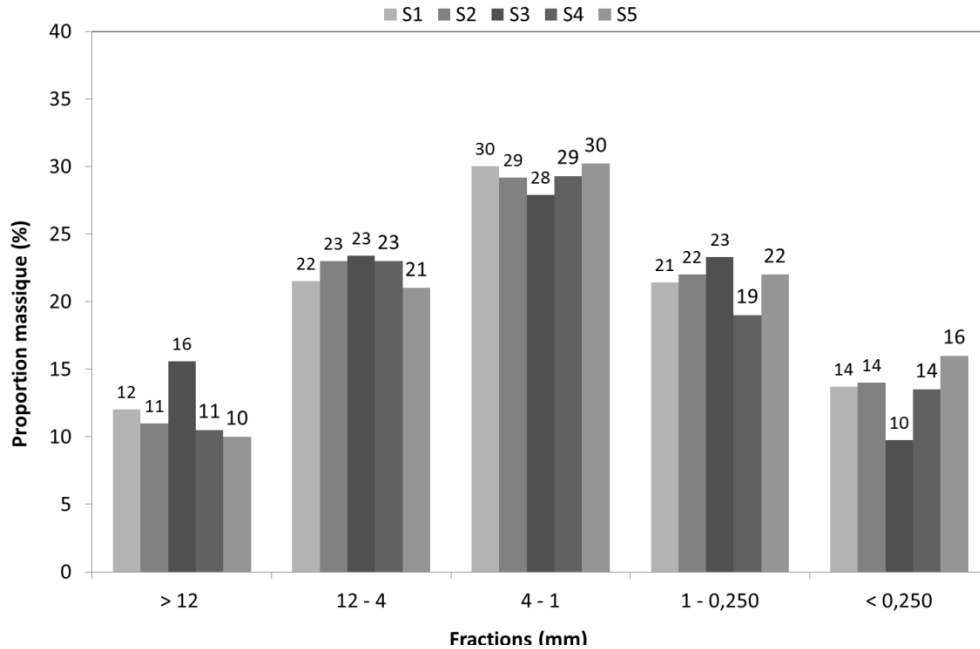
Les sols utilisés au cours de cette étude présentent une contamination mixte, soit une contamination par des métaux (As, Cr, Cu), du PCP et des PCDDF. Les sols S1, S2, S3, S4 et S5 ont été échantillonnés sur le même site industriel à une profondeur de 0-15 cm. Ils contiennent des quantités variables de contaminants (As, Cr, Cu, PCP et PCDDF). La répartition massique des différentes fractions granulométriques de ces sols est présentée à la Figure 1-3 ainsi qu'au Tableau 3-3 (Chapitre 3) pour les fractions grossières et aux Tableaux 5-1 et 5-4 (Chapitre 5) pour les fractions fines. D'après les résultats obtenus, les classes texturales des cinq sols étudiés sont des sables avec des pourcentages d'argile variant entre 10 et 16%. De plus, la fraction 1-4 mm représente la proportion massique la plus élevée (28-30%,  $p.p^{-1}$ ) pour les 5 sols étudiés, en plus d'être la fraction la plus contaminée en PCDDF pour le sol S3 (Tableau 2-2, Chapitre 2). Les teneurs initiales en contaminants présents dans la fraction 1-4 mm varient entre 13 et 55  $mg.kg^{-1}$  pour l'As, entre 27 et 64  $mg.kg^{-1}$  pour le Cr, entre 45 et 160  $mg.kg^{-1}$  pour le Cu, entre 1,1 et 13  $mg.kg^{-1}$  pour le PCP et entre 1 795 et 5 720  $ng TEQ.kg^{-1}$  pour les PCDDF. C'est principalement pour ces raisons que cette fraction a été choisie dans les essais de l'optimisation du procédé d'attrition (Chapitre 2).

Trois autres sols, nommés F1, F2 et F3 ont été échantillonnés sur trois sites industriels différents. La répartition granulométrique des particules de ces trois sols (Figure 3-4) montre que la fraction 1-4 mm est présente en proportions similaires (10-16%,  $p.p^{-1}$ ) dans ces trois sols. Elle a donc été utilisée pour étudier l'effet de la nature du sol sur les performances du procédé d'attrition optimisé. Quelques propriétés physico-chimiques (pH, COT, CIT, teneurs en métaux, en PCP et en PCDDF) de la fraction 1-4 mm (utilisée pour étudier l'influence de la nature du sol sur les performances d'attrition) et de la fraction < 0,250 mm (utilisée pour étudier l'influence de la nature du sol sur les performances de lixiviation) pour les sols F1, F2 et F3 ont été déterminées. Les résultats obtenus sont présentés aux Chapitres 3 et 5, respectivement.

En ce qui concerne la fraction 1-4 mm de ces sols (Chapitre 3), les teneurs en CT et CIT varient entre 0,87 et 7,36% et entre 0,51 et 6,71%, respectivement. Selon les résultats de

granulochimie obtenus, la fraction 1-4 mm de ces sols est faiblement contaminée avec des teneurs en contaminants allant de 1,1 à 10 mg.kg<sup>-1</sup> pour l'As, de 23 à 57 mg.kg<sup>-1</sup> pour le Cr, de 35 à 51 mg.kg<sup>-1</sup> pour le Cu, de 0,32 à 0,49 mg.kg<sup>-1</sup> pour le PCP et de 630 à 876 ng TEQ.kg<sup>-1</sup> pour les PCDDF.

En ce qui concerne la fraction fine de ces sols (< 0,250 mm - Chapitre 5), les teneurs en contaminants sont très élevées, variant de 79,7 à 573 mg.kg<sup>-1</sup> pour l'As, de 75,8 à 722 mg.kg<sup>-1</sup> pour le Cr, de 129 à 406 mg.kg<sup>-1</sup> pour le Cu, de 21,3 à 48,3 mg.kg<sup>-1</sup> pour le PCP et de 13 570 à 37 620 ng TEQ.kg<sup>-1</sup> pour les PCDDF. L'analyse de la répartition granulométrique des particules dans la fraction fine (< 0,250 mm) de chacun des trois sols étudiée est présentée à la Figure 5-4.



**Figure 1-3 Répartition massique des différentes fractions granulométriques des sols S1, S2, S3, S4 et S5**



## **1.4.2 Traitement des fractions grossières des sols par attrition**

### **1.4.2.1 Optimisation des conditions opératoires du procédé d'attrition**

Le plan d'expériences de type Box-Behnken utilisé est composé de 12 essais (situés aux centres des arrêtes) complétés par cinq réplicats (situés au centre du domaine expérimental); ce qui constitue un ensemble de 17 expériences. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 2-4 et discutés en détails dans le Chapitre 2. L'analyse de la variance (ANOVA) a mis en évidence que les facteurs considérés (température, solides totaux et concentration en surfactant) n'ont pas d'impact significatif sur l'extraction des métaux. En effet, l'attrition a été réalisée à pH 7, il est donc évident que la solubilisation des métaux est assez limitée en raison du pH neutre de la pulpe. Dans le cas du PCP et des PCDDF, les modèles mathématiques définis par le logiciel de plan d'expériences (Exp Design Expert 8.0, Stat-Ease Inc. Minneapolis, USA) sont significatifs et mettent en évidence que la concentration en surfactant (BW) a un effet significatif positif sur l'enlèvement du PCP. Selon les résultats obtenus pour les PCDDF, les trois facteurs étudiés ont un effet significatif sur l'enlèvement des PCDDF. La concentration en BW est le facteur ayant la plus grande influence sur l'enlèvement de ces composés, suivie par la température et finalement la densité de pulpe. L'influence significative du BW sur l'enlèvement du PCP et des PCDDF semble logique étant donné que ce tensioactif agit comme solvant pour favoriser la solubilisation des contaminants organiques hydrophobes.

Suite à cette significativité du modèle mathématique établi, des essais d'attrition ont été réalisés en triplicatas pour valider les conditions optimales du procédé d'attrition, définies à l'aide du logiciel en se basant sur une maximisation de l'enlèvement du PCP et des PCDDF à partir de la fraction 1-4 mm du sol S3. Les conditions opératoires définies par le logiciel sont : DP = 40% (p.p<sup>-1</sup>), T = 25°C et concentration en surfactant [BW] = 2 % (p.p<sup>-1</sup>). Des essais de confirmation ont été réalisés et les résultats obtenus (Tableau 2-8) ont permis de valider la significativité et la justesse des modèles mathématiques développés, permettant de prédire les rendements d'enlèvement du PCP et des PCDDF de la fraction 1-4 mm du sol S3 dans le domaine expérimental étudié. Les conditions optimales d'attrition permettent d'enlever près de 56,1% de l'As, 55,2% du Cr, 49,9% du Cu, 66,8% du PCP et 61,7% des PCDDF initialement présents dans la fraction 1-4 mm du sol S3.

#### **1.4.2.2 Étude de la robustesse du procédé d'attrition optimisé**

Dans cette partie de l'étude, tous les essais d'attrition ont été réalisés en suivant les conditions opératoires optimisées (DP = 40% (p.p<sup>-1</sup>), T = 25°C et [BW] = 2 % (p.p<sup>-1</sup>)) sur toutes les fractions grossières (> 12 mm, 4-12 mm, 1-4 mm et 0,250-1 mm) des différents sols S1, S2, S3, S4 et S5. Les sols (S1, S2, S3, S4 et S5) utilisés ont été échantillonnés sur le même site afin de pouvoir étudier l'effet des concentrations initiales en contaminants d'une part (en travaillant sur une même granulométrie) et l'effet de la taille des particules du sol d'autre part sur les performances du procédé d'attrition optimisé en s'affranchissant de l'effet de la nature du sol (nature de sol identique pour les sols S1 à S5). Les rendements d'enlèvement obtenus pour les métaux initialement présents dans les fractions grossières des cinq sols sont présentés au Tableau 3-3. Des analyses statistiques ont été utilisées pour interpréter les résultats obtenus en termes des quantités enlevées en fonction des quantités initiales des contaminants organiques, PCP et PCDDF. Cette partie a été discutée au Chapitre 3. Les résultats discutés dans ce Chapitre 3 ont permis de mettre en évidence des performances satisfaisantes du procédé d'attrition pour éliminer simultanément le PCP et les PCDDF à partir des fractions grossières des sols contaminés avec des rendements d'enlèvement variant de 18 à 89% pour le PCP et de 20 à 76% pour les PCDDF. Les faibles rendements ont été obtenus pour la fraction la plus grossière (> 12 mm) peuvent être expliqués par le fait que cette fraction est très faiblement contaminée, elle ne représente donc pas une problématique pour la réhabilitation du site. De plus, une corrélation significative ( $R^2 > 0,96$ ;  $p\text{-value} < 0,05$ ) a été mise en évidence entre les quantités de contaminants éliminées et les quantités initiales de PCP et de PCDDF et ce, quelle que soit la taille des particules des sols étudiés.

D'autres essais d'attrition ont également été réalisés sur la fraction 1-4 mm des sols F1, F2 et F3 échantillonnés sur trois sites industriels différents pour étudier l'effet de la nature du sol sur les performances du procédé d'attrition optimisé. Les résultats obtenus sont présentés plus en détails au Chapitre 3. De bons rendements d'enlèvement variant entre 65 et 75% pour le PCP et entre 61 et 72% pour les PCDDF ont été obtenus, et ce malgré le fait que quelques propriétés du sol étaient différentes d'un sol à un autre (distribution granulométrique, COT, CIT, origine du site industriel). Selon ces résultats, il semblerait que la nature du sol ne soit pas un paramètre

qui influence grandement les performances du procédé d'attrition mais ceci n'est vrai que dans la gamme testée. Des essais plus poussés devront être réalisés sur d'autres types de sol pour confirmer/infirmier ces observations.

#### **1.4.2.3 Recirculation des eaux usées d'attrition**

Les essais de traitement des eaux usées par coagulation-floculation ont permis de mettre en évidence que le polymère cationique CMX 123 ( $0,04 \text{ g.L}^{-1}$ ) s'avère très efficace pour réduire les concentrations des matières en suspension (MES) initialement présentes dans l'effluent issu de la première étape d'attrition. Les concentrations des différents polymères testés ainsi que les valeurs de MES mesurées sont présentées aux Tableaux 4-3 et 4-4 (Chapitre 4). Les résultats présentés au Tableau 4-4 montrent que l'ajout de  $0,04 \text{ g}$  de CMX 123 dans un litre d'eau usée d'attrition permet l'enlèvement de 97% de MES, de 61% du PCP et de 94% des PCDDF initialement présents. Cette étape de floculation-coagulation ne s'avère, cependant, pas efficace pour l'enlèvement des métaux (26% pour As, 45% pour Cr et 3,4% pour Cu). Cette inefficacité peut être expliquée par la faible concentration en métaux initialement présente dans les eaux d'attrition avant traitement ( $0,03 - 0,28 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Le procédé d'attrition, incluant cinq étapes d'attrition (eau du robinet,  $DP = 40\%$  ( $\text{p.p}^{-1}$ ),  $[BW] = 2\%$  ( $\text{p.p}^{-1}$ ),  $t = 20 \text{ min}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , vitesse d'agitation = 1 700 tours par minute) suivie d'une étape de rinçage, a été appliqué en mode contre-courant à la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé. Une série de quinze boucles de décontamination a été réalisée avec réutilisation des eaux du procédé tel que décrit à la Figure 4-1 (Chapitre 4). Le traitement en contre-courant a permis de diminuer les concentrations initialement présentes dans la fraction 1-4 mm du sol S3 de  $9,5$  à  $4,8 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour le PCP et de  $3\ 860$  à  $2\ 079 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$  pour les PCDDF. De plus, aucune perte d'efficacité concernant l'enlèvement des contaminants organiques et inorganiques n'a été observée au cours des 15 boucles de décontamination, indiquant que la recirculation des eaux usées dans le procédé n'influence pas les performances du procédé d'attrition. De plus, ce traitement en mode contre-courant a permis de réduire de manière significative la quantité d'eau utilisée dans le procédé, entraînant une réduction de 78% de la consommation en eau (Chapitre 4). Le bilan de masse réalisé au quinzième cycle de décontamination des essais en mode contre-courant a permis de mettre en évidence des ratios

extrait/intrant variant entre 0,87 et 1,06 pour le sol, l'eau, les métaux, le PCP et les PCDDF, indiquant qu'il n'y a pas de perte ou de contamination lors du procédé d'attrition, ce qui permet de valider l'exactitude des résultats obtenus. Un ratio extrait/intrant de 0,58 a été obtenu pour le BW, indiquant qu'une proportion non négligeable du BW est transférée dans les phases solides (quantification du BW dans les phases solides impossible) au cours du procédé. Le détail de ces résultats est présenté au Tableau 4-6 (Chapitre 4).

### **1.4.3 Traitement des particules fines des sols par lixiviation basique**

#### ***1.4.3.1 Étude de l'influence de la teneur initiale sur les performances du procédé de lixiviation basique optimisé***

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en contaminants sur les performances du procédé de lixiviation optimisé par Mercier et al. (2016), trois étapes de lavage basique ont été appliquées sur la fraction fine (< 0,250 mm) des différents sols étudiés (S1, S2, S3, S4 et S5) en utilisant les conditions optimales : 3 étapes de lixiviation, DP = 10% (p.p<sup>-1</sup>), [BW] = 3% (p.p<sup>-1</sup>), [NaOH] = 0,85 M et T = 80°C; suivies par deux étapes de lavage avec de l'eau propre avec une densité de pulpe fixée à 10% (p.p<sup>-1</sup>). Les résultats obtenus concernant l'enlèvement des métaux de la fraction fine des sols S1 à S5, présentés au Tableau 5-2, montrent que ce processus de lixiviation semble être efficace pour solubiliser l'As, avec des rendements d'enlèvement variant de 59 à 67% et ce, quel que soit la teneur initiale en As ou la nature du sol. Les faibles rendements d'enlèvement obtenus pour le Cu (34 - 52%) pour les différents sols étudiés, comparativement aux résultats obtenus par Mercier et al. (2016) et par Metahni et al. (2016), peuvent être expliqués par les faibles teneurs en Cu initialement présentes dans les sols. Les faibles rendements d'enlèvement obtenus pour le Cr (9,5 - 27%) dans le cadre de ce projet et des études réalisées par Mercier et al. (2016) et Metahni et al. (2016) peuvent être dus à l'état sous lequel se trouve le Cr dans les sols contaminés (inclus dans les particules de sol). N'étant présent ni sous forme particulaire, ni adsorbé aux particules du sol, il s'avère donc difficile d'extraire le Cr en utilisant un procédé de lixiviation basique. Une autre hypothèse pouvant expliquer cette faible solubilisation du Cr serait la formation de complexes insolubles entre le Cr et le BW.

Concernant l'enlèvement des contaminants organiques, les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une solubilisation importante du PCP et des PCDDF initialement présents dans la fraction fine de chaque sol étudié. En effet, les rendements d'enlèvement obtenus atteignent près de 96-98% pour le PCP et 57-81% pour les PCDDF et ce, pour les différents échantillons de sols étudiés (S1, S2, S3, S4 et S5). Les analyses statistiques effectuées ont permis de mettre en évidence une corrélation linéaire significative entre les quantités enlevées et les quantités initialement présentes dans les échantillons de sols pour le PCP ( $R^2=0,99$ ;  $p\text{-value} < 0,05$ ) et les PCDDF ( $R^2=0,95$ ;  $p\text{-value} < 0,05$ ) (Figure 5-2, Chapitre 5). De plus, des équations ont pu être établies afin d'estimer les quantités de contaminants organiques qui peuvent être enlevées de la fraction fine du sol par ce procédé basique et ce, dans le domaine de concentrations initiales étudiées (Équations 5-4 et 5-5).

#### ***1.4.3.2 Étude de l'influence de la nature du sol sur les performances du procédé de lixiviation basique optimisé***

D'autres essais de lixiviation chimique ont été réalisés sur la fraction fine (< 0,250 mm) de chacun des sols F1, F2 et F3 (échantillonnés sur différents sites industriels) afin d'étudier l'influence de la teneur en matière organique ainsi que de la répartition granulométrique des particules sur les performances du procédé de lixiviation basique optimisé. Les résultats obtenus et présentés en détails au Chapitre 5 ont permis de mettre en évidence que l'enlèvement des contaminants inorganiques par lixiviation basique dépend directement de la concentration de ces contaminants initialement présents dans les sols. De plus, selon les résultats obtenus, le procédé chimique optimisé s'est avéré efficace pour l'enlèvement des contaminants organiques à partir de la fraction fine des sols F1, F2 et F3, avec des rendements d'enlèvement atteignant 50-86% pour le PCP et 41-45% pour les PCDDF. Cependant, il est apparu, en comparant ces rendements avec ceux trouvés précédemment (96-98% pour le PCP et 57-81% pour les PCDDF), que la teneur en matière organique ainsi que la distribution granulométrique des particules dans la fraction fine du sol étudié et le niveau de la contamination organique initiale peuvent influencer les rendements d'enlèvement du PCP et

des PCDDF. Cependant, des essais plus poussés devront être réalisés sur d'autres types de sol pour confirmer/infirmier ces observations.

#### **1.4.4 Procédé global**

Le procédé global présenté dans la Figure 1-2 est un procédé physico-chimique qui consiste en l'application d'un traitement par attrition (traitement physique) pour décontaminer les fractions grossières ( $> 0,250$  mm), qui représentent environ 85% (p.p<sup>-1</sup>) du sol entier et d'un traitement par lixiviation basique pour décontaminer la fraction fine du sol ( $< 0,250$  mm). Ce procédé a été appliqué sur des sols aux prises avec une contamination mixte, soit de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF. Dans cette section sont présentés les résultats obtenus à la suite des essais de traitement réalisés sur cinq sols de niveaux de contamination variés.

Le Tableau 1-4 présente les teneurs en contaminants organiques et inorganiques mesurées dans les sols au complet (S1, S2, S3, S4 et S5) avant et après traitement par attrition et lixiviation ainsi que les rendements d'enlèvement. Dans un premier temps, nous pouvons constater que les sols présentent des concentrations faibles en métaux, excepté pour l'As dont la concentration dépasse le Critère C ( $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) pour le sol S3 et le Critère B ( $30 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) pour le sol S5. Pour les sols, S1, S2, S3, S4 et S5, le niveau de contamination en PCP dépassent le Critère C ( $5 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), tel que présenté Tableau 1-3. Ces sols présentent également des concentrations élevées en PCDDF, soient supérieures au Critère D ( $5\,000 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$ ), excepté pour le sol S1 dont la teneur en PCDDF se trouve dans la plage C-D ( $3\,789 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$ ).

D'après les résultats présentés au Tableau 1-3, il est possible de constater que les rendements d'enlèvement varient de 55 à 61% pour l'As, de 20 à 39% pour le Cr et de 36 à 53% pour le Cu. Le procédé développé permet donc d'obtenir des concentrations en métaux inférieures au Critère B défini par le MDDELCC et permettant une utilisation résidentielle du site. Concernant les contaminants organiques, le procédé physico-chimique développé a permis d'enlever plus que 80% du PCP initialement présent dans les sols. Ces rendements ont permis de baisser le niveau de la contamination en PCP au-dessous du Critère C pour les S1, S2, S3, S4 et S5, permettant une utilisation industrielle du site. Ces rendements élevés peuvent être expliqués par l'efficacité de la solubilisation du PCP par lixiviation basique de la fraction fine du sol,

fraction beaucoup plus contaminée en PCP que les fractions grossières du sol. Les résultats montrent des rendements d'enlèvement des PCDDF variant entre 49 et 60%. Ces résultats sont très encourageants puisque ce procédé développé a permis de baisser les concentrations en PCDDF en-dessous de Critère D du MDDELCC, permettant un enfouissement sécuritaire de ces sols alors qu'initialement, les teneurs en PCDDF étaient trop élevées pour autoriser cet enfouissement.

**Tableau 1-4 Teneurs en contaminants avant et après traitement dans les sols entiers, S1, S2, S3, S4 et S5, ainsi que les rendements d'enlèvement (%)**

Sols	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	PCP (mg.kg <sup>-1</sup> )	PCDDF (ng TEQ.kg <sup>-1</sup> )
<b>S1</b>					
<i>Avant traitement</i>	27	31	69	5,8	3 790
<i>Après traitement</i>	12	23	44	0,9	1 925
<i>Enlèvement (%)</i>	56	27	36	84	49
<b>S2</b>					
<i>Avant traitement</i>	24	34	71	10	5 535
<i>Après traitement</i>	10	25	37	1,4	2 565
<i>Enlèvement (%)</i>	58	27	48	85	54
<b>S3</b>					
<i>Avant traitement</i>	94	80	164	11	7 855
<i>Après traitement</i>	36	49	77	1,7	2 775
<i>Enlèvement (%)</i>	61	39	53	84	65
<b>S4</b>					
<i>Avant traitement</i>	20	28	64	8,7	6 580
<i>Après traitement</i>	9,2	23	39	1,8	2 250
<i>Enlèvement (%)</i>	55	20	39	80	66
<b>S5</b>					
<i>Avant traitement</i>	31	37	83	21	6 340
<i>Après traitement</i>	13	27	53	3,9	2 820
<i>Enlèvement (%)</i>	57	25	36	81	55
Critère A	6	85	40	0,1	-
Critère B	30	250	100	0,5	15
Critère C	50	800	500	5	750
Critère D	250	4 000	2 500	74	5 000



## 1.5 Conclusions et recommandations

Un procédé de décontamination des sols contaminés à la fois par des métaux (As, Cr et Cu), du PCP et des PCDDF a été optimisé avec succès au cours de ce projet de doctorat. Le procédé d'attrition a été optimisé et retenu pour enlever les contaminants présents dans les fractions grossières (> 0,250 mm) du sol. Les fractions fines (< 0,250 mm) du sol, ainsi que les boues d'attrition (< 0,250 mm) ont été traitées efficacement par lixiviation chimique basique.

Les premiers essais d'attrition appliqués, à l'échelle pilote, sur la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé par de l'ACC, du PCP et des PCDDF ont permis d'optimiser le procédé d'attrition afin d'enlever le maximum du PCP et des PCDDF. Selon les résultats obtenus, la concentration en surfactant (BW) est le principal paramètre influençant l'enlèvement du PCP et des PCDDF de la fraction 1-4 mm du sol S3 par attrition. Avec les conditions optimales déterminées par la méthodologie des plans d'expériences ([BW] = 2% (p.p<sup>-1</sup>), T = 25°C, DP = 40% (p.p<sup>-1</sup>)), les rendements d'enlèvement de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF sont estimés à 56, 55, 50, 67 and 62%, respectivement. Toutes les fractions grossières des sols étudiés présentent des faibles teneurs initiales en métaux (As, Cr, Cu), ce qui explique les faibles rendements d'enlèvement obtenus par attrition. De plus, le fait que l'attrition soit réalisée à pH neutre entraîne une faible solubilisation des métaux à ce pH.

L'étude de l'influence des paramètres (pH, distribution granulométrique, COT, CIT, origine du site industriel, niveau de la contamination initiale) des sols sur les performances du procédé d'attrition appliqué aux fractions grossières (> 0,250 mm) pour enlever le PCP et les PCDDF a été réalisée avec succès. Cette étude a permis de conclure que les quantités enlevées de PCP et de PCDDF par attrition sont significativement corrélées avec les quantités initiales de ces contaminants dans les sols et ce, malgré la fraction granulométrique des particules attritées. De plus, les essais d'attrition appliqués à la fraction 1-4 mm des différents sols étudiés ont permis d'obtenir de bons rendements d'enlèvement pour le PCP (65-75%) et les PCDDF (61-72%) et ce, malgré la nature différente des sols étudiés (distribution granulométrique, COT, CIT, origine du site industriel).

Suite à l'étude du procédé d'attrition comportant cinq étapes d'attrition ( $[BW] = 2\%$  (p.p<sup>-1</sup>),  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 20$  min,  $DP = 40\%$  (p.p<sup>-1</sup>)) et une étape de rinçage ( $DP = 10\%$  (p.p<sup>-1</sup>),  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) en mode contre-courant avec traitement des eaux issues de la première étape d'attrition par floculation-décantation avec le polymère CMX 123 ( $0,04 \text{ g.L}^{-1}$ ) à pH 7, il a été possible de montrer qu'aucune perte d'efficacité n'a été observée au cours des 15 cycles de décontamination réalisés. Le traitement en contre-courant a permis de diminuer les concentrations initialement présentes dans la fraction 1-4 mm du sol S3 de  $9,5$  à  $4,8 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour le PCP et de  $3\ 860$  à  $2\ 079 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$  pour les PCDDF. Les résultats obtenus mettent en évidence qu'il est possible de traiter efficacement les fractions grossières ( $> 0,250 \text{ mm}$ ) des sols contaminés par des métaux, du PCP et des PCDDF par attrition en mode contre-courant avec recirculation des effluents afin de réduire la consommation en eau et les coûts liés au traitement des effluents.

Enfin, la dernière section de ce projet de recherche démontre la robustesse du procédé de lixiviation chimique basique optimisé. Ce procédé comporte trois étapes de lavage ( $[BW] = 3\%$  (p.p<sup>-1</sup>),  $[\text{NaOH}] = 0,85 \text{ M}$ ,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 2$  h,  $DP = 10\%$  (p.p<sup>-1</sup>)) et deux étapes de rinçage ( $DP = 10\%$  (p.p<sup>-1</sup>),  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ), pour traiter la fraction fine ( $< 0,250 \text{ mm}$ ) des sols contaminés par des métaux, du PCP et des PCDDF. Les résultats obtenus ont permis de montrer que les quantités de PCP et de PCDDF enlevées par ce procédé chimique sont proportionnelles aux teneurs initiales de ces contaminants ainsi qu'à la teneur initiale en matière organique présente dans la fraction fine ( $< 0,250 \text{ mm}$ ) du sol traité. Le procédé de lixiviation optimisé permet d'enlever près de  $50$  à  $98\%$  du PCP et de  $41$  à  $81\%$  des PCDDF de la fraction fines ( $< 0,250 \text{ mm}$ ) des sols contaminés en fonction de la teneur initiale en contaminants présents et de la nature du sol étudié.

En conclusion, la réalisation de ce projet a permis de montrer que les paramètres de sol entre autres, la teneur initiale en contaminants, la granulométrie et la teneur en matière organique ainsi que des paramètres opératoires (concentration en surfactant, temps de rétention et température) ont un effet significatif, positif ou négatif, sur les performances d'enlèvement des métaux et des contaminants organiques, notamment le PCP et les PCDDF, par attrition pour les fractions grossières ( $> 0,250 \text{ mm}$ ) et par lixiviation chimique pour la fraction fine ( $< 0,250 \text{ mm}$ ).

En effet, suite à de projet de recherche, il est possible de prévoir l'efficacité d'attrition pour le traitement des fractions grossières (> 0,250 mm) du sol en fonction du niveau de contamination et de la nature du sol pour l'enlèvement simultané des métaux (As, Cr, Cu) et des contaminants organiques (PCP, PCDDF) initialement présents dans les fractions grossières de sols contaminés. De plus, ce projet de recherche a permis d'établir une relation entre les performances d'enlèvement du PCP et des PCDDF présents dans la fraction fine (< 0,250 mm) de sols contaminés et les quantités initialement présentes, permettant ainsi de sélectionner la meilleure stratégie de gestion de cette fraction souvent très contaminée en fonction des critères à atteindre.

À la suite de ce projet de recherche, quelques recommandations peuvent être apportées afin de confirmer/infirmes ou compléter les observations effectuées :

- Évaluer l'influence du pH des sols sur les performances du procédé d'attrition à enlever le PCP et les PCDDF présents dans les fractions grossières de sols contaminés.
- Évaluer l'influence de la concentration en BW sur les performances du procédé d'attrition sur des sols plus contaminés et déterminer à partir de quelle concentration en contaminant critique, la teneur en surfactant doit être augmentée.
- Étudier l'application de ce procédé (attrition pour les fractions grossières et lixiviation pour la fraction fine) sur des sols dont les teneurs en matière organique et inorganique sont plus élevées que dans les sols déjà utilisés.
- Évaluer le potentiel de réutilisation des eaux d'attrition dans le procédé de lixiviation basique appliqué à la fraction fine de sols contaminés.
- Développer et optimiser un procédé de traitement des effluents basiques produits suite au traitement de la fraction fine du sol par lixiviation chimique afin de permettre leur recirculation dans le procédé.
- Étudier les performances de la filière de traitement développée, soit un traitement par attrition pour les fractions grossières (> 0,250 mm) et lixiviation chimique pour la fraction fine (< 0,250 mm) à l'échelle pilote sur différents sols.

- Réaliser une étude technico-économique approfondie du procédé développé pour démontrer sa rentabilité comparativement à la stabilisation/solidification et l'enfouissement.

## 1.6 Références

- Agrawal, A., Kumar, V. & Pandey, B.D. (2006). Remediation options for the treatment of electroplating and leather tanning effluent containing chromium - a review. *Miner. Proc. Extractive Metall. Rev.*, 27(2), 99-130.
- Altarawneh, M., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M. & Mackie, J.C. (2009). Mechanisms for formation, chlorination, déchlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Prog. Energy Combust. Sci.*, 35, 245-274.
- ATSDR (1998). *Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins (update)*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgie, USA, 721 p.
- ATSDR (2001). *Toxicological profile for chlorinated pentachlorophenol*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, USA, 316 p.
- ATSDR (2007). *Toxicological profile for arsenic*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, USA, 559 p.
- Augustijn-Beckers, P.W.M., Hornsby, A.G. & Wauchope, R.D. (1994). SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision making II. Additional Compounds. *Rev. Environ. Contam. Toxicol*, 137, 6-16.
- Bade, R., Oh, S. & Sik Shin, W. (2012). Assessment of metal bioavailability in smelter-contaminated soil before and after lime amendment. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 80, 299-307.
- Banerji, S.K., Wei, S.M. & Bajpai, R.K. (1993). Pentachlorophenol interactions with soil. *Water Air & Soil Pollut.*, 69(1-2), 149-163.
- Baral, A. & Engelken, R.D. (2000). Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the United States. *Environ. Sci. Policy*, 5, 121-133.
- Bassi, R., Prasher, S.O. & Simpson, B.K. (2000). Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environ. Prog.*, 19, 275-282.

- Bayley, R.W. & Biggs, C.A. (2005). Characterisation of an attrition scrubber for the removal of high molecular weight contaminants in sand. *Chem. Eng. J.*, 111, 71-79
- Bergeron, M. (2009). *Method of decontaminating soil*. Brevet Américain No. US 6,915,908.
- Berselli, S., Milone, G., Canepa, P., Di Gioia, D., Fava, F. (2004). Effects of cyclodextrins, humic substances, and rhamnolipids on the washing of a historically contaminated soil and on the aerobic bioremediation of the resulting effluents. *Biotechnol. Bioeng.*, 88(1), 111-120.
- Biogenesis (2008). Demonstration testing and full-scale operation of the Biogenesis TM sediment decontamination process. Dans: Biogenesis Washing BGW, LLC, New-Jersey, États-Unis, 1 019 p.
- Bisone, S. (2012) *Décontamination de sols contaminés par du cuivre du zinc et des HAP provenant de déchets métallurgiques*. Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec, QC, Canada, 230 p.
- Bisone, S., Mercier, G. & Blais, J.F. (2012). Toxic metal removal from polluted soil by acid extraction. *Water Air & Soil Pollut.*, 223, 3739-3755.
- Bisone, S., Mercier, G. & Blais, J.F. (2013a). Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag-polluted soil. *Environ. Technol.*, 34, 2633-2648.
- Bisone, S., Mercier, G. & Blais, J.F. (2013b). Counter-current metal leaching and precipitation for soil remediation. *Soil Sediment Contamin.*, 22, 856-875.
- Blais, J.F., Djedidi, Z., Ben Cheikh, R., Tyagi, R.D. & Mercier, G. (2008). Metals precipitation from effluents: Review. *Practice Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.*, 12, 135-149.
- Blais, J.F., Dufresne, S. & Mercier, G. (2000). État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau.*, 12(4), 687-711.
- Blais, J.F., Reynier, N. & Mercier, G. (2011). Process for decontamination of soils polluted with metals, pentachlorophenol, dioxins and furans and contaminants removal from leachates. Demande informelle de brevet au Canada No. 2,762,060, PCT/2012/050904.

- Bouchard, S. (2001). *Traitement du minerai*. Le Griffon d'argile, Québec, QC, Canada, 373 p.
- Brown, K.G., Kenneth, G. & Ross, G.L. (2002). Arsenic, drinking water, and health: A position paper of the American Council on Science and Health. *Regulat. Toxicol. Pharmacol.*, 36(2), 162-174.
- Bruckmann, P., Hiester, E., Klees, M. & Zetzsch, C. (2013). Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwester Germany. *Chemosphere*, 93, 1471-1478.
- Bunge, M. & Lechner, U. (2009). Anaerobic reductive dehalogenation of polychlorinated dioxins. *Applied Microbiol. & Biotechnol.*, 84, 429-444.
- CAC (2012). *Remediation on contaminated site*. Disponible à l'adresse suivante : <http://www.cement.ca/en/Remediation-of-Contaminated-Sites.html>. Consulté en novembre 2013.
- Cao, X.D., Ma, L.Q., Chen, M., Hardison, D.W. & Harris, W.G. (2003). Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. *J. Environ. Qual.*, 32, 526-534.
- CCME (1997). *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols concernant le PCP: Environnement et santé humaine*. Rapport rédigé par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada, 61 p.
- CCME (2002). *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine: les dibenzo-p-dioxines polychlorées et les dibenzofurannes polychlorés (PCDD/F)*. Rapport rédigé par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, MB, Canada, 16 p.
- CEAEQ (2013). *Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique*. MA. 400-Phé 1.0, Rév. 3. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada, 20 p.

- CEAEQ (2014a). *Détermination du pH : méthode électrométrique. MA. 100 – pH 1.1*. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada, 11 p.
- CEAEQ (2014b). *Détermination des métaux et du phosphore assimilables : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA. 200 – Mét-P ass. 1.0*. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada, 15 p.
- CEAEQ (2015a). *Détermination des solides en suspension totaux et volatils : méthode gravimétrique. MA. 115 – S.S 1.2*. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada, 11 p.
- CEAEQ (2015b). *Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400-D.F. 1.1*. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada, 33 p.
- Chang, Y.M., Hung, J.H., Chen, C.T. & Chen, C.H. (2009). Minimum feeding rate of activated carbon to control dioxin emissions from a large-scale municipal solid waste incinerator. *J. Hazard. Mater.*, 161, 1436-1443.
- Charlatchka, R. & Cambier, P. (2000). Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water Air & Soil Pollut.*, 118, 143-167.
- Chen, A.S.C., Gavaskar, A.R., Alleman, B.C., Audrey, M., Timberlake, T. & Drescher, E.H. (1997). Treating contaminated sediment with a two-stage base-catalyzed decomposition (BCD) process: bench-scale evaluation. *J. Hazard. Mater.*, 56, 287-306
- Chen, S.B., Zhu, Y.G. & Ma, Y.B. (2006). The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, 134, 74-79.
- Chen, W.Y., Wu, J.H., Lin, Y.Y., Huang, H.J. & Chang, J.E. (2013). Bioremediation potential of soil



- contaminated with highly substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans : Microcosm study and microbial community analysis. *J. Hazard. Mater.*, 261, 351-361.
- Chi, K.H., Chang, S.H., Huang, H.C. & Chang, M.B. (2006). Partitioning and removal of dioxin-like congeners in flue gases treated with activated carbon adsorption. *Chemosphere*, 64, 1489-1498.
- Chirenje, T., Ma, L.Q., Clark, C. & Reeves, M. (2003). Short communication: Extraction of chromium, copper, and As from CCA-treated wood by using wood vinegar. *Bioresource Technol.*, 120, 328-331.
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Rabianh, Y., Koay, G.F.L. & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: An overview. *Desalination*, 217, 139-166.
- Cleanearth (2015). Cleanearth Technologies Inc. Disponible à l'adresse suivante: <http://www.cleanearthtechnologies.ca/>. Consulté en décembre 2015.
- Cooper, P.A. & Ung, Y.T. (1997). Effect of water repellents on leaching of CCA from treated fence and deck units - An update. IRG/WP 97-50086, International Research Group on Wood Protection, Stockholm, Suède.
- Coronas, M.V., Vaz Rocha, J.A., Favero Salvadori, D.M. & Ferrão Vargas, V.M. (2016). Evaluation of area contaminated by wood treatment activities: Genetic markers in the environment and in the child population. *Chemosphere*, 144, 1207-1215.
- Coudert, L. (2013). *Décontamination de déchets de bois traités à base de composés cuivrés en vue de leur revalorisation*. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 239 p.
- Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Cooper, P., Janin, A. & Gastonguay, L. (2014). Demonstration of the efficiency and robustness of an acid leaching process to remove metals from various CCA-treated wood samples. *J. Environ. Manag.*, 132, 197-206.
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P. & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method.

- Chemosphere*, 56(2), 91-106.
- Dang, W. & Chen, J. (2003). A probabilistic risk assessment for children who contact CCA-treated playsets and decks. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 325 p.
- DEC (2015). DEME Environmental Contractore. Disponible à l'adresse suivante : <http://www.deme-group.com/dec/node/594>. Consulté en décembre 2015.
- Dercovà, K., Sejàkovà, Z., Skokanovà, M., Barancikovà, G. & Makovnikovà, J. (2007). Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol (PCP) using humic acids bound on zeolite. *Chemosphere*, 66, 783-790.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Lafèche, M. (2008a). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.*, 152, 1–31.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Lafèche, M. (2008b). Metal-contaminated soils: Remediation practices and treatment technologies. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.*, 12(3), 188-209.
- Di Corcia, A. (1973). Analysis of phenols by gas—liquid—solid chromatography. *J. Chromatogr.*, 80, 69-74.
- Dien, N.T., De Windt, W., Buekens, A. & Chang, M.B. (2013). Application of bimetallic iron (BioCAT slurry) for pentachlorophenol removal from sandy soil. *J. Hazard. Mater.*, 252, 83-90.
- Diniz, C.V., Doyle, F.M. & Ciminelli, V.S.T. (2005). Effect of pH on the adsorption of selected heavy metals ions from concentrated chlorine solutions by chelating resin Dowex M-4195. *Water Sci. Technol.*, 37(14), 3169-3185.
- DiPlama, L. & Ferrantelli, P. (2005). Copper leaching from a sandy soil: Mechanism and parameters affecting EDTA extraction. *J. Hazard. Mater.*, 122(1-2), 85-90.
- DiPlama, L. & Mecozzi, R. (2007). Heavy metals mobilization from harbor sediments using EDTA and acid as chelating agents. *J. Hazard. Mater.*, 147(3), 768-775.

- Djedidi, Z., Bouda, M., Souissi, M.A., Ben Cheikh, R., Mercier, G., Tyagi, R.D. & Blais, J.F. (2009a). Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. *J. Hazard. Mater.*, 172, 1372-1382.
- Djedidi, Z., Bouda, M., Souissi, M.A., Ben Cheikh, R., Mercier, G., Tyagi, R.D. & Blais, J.F. (2009b). Comparative study of dewatering characteristics of metal precipitates generated during treatment synthetic polymetallic and AMD solutions. *Hydrometallurgy*, 98(3-4), 247-256.
- Duchesne, A. (2013). *Recommandation pour la réhabilitation des sols contaminés d'un ancien site de traitement du bois*. Mémoire de Maîtrise en Environnement, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada, 87 p.
- Ehsan, S., Prasher, S.O. & Marshall, W.D. (2006). A washing procedure to mobilize mixed contaminants from soil, *J. Environ. Qual.*, 35, 2084-2091.
- Elgh-Dalgren, K. Arwidsson, Z., Camdzijia, A., Sioberg, R., Ribé, V., Waara, S., Allard, B., von Kronhelm, T. & van Hees, P.A.W. (2009). Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site: Changes in concentration and toxicity. *J. Hazard. Mater.*, 172(2-3), 1033-1040.
- Environnement Canada (2004). *Document d'orientation à l'intention des utilisations de bois traités industriel*. Environnement Canada, Ottawa, ON, Canada, 95 p.
- Environnement Canada et Santé Canada (1994). *Liste des substances d'intérêts prioritaires – Rapport d'évaluation – Le chrome et ses composés*. Disponible à l'adresse suivante: [http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/pesip/lips1\\_chrome.cfm](http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/pesip/lips1_chrome.cfm), Consulté en novembre 2013.
- ETG (2015). Environmental Technologies Group. Disponible à l'adresse suivante : <http://www.etgroupinc.com/>. Consulté en décembre 2015.
- Fabre, B., Ayele, J., Mazet, M. & Lafrance, P. (1990). Removal of pentachlorophenol by adsorption onto materials: The effect of co-adsorbates (humic substances and lindane). *Rev. Sci. Eau*, 3, 277-292.

- Finzgar, N., Kos, B. & Lestan, D. (2005). Heap leaching of lead contaminated soil using biodegradable chelator [S,S]-ethylenediamine disuccinate. *Environ. Technol.*, 26(5), 553-560.
- Fisher, B. (1991). Pentachlorophenol: Toxicology and environmental fate. *J. Pesticide Reform.* 11(1), 1-5.
- Foti, C., Bonamonte, D., Mascolo, G., Corcelli, A., Lobasso, S., Rigano, L. & Angelini, G. (2003). The role of 3-dimethylaminopropylamine and amidoamine in contact allergy to cocamidopropylbetaine. *Contact dermatitis*, 48,194–198.
- Freeman, M.N., Shupe, T.F., Vlosky, R.P. & Barnes, H.M. (2003). Past, present, and future of wood preservation industry. *Forest Products J.*, 53(10), 8-15.
- Fries, G.F. (1995). A review of the significance of animal food products as potential pathways of human exposure to dioxins. *J. Anim. Sci.*, 73, 1639-1650.
- FRTR (2012). *Remediation technologies screening matrix and references guide. Version 4.0.* Disponible à l'adresse suivante: [http://www.frtr.gov/matrix2/top\\_page.html](http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html). Consulté en novembre 2013.
- Garcia-Sanchez, A., Alastuey, A. & Querol, X. (1999). Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Sci. Total Env.*, 242, 179-188.
- Gironi, F. & Piemonte, V. (2011). VOCs removal from dilute vapour streams by adsorption onto activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 172, 671-677.
- Gode, F. & Pehlivan, E. (2003). A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 100(1-3), 231-243.
- Goldhaber, S.B. (2003). Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 38, 232-242.
- Gomez-Serrano, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla, A., Valenzuela-Calahorro, C. (1998). *Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon. Water Res.*, 32, 1-4.

- Gouvernement du Canada (1990). *Polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation no. 1*. Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, Canada, 64 p.
- Gouvernement du Québec (2003). *Profil de marché des produits forestiers. Deuxième transformation. Bois traité*. Centre de Recherche Industrielle du Québec, Ministère des Ressources Naturelles, Québec, QC, Canada, 43 p.
- Guemiza, K. (2013). *Décontamination à l'échelle pilote des particules de sols de buttes de tir à l'arme légère pollués en cuivre, plomb, antimoine et zinc par lixiviation acide et saline*. Mémoire de Maîtrise, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 167 p.
- Guemiza, K., Mercier, G. & Blais, J.F. (2014a). Pilot-scale decontamination of small-arms shooting range soil polluted with copper, lead, antimony, and zinc by acid and saline leaching. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 141, 04014054.
- Guemiza, K., Mercier, G. & Blais, J.F. (2014b). Pilot-scale counter-current acid leaching process for Cu, Pb, Sb, and Zn from small-arms shooting range soil. *J. Soils Sediments*, 14, 1359-1369.
- Gunatilake, S.K. (2015). Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *J. Multidisciplinary Eng. Sci. Studies*, 1, 12-18.
- Guo, Y., Li, Y., Wang, J., Zhu, T. & Ye, M. (2014). Effects of activated carbon properties on chlorobenzene adsorption and adsorption product analysis. *Chemical Eng. J.*, 236, 506-512.
- Han, F.X.X., Banin, A., Su, Y., Monts, D.L., Plodinec, M.J., Kingery, W.L. & Triplett, G.E. (2002). Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften*, 89, 497-504.
- Hedtke, S.F., West, C.W. & Allen, K.N. (1986). Toxicity of pentachlorophenol to aquatic organisms under naturally varying and controlled environmental conditions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 5, 531-542.

- Henke, K.R. (2009). *Arsenic: Environment chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley and Sons Ltd, New York, NY, USA, 569 p.
- Horizon Environnement (2015) Horizon Environnement. Disponible à l'adresse suivante : <http://www.horizonenviro.com/home>. Consulté en décembre 2015.
- Hurter, P.N. & Hatton, T.A. (1992). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by poly(ethylene oxide-propylene oxide) block copolymer micelles: Effects of polymer structure. *Langmuir*, 8(5), 1291-1299.
- INERIS (2005a). *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: PCP*. INERIS, Paris, France, 14 p.
- INERIS (2005b). Cuivre et ses dérivés organiques. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. INERIS, Paris, France, 66 p.
- INERIS (2010). Arsenic et ses dérivés inorganiques. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. INERIS, Paris, France, 124 p.
- INERIS (2011). *Données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Pentachlorophénol*. INERIS, Paris, France, 62 p.
- INRS (1997). *Pentachlorophénol et sel de sodium. Fiche toxicologique No. 11*. Institut National de Recherche et de Sécurité, Paris, France, 5 p.
- INRS-Géoressources & CRM (1997). *Protocole d'évaluation de la trabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques*. Fiche Technique d'Environnement Canada. Institut National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherche Minérales, Québec, QC, Canada, 148 p.
- INSERM (2000). *Dioxines dans l'environnement: Quels risques pour la santé*. Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, Paris, France, 400 p.
- Isosaari, P. (2004). *Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contamination of sediments and photochemical decontamination of soils*. Thèse de doctorat, Université de Kuopio, Kuopio, Finlande, 95 p.

- Jang, M., Hwang, J.S. & Choi, S.I. (2007). Sequential soil washing techniques using hydrochloric acid and sodium hydroxide for remediation of arsenic-contaminated soils in abandoned iron-mines. *Chemosphere*, 66, 8-17.
- Janin, A., Blais, J.F., Drogui, P., Zaviska, F. & Mercier, G. (2009c). Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. *Hydromet.*, 96, 318-326.
- Janin, A., Blais, J.F., Mercier, G. & Drogui, P. (2009a). Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wood using ion exchange resins and chemical precipitation. *J. Hazard. Mater.* 169, 1099-1105.
- Janin, A., Blais, J.F., Mercier, G. & Drogui, P. (2009b). Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. *J. Hazard. Mater.*, 169, 136-145.
- Jiang, X.M., Zhou, L.S., Liu, J.G. & Han, X.X. (2009). A model on attrition of quartzite particles as a bed material in fluidized beds. *Powder Technol.*, 195(1), 44-49.
- Jobin P, Coudert L, Taillard V, Blais J-F, Mercier G. (2016). Remediation of inorganic contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons from soils polluted by municipal solid waste incinerator residues. *Environ. Technol.*, 37(15), 1983-1995.
- Jobin P, Mercier G, Blais J-F, Taillard V. (2015). Understanding the effect of attrition scrubbing on the efficiency of gravity separation of six inorganic contaminants. *Water Air & Soil Pollut.*, 226, 162.
- Johnson, T. (2008). Bioremediation and detoxification of polychlorinated dioxin contaminated environments. mmG 445. *Basic Biotechnol. J.*, 4, 1-9.
- Jones, K.C., Sewart, A.P. (1997). Dioxins and furans in sewage sludges : A review of their occurrence. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 27, 1-85.
- Jonsson, S., Lind, H., Lundstedt, S., Haglund, P. & Tysklind, M. (2010). Dioxin removal from contaminated soils by ethanol washing. *J. Hazard. Mater.*, 179, 393-399.

- Kao, C.M., Liu, J.K., Chen, Y.L., Chai, C.T. & Chen, S.C. (2005). Factors affecting the biodegradation of PCP by *Pseudomonas mendocina* NSYSU. *J. Hazard. Mater.*, 124, 68-73.
- Khodadoust, A.P., Bagchi, R., Suidan M.T., Brenner, R.C. & Sellers, N.G. (2000). Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations. *J. Hazard. Mater.*, 117(1), 15-24.
- Khodadoust, A.P., Reddy, K.R. & Maturi, K. (2005). Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soils. *J. Hazard. Mater.*, 117(1), 15-24.
- Khodadoust, A.P., Suidan, M.T., Acheson, C.M. & Brenner, R.C. (1999). Solvent extraction of pentachlorophenol from contaminated soils using water-ethanol mixtures. *Chemosphere*, 38(11), 2681-2693.
- Kim, H.K., Masaki, H., Matsumura, T., Kamei, T. & Magara, Y. (2002). Removal efficiency and homologue patterns of dioxins in drinking water treatment. *Water Res.*, 36, 4861-4869.
- Kim, J.Y., Davis, A. & Kim, K.W. (2003). Stabilisation of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 189-195.
- Kim, K.S., Lee, S.C., Kim, K.H., Shim, W.J., Hong, S.H., Choi, K.H., Yoon, J.H. & Kim, J.G. (2009). Survey on organochlorine pesticides, PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and HCB in sediments from the Han river, Korea. *Chemosphere*, 75, 580-587.
- Ko, I., Chang, Y.Y., Lee, C.H. & Kim, K.W. (2005). Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *J. Hazard. Mater.*, A127, 1-13.
- Kocaoba, S. & Akcin, G. (2004). Chromium(III) removal from wastewaters by a weakly acidic resin containing carboxylic groups. *Ads. Sci. Technol.*, 22(5), 401-410.
- Kotas, J. & Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.*, 107(3), 263-283.
- Kumar, P.A., Chaudhari, S., Khilar, K.C. & Mahajan, S.P. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55, 1245-1252.



- Kumar, Y., Popat, K.M., Brahmabhatt, H., Ganguly, B. & Bhattacharya, A. (2008). Pentachlorophenol removal from water using surfactant-enhanced filtration through low-pressure thin film composite membranes. *J. Hazard. Mater.*, 154, 426–431.
- Kuokka, S., Rantalainen, A.L. & Haggblom, M.M. (2014). Anaerobic reductive dechlorination of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzofuran in polychlorinated dibenzo-p-dioxin- and dibenzofuran-contaminated sediments of the Kymijoki River, Finland. *Chemosphere*, 98, 58-65.
- Lafond, S. (2012). *Développement d'un procédé de traitement des sols contaminés à l'antimoine, au cuivre, au plomb et au zinc de la base militaire de Valcartier*. Thèse de Doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 293 p.
- Lafond, S., Blais, J.F., Martel, R. & Mercier, G. (2013). Chemical leaching of antimony and other metals from small arms shooting range soil. *Water Air & Soil Pollut.*, 224, 1371-1386.
- Laporte-Saumure, M., Martel, R. & Mercier, G. (2010). Evaluation of physicochemical methods for treatment of Cu, Pb, Sb, and Zn in Canadian small arm firing ranges backstop soils. *Water Air & Soil Pollut.*, 213, 171-189.
- LCPE (1993). *Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation. L'arsenic et ses composés. Loi canadienne sur la protection de l'environnement*. Santé Canada et Environnement Canada, Ottawa, ON, Canada, 60 p.
- Lecomte, P. (1995). *Les sites pollués: Traitement des sols et des eaux souterraines*. Lavoisier TEC & DOC, Paris, France, 198 p.
- Lee, M.R., Yeh, Y.C., Hsiang, W.S. & Hwang, B.H. (1998). Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil. *J. Chromatogr.*, 806, 317-324.
- Lee, S.W., Kim, J.Y, Lee, J.U, Ko, W. & Kim, K.W. (2004). Removal of arsenic in tailings by soil flushing and the remediation process monitoring. *Environ. Geochem. Health*, 26, 403-409.
- Lehr, J.H. (2004) *Wiley's remediation technologies handbook – Major contaminant chemicals and chemical groups*. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, USA, 1 288 p.

- Lespagnol, G. (2003). *Lixiviation du chrome, du cuivre et de l'arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois*. Mémoire de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Université Jean Monnet, France, 212 p.
- Levasseur, B., Blais, J.F. & Mercier, G. (2005). Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators. *Environ. Technol.*, 26, 421-431.
- Li, J., Sun, X., Yao, Z. & Zhao X. (2014). Remediation of 1,2,3-tetrachlorobenzene contaminated soil using a combined thermal desorption-molten salt oxidation reactor system. *Chemosphere*, 97, 125-129.
- Li, P. & SenGupta, A.K. (2001). Entropy-driven selective ion exchange for aromatic ions and the role of cosolvents. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 191, 123-132.
- Lin, H.K., Man, X.D. & Walsh, D.E. (2001). Lead removal via soil washing and leaching. *JOM – J. Miner. Metals Mater. Soc.*, 53, 22-25.
- Lin, L.C., Li, J.K. & Juang R.S. (2008). Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes. *Desalination*, 225(1-3), 249-259
- Liu, H., Park, J.W. & Haggblom, M.H. (2014). Enriching for microbial reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Pollut.*, 184, 222-230.
- Lundin, L., Molto, J. & Fullana, A. (2013). Low temperature thermal degradation of PCDD/Fs in soil using nanosized particles of Zerovalent iron and CaO. *Chemosphere*, 91, 740-744.
- Ma, L.Q., Hardison, D.W., Harris, W.G., Cao, X.D. & Zhou, Q.X. (2007). Effects of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges. *Water Air & Soil Pollut.*, 178, 297-307.
- Mallampati, S.R., Mitoma, Y., Okuda, T., Sakita, S. & Kakeda, M. (2012). Enhanced heavy metal immobilization in soil by grinding with addition of nanometallic Ca/CaO dispersion mixture. *Chemosphere*, 89, 717-723.

- Marino, M.A., Mark Brica, R. & Nelson Neale, C. (1997). Heavy metal soil remediation: The effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process. *Environ. Progress*, 16, 208-214.
- Masscheleyn, P.H., Tack, F.M. & Verloo, M.G. (1999). A model for evaluating the feasibility of an extraction procedure for heavy metal removal from contaminated soils. *Water Air & Soil Pollut.*, 113, 63-76.
- Maturi, K. & Reddy, K.R. (2006). Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere*, 63(6), 1022-1031.
- Maturi, K. & Reddy, K.R. (2008). Extractants for the removal of mixed contaminants from soils. *Soil Sediment Contamin.*, 17(6), 586-608.
- MDDELCC (2016a). *Répertoire des terrains contaminés*. Ministère du Développement Durable, Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada. Disponible à l'adresse suivante: <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/terrains-contamines/recherche.asp>. Consulté en janvier 2016.
- MDDELCC (2016b). *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Annexe 2: Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines*. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada. Disponible à l'adresse suivante: [http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe\\_2\\_tableau\\_1.htm](http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_tableau_1.htm). Consulté en juin 2016.
- MDDEP (1998). *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 124 p.

- MDDEP (2001). *Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés (L.R.Q., c. Q-2)*. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 44 p.
- Mercier, G. (2000) *Disponibilité des métaux dans les sols et prévention du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques*. Mémoire de Doctorat, Université Laval, Québec, QC, Canada, 277 p.
- Mercier, G., Blais, J.F., Guemiza, K., Metahni, S., Mercier, G., Chartier, M., Coudert, L., Tran, L.H. (2016). Decontamination process of soils and effluents polluted by metals, pentachlorophenol, dioxins and furans. Brevet Canadien, No. CA 2,926,363.
- Mercier, G., Blais, J.F. & Chartier, M. (2007). Décontamination à l'échelle pilote de sols pollués en métaux toxiques par des procédés miniers et lixiviation chimique. *J. Environ. Eng. Sci.*, 6, 53-64.
- Mercier, G., Duchesne, J. & Blackburn, D. (2001). Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J. Environ. Eng Div. ASCE*, 127, 348-358.
- Mercier, G., Duchesne, J. & Blackburn, D. (2002). Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water Air & Soil Pollut.*, 135, 105-130.
- Mercier, M., Chartier, M. & Couillard, D. (1996). Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediments. *Water Res.*, 30, 2452-2464.
- Metahni, S. (2014). *Décontamination à l'échelle pilote des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes*. Mémoire de Maîtrise en Science de l'eau, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 179 p.
- Metahni, S., Coudert, L., Chartier, M., Blais, J.F., Mercier, G., Besner, S. (2016). Pilot-scale decontamination of soil polluted with As, Cr, Cu, PCP and PCDDF by attrition and alkaline leaching. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*. Article soumis en avril 2016.

- Meunier, N., Blais, J.F., Lounes, M., Tyagi, R.D. & Sasseville, J.L. (2002). Different options for metal recovery after sludge decontamination at the Montreal Urban Community wastewater treatment plant. *Water Sci. Technol.*, 46, 33-41.
- Mirza, A.H., Tahija, D. Chen, K. & Haung, H.H. (1988). Formation and stability studies of iron-arsenic and copper-arsenic compounds from copper electrorefining sludges. *Metal. Soc.*, 37-58.
- Morris, P.I. & Wang J. (2006). Wood preservation in Canada. Canadian Wood Council, Vancouver, BC, Canada, 15 p.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J.F. (2009a). Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. *Water Air & Soil Pollut.*, 197, 381-393.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J.F. (2010). Laboratory-scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *J. Environ. Eng. Div. ASCE.*, 136, 1063-1074.
- Mouton, J., Mercier, G., Drogui, P. & Blais, J.F. (2009b). Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Sci. Total Environment*, 407, 5402-5410.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D. & Protonotarios, V. (2006). Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities. *Chemosphere*, 63, 1632-1640.
- Muhamad, M.H., Abdullah, S.R.S., Mohamad, AB., Rahman, R.A. & Khadum, A.A.H. (2011). Treatment of adsorbable organic halides from recycled paper industry wastewater using a GAC-SBBR pilot plan system. *J. Appl. Sci.*, 11(13), 2388-2393.
- Mulligan, C.N. & Eftekhari, F. (2003). Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil. *Eng. Geol.*, 70, 269-279.
- Mulligan, C.N. (2005). Environmental application for biosurfactants. *Environ. Pollut.*, 133(2), 183-198.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. & Gibbs, B.F. (1999). Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *J. Soil Contam.*, 8, 231-254.

- Mulligan, C.N., Yong, R.N. & Gibbs, B.F. (2001a). Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *J. Hazard. Mater.*, 85, 111-125.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. & Gibbs, B.F. (2001b). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.*, 60, 193-207.
- Nomura, Y., Nakai, S. & Hosomi, M. (2005) Elucidation of degradation mechanism of dioxins during mechanochemical treatment, *Env. Sci. Technol.*, 39, 3799-3804.
- Olea, A.F. & Gamboa, C. (2003). Solubilization of phenols in surfactant/polyelectrolyte systems. *J. Colloid Interf. Sci.*, 268(1), 63-67.
- OMS (2003). *Pentachlorophenol in drinking-water background fir development of WHO guidelines for drinking water quality*. WHO/SDE/WSH/03.04/62, World Health Organization, Genève, Suisse, 18 p.
- OMS (2008). *Guidelines for drinking-water quality: Incorporating 1st and 2nd addenda. Vol. 1, Recommendations*. Third Edition, World Health Organization, Genève, Suisse, 668 p.
- Ottosen, L.M., Pedersen, A.J., Kristensen, I.V & Ribeiro, A.B. (2003). Removal of arsenic from toxic ash after combustion of impregnated wood. *J. Physique IV*, 107, 993-996.
- Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. & Melcher, E. (2002). *Polluted wood preservation sites*. Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Institute of Wood Biology and Wood Protection, Hamburg, Allemagne, 10 p.
- Park, S.K. & Bielefeldt, A.R. (2003). Aqueous chemistry and interactive effects on non ionic surfactant and pentachlorophenol sorption to soil. *Water Res.*, 37, 4663-4672.
- Paterson, I.F., Chowdhry, B.Z. & Leharne, S.A. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbon extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. *Chemosphere*, 38(13), 3095-3107.
- Petavy, F., Ruban, V., Conil, P. & Viau, J.Y. (2009). Attrition efficiency in the decontamination of stormwater sediments. *Appl. Geochem.*, 24, 153-161.
- Peters, R.W. (1999). Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, 66(1-2), 151-210.

- PNUE (1994). *Aspects environnementaux de la préservation industrielle du bois*. Rapport Technique N°20, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Genève, Suisse.
- PNUE (1999). *Inventaire des dioxines et des furanes. Émissions nationales et régionales des PCDD/PCDF*. PNUE/Substances chimiques, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Châtelaine (GE), Suisse, 128 p.
- PNUE (2005). *Outil standardisé pour l'identification et la quantification des rejets de dioxines et de furanes*. PNUE/Substances chimiques, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Genève, Suisse, 246 p.
- Prak D.J.L. & Pritchard, P.H. (2002). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. *Water Res.*, 36(14), 3463-3472.
- Récupère-Sol (2015). Récupère-Sol. Disponible à l'adresse suivante : <http://www.recuperesol.com/>. Consulté en décembre 2015.
- Rengaraj, S., Joo, C.K., Kim, Y. & Yi, J. (2003). Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *J. Hazard. Mater.*, 102(2-3), 257-275.
- Rengaraj, S., Yeon, K.H., Kang, S.Y., Lee, J.U., Kim, K.W. & Moon, S.H. (2002). Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin. *J. Hazard. Mater.*, 92(2), 85-98.
- Reynier, N. (2012). *Décontamination des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes*. Mémoire de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 283 p.
- Reynier, N., Blais, J.F., Mercier, G. & Besner, S. (2013a). Optimisation of arsenic and pentachlorophenol removal from soil using an experimental design methodology. *J. Soils Sediments*, 13, 1189-1200.
- Reynier, N., Blais, J.F., Mercier, G. & Besner, S. (2013b). Treatment of arsenic-, chromium-, copper- and pentachlorophenol-polluted soil using flotation. *Water Air & Soil Pollut.*, 224(4), 1514-1521.

- Reynier, N., Blais, J.F., Mercier, G. & Besner, S. (2013c). Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant. *Environ. Technol.*, 35, 177-186.
- Reynier, N., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G. & Besner, S. (2015). Treatment of contaminated soil leaching by precipitation, adsorption and ion exchange. *J. Environ. Chem. Eng.*, 3, 977-985.
- Rikers, R.A., Rem, P. & Dalmijn, W.L. (1998a). Improved method of prediction of heavy metal recoveries from soil using high magnetic process (HIMS). *Int. J. Miner. Proc.* 54, 165-182.
- Rivero-Huguet, M. & Marshall, W.D. (2011). Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere*, 83, 668-673.
- Rufino, R., Luna, J., Campos-Takaki, G., Ferreira, S.R.M. & Sarubbo, L. (2012). Application of the biosurfactant produced by *Candida lipolytica* in the remediation of heavy metals. *Chem. Eng. Trans.*, 27, 61-66.
- Sahle-Demessie, E., Grosse, D.W. & Bates, E.R. (2000). *Solvent extraction and soil washing treatment of contaminated soils from wood preserving sites: Bench-scale studies*. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA, 25 p.
- Santana, C.M., Zoraida, S.F. & Rodriguez, J.J.S. (2005). An environmentally friendly method for the extraction and determination of priority phenols in soils using microwave-assisted micellar extraction, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382, 125-133.
- Santé Canada (1987). *Les chlorophénols. Santé de l'environnement et du milieu de travail. Qualité de l'eau*. Santé Canada, Ottawa, ON, Canada, 6 p.
- Santé Canada (2005). *Bois traité à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC). Sécurité des produits de consommation*. Santé Canada, Ottawa, ON, Canada, Disponible à l'adresse suivante: <http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/pest/fact-fiche>. Consulté en décembre 2015.



- Santé Canada (2011). *Agents de préservation du bois de qualité industrielle: Créosote, pentachlorophénol, arséniate de cuivre chromaté et arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal*. RDV2011-06, Santé Canada, Ottawa, ON, Canada, Disponible à l'adresse suivante: <http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/pest/decisions>. Consulté en décembre 2015.
- Sengupta, A.K., Zhu, Y. & Hauze, D. (1991). Metal (II) ion binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications. *Environ. Sci. Technol.*, 25(3), 481-488.
- Smith, M.T., Franco, B. & Mehrotra, A.K. (2001), Thermal desorption treatment of contaminated soils in a novel batch thermal reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5421-5431.
- Solo-Gabriele, H.M., Townsend, T.G. & Schert, J.D. (2003). *Environmental impact of CCA-treated wood: A summary from seven years of study focusing on the U.S. Florida environment*. International Research Group on Wood Protection Annual Meeting, Brisbane, Australie.
- Speir, T., Hannah, D., Kathiravelu, B. & Smart, R. (1997). *Remediation of dioxin, pentachlorophenol and organochlorine pesticide contaminated soils*. Symposium No. 38-Scientific registration: 1882, pp. 7.
- Spuller, C., Weigand, H. & Marb, C. (2007). Trace metal stabilization in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity. *J. Hazard. Mater.*, 141, 378-387.
- Stablex. (2016). Stablex. Disponible à l'adresse suivante: <http://www.stablex.com/en/index.html>. Consulté en juin 2016.
- Stilwell, D.E. & Gorny, K.D. (1997). Contamination of soil with copper, chromium, and arsenic under decks built from pressure treated wood. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 58, 22-29.
- Strazisar J & Seselj A (1999) Attrition as a process of comminution and separation. *Powder Technol.*, 105(1-3), 205-209.

- Subramanian, B. (2007). *Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters*. Division of Research and Advanced Studies, University of Cincinnati, Cincinnati, OH, USA, 82 p.
- Taillard, V. (2010). *Démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb*. Mémoire de Maîtrise en Science de l'Eau, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 273 p.
- Tecosol (2015). Tecosol. Disponible à l'adresse suivante : <http://tecosol.com/>. Consulté en décembre 2015.
- Tenorio, J.A.S. & Espinosa, D.C.R. (2001). Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Waste Manag.*, 21(7), 637-642.
- Teodorescu, R., Ulmanu, M., Anger, I., Moreh, E. & Tanase, D. (2002). Technological aspects regarding chromium valorification from electroplating sludge for environment depollution. *J. Environ. Protection Ecol.*, 3(3), 719-728.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chem.*, 51, 844 – 851.
- Thuan, N.T. & Chang, M.B. (2012). Investigation of the degradation of pentachlorophenol in sandy soil via low-temperature pyrolysis. *J. Hazard. Mater.*, 229-230, 411-418.
- Thuan, N.T., Dien, N.T. & Chang, M.B. (2013). PCDD/PCDF behavior in low temperature pyrolysis of PCP-contaminated sandy soil. *Sci. Total Env.*, 443, 590-596.
- Thwaites, J.M., Farrell, R.L., Duncan, S.D., Lamar, R.T. & White, R.B. (2007). Fungal-based Remediation: Treatment of PCP contaminated soil in New Zealand. *Environ. Bioremediation Technol.*, pp. 465-479.
- Tissier, C., Morvan, C., Bocquené, G., Grossel, H., James, A. & Marchand, M. (2005). *Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE)*. Fiches de synthèse. IFREMER, Issy-les-Moulineaux, France, 92 p.

- Tomei, C.M., Angelucci, D.M., Ademollo, N. & Daugulis, A.J. (2015). Rapid and effective decontamination of chlorophenol-contaminated soil by sorption into commercial polymers: Concept demonstration and process modeling. *J. Environ. Manag.*, 150, 81-91.
- Tomei, M.C., Angelucci, D.M., Ademollo, N. & Daugulis, A.J. (2015). Rapid and effective decontamination of chlorophenol-contaminated soil by sorption into commercial polymers: Concept demonstration and process modeling. *J. Environ. Manag.*, 150 (2015) 81-91.
- Tripathi, M., Mishra, S.S., Tripathi, V.R. & Garg, S.K. (2011). Predictive approach for simultaneous biosorption of hexavalent chromium and pentachlorophenol degradation by *Bacillus cereus* RMLAU1. *Afr. J. Biotechnol.*, 10(32), 6052-6061.
- Tritz, A., Zeigler-Devin, I., Perrin, C. & Marquaire, P.M. (2014). Experimental study of the oxidation and pyrolysis of dibenzofuran at low concentration. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, 143-153.
- Tse, K.K.C. & Lo, S.L. (2002). Desorption kinetics of PCP-contaminated soil: Effect of temperature. *Water Res.*, 36, 284-290.
- Tsuda, T., Takino, A., Kojima, M., Harada H. & Muraki, K. (1999). Gas chromatographic–mass spectrometric determination of 4-nonylphenols and 4-tert-octylphenol in biological samples. *J. Chromatogr. B*, 723, 273-279.
- Tu, Y.T., Liu, J.K., Lin, W.C., Lin, J.L. Kao, C.M (2014). Enhanced anaerobic biodegradation of OCDD-contaminated soils by *Pseudomonas mendocina* NSYSU: Microcosm, pilot-scale, and gene studies. *J. Hazard. Mater.*, 278, 433-443.
- UE (2000). *Directives 2000/60/EC of the European Parliament and the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy*. CELEX-EUR Official Journal L 327, 22 December 2000, 72 p.
- UK Environment Agency (2009). *Soil guideline values for dioxins, furans and dioxin like PCBs in soil*. Science Report SC050021/Dioxins SGV, United Kingdom Environment Agency, Bristol, Angleterre, 22 p.

- Urban, J.D., Wikoff, D.S., Bunch, A.T.G., Harris, M.A. & Haws, L.C. (2014). A review of background dioxin concentrations in urban/suburban and rural soils across the United States: Implications for site assessments and the establishment of soil cleanup levels. *Sci. Total Env.*, 466-467, 586-597.
- US Congress (1995). *Cleaning up contaminated wood-treating sites*. OTA-BP-ENV-164, Office of technology Assessment, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, USA, 45 p.
- US EPA (1990a). *Suspended, Cancelled, And Restricted Pesticides*. 20T-1002, Office of Pesticides and Toxic Substances, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, États-Unis, 115p.
- US EPA (1990b). *Soil washing treatment*. Engineering Bulletin, Rapport EPA 540/2-90/017, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 10 p.
- US EPA (1990c). *Soil washing treatment*. Engineering Bulletin, Rapport EPA 540/2-90/013, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 16 p.
- US EPA (1991). *Dioxin Treatment Technologies*. Report. OTA-BP-O-93; Order No. PB92-152511, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 68 p.
- US EPA (1992). *Bio Trol soil washing system for treatment of wood preserving site, applications analysis report*. Rapport EPA 540/A5-91/003, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA, 76 p.
- US EPA (1997). *Pentachlorophenol in soil by UV-Induced colorimetry. Method 8540*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 14 p.
- US EPA (2000). *Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water*. Rapport EPA 815-R-00-028, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 289 p.
- US EPA (2003). *40 CFR part 423. Steam electric power generating point source category - Appendix A - 126 Priority pollutants*. Rapport EPA 821-R-06-015, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 128 p.

- US EPA (2004). *Cleaning up the Nation's waste sites markets and technology trends, 4<sup>th</sup> Edition*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 50 p.
- US EPA (2006). *Consumer factsheet on copper*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. Disponible à l'adresse suivante: <http://water.epa.gov/safeewater/contaminants/index.html>. Consulté en décembre 2015.
- US EPA (2007). *Treatment technologies for site cleanup: Annual status report, 12<sup>th</sup> Edition*. Soil Waste and Emergency Response, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 66 p.
- US EPA (2013). *NPL site totals by status and milestone*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. Disponible à l'adresse suivante: <http://www.epa.gov/superfund/sites/query/queryhtm/npltotal.htm>. Consulté en novembre 2013.
- USEPA (1997). *Site technology capsule GRACE bioremediation technologies DARAMEND TM bioremediation technology*. Rapport EPA 540/R-95/536a, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA, 6 p.
- Valentin, L., Oesch-Kuisma, H., Steffen, K.S., Kahkonen, M.A., Hatakka, Annele. & Tuomela, M. (2013). Mycoremediation of wood and soil from an old sawmill area contaminated for decades. *J. Hazard. Mater.*, 260, 668-675.
- Vaxevanidou, K., Papassiopi, N. & Paspaliaris, L. (2008). Removal of heavy metals and arsenic from contaminated soils using bioremediation and chelant extraction techniques. *Chemosphere*, 70, 1329-1337.
- Veetil, D.P., Mercier, G., Blais, J.F., Chartier, M., Tran, L.H. & Taillard, V. (2014). Remediation of contaminated dredged sediments using physical separation techniques. *Soil Sediment Contamination*, 23, 932-953.

- Walter, M., Boyd-Wilson, K.S., McNaughton, D. & Northcott, G. (2005). Laboratory trials on the bioremediation of aged pentachlorophenol residues. *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, 55, 121-130.
- Wasay, S., Barrington, S. & Tokunaga, S. (1998). Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents. *Environ. Technol.*, 19, 369-379.
- Wei, Y., Yan, J., & Li, X. (2009). Mechanochemical decomposition of pentachlorophenol by ball milling. *J. Environ. Sci.*, 21, 1761-1768.
- Williford, C.W., Li, Z., Wang, Z.M. & Bricka, R.M. (1999). Vertical column hydroclassification of metal-contaminated soils. *J. Hazard.Mater.*, 66(1-2), 15-30.
- Winqvist, E., Bjorklof, K., Schultz, E., Rasanen, M., Salonen, K., Anasonye, F., Cajthaml, T., Steffen, K.T. & Jørgensen, K.S. (2014). Bioremediation of PAH-contaminated soil with fungi-From laboratory to field scale. *Int. Biodeterioration & Biodegradation*, 86, 238-247.
- World Health Organization (1989). *Pentachlorophenol health and safety guide*. Health and Safety Guide No. 19, IPCS International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Genève, Suisse, 46 p.
- World Health Organization (2003). *Pentachlorophenol in drinking-water background fir development of WHO guidelines for drinking water quality*. WHO/SDE/WSH/03.04/62, World Health Organization, Genève, Suisse, 18 p.
- World Health Organization (2008). *Guidelines for drinking-water quality: Incorporating 1st and 2nd addenda. Vol. 1, Recommendations*. Third Edition, World Health Organization, Genève, Suisse, 668 p.
- WPC (2016). *Wood Preservation Canada, Certification des usines. Autorisation Canadienne de Certification de la Préservation du Bois (ACCPB) - Installations certifiées*. 202-2141 Thuston Drive, Ottawa, ON, Canada, 2 p.

- Wuana, R.A. & Okieimen Felix, E. (2011). *Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation*. 1-20 p. Disponible à l'adresse suivante : <http://www.isrn.com/journals/ecology/2011/402647/>. Consulté en juin 2016.
- Xiao, Y.F., Liu, G.M., Dong, Y.L. & Yin, L.L. (2008). Rapid determination of pentachlorophenol in soil samples. *Yankuang Ceshi*, 27(2), 117-119.
- Xing, W. & Hendriks, C. (2006). Decontamination of granular wastes by mining separation techniques. *J. Cleaner Production*, 14(8), 748-753.
- You C.N. & Lui J.C. (1996). Desorptive behaviour of chlorophenols in contaminated soils. *Water Sci. Technol.*, 33(6), 263-270.
- Young, C.A., Weston, R.F., Hatch, H. & Leibbert, J. (2000). *On-site thermal desorption of PCP- and dioxin-contaminated soil at the Coleman-Evans wood preservative site*. Whitehouse, Floride, USA, 1 p.
- Zhen, H., Du, S., Rodenburg, L.A., Mainelis, G. & Fennell, D. (2014), Reductive dechlorination of 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioxin and Aroclor 1260, 1254 and 1242 by a mixed culture containing *Dehalococcoides mccartyi* strain 195. *Water Res.*, 52, 51-62.
- Zheng, W.W., Wang, X., Yu, H., Tao, X.G., Zhou, Y. & Qu, W.D. (2011). Global trends and diversity in pentachlorophenol levels in the environment and in humans: a meta-analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 4668-4675.





## **Partie 2 : Articles**



## 2 CHAPITRE 2

**Optimizing removal of arsenic, chromium, copper, pentachlorophenol and polychlorodibenzo-dioxins/furans from the 1-4 mm fraction of polluted soil using an attrition process**

**Optimisation de l'enlèvement de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des polychlorodibenzo-dioxines/furanes à partir de la fraction 1-4 mm d'un sol pollué par attrition**

**Revue : Environmental Technology**

Soumis le 11 avril 2016, Accepté le 02 septembre 2016, Publié le 22 septembre 2016

### **Auteurs**

**Karima Guemiza** Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-5648, Fax: (418) 654-2600, email: [karima.gmiza@ete.inrs.ca](mailto:karima.gmiza@ete.inrs.ca)

**Lucie Coudert** Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-3793, Fax: (418) 654-2600, email: [lucie.coudert@ete.inrs.ca](mailto:lucie.coudert@ete.inrs.ca)

**Tran Lan\_Huong** Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: [lan.huong.tran@ete.inrs.ca](mailto:lan.huong.tran@ete.inrs.ca)

**Sabrina Metahni** Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: [sabrina.metahni@ete.inrs.ca](mailto:sabrina.metahni@ete.inrs.ca)

**Jean-Francois Blais** Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email: [blaisjf@ete.inrs.ca](mailto:blaisjf@ete.inrs.ca)

**Simon Besner** Professeur invité, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.

**Guy Mercier** Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: [guy.mercier@ete.inrs.ca](mailto:guy.mercier@ete.inrs.ca)

**Note**

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Toutes les manipulations, le traitement des données ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs.

**Modifications exigées par le comité de lecture de la revue**

Les commentaires les plus significatifs demandaient plus de détails sur la gestion des eaux usées produites suite au procédé d'attrition, ainsi que sur la gestion des boues d'attrition produites. De plus, des clarifications concernant le choix de la fraction 1-4 mm du sol lors des essais d'attrition ont été demandées.

## 2.1 Résumé

L'objectif de cette étude est d'évaluer, à l'échelle pilote, les performances d'un procédé d'attrition pour enlever l'As, le Cr, le Cu, le pentachlorophénol (PCP) et les polychlorodibenzodioxines et furanes (PCDDF) initialement présents dans la fraction 1-4 mm d'un sol contaminé. Une fois optimisé, ce procédé d'attrition sera appliqué aux fractions grossières (> 0,250 mm), alors que les particules fines seront traitées par lixiviation chimique. Les tests d'attrition ont été effectués sur 2 kg de sol (fraction 1-4 mm) dans un réacteur en acier inoxydable ayant une capacité de 10 L, en utilisant de l'eau du robinet. Une approche par utilisation de la méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses a été utilisée pour évaluer l'influence de plusieurs paramètres (température, concentration en surfactant et densité de pulpe) sur les performances du procédé d'attrition et pour optimiser les principaux paramètres de fonctionnement de ce processus d'attrition. Selon les résultats obtenus, la concentration en surfactant (Cocamidopropylbétaine-BW) a été le principal paramètre influençant à la fois l'enlèvement du PCP et des PCDDF à partir de la fraction 1-4 mm du sol étudié par attrition. L'ajout de ce surfactant améliore l'enlèvement des contaminants organiques hydrophobes présents dans les fractions grossières du sol en raison de son caractère amphotère. Le comportement de chaque congénère de dioxine et furane pendant ce procédé d'attrition a également été étudié. Les résultats ont montré que la concentration en surfactant a un effet significatif positif sur l'enlèvement de la majorité des dioxines et furanes. Des rendements d'enlèvement de 56%, 55%, 50%, 67% et 62% ont été obtenus pour l'As, le Cr, le Cu, le PCP et les PCDDF, respectivement, en utilisant les conditions optimales ( $[BW] = 2\%$  (p.p<sup>-1</sup>),  $T = 25^{\circ}\text{C}$  et  $DP = 40\%$  (p.p<sup>-1</sup>)). Ces résultats ont montré que l'attrition réalisée en présence d'un surfactant peut être efficacement utilisée pour décontaminer les fractions grossières d'un sol contaminé par de l'As, du Cr, du Cu, du PCP et des PCDDF.

**Mots clés:** Attrition; Sol contaminé; Pentachlorophénol; Polychlorodibenzodioxines et furanes; Plan d'expériences.

## 2.2 Abstract

The objective of this study was to evaluate, at a pilot plant scale, the performance of an attrition process for removing As, Cr, Cu, pentachlorophenol (PCP) and polychlorodibenzodioxins and furans (PCDDF) from a 1-4 mm soil fraction. Once optimized, this attrition process would be applied to the coarse fractions ( $> 0.250$  mm) whereas the fine particles might be treated using a chemical leaching process. The tests were carried out on 2 kg of soil (fraction 1-4 mm) in a 10 L stainless reactor, using tap water. A Box-Behnken experimental design was utilized to evaluate the influence of several parameters (temperature, surfactant concentration and pulp density) and to optimize the main operating parameters of this attrition process. According to the results, the concentration of surfactant (cocamidopropylbetaine-BW) was the main parameter influencing both PCP and PCDDF removal from the 1-4 mm soil fraction by attrition. The surfactant enhances the extraction of hydrophobic organic contaminants from coarse soil fraction due to their amphoteric properties. The behavior of each 2,3,7,8-PCDD/F congener during the attrition process was studied. The results indicated that the concentration of surfactant had a significant and positive effect on the removal of almost all of the dioxin and furan. The removal of 56%, 55%, 50%, 67% and 62% of the contaminants were obtained for As, Cr, Cu, PCP and PCDDF, respectively, using the optimized conditions ( $[BW] = 2\%$  (w.w<sup>-1</sup>),  $T = 25^{\circ}\text{C}$  and  $PD = 40\%$  (w.w<sup>-1</sup>)). These results showed that attrition in the presence of a surfactant can be efficiently used to remediate the coarse fractions of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF.

**Keywords:** Attrition; Contaminated soil; Pentachlorophenol; Polychlorodibenzodioxins and furans; Experimental design methodology.

## **2.3 Introduction**

### **2.3.1 Contamination of soils by PCP, PCDDF and metals**

Soil contamination has become a major problem in industrial countries all over the world. The presence of organic and inorganic contaminants at very high levels in soil is the result of industrial and/or agricultural practices, such as pesticides or herbicides production, oil and gas exploration, mineral extraction, the use of chlorinated solvents, and the preservation and commercialization of treated-wood. Chromated copper arsenate (CCA) and pentachlorophenol (PCP) have been used as major wood preservative agents for industrial and residential applications in recent decades. The inappropriate management and/or disposal of treated wood led to the contamination of several sites across the world. The main organic contaminants found in disposal sites of treated wood are PCP and PCDDF, which are by-products of the production and the degradation of PCP when it is used to preserve wood (Eva et al., 2009). In the United States (US), 313 sites are contaminated by PCP and are listed on the national priorities intervention list (NPL) (ATSDR, 2001). Recently, in Canada, PCP and PCDDF concentrations ranging from 11 to 35 mg PCP.kg<sup>-1</sup> and from 1,210 to 13,100 ng TEQ.kg<sup>-1</sup> (TEQ: Toxic Equivalent Quantity) for PCDDF were measured in contaminated soils (Metahni, 2014). In addition to these persistent organic pollutants, the presence of arsenic, chromium and copper (inorganic compounds encountered in the formulation of CCA-preservative agents) have been found in soil due to the leaching of these metals from CCA-treated structures. Large concentrations of As, Cr and Cu were measured in different soils near CCA-treated wood disposal sites, with concentrations ranging from 50 to 250 mg As.kg<sup>-1</sup>, from 2.5 to 220 mg Cr.kg<sup>-1</sup> and from 80 to 350 mg Cu.kg<sup>-1</sup> (Reynier et al., 2013a).

### **2.3.2 Type of contaminants**

Due to the harmful effects of PCP to humans and to the environment, this organochlorine compound is listed among the 126 priority pollutants identified by the Environmental Protection Agency of the United States (US EPA) and the European Union (UE, 2000; US Congress, 1995; USEPA, 2003). PCP is a semi-volatile (vapor pressure of 0.002 Pa) and a highly hydrophobic compound (K<sub>o</sub>/w = 5.0) (Tissier et al., 2005). Due to its chemical properties, this

compound can easily persist in the environment (Augustijn-Beckers et al., 1994). PCP is soluble in most organic solvents, such as alcohol, ether and benzene (ATSDR, 2001). However, the solubility of PCP in an aqueous medium depends on the pH, which controls the equilibrium between the PCP anion and its protonated form (Lee et al., 1998). In its protonated form, the solubility of PCP is approximately  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , but at basic pH values (pH 8), its solubility increases up to  $8,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , where PCP is mainly present in its anionic form (WHO, 2003). In addition, the temperature has an impact on the solubility of PCP, which seemed to be optimal at  $75^\circ\text{C}$  (OMS, 2002). Moreover, several studies have shown that the adsorption of PCP is very sensitive to temperature and pH (Banerji et al., 1993). Indeed, at acidic pH values, PCP can form hydrogen bonds with the carboxylic groups (-COOH) of organic matter present in soil (Subramanian et al., 2007); making PCP less bioavailable (CCME, 1997). However, under its anionic form, PCP is less easily bound to organic matter and is, therefore, more easily leachable by rainwater and runoff (Fabre et al., 1990).

PCDDF compounds are present as impurities in chlorinated products. The family of PCDDF is composed of 210 congeners subdivided into two sub-families, polychlorinated dibenzo-p-dioxin (75 PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (135 PCDF). These congeners have similar molecular structures and physicochemical properties, which explains the similarity of their toxic effects. They are semi-volatile and non-polar compounds. In addition, these compounds are known to be highly hydrophobic. The solubility of PCDDF in water decreases gradually as the number of chlorine atoms present in the molecule increases, which limits the biodegradation process. Furthermore, due to their stability and lipophilicity, PCDDF compounds are accumulated in the environment (INSERM, 2000). The US EPA has also estimated that the half-life of the 2,3,7,8-TCDD in soil is between 10 and 30 years (Government of Canada, 1990). Indeed, desorption of PCDDF from soil is difficult and the vertical migration of these compounds is limited to 10 cm of the soil surface, which limits the risk of groundwater contamination (ATSDR, 1998). However, PCDDF adsorbed by soil particles can be mobilized or transported in the water or in the air through dissolved organic matter or fine soil particles (UK Environment Agency, 2009). The toxicity of PCDDF compounds depends on the number and the position of



the chlorine atoms. Only 17 congeners substituted in positions 2, 3, 7, and 8 are known as toxic for humans and for many animals (UK Environment Agency, 2009).

The oxidation states and mobilities of arsenic, chromium and copper depend on the soil composition. Arsenic is mainly leached under its arsenate form, As(V), and binds to minerals by adsorption to oxides and hydroxides of aluminum, manganese or iron present in soil. It also tends to be adsorbed on clay particles and seems to be present in the residual fraction for some contaminated soils (Henke et al., 2009; Reynier et al., 2003b). In the case of chromium, this element is mainly leached in its trivalent oxidation state from CCA-treated wood structures. However, when chromium is leached in its most toxic and oxidized form, Cr(VI), this contaminant is quickly reduced by iron and manganese oxides present in soil and is immobilized as Cr(III) (Lespagnol et al., 2003). For Cu, this compound is leached in its cupric form and is then fixed to the organic matter and minerals present in soil (Reynier et al., 2013b; Mulligan et al., 2001).

### **2.3.3 Treatment of soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF**

The contamination of soils by both organic and inorganic contaminants complicates the rehabilitation of the contaminated sites (US EPA, 1992; US EPA, 2004). Usually, successive steps are required for the removal of organic and inorganic contaminants; significantly increasing the cost of treatment (Metahni, 2014; Bison et al., 2013; Khodadoust et al., 2005; Mouton et al., 2009; Veetil et al., 2014). Incineration and bioremediation are effective techniques for the removal and/or the degradation of organic pollutants such as PCP, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and/or PCDDF, but these techniques are inefficient for the removal of metallic compounds (Chen et al., 2013; Dercovà et al., 2007; Dien et al., 2013; Duchesne et al., 2013; Lee et al., 2008; Lundin et al., 2013; Récupère-Sol, 2015; Thuan et al., 2013; Tu et al., 2014). According to Stinson et al. (1992), the use of a biodegradation process allowed the removal of more than 94% of PCP initially present at concentrations ranging from 130 to 680 mg.kg<sup>-1</sup>. Bates et al. (2000) showed that more than 82% of PAHs were removed after 400 days of treatment using a bioremediation process. Immobilisation techniques seemed to be efficient to simultaneously remove organic and inorganic contaminants from soils (USEPA, 1992). A study was performed at full scale showing that the solidification/stabilization (S/S)

technology can be used to remediate soil contaminated by dioxins, PCP, creosote and metals. However, this technology leads to the immobilization of contaminants rather than their removal (Bates et al., 2000).

According to several studies, soil washing with organic solvents (polar and non-polar) was considered as a viable remediation technology for the removal of organic compounds (Lee et al., 2008; Di Corcia et al., 1973; Tsuda et al., 1999; USEPA, 1990). Indeed, Sahle-Demessie et al. (2000) showed that the solubilization of PCP and PCDDF in the presence of dimethyl ether at 48°C is highly efficient; allowing the removal of more than 95% of PCP and PCDDF initially present in the soils. In this study carried out at laboratory scale, the concentrations of metals were not reduced using the solvent extraction treatment. Khodadoust et al. (1999) extracted up to 81% of the PCP from contaminated soil in the presence of an aqueous solution of methanol (water/MeOH = 50/50). According to Xiao et al. (2008), soil washing in an alkaline medium (pH > 12) seemed to be very effective for the solubilization of PCP, with removal yields reaching 90%. The use of dimethyl ether (soil/dimethyl ether = 1/1), at 48°C was effective for the solubilization of more than 95% of the PCDDF and PCP originally present in the contaminated soils (Sahle-Demessie et al., 2000). To enhance the extraction of organic contaminants such as PCP from soil, several studies suggested the addition of a surfactant to the leaching solution due to their amphoteric properties (Olea et al., 2003; Park et al., 2003; Paterson et al., 1999). Bates et al. (2000) showed that the use of nonionic surfactant enhances the performances of soil washing to remove PAHs, PCP and PCDDF from contaminated soils. Indeed, these authors highlighted that the addition of a surfactant allowed an improvement of contaminant removal from 69 to 78%. Recently, Reynier et al. (2013a) studied the performance of different surfactants in an acidic leaching/flotation process to remove As, Cr, Cu and PCP from highly contaminated soils. The results showed that an amphoteric biosurfactant cocamidopropylbetaine (BW) showed good removal yields for both metals (30-93%) and PCP (36-78%). A chelating agent ([S,S]-ethylene-di-amine-succinate) and a non-ionic surfactant (Brij 98) seemed to be a very effective method for simultaneously removing 70% of As, 75% of Cr, 80% of Cu, 90% of PCP and 79% of PCDDF contaminants from the soil. However, the costs of the decontamination process developed were excessive (137,000 \$ per ton of treated soil)

(Stražičar and Sešelj, 1999). According to the study carried out by You and Liu (1996), the non-ionic surfactant, Triton X-100, inhibited the solubilization of PCP from contaminated soils. Recently, Reynier et al. (2013a) successfully treated soil contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF using an amphoteric surfactant (BW) at a pH higher than 13 by chemical leaching. However, the application of this decontamination process on the 0-6 mm soil fraction is very expensive (approximately 600 \$ per ton of treated soil).

Over the last several decades, various physical techniques have been successfully applied for the remediation of contaminated sites. For soils contaminated by both organic and inorganic compounds, attrition was found to be a promising pre-treatment step followed by chemical or/and physical treatment methods. Indeed, this technology allows the removal of the films around soil particles and/or the detachment of fine particles from the surface of coarse particles, resulting in the release of contaminants (Dermont et al., 2008). Several parameters, such as the type and the initial concentration of the contaminants, the pulp density, the temperature, the number of attrition steps, the retention time, and the stirring rate, can influence the efficiency of the attrition process (Metahni, 2014; Mercier et al., 2011). Recently, Jobin et al. (2016) applied attrition as a pre-treatment step followed by different physical technologies to treat a 0.250-4 mm soil fraction that was contaminated by organic and inorganic compounds. This process allowed the removal of 50% of Cu, 64% of Pb and 40% of the PAHs. Bisone et al. (2013) removed more than 90% of the PAHs from contaminated soils by attrition in the presence of a surfactant ( $[CAS] = 0.2 \text{ g.L}^{-1}$ ). These authors also observed a significant increase in the removal of Cu and Zn ( $\sim 50\%$ ) from soil contaminated by metallurgical slag when attrition upstream of a Wilfley Table was used. According to Jobin et al. (2015), the attrition process, used as a conditioning treatment, significantly impacted the removal efficiency of the gravity separation for all of the contaminants, with the exception of As. Recently, researchers applied attrition without the presence of a surfactant to successfully treat all the coarse fractions (0.125-12 mm) of different soils contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF, with removal yields varying from 86 to 91% (Eva et al., 2009).

The aim of the present study was to evaluate the efficiency of an attrition process as a treatment method to remove simultaneously As, Cr, Cu, PCP and PCDDF from the 1-4 mm soil fraction of a contaminated soil to further applied this treatment to the coarse soil fractions. The use of attrition process on the coarse fraction will simplify the rehabilitation of contaminated site and therefore the costs compared to the use of chemical or biological process on the entire soil. Therefore, this research was conducted to study the attrition parameters (number of attrition steps, concentration of surfactant, solid/liquid ratio) that influence the removal rate of contaminants from the 1-4 mm fraction of contaminated soil in order to apply this attrition process to the coarse fractions (> 0.250 mm) of contaminated soils.

## **2.4 Material and methods**

### **2.4.1 Soil sampling and characterization**

A soil sample contaminated by PCP- and/or CCA-treated wood, called "S3", was collected from an industrial area. Over 500 kg of soil samples were excavated at a depth of 0 to 15 cm using an excavator and were stored in High-Density Polyethylene (HDPE) containers. The main physical and chemical characteristics of this soil were determined. The soil was wet-sieved using a mechanical Sweco™. Four different sieves (12-4-1-0.250 mm) were used to analyze the particle size distribution, as described by Mercier et al. (2001). The pH level was determined according to the method described by the Quebec Expertise Center for Environmental Analysis (CEAEQ) (MA. 100-Ph 1.1). A CHNS Leco analyzer was used to determine the total organic carbon, total nitrogen (N) and sulfur (S) content present. Concentrations of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF were also measured in the 1-4 mm fraction of the S3 soil sample. To determine the inorganic contaminant content of the soil, the 1-4 mm soil fraction was crushed and digested according to the Method 3030I (APHA, 1999) and then analyzed by ICP-AES.

#### **2.4.2 Attrition Decontamination Process**

The attrition process developed in this study represents a small part of a global soil washing process. Indeed, once optimized, the attrition process will be applied to the coarse soil fractions (>0.250 mm) whereas the fine particle will be treated using a chemical leaching process. The attrition sludge will be recovered from this attrition process and treated using a chemical leaching process or appropriately disposed of whereas the attrition wastewaters will be treated and recycled into the attrition process. All attrition experiments were performed on the 1-4 mm fraction of the S3 soil in a stainless reactor with a capacity of 10 L, equipped with internal baffles, using tap water. During experiments, agitation was conducted using a mechanical stirrer (Light EV1 P25, AXFLOW, New York, NY, USA) and a stainless steel axial propeller (6-cm diameter). Agitation was set at 1,700 rotations per minute (rpm) for a period of 20 minutes. The performance of an amphoteric surfactant, which is non-toxic and biodegradable (Cocamidopropylbetaine: BW, L.V. Lomas, Dorval, QC, Canada) was evaluated for both organic and inorganic contaminant removal. This surfactant was added, in adequate proportion, before each attrition step. After each attrition step, the soil was sieved through a 0.5 mm sieve and washed with 4 L of tap water before being returned to the process. After each attrition step, attrition sludge was produced from the desagglomeration of the contaminated fine soil particles from uncontaminated particles, which pass through the sieve. For the 1-4 mm fraction, the 0.5 mm sieve was used to concentrate the contaminants sorbed to the fine particles onto the smallest volume of attrition sludge. The process was repeated until a total of five attritions were achieved. The number of attrition steps was selected based on previous studies (Metahni, 2014). After the 5th stage of attrition, soil was placed in a HDPE reactor with a capacity of 20 L to be washed with 4 L of water using a Karcher (Karcher, electric sprayer, 2000 lb.po<sup>-2</sup> which corresponds to 13.8 MPa, Quebec, QC, Canada) before being sieved through a 0.5 mm sieve. Then, the attrited soil was washed with 2 L of water. The 1-4 mm soil fractions were then dried at 60°C in an oven and analyzed. The samples were analyzed before and after the attrition treatment to estimate the contaminant removal yields.

### 2.4.3 Optimization of the Attrition Parameters using experimental design methodology

A Box-Behnken response surface experimental methodology (Design Expert 8.0, Stat-Ease Inc. Minneapolis, USA) was used in this study to evaluate the influence of several parameters on the efficiency of the attrition process on the removal of PCP, PCDDF, As, Cr and Cu from the 1-4 mm soil fractions of the S3 soil. This Box-Behnken design (BBD), performed on three numerical factors (parameters) at three different levels coded -1 (low level), 0 (middle level) and +1 (high level), was employed to study the effect of select attrition parameters on the removal of both organic and inorganic contaminants from the 1-4 mm soil fraction. The independent parameters studied were temperature (T), concentration of surfactant (BW) and pulp density (PD). In BBD, the low and high levels were chosen because previous studies have shown their impact on contaminant removal by attrition (Metahni, 2014; Reynier et al. 2013a). The experimental region and the levels of each factor are presented in Table 2-1. The number of assays (N) required for the development of a BBD can be expressed by the following equation (Eq. 2-1).

**Equation 2-1**             $N = [2 k (k-1)] + C_0$

*Where k is the number of numeric factors (k = 3) and C<sub>0</sub> is the number of central points (5 replicates).*

**Table 2-1 Experimental region and levels of independent factors defined for the optimization of the attrition process on the 1 – 4 mm soil fraction**

<b>Coded factor (X<sub>i</sub>)</b>	<b>Parameters</b>	<b>Unit</b>	<b>Minimum value (-1)</b>	<b>Middle value (0)</b>	<b>Maximum value (+1)</b>
X <sub>1</sub>	A: Temperature (T)	°C	25	50	75
X <sub>2</sub>	B: Surfactant (BW)	% (w.w <sup>-1</sup> )	0	1.5	3.0
X <sub>3</sub>	C: Pulp density (PD)	% (w.w <sup>-1</sup> )	20	30	40

The experimental design may be represented by a cube (for each contaminant), where the experiments (12) are located in the middle of the edges and the replicates (5) are located in the center of the cube (Groupy et al., 2006). The results were interpreted using the software, Design Expert 8.0. The Box-Behnken methodology was then used to determine the optimal operating conditions in terms of PCP and PCDDF removal efficiencies (as the mathematical models defined for As, Cr and Cu removal efficiencies were not significant).

#### **2.4.4 Analytical Techniques**

The pH was determined by using a pH-meter (Accumet Research AR25 Dual Channel pH/Ion meter, Fischer Scientific Ltd., Nepean, Canada) equipped with a double junction Cole-Parmer electrode with an Ag/AgCl reference cell. The pH-meter was calibrated using certified buffer solutions (pH 2, 4, 7 and 10) before each series of measurements.

#### ***Metal analysis***

Nitric and hydrochloric acids (HNO<sub>3</sub> and HCl) were used to digest 0.5 g of dry soils samples according to the Method 3030I (APHA, 1999). Each digestion was performed in triplicates. The concentrations of inorganic contaminants were then measured with an ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy, Vista Ax CCO simultaneous ICP-AES from Varian, Mississauga, Canada) in our laboratories. The analytical quality controls were performed using certified standard solutions (Multi-elements Standard 900-Q30-100, SCP Science, Lasalle, QC, Canada) and certified soil sample (SQC 001-Lot 011233).

### ***PCP analysis***

PCP was extracted from soil samples with methylene chloride using an ultrasonic bath for 30 min at ambient temperature. Then, a liquid/liquid extraction step was performed in the presence of sodium hydroxide to transfer PCP from the organic phase to the aqueous phase. Next, a derivatization step of PCP was performed overnight using anhydrous acetate, and finally, a liquid/liquid extraction step was carried out using methylene chloride (300 mL). In each step, a recovery standard was added (<sup>13</sup>C-pentachlorophenol and tribromophenol). The sample is spiked with an internal standard (Phenanthren-D10) prior to analysis by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) (Perkin Elmer, model Clarus 500, column type RXi-17, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) according to the CEAEQ method MA. 400-Phe. 1.0. (CEAEQ, 2013). Certified soil samples (CMR 143, BNAs-Sandy Loam) were also analyzed. The concentration of PCP present in the soil before and after treatment was determined by analysis performed in our laboratories.

### ***PCDDF analysis***

The analysis of the 17 toxic congeners of PCDDF was performed in our laboratories according to the CEAEQ method MA. 400-D.F. 1.1. (CEAEQ, 2011) First, a Soxhlet extraction of PCDDF from the soil was carried out overnight using toluene. Then, the samples were purified and concentrated using a multilayer silica column, followed by an alumina column. The multilayer silica column was then eluted with hexane, whereas the alumina column was eluted with three different mixtures of hexane and dichloromethane. The eluate that contains PCDDF congeners was then evaporated under nitrogen stream. A volume of 100 μL of internal standard (<sup>13</sup>C-labelled analogues purchased at Wellington laboratories) was then added and the sample was measured by GC-MS (Thermo Scientific, model Trace 1310 Gas Chromatograph coupled with mass spectrometer detector ISQ, column type ZB Semi-volatile, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm).



## 2.5 Results and discussion

### 2.5.1 Characterization of the soil S3

Table 2-2 presents the concentrations of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF measured as a fraction of the entire S3 soil sample. According to the particle size distribution, the texture class of the entire soil sample is classified as sand. The percentage of clay and silt (particle size < 250  $\mu\text{m}$ ) present in the entire S3 soil is less than 10%. The entire soil pH was approximately 7.0 and the total organic carbon content was estimated at 1.3%. The nitrogen and sulfur contents were estimated at 0.07% and 0.05%, respectively.

**Table 2-2 Particle size and element concentrations measured in S3**

Soil characteristics	Soil proportion (%)	Arsenic ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Chromium ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Copper ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	PCP ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	PCDDF ( $\text{ng TEQ.kg}^{-1}$ ) [66]
<b>Particle size</b>						
$x > 12 \text{ mm}$	15.6	18.0	27.7	36.9	1.40	1,801
$4 < x < 12 \text{ mm}$	23.4	33.0	38.8	70.8	2.88	3,080
$1 < x < 4 \text{ mm}$	27.9	54.7	63.8	160	8.70	5,719
$0.250 < x < 1 \text{ mm}$	23.3	53.5	41.5	116	15.4	6,194
$x < 0.250 \text{ mm}$	9.73	539	380	681	42.3	45,770

The distribution of contaminants present in the S3 soil showed that the finer fraction (< 250  $\mu\text{m}$ ) was the most contaminated with concentrations reaching 539  $\text{mg As.kg}^{-1}$ , 380  $\text{mg Cr.kg}^{-1}$ , 681  $\text{mg Cu.kg}^{-1}$ , 42.3  $\text{mg PCP.kg}^{-1}$  and 45,770  $\text{ng TEQ.kg}^{-1}$  for PCDDF. In the coarse fraction (>250  $\mu\text{m}$ ), the concentration of contaminants varied between 18 and 55  $\text{mg.kg}^{-1}$  for As, between 28 and 64  $\text{mg.kg}^{-1}$  for Cr, between 37 and 160  $\text{mg.kg}^{-1}$  for Cu, between 1.40 and 15.4  $\text{mg.kg}^{-1}$  for PCP and between 1,801 and 6,194  $\text{ng TEQ.kg}^{-1}$  for PCDDF. The concentrations of Cr and Cu in the 1-4 mm soil fraction (which was used for all assays) were estimated at 63.8  $\text{mg Cr.kg}^{-1}$  and 160  $\text{mg Cu.kg}^{-1}$ . However, this soil fraction was highly

contaminated by As, PCP and PCDDF with concentrations of 54.7 mg.kg<sup>-1</sup>, 8.7 mg.kg<sup>-1</sup> and 5,719 ng TEQ.kg<sup>-1</sup>, respectively.

Table 2-3 shows the initial concentrations, the toxicity equivalency factors and the associated TEQ for each dioxin and furan initially present in the fraction 1-4 mm of the S3 soil

**Table 2-3 Initial levels, toxicity equivalency factor and associated TEQ for each 2,3,7,8-PCDD/F congener present in the fraction 1–4 mm of the soil S3**

Dioxins or furans	Toxicity Equivalency Factor (TEF) (NATO, 1988)	Initial levels (ng.kg <sup>-1</sup> )	Associated TEQ (ng.kg <sup>-1</sup> )
2,3,7,8 TCDF	0.1	<0.5	<0.05
2,3,7,8 TCDD	1.0	<1.6	<1.6
1,2,3,7,8 PCDF	0.05	<1.2	<0.06
2,3,4,7,8 PCDF	0.5	<1.0	<0.5
1,2,3,7,8 PCDD	0.5	285	143
1,2,3,4,7,8 HCDF	0.1	830	83
1,2,3,6,7,8 HCDF	0.1	<1.6	<0.2
1,2,3,7,8,9 HCDF	0.1	843	84
1,2,3,4,7,8 HCDD	0.1	1 796	180
1,2,3,6,7,8 HCDD	0.1	6 146	615
1,2,3,7,8,9 HCDD	0.1	1 589	159
2,3,4,6,7,8 HCDF	0.1	2 551	255
1,2,3,4,6,7,8 HPCDF	0.01	27 633	276
1,2,3,4,6,7,8 HPCDD	0.01	167 365	1,674
1,2,3,4,7,8,9 HPCDF	0.01	4 885	49
OCDD	0.001	1 797 286	1,797
OCDF	0.001	404 458	404
<b>Total (TEQ)</b>			<b>5,719</b>

According to the results obtained, it appeared that 12 of the 17 congeners considered as toxic were present in the fraction 1-4 mm. The concentration of 2,3,7,8 TCDF; 2,3,7,8 TCDD; 1,2,3,7,8 PCDF; 2,3,4,7,8 PCDF and 1,2,3,6,7,8 HCDF were below the detection limit and were, therefore, considered as negligible. Among the 17 congeners followed, the associated TEQ values of the congeners 1,2,3,6,7,8 HCDD (615 ng TEQ.kg<sup>-1</sup>), 1,2,3,4,6,7,8 HPCDD (1,674 ng TEQ.kg<sup>-1</sup>) and OCDD (1,797 ng TEQ.kg<sup>-1</sup>) were very high. Moreover, the concentration of hexa-chlorinated, hepta-chlorinated and octa-chlorinated dioxins and furans were much higher than the concentrations measured for tetra-chlorinated dioxins and furans, which are more toxic to humans.

## **2.5.2 Evaluation of attrition parameters on contaminant removal performances**

### ***2.5.2.1 Influence of operating parameters on the removal of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF***

Table 2-4 presents the As, Cr, Cu, PCP and PCDDF removal yields obtained during the different attrition assays recommended by the Design Expert 8.0 software. All contaminant removal yields are based on concentration ratio.

According to these results, contaminant removal yields varied from 32 to 65% for As, from 27 to 52% for Cr, from 36 to 47% for Cu, from 40 to 67% for PCP and from 43 to 69% for PCDDF, depending on the experimental conditions used. According to the variations in contaminant removal yields observed, the experimental design was well-defined to evaluate the influence of attrition parameters on inorganic and organic contaminants and to determine the optimal conditions of attrition to remove contaminants from the 1-4 mm soil fraction of the S3 soil.

**Table 2-4** Experimental design and contaminant removal yields from the fraction 1 – 4 mm of the soil S3 obtained after treatment by attrition (Initial contaminant levels As :  $55 \pm 2 \text{ mg.kg}^{-1}$ , Cr :  $64 \pm 7 \text{ mg.kg}^{-1}$ , Cu :  $160 \pm 10 \text{ mg.kg}^{-1}$  and PCP :  $8.7 \pm 2.3 \text{ mg.kg}^{-1}$ , PCDDF :  $5,719 \pm 180 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$ )

Assay	Temperature (°C)	BW content (% -w.w <sup>-1</sup> )	Solid/liquid ratio (% -w.w <sup>-1</sup> )	Contaminant removal yields (%)				
				As	Cr	Cu	PCP	PCDDF
1	75	1.5	20	64	50	47	57	64
2	75	1.5	40	52	36	38	64	68
3	50	3.0	30	64	47	46	67	65
4	75	3.0	30	32	27	41	60	69
5	50	3.0	20	47	46	42	62	64
6	25	1.5	20	49	45	46	65	63
7	25	1.5	40	51	47	46	67	61
8	25	3.0	30	52	42	45	58	64
9	50	1.5	30	60	52	45	63	61
10	50	1.5	30	55	50	42	65	60
11	50	1.5	30	62	46	36	62	61
12	50	1.5	30	54	48	44	65	61
13	50	1.5	30	51	46	42	67	60
14	50	0.0	20	56	40	43	52	43
15	25	0.0	30	55	44	39	40	48
16	50	0.0	40	65	49	45	54	46
17	75	0.0	30	57	46	40	43	50

Experimental results were then analyzed using Design Expert 8.0 software and second order polynomial equations were established, as presented in Eq. 2-2, to predict the contaminant removal yields based on different operating conditions during attrition (temperature, concentration of surfactant and pulp density). The linear, second-order and quadratic coefficients were calculated by the Design Expert 8.0 software using the least square method.

**Equation 2-2**

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{i=k} b_i x_i + \sum_{j=2}^{j=k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{i=k} b_{ii} x_i^2 + e_0$$

where  $Y$  represents the response,  $x_i$  and  $x_j$  are the variables,  $b_0$  is the interception coefficient,  $b_i$  are linear coefficients,  $b_{ij}$  are quadratic coefficients,  $b_{ii}$  are second-order coefficients,  $k$  is the number of parameters studied ( $k=3$ ) and  $e_0$  is the error (Aslan et al., 2007).

Analysis of variance (ANOVA) tests were carried out by the software to check the adequacy of the mathematical models established, to identify the influence of each parameter on the attrition process efficiency and to optimize the attrition conditions (temperature, surfactant concentration and pulp density). According to the results obtained by the Design Expert 8.0 software (not shown), the studied parameters (temperature, pulp density, BW concentration) had no significant influence on the As, Cr and Cu removal efficiencies from the 1-4 mm soil fraction by attrition. This could be because attrition was performed at pH 7 and that the solubilization of metals is not favorable at a neutral pH.

Table 2-5 shows the results of the ANOVA for the mathematical models established for the prediction of the PCP and PCDDF removal efficiencies from the 1-4 mm soil fraction. The values "Prob> F (p)" allowed us to determine if the model or the studied variables are significant or not. If "Prob> F (p)" is higher than 0.10, the mathematical model or the studied factor is

insignificant, while a value lower than 0.05 indicates that the mathematical model or the studied factor is significant.

**Table 2-5 Variance analysis (ANOVA) for quadratic models established to predict PCP and PCDDF removals from the 1 – 4 mm contaminated soil fraction by attrition**

Contaminant	Source	Sum of square	Degree of freedom	Mean square	F value	p-value Prob > F	Conclusion
<b>PCP</b>	Model	996	6	166	21.3	< 0.0001	Significant
	A-Temperature	3.38	1	3.38	0.43	0.5253	
	B-Surfactant	429	1	429	55.0	< 0.0001	
	C- Pulp density	35	1	35	4.52	0.0594	
	A <sup>2</sup>	98.9	1	98.9	12.7	0.0052	
	B <sup>2</sup>	371.8	1	372	47.7	< 0.0001	
	C <sup>2</sup>	57.7	1	57.7	7.40	0.0216	
	Residual	78.0	10	7.80			
	Lack of fit	59.8	6	10.0	2.20	0.2327	Not Significant
	Pure error	18.1	4	4.5			
<b>PCDDF</b>	Model	970	8	121	173	< 0.0001	Significant
	A-Temperature	33.6	1	33.6	47.9	<0.0001	
	B-Surfactant	720	1	720	1 027	< 0.0001	
	C- Pulp density	5.28	1	5.28	7.53	0.0253	
	AB	2.72	1	2.72	3.88	0.0843	
	AC	11.2	1	11.2	16.0	0.0039	
	A <sup>2</sup>	41.6	1	41.6	59.4	< 0.0001	
	B <sup>2</sup>	163	1	163	233	< 0.0001	
	C <sup>2</sup>	0.002	1	0.002	0.002	0.9621	
	Residual	5.61	8	0.70			
	Lack of fit	4.30	4	1.07	3.28	0.1385	Not Significant
	Pure error	1.31	4	0.33			

PCP :  $R^2 = 0.92$ ; adjusted  $R^2 = 0.88$ ; adequation precision = 14.5; CV = 4.7%

PCDDF :  $R^2 = 0.99$ ; adjusted  $R^2 = 0.99$ ; adequation precision = 42.3; CV = 1.4%

The results presented in Table 2-5 showed that the mathematical models defined for the removal of PCP and PCDDF (general TEQ) from the 1-4 mm soil fraction by attrition were significant, thus signifying that the experimental data are appropriate for the quadratic models established.

To assess the adequacy of the quadratic models established, it is also important to evaluate the accurate estimation of the experimental error and to determine if there is a lack of fit of the model or not. This information is determined by the experiments made in the center of the experimental region in replicates ( $n = 5$ ). According to the ANOVA results, no significant lack of fit was observed for either the PCP or PCDDF quadratic models. Additionally, the values of the correlation coefficient ( $R^2$ ) were estimated at 0.92 for PCP removal and 0.99 for PCDDF removal. A  $R^2$  value of 0.99 for the PCDDF and of 0.92 for the PCP quadratic models indicated that only 1% and 8% of the experimental values obtained were unable to be explained by the defined mathematical models, respectively. These  $R^2$  values were higher than 0.80, indicating that the mathematical models developed adequately predicted the behavior of the attrition process observed experimentally to remove PCP and PCDDF from the 1-4 mm soil fraction (Joglekar et al., 1987). The values of the variation coefficient (CV) for the quadratic models established for PCP and PCDDF were lower than 10%, thus confirming the reliability of the models established (Maran et al., 2012). Additionally, the adequate precision values of the signal-to noise ratio were estimated at 14.5 and 42.3 for the PCP and PCDDF quadratic models, respectively. These values, higher than 4, supported the suitability of the mathematical models established to predict PCP and PCDDF removals from the 1-4 mm soil fraction by attrition (Cao et al., 2009; Kumar et al., 2008).

The analysis of variance (ANOVA) showed that among the factors considered (temperature, surfactant concentration, pulp density), only the concentration of BW had a significant influence on the removal of the PCP ("Prob > F" < 0.0001), whereas the temperature had no significant influence on the removal of PCP through attrition ("Prob > F" = 0.5253). For PCDDF removal by attrition, all parameters had a significant influence ("Prob > F" = < 0.0001 for both temperature and surfactant concentration and "Prob > F" = 0.0253 for pulp density) on PCDDF removal from the 1-4 mm soil fraction by attrition. Figure 2-1 shows the variations between the

values predicted by the Design Expert 8.0 software and the values obtained experimentally for the removal of PCP and PCDDF for the 17 assays conducted on the 1-4 mm soil fraction by attrition. This representation showed a satisfactory correlation between the predicted and the experimental values for both PCP and PCDDF removals, confirming the adequacy of the quadratic models established. Mathematical equations in terms of coded factors were established using the Design Expert 8.0 software to predict the percentage of PCP (Eq. 2-3) and PCDDF (expressed as %TEQ- Eq. 2-4) removed from the 1-4 mm soil fraction by attrition for all of the conditions studied in the experimental region.

**Equation 2-3**  $\text{PCP Removal (\%)} = 64.3 - 0.65 A + 7.32 B + 2.10 C - 4.85 A^2 - 9.39 B^2 + 3.70 C^2$

**Equation 2-4**  $\text{PCDDF Removal (\%)} = 60.6 + 2.05 A + 9.48 B + 0.81 C + 0.82 AB + 1.67 AC + 3.14 A^2 - 6.23 B^2 + 0.02 C^2$

*Where A is the temperature, B is the concentration of surfactant (BW) and C is the pulp density.*

The sign of the coefficient of each term indicated whether the influence of the parameter on the PCP and PCDDF removal yields from the 1-4 mm soil fraction was positive or negative. According to Eq. 2-3 and Eq. 2-4, the concentration of BW had a significant and positive effect on the removal of both PCP and PCDDF. This result indicated that increasing the concentration of BW significantly improved the removal of PCP and PCDDF from the 1-4 mm soil fraction. Indeed, the increase in the amount of BW added to the solution of attrition resulted in an increase in the number of micelles formed, thus favoring the removal of hydrophobic compounds such as PCP and PCDDF from contaminated soil by attrition. Additionally, the temperature and pulp density had a significant and positive effect on the removal of PCDDF. These results indicated that increasing the temperature of the solution of attrition or the pulp density led to a significant increase in the removal of PCDDF from the 1-4 mm soil fraction.

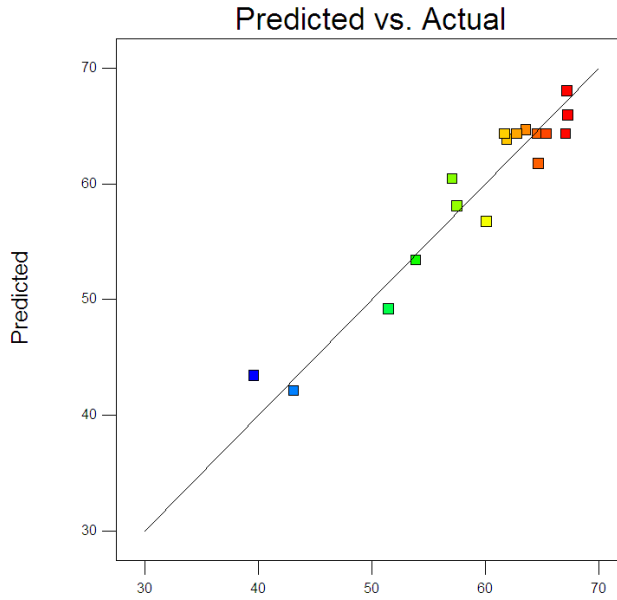


When comparing the mathematical coefficients defined for each parameter, it appeared that the concentration of surfactant (+ 7.32 for PCP and + 9.48 for PCDDF) is the main parameter influencing the removal of both PCP and PCDDF from the 1-4 mm soil fraction by attrition, followed by the temperature (+ 2.05 for PCDDF) and finally the pulp density (+ 0.81 for PCDDF), which had a very small influence.

Figures 2-2 and 2-3 show the influence of the interactions of AB (temperature and BW concentration) and AC (temperature and pulp density) on the removal of the PCP and PCDDF, respectively. According to Figures 2-2a and 2-3a, for a pulp density fixed at 30% (middle level), the influence of the concentration of BW had the same effect on PCP and PCDDF removals even if the temperature varied between 25 and 75°C. Additionally, for a pulp density between 20 and 40%, the temperature variation between 25 and 75°C had no significant effect on PCP removal from the 1-4 mm soil fraction by attrition (Figures 2-2b, 2-3b).

Design-Expert® Software  
PCP removal yields (%)

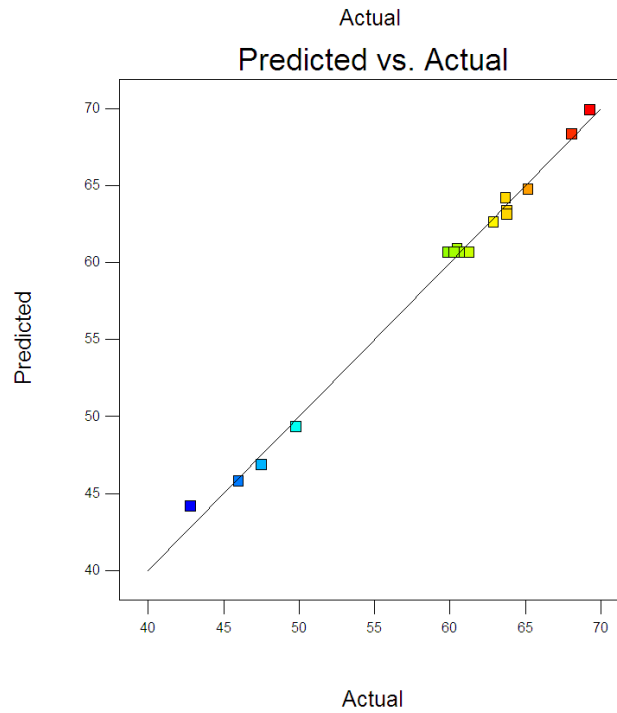
Color points by value of  
PCP removal yields (%):



a.

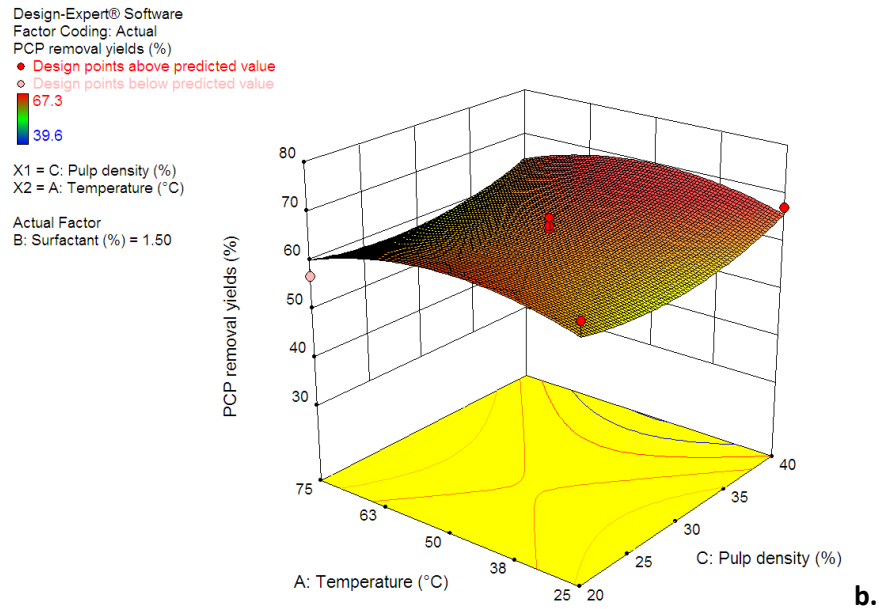
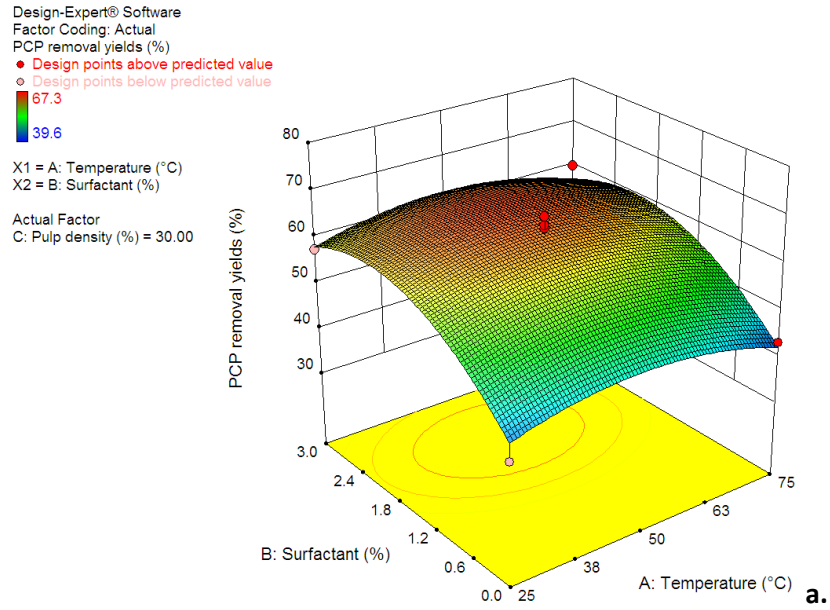
Design-Expert® Software  
PCDDF removal yields (%)

Color points by value of  
PCDDF removal yields (%):

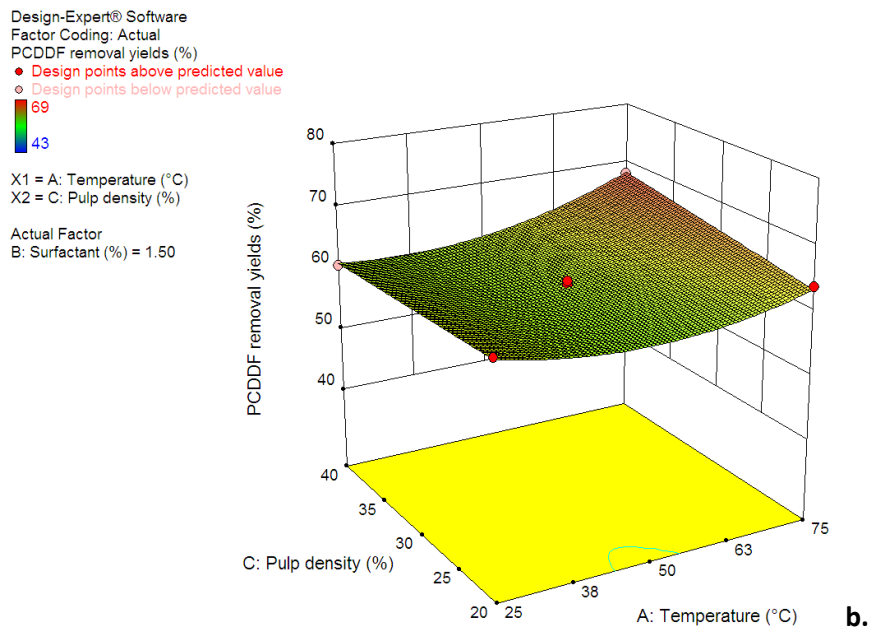
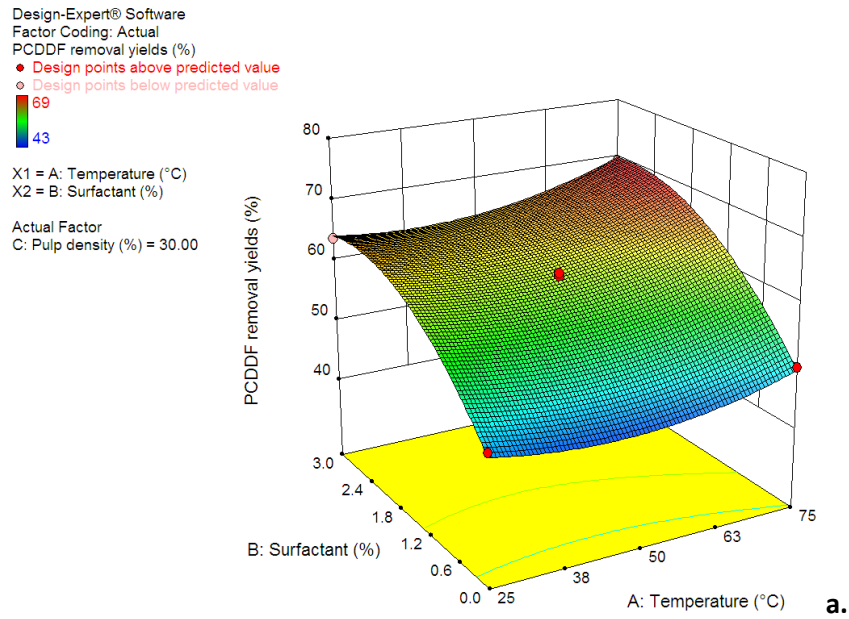


b.

Figure 2-1 Variation between the experimental and the predicted removal yields for PCP (Fig 2-1a) and PCDDF (Fig. 2-1b) from the 1-4 mm soil fraction



**Figure 2-2** Surface response of the PCP removal efficiency as a function of the temperature and the concentration of BW (ratio of the solid/liquid = 30% ( $w.w^{-1}$ )) (Fig. 2-2a) and as a function of the temperature and ratio of the solid/liquid (concentration of BW = 1.5% ( $w.w^{-1}$ )) (Fig. 2-2b)



**Figure 2-3** Surface response of the PCDDF removal efficiency as a function of the temperature and the concentration of BW (ratio of the solid/liquid = 30% (w.w<sup>-1</sup>)) (Fig. 2-3a) and as a function of the temperature and ratio of the solid/liquid (concentration of BW = 1.5% (w.w<sup>-1</sup>)) (Fig. 2-3b)

### ***2.5.2.2 Effect of attrition conditions on the removal efficiency of each dioxin and furan congener***

The behavior of each dioxin and furan congener during the attrition process was studied using Design Expert 8.0 software. According to the removal yields obtained during the 17 assays carried out (not shown), it appeared that the removal was more favorable for dioxins than for furans, independent of the number of chlorine atoms substituted on the molecule (penta-, hexa-, hepta- and octa-). Thus, it seemed that the removal of dioxins and furans from the 1-4 mm soil fraction by attrition can be influenced by the conformation of the molecule and the number of oxygen atoms in the molecule (1 atom of oxygen on furans and 2 atoms on dioxins). For the 1,2,3,7,8 PCDD, the 1,2,3,6,7,8 HCDD and the 1,2,3,4,6,7,8 HPCDD molecules, the resulting extraction yields were higher than 50% and even reached more than 90% for most of the operating conditions tested. The results obtained showed that the removal of furans varied between 9.6 and 71%, whereas the removal of dioxins varied between 12 and 89.7%.

Among the 12 congeners of dioxins and furans followed during the attrition experiments (five dioxins and furans were not detectable), the mathematical models established were significant for eleven 2,3,7,8-PCDD/F (Table 2-6). However, the mathematical model obtained was not significant for only one congener (1,2,3,4,7,8 HCDD), indicating that no trend between the responses (removal yields) and the operating conditions (temperature, BW concentration, PD) could be found. In other words, the studied parameters had no significant influence on the removal of this congener from the 1-4 mm soil fraction by attrition on the experimental region studied. According to the significant mathematical models established for the eleven dioxins and furans, it appeared that the concentration of BW (B) had a significant effect on the eleven molecules listed earlier, but the temperature (A) had a significant impact on the removal of only six molecules of dioxins and furans (1,2,3,4,7,8 HCDF; 1,2,3,6,7,8 HCDD; 1,2,3,7,8,9 HCDD; 1,2,3,4,7,8,9 HPCDF; 1,2,3,4,6,7,8 HPCDD and OCDF) while the pulp density (C) had no significant effect on the removal of ten dioxins and furans listed earlier, except for the 1,2,3,4,6,7,8 HPCDD. It was also observed that both the temperature and surfactant concentration studied had a significant effect on the removal of the 1,2,3,4,7,8 HCDF; 1,2,3,6,7,8 HCDD; 1,2,3,7,8,9 HCDD; 1,2,3,4,7,8,9 HPCDF; 1,2,3,4,6,7,8 HPCDD and OCDF compounds.

**Table 2-6 Variance analysis (ANOVA) for significant quadratic models established for the removals of 11 PCDDF from the 1 – 4 mm contaminated soil fraction by attrition (A: Temperature – B: Surfactant – C: Pulp density)**

	1,2,3,7,8 PCDD	1,2,3,4,7,8 HCDF	1,2,3,7,8,9 HCDF	1,2,3,6,7,8 HCDD	1,2,3,7,8,9 HCDD	2,3,4,6,7,8 HCDF	1,2,3,4,6,7,8 HPCDD	1,2,3,4,7,8,9,1,2,3,4,6,7,8 HPCDF	HPCDF	OCDD	OCDF
Source	Prob > F	Prob > F	Prob > F	Prob > F	Prob > F	Prob > F	Prob > F	Prob > F	Prob > F	Prob > F	Prob > F
Model	< 0.0001*	0.0005	0.0314	<0.0001	<0.0001	0.0155	0.0001	0.0003	0.0279	< 0.0001	< 0.0001
A	0.3328	0.0011	0.1853	0.0028	0.0008	0.2705	0.0002	0.0018	0.7455	0.5144	0.0134
B	< 0.0001	0.0001	0.0089	< 0.0001	< 0.0001	0.0033	0.0004	0.0006	0.0037	< 0.0001	< 0.0001
C	0.7590	0.5138	0.2392	0.8514	0.3729	0.6568	0.0130	0.4843	0.6566	0.9588	0.7943
AB	-	0.0485	-	0.0948	-	-	-	0.0826	-	-	-
AC	-	-	-	-	-	-	-	0.2371	-	-	-
BC	-	0.1369	-	-	-	-	-	-	-	0.0724	-
A^2	0.1123	0.0133	-	0.0144	-	-	-	<0.0001	-	0.0197	-
B^2	< 0.0001	0.0054	-	0.0013	-	-	-	0.6019	-	< 0.0001	0.0070
C^2	0.9125	0.0688	-	-	-	-	-	-	-	0.0516	0.0413
Lack of fit	0.7646	0.9889	0.0171	0.9541	0.7131	0.2570	0.9166	0.78845	0.7834	0.6295	0.3781
Conclusion for the Lack of fit	Not Significant	Not Significant	Significant	Not Significant	Not Significant	Not Significant	Not Significant	Not Significant	Not Significant	Not Significant	Not Significant

\* Significant models and parameters were highlighted in grey

### 2.5.3 Optimization of the operating conditions for the removal of PCP and PCDDF

The second objective of this study was to determine the optimal operating conditions for the removal of organic contaminants present in the 1-4 mm fraction of the soil S3 using a response surface methodology. The Design Expert 8.0 software allowed us to define the optimal operating conditions based on the maximization of the removal of PCP and PCDDF (expressed in TEQ) from the 1-4 mm soil fraction by attrition, while minimizing the temperature of the attrition step to reduce operational costs. The defined criteria were then combined by the software in terms of "function desirability" to determine the optimum operating conditions. Indeed, when multiple responses are considered in the optimization of the operating conditions of a process, a compromise must be defined (Bradley et al., 2007). Desirability is an objective function whose values ranged from 0 (low satisfaction) to 1 (high satisfaction), depending on the level at which the criteria imposed were met or not met (Sakkas et al., 2010).

Based on the defined criteria (maximization of the removal of PCP and PCDDF and minimization of temperature), the Design Expert 8.0 software proposed fourteen solutions, which are presented in Table 2-7 and are ordered according to the level of desirability obtained (ability to perfectly meet the imposed criteria). All solutions proposed by the software recommended performing the attrition steps at 25°C, with predicted removal yields ranging from 61.6 to 67.3% for PCP and from 62.7 to 65.5% for PCDDF. This decontamination process, carried out at room temperature, will be easier to operate on an industrial scale. Therefore, among the solutions proposed by the software, the selected conditions are: pulp density = 40% (w.w<sup>-1</sup>), T = 25°C and BW concentration = 2% (w.w<sup>-1</sup>) (we preferred to round 2.30% to 2.00%). According to the optimal attrition conditions defined, PCP and PCDDF removal yields predicted were calculated using Eq. 2-3 and Eq. 2-4 and were estimated at 67.2% and 63.7%, respectively.

**Table 2-7 Solutions suggested by the Design-Expert 8.0 software to maximize the PCP and PCDDF removal efficiencies from the fraction 1-4 mm of the soil S3 by attrition**

Solution number	Temperature (°C)	Surfactant (%)	Pulp density (%)	Predicted yields (%)		Desirability function
				PCP	PCDDF	
1	25.0	2.30	40.0	67.2	63.8	0.923
2	25.0	2.31	40.0	67.1	63.8	0.923
3	25.0	2.27	40.0	67.2	63.7	0.923
4	25.0	2.40	40.0	66.9	63.9	0.922
5	25.0	2.19	40.0	67.3	63.6	0.922
6	25.0	2.42	40.0	66.9	63.9	0.922
7	25.4	2.31	40.0	67.3	63.7	0.922
8	25.9	2.38	40.0	67.3	63.8	0.920
9	26.1	2.41	40.0	67.3	63.8	0.918
10	25.0	1.87	40.0	67.2	62.7	0.907
11	25.0	2.23	37.5	65.1	63.9	0.901
12	25.0	2.27	20.0	63.0	65.4	0.897
13	25.0	2.29	20.0	63.0	65.5	0.897
14	25.0	2.31	20.0	62.9	65.5	0.897
15	25.0	2.33	20.0	62.9	65.5	0.897
16	25.1	2.17	20.0	63.2	65.2	0.896
17	25.0	2.21	20.2	63.0	65.3	0.895
18	25.6	2.29	20.0	63.2	65.3	0.895
19	25.6	2.20	20.0	63.3	65.2	0.894
20	26.0	2.51	20.0	62.8	65.4	0.888
21	25.0	2.42	35.6	63.4	64.2	0.886
22	26.9	2.04	20.0	63.8	64.5	0.883
23	25.0	2.33	31.4	61.6	64.5	0.867



Attrition tests were performed in triplicate to validate the optimal attrition conditions determined by the Design Expert 8.0 software. Table 2-8 presents the amount of PCP and PCDDF content measured in the soil after treatment, the corresponding removal yields, as well as the removal yields predicted by the software. The experiments carried out in triplicate showed that the average removal of PCP was approximately 66.8% and that the final concentration of PCP was  $2.89 \pm 0.05 \text{ mg.kg}^{-1}$ . In the case of PCDDF, the results showed that the average removal of PCDDF was 61.7%. At the optimal attrition conditions, the PCP and PCDDF (expressed as %TEQ) removal yields predicted by the software were estimated at 67.2% and 63.7%, respectively. Comparing the experimental and predicted PCP and PCDDF removal yields, it is possible to confirm the validity and the adequacy of the mathematical model established for the removal of PCP and PCDDF from the 1-4 mm soil fraction by attrition.

**Table 2-8 Comparison of the predicted and experimental PCP and PCDDF removal yields obtained by attrition using the optimal operating conditions ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{BW} = 2\% \text{ (w.v}^{-1}\text{)}$ ) and  $\text{DP} = 40\% \text{ (w.w}^{-1}\text{)}$  -  $[\text{PCP}]_i = 8.7 \pm 2.9 \text{ mg.kg}^{-1}$  and  $[\text{PCDDF}]_i = 5,719 \pm 180 \text{ ng TEQ.kg}^{-1}$**

<i>Assay</i>	<i>PCP content in treated soil (mg.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>PCP removal yields (%)</i>	<i>PCDDF content in treated soil (ng TEQ.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>PCDDF removal yields (%)</i>
<b>Experimental values</b>				
1	2.88	66.5	2,156	63.2
2	2.86	67.8	2,244	59.3
3	2.95	66.1	2,171	62.5
Average	<b>2.89</b>	<b>66.8</b>	<b>2,190</b>	<b>61.7</b>
Standard deviation	0.05	0.92	47	2
<b>Predicted values</b>	<b>2.87</b>	<b>67.2</b>	<b>2,059</b>	<b>64.0</b>

## 2.6 Conclusion

This research evaluated the parameters influencing the removal of arsenic, chromium, copper, pentachlorophenol and polychlorodibenzodioxins and furans from contaminated soil using an attrition process. An experimental design methodology was employed to evaluate the influence of several parameters (temperature, concentration of surfactant, pulp density) on the removal of contaminants and to optimize the main parameters of attrition to maximize organic contaminant removals from the 1-4 mm soil fraction. The attrition process developed was better at removing organic contaminants than metal contaminants from the soil. Attrition was applied at a pH 7 and the solubilization of metals is limited at this neutral pH. The results showed that attrition allowed the reduction of organic contaminant concentrations in the 1-4 mm soil fraction. According to our results, the concentration of surfactant is the main parameter influencing the removal of both PCP and PCDDF from the 1-4 mm soil fraction by attrition. Additionally, it seemed that the removal of dioxins and furans from the 1-4 mm soil fraction by attrition can be influenced by the conformation of the molecule and the number of oxygen atoms in the molecule. This study proved that attrition ( $V = 5 \text{ L}$ ,  $PD = 40\% \text{ (w.w}^{-1}\text{)}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{cocamidopropylbetaine}] = 2\% \text{ (w.w}^{-1}\text{)}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ , five attrition steps) can be considered as an efficient soil treatment method and leads to the removals of 56.1% of As, 55.2% of Cr, 49.9% of Cu, 66.8% of PCP and 61.7% of PCDDF from the 1-4 mm fraction of soil. The attrition sludge recovered from this process will be treated using a chemical leaching process or appropriately disposed of whereas the attrition wastewaters will be treated and recycled into the attrition process. Future studies should attempt to evaluate the potential of the attrition process for the removal of inorganic and organic contaminants from different soil fractions and from soils containing different initial concentrations of organic contaminants. This process should also be tested on different types of contaminated soil.

## 2.7 References

- [1] Eva H, Walter V, Robert S, Gavin S, Roland W, Caroline G. Assessing pesticides as a source of dioxins to the Australian environment. *Organohalogen Compounds*. 2009;71:292-297.
- [2] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for chlorinated pentachlorophenol. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, USA, (2001) 316 p.
- [3] Metahni S. Décontamination à l'échelle pilote des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes. M.Sc. report, Institut national de la recherche scientifique, University of Québec, Québec, QC, Canada, (2013), 179 p.
- [4] Reynier N, Blais JF, Mercier G, Besner S. Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant. *Environ. Technol.* 2013a;35:177-186.
- [5] UE. Directives 2000/60/EC of the European Parliament and the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. CELEX-EUR Official Journal L 327, 22 December 2000, (2000), 72 p.
- [6] US Congress. Cleaning up contaminated wood-treating sites. OTA-BP-ENV-164, Office of Technology Assessment, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, USA, (1995), 45 p.
- [7] USEPA. 40 CFR part 423. Steam electric power generating point source category- Appendix A-126 Priority pollutants. Report EPA 821-R-06-015, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, (2003), 128 p.
- [8] Tissier C, Morvan C, Bocquené G, Grossel H, James A, Marchand M. Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). IFREMER, Issy-les-Moulineaux, France, (2005), 92 p.
- [9] Augustijn-Beckers PWM, Hornsby AG, Wauchope RD. SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making II. Additional compounds. *Rev. Environ.*

- Contam Toxicol. 1994;137:6-16.
- [10] Lee MR, Yeh YC, Hsiang WS, Hwang BH. Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil. *J. Chromatogr.* 1998;806:317-324.
- [11] World Health Organization. Pentachlorophenol in drinking-water background for development of WHO guidelines for drinking water quality. WHO/SDE/WSH/03.04/62, Geneva, Swiss, (2003), 18 p, Available at the following address: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/?lang=fr>.
- [12] Tse KKC, Lo SL. (2002). Desorption kinetics of PCP-contaminated soil: Effect of temperature. *Water Res.* 2002;36:284-290.
- [13] Banerji SK, Wei SM, Bajpai RK. Pentachlorophenol interactions with soil. *Water Air Soil Pollut.* 1993; 69:149-163.
- [14] Subramanian B. Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters. Division of Research and Advanced Studies, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, USA, (2007), 82 p.
- [15] CCME. Canadian recommendations for soil quality for PCP: Environment and human health. Report from the Canadian Council of the Ministers of the Environment, Winnipeg, Manitoba, Canada, (1997), 61 p.
- [16] Fabre B, Ayele J, Mazet M, Lafrance P. Removal of pentachlorophenol by adsorption onto materials: The effect of co-adsorbates (humic substances and lindane). *Rev. Sci. Eau.* 1990;3:277-292.
- [17] INSERM. Dioxines dans l'environnement: Quels risques pour la santé. Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, Paris, France, (2000), 400 p.
- [18] Government of Canada. Polychlorodibenzodioxins and polychlorodibenzofurans. Canadian law on environmental protection. List of priority substances, assessment report no. 1. Government of Canada, Ottawa, ON, Canada, (1990), 64 p.

- [19] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins (update). U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, USA, (1998), 721 p.
- [20] UK Environment Agency. Soil guideline values for dioxins, furans and dioxin like PCBs in soil. Science Report SC050021/Dioxins SGV, United Kingdom Environment Agency, Bristol, United Kingdom, (2009), 22 p.
- [21] Henke KR. Arsenic: Environment chemistry, health threats and waste treatment. John Wiley and Sons Ltd, New York, NY, USA, (2009), 569 p.
- [22] Reynier N, Blais JF, Mercier G, Besner S. Treatment of arsenic-, chromium-, copper- and pentachlorophenol-polluted soil using flotation. *Water Air Soil Pollut.* 2013b;224:1514-1521.
- [23] Lespagnol G. Lixiviation du chrome, du cuivre et de l'arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Ph.D. Thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Université Jean Monnet, France, (2003), 212 p.
- [24] Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *J. Hazard. Mater.* 2001;85:111-125.
- [25] USEPA. Bio Trol soil washing system for treatment of wood preserving site, applications analysis report. Report EPA 540/A5-91/003, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA, (1992), 76 p.
- [26] USEPA. Cleaning up the Nation's waste sites markets and technology trends, 4<sup>th</sup> Edition. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, (2004), 50 p.
- [27] Bisone S, Mercier G, Blais JF. Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag-polluted soil. *Environ. Technol.* 2013;34:2633-2648.
- [28] Khodadoust AP, Reddy KR, Maturi K. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soils. *J. Hazard. Mater.* 2005;117(1):15-24.
- [29] Mouton J, Mercier G, Drogui P, Blais JF. Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Sci. Total*

- Environment. 2009;407:5402-5410.
- [30] Veetil DP, Mercier G, Blais JF, Chartier M, Tran LH, Taillard V. Remediation of contaminated dredged sediments using physical separation techniques. *Soil Sediment Contamination*. 2014;23:932-953.
- [31] Chen WY, Wu JH, Lin YY, Huang HJ, Chang JE. Bioremediation potential of soil contaminated with highly substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans : Microcosm study and microbial community analysis. *J. Hazard. Mater.* 2013;261:351-361.
- [32] Dercová K, Sejková Z, Skokanová M, Baranciková G, Makovniková J. Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol (PCP) using humic acids bound on zeolite. *Chemosphere*. 2007;66:783-790.
- [33] Dien NT, Windt WD, Buekens A, Chang MB. Application of bimetallic iron (BioCAT slurry) for pentachlorophenol removal from sandy soil. *J. Hazard. Mater.* 2013;252-253:83-90.
- [34] Duchesne A. Recommandation pour la réhabilitation des sols contaminés d'un ancien site de traitement du bois. M.Sc. report, University of Sherbrooke, Quebec, QC, Canada, (2013), 87 p.
- [35] Lee WJ, Shih SI, Chang CY, Lai YC, Wang LC, Chang-Chien GP. Thermal treatment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 2008;160:220-227.
- [36] Lundin L, Molto J, Fullana A. Low temperature thermal degradation of PCDD/Fs in soil using nanosized particles of zerovalent iron and CaO. *Chemosphere*. 2013;91:740-744.
- [37] Récupère-Sol. Récupère-Sol website available at the following address: <http://www.recuperesol.com/>. Consulted on May 2015.
- [38] Thuan NT, Dien NT, Chang MB. PCDD/PCDF behavior in low temperature pyrolysis of PCP-contaminated sandy soil. *Sci. Total Environment*. 2013;443:590-596.
- [39] Tu YT, Liu JK, Lin WC, Lin JL, Kao CM. Enhanced anaerobic biodegradation of OCDD-contaminated soils by *Pseudomonas mendocina* NSYSU: Microcosm, pilot-scale, and

- gene studies. *J.Hazard.Mater.* 2014;278:433-443.
- [40] Stinson MK, Skovronek HS, Ellis WD. EPA SITE Demonstration of the BioTrol Soil Washing Process. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1992;42(1):96-103
- [41] Bates ER, Grosse DW, Sahle-Demessie E. Treatment technology for remediation of wood preserving sites: Overview. *Remediation Journal*, 2000;10(3):35-49.
- [42] USEPA. Contaminants and Remedial Options at Wood Preserving Sites. Report EPA 600/R-92/182, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA, (1992), 401 p.
- [43] Bates ER, Grosse DW, Sahle-Demessie E. Solidification/stabilization for remediation of wood preserving sites: Treatment for dioxins, PCP, creosote, and metals. *Remediation Journal*, 2000;10(3):51-65.
- [44] Di Corcia A. Analysis of phenols by gas-liquid-solid chromatography. *J. Chromatogr.* 1973;80:69-74.
- [45] Tsuda T, Takino A, Kojima M, Harada H, Muraki K. Gas chromatographic–mass spectrometric determination of 4-nonylphenols and 4-tert-octylphenol in biological samples. *J. Chromatogr. B.* 1999;723:273-279.
- [46] USEPA. Suspended, Cancelled, And Restricted Pesticides. 20T-1002, Office of Pesticides and Toxic Substances, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, (1990), 115 p.
- [47] Sahle-Demessie E, Grosse, DW, Bates ER. Solvent extraction and soil washing treatment of contaminated soils from wood preserving sites: Bench-scale studies. *Remediation Journal*, 2000;10:85-109.
- [48] Khodadoust AP, Suidan MT, Acheson CM, Brenner RC. Solvent extraction of pentachlorophenol from contaminated soils using water-ethanol mixtures. *Chemosphere*, 1999;38(11):2681-2693.
- [49] Xiao YF, Liu GM, Dong YL, Yin LL. Rapid determination of pentachlorophenol in soil samples. *Yankuang Ceshi.* 2008;27:117-119.

- [50] Sahle-Demessie E, Grosse DW, Bates ER. Solvent extraction and soil washing treatment of contaminated soils from wood preserving sites: Bench-scale studies. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA, (2000), 25 p.
- [51] Olea AF, Gamboa C. Solubilization of phenols in surfactant/polyelectrolyte systems. *J. Colloid Interf. Sci.* 2003;268(1):63-67.
- [52] Park SK, Bielefeldt AR. Aqueous chemistry and interactive effects on nonionic surfactant and pentachlorophenol sorption to soil. *Water Res.* 2003;37:4663–4672.
- [53] Paterson IF, Chowdhry BZ, Leharne SA. Polycyclic aromatic hydrocarbon extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. *Chemosphere.* 1999;38(13):3095-3107.
- [54] Rivero-Huguet M, Marshall WD. Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere.* 2011;83:668-673.
- [55] You CN, Liu JC. Desorptive behavior of chlorophenols in contaminated soils. *Wat. Sci. Tech.* 1996;33:263-270.
- [56] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, Richer-Lafèche M. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.* 2008;152:1-31.
- [57] Bayley RW, Biggs CA. Characterisation of an attrition scrubber for the removal of high molecular weight contaminants in sand. *Chem. Eng. J.* 2005;111:71-79.
- [58] Jobin P, Mercier G, Blais J-F, Taillard V. Understanding the Effect of Attrition Scrubbing on the Efficiency of Gravity Separation of Six Inorganic Contaminants. *Water Air Soil Pollut.* 2015;226:162.
- [59] Stražičar J, Sešelj A. Attrition as a process of comminution and separation. *Powder Technol.* 1999;105:205-209.



- [60] Jobin P, Coudert L, Taillard V, Blais J-F, Mercier G. Remediation of Inorganic Contaminants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soils Polluted by Municipal Solid Waste Incinerator Residues. *Environ. Technol.* 2016;INSS:0959-3330.
- [61] Mercier G, Duchesne J, Blackburn D. Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J. Environ. Eng. Div. ASCE.* 2001;127(4):348-358.
- [62] APHA. (American Public Health Association). Standards methods for examination of water and waste waters, 20<sup>th</sup> Ed., Washington, DC, USA, (1999), 541 p.
- [63] Goupy J. Tutoriel : Les plans d'expériences. *Revue Modulad no.34*, Paris, France, (2006), 43 p.
- [64] CEAEQ. (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec). Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique. MA. 400-Phé 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada, (2013), 20 p.
- [65] CEAEQ. (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec). Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400-D.F. 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, (2011), 33 p.
- [66] NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society) . Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report No. 176, 1988, 26 p.
- [67] Aslan N, Cebeci Y. Application of Box-Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. *Fuel.* 2007;86:90-97.

- [68] Joglekar AM, May AT. Product excellence through design of experiments. *Cereal Foods World*. 1987;32:857-868.
- [69] Maran JP, Manikandan S. Response surface modeling and optimization of process parameters for aqueous extraction of pigments from prickly pear (*Opuntia ficus-indica*) fruit. *Dyes Pigments*. 2012;95:465-472.
- [70] Cao GL, Ren NQ, Wang AJ, Lee DJ, Guo WQ, Liu BF, Feng YJ, Zhao QL. Acid hydrolysis of corn stover for biohydrogen production using *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* W16. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2009;34:7182-7188.
- [71] Kumar A, Prasad B, Mishra IM. Optimisation of process parameters for acrylonitrile removal by a low cost adsorbent using a Box Benhken design. *J. Hazard. Mater.* 2008;150:174-182.
- [72] Bradley N. The response surface methodology. Ph.D. thesis, University of South Bend, South Bend, India, (2007), 84 p.
- [73] Sakkas VA, Islam MA, Stalikas C, Albanis TA. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater.* 2010;175:33-44.

### 3 CHAPITRE 3

**Influence of soil parameters on the efficiency of the attrition process to remove metals, PCP, dioxins and furans from contaminated soils**

**Influence des paramètres des sols sur les performances du procédé d'attrition pour enlever les métaux, le PCP, les dioxines et les furanes à partir de sols contaminés**

**Revue : Water, Air and Soil Pollution**

Article en révision par les co-auteurs.

#### **Auteurs**

**Karima Guemiza** Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-5648, Fax: (418) 654-2600, email: [karima.gmiza@ete.inrs.ca](mailto:karima.gmiza@ete.inrs.ca)

**Lucie Coudert** Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-3793, Fax: (418) 654-2600, email: [lucie.coudert@ete.inrs.ca](mailto:lucie.coudert@ete.inrs.ca)

**Tran Lan\_Huong** Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: [lan.huong.tran@ete.inrs.ca](mailto:lan.huong.tran@ete.inrs.ca)

**Sabrina Metahni** Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: [sabrina.metahni@ete.inrs.ca](mailto:sabrina.metahni@ete.inrs.ca)

**Jean-Francois Blais** Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email: [blaisjf@ete.inrs.ca](mailto:blaisjf@ete.inrs.ca)

**Simon Besner** Professeur invité, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.

**Guy Mercier** Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: [guy.mercier@ete.inrs.ca](mailto:guy.mercier@ete.inrs.ca)

**Note**

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Toutes les manipulations, le traitement des données ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs.

**Modifications exigées par le comité de lecture de la revue**

L'article n'a pas encore été soumis, il est en cours de révision par les co-auteurs.

### 3.1 Résumé

L'attrition est un traitement physique efficace qui peut être utilisé pour enlever simultanément les contaminants organiques et inorganiques à partir des fractions grossières (> 0,250 mm) du sol contaminé. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence des paramètres du sol (taille des particules, niveau de contamination initial, etc.) sur les performances du procédé d'attrition pour enlever l'As, le Cr, le Cu, le PCP et les PCDDF. Cinq différents sols contaminés ont été tamisés (tamisage humide) pour isoler cinq fractions du sol (< 0,250, 0,250-1, 1-4, 4-12 et > 12 mm). Cinq étapes d'attrition de 20 min chacune, ont été effectuées en présence d'un surfactant biodégradable ([BW] = 2%, p.p<sup>-1</sup>) à température ambiante et avec une densité de pulpe fixée à 40% (p.p<sup>-1</sup>), ont été appliquées sur les fractions grossières (> 0,250 mm) de différents sols étudiés. Les résultats ont montré des bonnes performances du procédé d'attrition pour enlever simultanément du PCP et des PCDDF à partir des fractions des sols contaminés, contenant initialement entre 1,1 et 13 mg de PCP.kg<sup>-1</sup> et entre 1 795 et 5 720 ng TEQ de PCDDF.kg<sup>-1</sup>. En outre, il semblé que les quantités de contaminants enlevés étaient significativement corrélées (*p-value* < 0,05, R<sup>2</sup> = 0,96) avec les quantités initiales du PCP et des PCDDF, peu importe la taille des particules des sols étudiés. La nature du sol (distribution granulométrique, pH, carbone organique total (COT) (matière organique), carbone inorganique total (CIT) et diverses origines industrielles) a légèrement et négativement influencé l'efficacité à enlever les contaminants organiques par attrition. Toutefois, le traitement par attrition a permis un enlèvement efficace des deux PCP et PCDDF à partir de la fraction grossière du sol contaminé; malgré la nature du sol. Des travaux supplémentaires doivent être nécessaires pour étudier l'influence des autres paramètres sur l'efficacité du procédé d'attrition pour enlever les contaminants organiques et inorganiques à partir des sols contaminés.

**Mots clés:** Remédiation des sols; Pentachlorophénol; Dioxines et furanes; Procédé d'attrition; Taille des particules.

### 3.2 Abstract

Attrition scrubbing is an effective physical treatment that can be used to simultaneously remove inorganic and organic contaminants from the coarse fractions ( $> 0.250$  mm) of contaminated soil. The objective of this study was to evaluate the influence of the soil parameters (particle size, initial contamination level, etc.) on the performances of an attrition process to remove As, Cr, Cu, PCP and PCDDF. Five different contaminated soils were wet-sieved to isolate five soil fractions ( $< 0.250$ ,  $0.250-1$ ,  $1-4$ ,  $4-12$  and  $> 12$  mm). Five attrition steps of 20 min each, carried out in the presence of a biodegradable surfactant ([BW] = 2%, w.w<sup>-1</sup>) at room temperature with a pulp density fixed at 40% (w.w<sup>-1</sup>), were applied to the coarse soil fractions ( $> 0.250$  mm) of the different soils studied. The results showed good performances of the attrition process to simultaneously remove PCP and PCDDF from contaminated soil fractions initially containing between 1.1 and 13 mg of PCP.kg<sup>-1</sup> (dry basis) and between 1,795 and 5,720 ng TEQ of PCDDF.kg<sup>-1</sup>. In addition, it appeared that the amounts of contaminants removed were significantly correlated (p-value  $< 0.05$ ,  $R^2 = 0.96$ ) with the initial amounts of PCP and PCDDF, regardless of the particle size of the soils studied. The nature of the soil (granulometric distribution, pH, total organic carbon (TOC) (organic matter), total inorganic carbon (TIC) and diverse industrial origin) slightly and negatively influenced the efficiency of organic contaminant removal using attrition. However, the attrition treatment allowed an efficient removal of both PCP and PCDDF from the coarse fraction of contaminated soil; despite the nature of the soil. Additional work would be necessary to study the influence of other parameters on the efficiency of the attrition process to remove organic and inorganic contaminants from contaminated soils.

**Keywords:** Soil remediation; Pentachlorophenol; Dioxins and furans; Attrition process; Particle size.

### 3.3 Introduction

The contamination of soils by inorganic (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn, etc.) and organic compounds (polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), pentachlorophenol (PCP), dioxins and furans (PCDDF), etc.) is strongly linked to the industrial activities (Coronas et al. 2016; Han et al. 2002). In the United States, among the 1,585 sites enumerated on the priority list, approximately 313 sites have a serious problem of contamination by PCP (ATSDR 2001). In the province of Quebec (Canada), among the 10,028 contaminated sites reported; PCP and PCDDF are present in 55 and 41 sites, respectively whereas 1,715 sites are contaminated by As, Cr, and Cu (MDDELCC 2016). The pentachlorophenol is listed among the 126 priority pollutants by the Environmental Protection Agency of the United States (US EPA) and the European Union (UE 2000; US Congress 1995; US EPA 2003). The PCDDF, which are impurities and by-products related to the degradation of PCP, represent a family of 210 compounds including 75 congeners of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin (PCDD) and 135 congeners of polychlorinated dibenzofurans (PCDF). Among these 210 compounds, 17 congeners, substituted in position 2, 3, 7, and 8, are known as toxic, non-polar and highly hydrophobic compounds. These compounds are resistant to most biological, chemical and physical activities. Indeed, due to their stability and their high hydrophobicity, PCDDF and PCP easily accumulate and persist in the living organisms and in the environment (Augustijn-Becker et al. 1994; Government of Canada 1990; INSERM 2000; Tissier et al. 2005). Both PCP and PCDDF are known to be toxic for humans and fauna and to be potentially carcinogenic compounds (UK Environment Agency 2009; US EPA 2003; World Health Organization 2003). Their adsorption on soil depends on their hydrophobic interactions with organic matter (Banerji et al. 1993; INSERM 2000). Trivalent chromium is known to be an essential element in protein, lipid and glucidic metabolism of mammals (Pantsar-Kallio et al. 2001). Deficiencies of Cr(III) induce among other effects an increase in circulating insulin concentrations, a decrease of sperm count and fertility, and shortening of life expectancy (Pichard et al. 2005). Global and national organizations have identified some As compounds as hazardous substances to human health (ATSDR 2007). For many years, Cu is known to be essential for many metabolic processes due to its presence in proteins and

enzymes. However, in excessive amounts, Cu can cause damage to the liver and kidneys (USEPA 2006).

There are numerous technologies developed for the treatment of soils contaminated by a combination of metals and organic compounds. Among these methods, physical separation methods are usually chosen because of their low cost and simplicity (Mercier et al. 2001). Attrition was found to be an efficient technique (INRS-Georessources and CRM 1997). This technique can be used as a physical decontamination process alone (Bayley et al. 2005; Bisone et al. 2013; Guemiza et al. 2016; Metahni et al. 2016; Stražišar and Sešelj 1999) as well as a step prior to other decontamination processes such as gravity concentration and froth flotation (Bisone et al. 2012; Jobin et al. 2015, 2016; Veetil et al. 2014; Williford et al. 1999). Attrition scrubbing allows friction between contaminated particles; enhancing the removal of the thick films around soil particles and/or the detachment of fine particles usually contaminated from the surface of the coarse particles (uncontaminated). Therefore, this process allows the release of contaminants from the coarse particles and favors the concentration of the contaminants in a smaller fraction of fine particles (Bayley et al. 2005; Dermont et al. 2008; Marino et al. 1997; Petavy et al. 2009). According to several studies, some parameters such as the pulp density, the temperature, the particle size, the nature and level of contamination influence the efficiency of attrition scrubbing.

### **3.3.1 Pulp density**

Bayley et al. (2005) showed that the efficiency of an attrition scrubber on the removal of both organic (Bees Wax and mineral oil Catenex S341) and inorganic compounds is directly proportional to the increase of the pulp density from 20% to 50%. This relationship may be due to the higher probability of collision between soil particles when the solid/liquid ratio is higher. Indeed, the collision of particles enhances the removal of contaminants from the particle surfaces. A study carried out by Petavy et al. (2009) showed that 70% dryness rate was the best rate for the best treatment of metal contaminated sediments by an attrition process at laboratory scale. However, Feng et al. (2001) showed that the efficiency of an attrition process to remove diesel oil from soil contaminated increased when the solid concentration was increased from 70 to 80% and decreased when increasing the solid concentration of the slurry



to 85%. This decrease of performances may be due to the fact that the slurry becomes too dense, which decreases the inter-particle motion and the scrubbing action. Recently, Guemiza et al. (2016) used an experimental design methodology to evaluate the effect of pulp density in the range of 20 to 40% (w.w<sup>-1</sup>) on the removal of PCP and PCDDF from the 1-4 mm fraction of a contaminated soil using attrition. Their results showed that a high pulp density is more efficient for the removal of both contaminants. Indeed, when the pulp density was fixed at 40% (w.w<sup>-1</sup>), up to 67% of PCP and 62% of PCDDF were removed from the 1-4 mm soil fraction.

### **3.3.2 Temperature and stirring rate**

According to Bayley et al. (2005), the increase of the temperature led to an increase of the removal of organic contaminant (mineral oil) from soils during the attrition process (PD = 20%, 1,200 rpm, T = 20-55°C). A study carried out by Guemiza et al. (2016) indicated that increasing the temperature of the solution of attrition between 25 and 75°C led to a significant increase of the removal of PCDDF from the 1-4 mm soil fraction. In contrast, the temperature had no significant effect on the removal of PCP from contaminated soil during the attrition process. These results are not comparable with those obtained by Tse and Lo (2002) that showed that the increase of the temperature allows an increase of the solubility of PCP. Some researchers presumed that the increase of the temperature leads to a decrease of the potential energy that keeps the contaminant bonded to the surface of the soil particles, increasing the removal of contaminants from the soil (Bayley et al. 2005; Thorvaldsen and Wakefield, 1999).

Another parameter that could influence the performance of an attrition process is the stirring speed. A study carried out at room temperature showed that three attrition steps of 20 min each performed at 1,700 rpm with a pulp density fixed at 40% (w/w) allowed the removal of 24 - 42% of As, 0 - 13% of Cr, 23 - 46% of Cu, 0 - 85% of PCP and 17 - 64% of PCDD/F from the coarse particles (> 0.125 mm) of contaminated soils (Metahni et al. 2016). The attrition tests carried out by Bayley et al. (2005) with an aqueous suspension of contaminated soil showed that the speed of the impeller had a significant effect on the removal of contaminants. Their results suggested that an impeller speed between 1,200 and 1,800 rpm was recommended to product the energy required for the scrubbing (Bayley et al. 2005). According to these authors

increasing the impeller speed and therefore, the power input to into the soil solution enhanced the performance of contaminant removals from contaminated solid matrix.

### **3.3.3 Surfactant concentration**

In order to enhance the extraction of organic contaminants such as PAHs, PCP and PCDDF from contaminated soils, several studies suggested the addition of a surfactant to the attrition process (Olea et al. 2003; Paterson et al. 1999; Veetil et al. 2014). Indeed, due to their amphoteric properties, these compounds allowed the formation of micelles in solution, enhancing the removal of highly hydrophobic compounds. Bisone et al. (2013) removed more than 90% of PAHs from soils using attrition in the presence of a surfactant ([Cocamidopropyl Hydroxysultaine, CAS] = 0.2 g.L<sup>-1</sup>). Metahni et al. (2016) found that three attrition steps (PD = 40%, T = 25°C, 1-4 mm soil fraction) allowed the removal of 60% and 97% of PCP with and without the addition of surfactant (cocamidopropylbetaine, BW) at 1% (w.w<sup>-1</sup>), respectively. Recently, Guemiza et al. (2016) showed that the concentration of the surfactant BW (0 – 3%, w.w<sup>-1</sup>) was the main parameter influencing the removals of both PCP and PCDDF from the 1-4 mm soil fraction by attrition (PD = 40%, T = 25°C, t = 20 min, 5 attrition steps), using an experimental design methodology.

### **3.3.4 Particle size**

The particle size has an important role in the distribution of both organic and inorganic contaminants in soils. For example, significant amounts of contaminants can be retained by clays due to their large specific surface areas (up to 800 m<sup>2</sup>/g), as well as, their high cation exchange capacity (CEC). A study carried out by Stražišar and Sešelj (1999) showed that it is easier to remove inorganic contaminant (Pb) from coarse fractions than from fine fractions when using attrition scrubbing. Furthermore, the coarse fractions are generally less contaminated (Stražišar and Sešelj, 1999). Feng et al. (2001) observed that the effectiveness of attrition (PD = 80%, T = 25°C, t = 30 min, 600 rpm) to remove organic contaminant (Diesel) from soil increased with the increase of the size particles ranging from 0.1 to 0.5 mm. Recently, Jobin et al. (2015) showed that attrition did not significantly reduce the concentrations of contaminants from the 0.250-1 mm soil fraction of a soil contaminated by incineration residues,

whereas the concentrations of arsenic, copper and zinc were significantly reduced after treatment by attrition of the 1-2 mm and 2-4 mm soil fractions. According to these authors, the effect of attrition, for metals, was positively correlated with the size of soil particles (Jobin et al. 2015). All of these studies showed that soils having a low porosity will be better suited to attrition scrubbing than soils with a high porosity such as sand.

### **3.3.5 Type of soil**

Several parameters influencing the fixation and the behavior of contaminants in soil including the anion and the cation exchange capacity (AEC and CEC, respectively) of the soil, its moisture content and the type of contaminants present can also impact the performance of an attrition process (Darling et al. 2003; Khodadoust et al. 2005; Ma et al. 2007). Similarly, the pH and the reducing conditions of the soil have a direct influence on the mobility and the availability of contaminants present in soils (Charlatchka et al. 2000; Lee et al. 1998; Subramanian 2007). In addition, the presence of organic matter (humic and fulvic acids), metallic oxides (iron, aluminum or manganese oxides) can immobilize the contaminants into the soil, especially inorganic contaminants (Banerji et al. 1993). According to several authors, As, Cr, Cu, PCP, and PCDDF are strongly fixed to the organic matter or/and to metal oxides present in the soil, indicating that the efficiency of the decontamination process might be influenced by the nature of the soil (amount of organic matter or metal oxides) (Banerji et al. 1993; Reynier et al. 2013; UK Environment Agency 2009). According to the study carried out by Metahni et al. (2016), it appeared that the performance of an attrition process to remove PCDDF from the coarse soil fractions (> 0.125 mm) was influenced by the nature of the soil (granulometric distribution, pH, total organic carbon (TOC) (organic matter), total inorganic carbon (TIC) and diverse industrial origin), the type and the initial level of contaminants present in soils.

The objective of this study was to evaluate the influence of several parameters including the type and the level of contamination as well as the nature of the soil (granulometric distribution, pH, TOC (organic matter), TIC and diverse industrial origin) on the performance of an attrition process to remove As, Cr, Cu, PCP and PCDDF from contaminated soils.

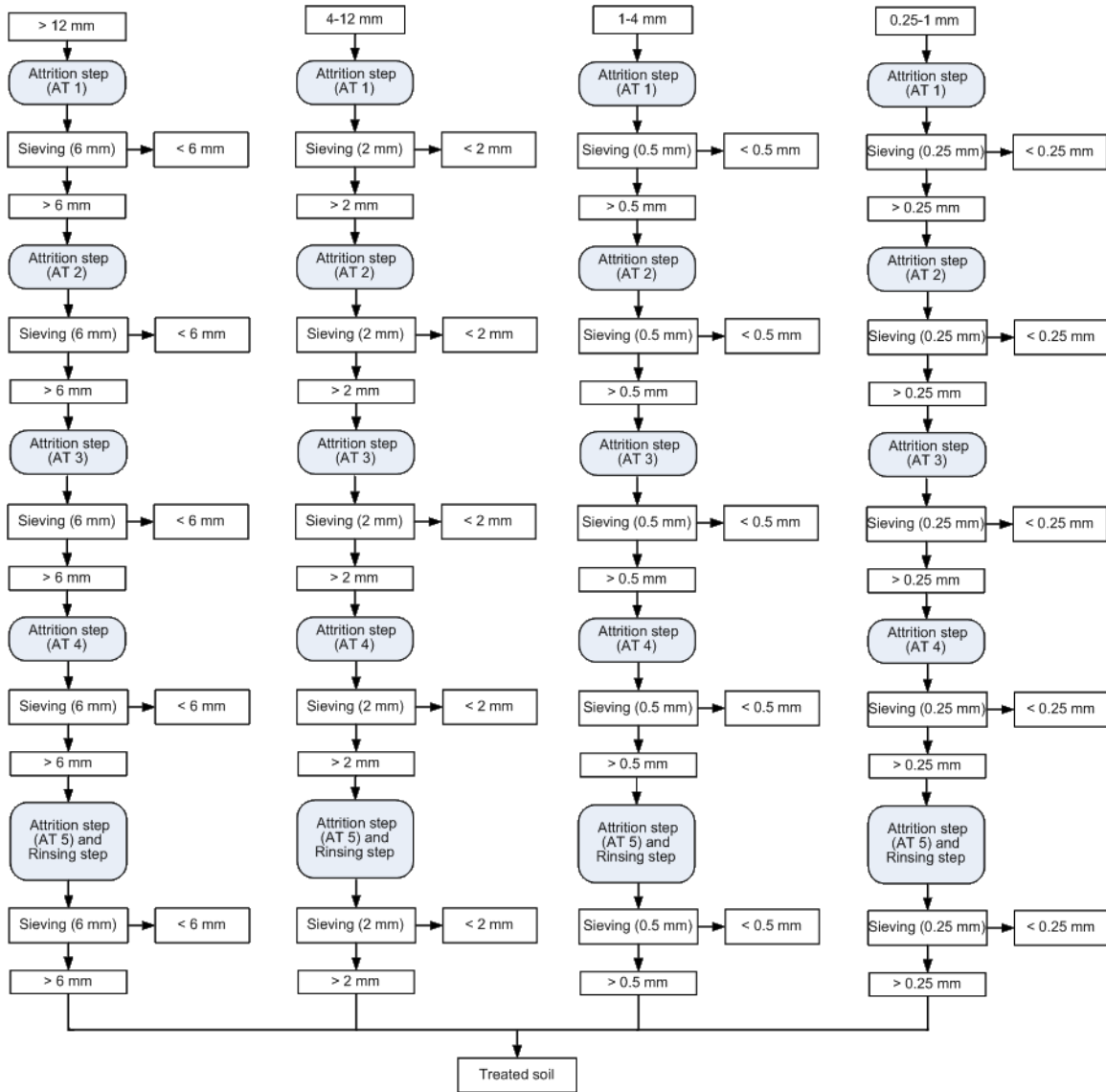
### **3.4 Material and methods**

#### **3.4.1 Soil sampling and characterization**

Five soil samples (S1, S2, S3, S4 and S5) contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF were collected from the same area. These soils were chosen for their different levels of contaminants (low, moderate and high), especially for PCDDF to evaluate the influence of the level of contamination on the performance of the attrition process developed (Guemiza et al. 2016). Other contaminated soils (F1, F2 and F3) emerging from different industrial areas were collected to determine the influence of the nature of the soil (granulometric distribution, pH, TOC, TIC and diverse industrial origin) on the removal of both organic and inorganic contaminants from soils using an attrition process. All these soils were sampled at a depth between 0 and 15 cm on different industrial sites (location confidential) and preserved in High Density Polyethylene (HDPE) containers. Soils were then wet-sieved using a mechanical 76-cm diameter Sweco<sup>TM</sup> to isolate five soil fractions (< 0.250 mm, 0.250-1 mm, 1-4 mm, 4-12 mm and >12 mm). Each soil fraction was collected separately and dried at 60°C. Then, the particle size distribution was analyzed for each soil (S1, S2, S3, S4, S5, F1, F2 and F3). Initial concentrations of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF were determined in all fractions (> 12 mm; 4-12 mm; 1-4 mm and 0.250-1 mm) of soils S1, S2, S3, S4 and S5 sampled on the same site (to evaluate the influence of the initial concentration and the particle size on the performance of the attrition process developed) and only in the 1-4 mm fraction of the soils F1, F2, and F3 (to evaluate the influence of the nature of the soil on the performance of the attrition process developed).

### 3.4.2 Attrition decontamination process

All attrition experiments were performed at ambient temperature ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ) with a pulp density fixed at 40% ( $\text{w.w}^{-1}$ ), and a concentration of amphoteric surfactant fixed at 2% (Cocamidopropylbetaine: BW,  $\text{w.w}^{-1}$ ) (Guemiza et al. 2016). Attrition experiments were performed using a stainless reactor with a capacity of 10 L equipped with internal baffles in triplicate. For each experiments, 2 kg of coarse soil fraction ( $>12$  mm, 4-12 mm, 1-4 mm and 0.250-1 mm) were mixed with tap water during 20 min using a mechanical stirrer (Light EV1 P25, AXFLOW, New York, NY, USA) and a stainless steel axial propeller (6 cm diameter). Agitation was set at 1,700 rotations per minute (rpm). After each attrition step, the solid/liquid separation was carried out by sieving onto different sieves (6 mm for the  $> 12$  mm soil fraction, 2 mm for the 4-12 mm soil fraction, 0.5 mm for the 1-4 mm soil fraction and 0.250 mm for the 0.250-1 mm soil fraction). The attrited soil (coarser fraction retained by the sieve) was then washed with 4 L of tap water before to be reintroduced to the attrition process until a total of 5 attrition steps were achieved. At the end of the attrition process composed of 5 attrition steps, the attrited soil was placed in a 20-L High-Density Polyethylene (HDPE) container in order to be washed with 4 L of tap water using a Karcher (Karcher, electric sprayer,  $140 \text{ kg/cm}^2$ , Quebec, QC, Canada) before to be sieved using the appropriate sieve. Then, 2 L of tap water were sprayed on the attrited soil fraction in order to remove most of the foam. Figure 3-1 presents the detailed flow sheet of the attrition process applied to the coarse soil fractions ( $> 0.250$  mm). After the solid/liquid separation, the attrited soil fractions were collected and dried at  $60^{\circ}\text{C}$  in an oven and the residual concentrations of PCP, PCDDF, and metals present in the dry treated soil fractions were then measured.



**Figure 3-1 Flowsheet of the attrition process developed for the decontamination of the coarse particles (> 0.250 mm) of soils contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF**

### **3.4.3 Influence of soil parameters on the efficiency of the attrition process**

#### ***3.4.3.1 Influence of initial contaminant contents***

Five lots of contaminated soils (S1, S2, S3, S4, and S5), having different initial concentrations of contaminants, were sampled in five different locations in the same contaminated site to study the robustness of the attrition process and especially the effect of the initial contaminant contents on the performance of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF removal from contaminated soils. The particle size distribution was performed using four different sieves (12, 4, 1 and 0.250 mm). Attrition experiments were performed in triplicate on the 1-4 mm soil fraction of S1, S2, S3, S4 and S5 using operational conditions described in Section 2.2 and defined by Guemiza et al. (2016).

#### ***3.4.3.2 Influence of particle size***

To study the effect of the soil particles size on the efficiency of the optimized attrition process, several attrition assays were performed on all the coarse fractions (0.250-1 mm, 1-4 mm, 4-12 mm et >12 mm) of the soils S1, S2, S3, S4 and S5. All attrition assays were conducted in triplicate using operational conditions described in Section 2.2.

#### ***3.4.3.3 Effect of the nature of soils***

The objective of this part was to evaluate the influence of the nature of the soil on the efficiency of the optimized attrition process. Therefore, different soils (F1, F2 and F3) contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF, sampled in three different industrial areas, were used for these experiments. The particle size distribution of each soil was performed using four sieves (12, 4, 1 and 0.250 mm). Attrition assays were conducted in triplicate on the 1-4 mm fraction of these soils using operational conditions described in Section 2.2. A characterization of the 1-4 mm fraction of each soil sample was performed and the following parameters were followed: total organic carbon, total inorganic carbon, pH and the granulometric distribution.

#### 3.4.4 Analytical methods

The pH level was determined according to the method described by the Quebec Expertise Center for Environmental Analysis (CEAEQ) (MA. 100 - S.T 1.0 and MA. 100 - pH 1.1). Total carbon (TC), organic carbon (OC) and inorganic carbon were analyzed using a CHNS Leco analyser (LECO TruSpec® Micro CHNS 932, Michigan, USA).

After mineralization of the soil according to the official method of the Quebec government (MA. 205-Mét/P 1.0), metal and metalloid contents were measured by ICP-AES (Varian, Mississauga, ON, Canada) in our laboratories. The analytical results were controlled with certified standard solutions (Multi-elements Standard 900-Q30-100, SCP Science, Lasalle, QC, Canada) and certified soil samples (SQC 001 – Lot 011233). A solution of yttrium was used as an internal standard to ensure that there is no deviation during the analysis.

PCP contents present in soils before and after attrition were determined in our laboratories (INRS-ETE). PCP was extracted from soil samples (5-40 g depending on the particle size) with methylene chloride (300 mL) using a Soxhlet extraction. Then, a solution of sodium hydroxide at 20 g.L<sup>-1</sup> was used to transfer the PCP in an aqueous phase and a liquid/liquid extraction step was performed. Then, a derivatization step of PCP was performed using anhydrous acetate and a solution of potassium carbonate (75%, v/v). After one night of vigorous mixing, a liquid/liquid extraction step was done after the addition of methylene chloride. Phenanthren-d<sub>10</sub> (internal standard) and <sup>13</sup>C-pentachlorophenol (recovery standard) were added during the preparation of the samples. PCP analysis was performed by gas chromatography with mass spectroscopy (GC-MS) (Perkin Elmer, model Clarus 500, column type RXi-17, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) according to the CEAEQ method MA. 400 – Phe. 1.0 (CEAEQ 2013).

The analysis of the 17 toxic congeners of PCDDF was performed in our laboratories according to the CEAEQ method MA. 400 – D.F. 1.1 (CEAEQ 2015). After, a Soxhlet extraction of PCDDF from soil using toluene, purification and concentration steps were performed using a multilayer silica column followed by an alumina column. After evaporation, an internal standard (<sup>13</sup>C-labelled analogues purchased at Wellington laboratories) was added and the sample was analyzed using



a GC-MS (Thermo Scientific, model Trace 1310 Gas Chromatograph coupled with mass spectrometer detector ISQ, column type ZB Semi-volatile, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm).

#### Statistical analysis

The relationship between the amount of organic contaminants removed, expressed in g (dependent variable  $y$ ) and the initial amount of contaminant, expressed in g (independent variable  $x$ ) was established as described by the Equation 3-1 (Cornillon and Matzner-Lober 2006).

#### Equation 3-1

$$y = ax + b$$

Where,  $y$  represents the amount of contaminant removed (g),  $x$  represents the initial amount of contaminant present in the soil (g) and  $a$  and  $b$  represent the regression coefficients which are estimated using least square approach minimizing the sum of square errors method.

The significance of the regression coefficients was tested at a confidence level of 5%. The implementation of the regression model was made using the R software (Team, 2014). This software gives the estimate value of the regression coefficients and the critical probability ( $p$ -value) of significance.

In order to compare the contaminant removal yields obtained at the end of the attrition process, statistical comparisons were made by Student's test, attrition experiments were made in triplicates ( $n = 3$ ). The mean values and standard deviation were calculated for each batch of experiments carried out on the same 1-4 mm fraction of soil sample. A calculated  $t$ -value was determined according to the Equations 3-2 and 3-3:

### Equation 3-2

$$t(n_A + n_B - 2) = \frac{\bar{Y}_a - \bar{Y}_b}{Sp \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b}}}$$

Where  $t(n_A + n_B - 2)$  represented the calculated  $t$ -value,  $n_A$  and  $n_B$  represented the number of assays for each series ( $n_A = n_B = 3$ );  $\bar{Y}_a$  and  $\bar{Y}_b$  represented the mean value of each series and  $S_p^2$  is calculated according to the following equation:

### Equation 3-3

$$S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} (Y_{a,z} - \bar{Y}_a)^2 + \sum_{i=1}^{n_B} (Y_{b,z} - \bar{Y}_b)^2}{n_A + n_B - 2}$$

Where  $Y_{i,z}$  represented the removal yields obtained for the assays of the serie  $i$ .

A  $t$ -Student Table was used to determine the threshold defined for a certain confidence level ( $\alpha = 0.5\%$ ) and degree of freedom ( $df = 4$ ). To conclude an hypothesis was used that, if the  $t$ -values exceed the threshold value,  $t(\alpha = 0.5\%, df = 4) = 2.776$ , the mean values of removal yields are considered as significantly different.

## 3.5 Results and Discussion

### 3.5.1 Influence of initial contaminant contents on the performance of the attrition process

One of the goals of this study was to examine the influence of the initial concentration of contaminants (soils S1, S2, S3, S4 and S5) on the performance of the attrition process on the 1-4 mm soil fraction. Some basic characteristics of the 1-4 mm soil fraction obtained for each soil studied and the initial concentration of both inorganic and organic contaminants are given in Table 3-1. According to these results, it can be noticed that the 1-4 mm soil fraction represented approximately 28-30% for all the soil samples studied. The pH measured for all the

soil fractions studied was neutral, with values varying between 7.02 and 7.21. The total and organic carbon concentrations of all the soil fractions studied were relatively low, varying between 0.48 - 0.75% and 0.35 - 0.62%, respectively. The concentrations of As, Cr and Cu varied from 13 to 55 mg.kg<sup>-1</sup>, from 27 to 64 mg.kg<sup>-1</sup> and from 45 to 160 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. These results highlighted that the contamination of the 1-4 mm soil fraction by inorganic compounds was very low. However, the concentrations of PCP and PCDDF varied from one soil to another one. Indeed, the initial concentrations of PCP measured in the 1-4 mm soil fraction were estimated at 1.1, 2.9, 8.7, 5.1 and 13 mg.kg<sup>-1</sup> for the soil S1, S2, S3, S4 and S5, respectively. These soil fractions also contained different concentrations of PCDDF, the lowest concentration was estimated at 1,795 ng TEQ kg<sup>-1</sup> whereas the highest concentration was estimated at 5,720 ng TEQ.kg<sup>-1</sup>. Table 3-2 presents the toxicity equivalency factors and the associated TEQ obtained for each dioxin and furan initially present in the 1-4 mm soil fraction of S1, S2, S3, S4 and S5. These results showed that only 12 of the 17 congeners considered as toxic were present in the 1-4 mm soil fraction for all the soil samples (S1, S2, S3, S4 and S5). According to the values obtained, it appeared that the congeners 1,2,3,6,7,8 hexa-chlorinated (1,2,3,6,7,8 HCDD), 1,2,3,4,6,7,8 hepta-chlorinated (1,2,3,4,6,7,8 HPCDD) and octa-chlorinated (OCDD) dioxins were present in high concentrations in the 1-4 mm soil fractions of S1, S2, S3, S4 and S5.

**Table 3-1 Soil parameters and initial metal (mg.kg<sup>-1</sup>), PCP (mg.kg<sup>-1</sup>) and PCDDF (ng TEQ.kg<sup>-1</sup>) contents in the 1-4 mm fraction of the soils S1, S2, S3, S4 and S5**

Soil sample	S1	S2	S3	S4	S5
<b>Characteristics (fraction 1-4 mm)</b>					
Mass percentage (% w.w <sup>-1</sup> )	30	29	28	29	30
pH in water at 25 °C	7.02	7.06	7.15	7.10	7.21
Total carbon content (%)	0.48	0.51	0.74	0.50	0.75
Organic carbon content (%)	0.35	0.42	0.62	0.45	0.57
Inorganic carbon content (%)	0.12	0.09	0.12	0.05	0.18
<b>Contaminants (mg.kg<sup>-1</sup>) (fraction 1-4 mm)</b>					
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	14	14	55	13	21
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	27	30	64	28	31
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	45	46	160	47	61
PCP (mg.kg <sup>-1</sup> )	1.1	2.9	8.7	5.1	13
PCDDF (ng TEQ.kg <sup>-1</sup> )	1,795	2,795	5,720	3,130	3,805

**Table 3-2 Toxicity equivalency factor and associated TEQ for each dioxin or furan initially present in the 1-4 mm soil fraction of S1, S2, S3, S4 and S5 samples**

Dioxin or furan congener	Toxicity Equivalency Factor (TEF)	Associated TEQ (ng TEQ.kg <sup>-1</sup> ) (NATO, 1988)				
		S1	S2	S3	S4	S5
2,3,7,8 TCDF	0.1	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
2,3,7,8 TCDD	1.0	< 1.6	< 1.6	< 1.6	< 1.6	< 1.6
1,2,3,7,8 PCDF	0.05	< 0.06	< 0.06	< 0.06	< 0.06	< 0.06
2,3,4,7,8 PCDF	0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
1,2,3,7,8 PCDD	0.5	140	141	142	162	177
1,2,3,4,7,8 HCDF	0.1	42.9	70.7	83.0	82.4	106
1,2,3,6,7,8 HCDF	0.1	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
1,2,3,7,8,9 HCDF	0.1	65.2	86.2	84.3	92.8	107
1,2,3,4,7,8 HCDD	0.1	56.5	63.7	180	67.9	131
1,2,3,6,7,8 HCDD	0.1	330	408	615	453	639
1,2,3,7,8,9 HCDD	0.1	117	150	159	182	283
2,3,4,6,7,8 HCDF	0.1	28.5	41.0	255	48.2	50.6
1,2,3,4,6,7,8 HPCDF	0.01	158	262	276	227	247
1,2,3,4,6,7,8 HPCDD	0.01	471	627	1,675	763	916
1,2,3,4,7,8,9 HPCDF	0.01	21.5	34.2	48.8	32.6	46.1
OCDD	0.001	290	778	1,800	859	927
OCDF	0.001	74.6	133	404	163	175
<b>Total</b>		<b>1,795</b>	<b>2,795</b>	<b>5,720</b>	<b>3,130</b>	<b>3,805</b>

Five attrition steps of 20 min each, carried out in the presence of a biodegradable surfactant ([BW] = 2%, w.w<sup>-1</sup>) at room temperature with a pulp density fixed at 40% (w.w<sup>-1</sup>) were applied

to 2 kg of the 1-4 mm fraction of the different soils studied. All the experiments were performed in triplicates. According to the results, the removal yields obtained for inorganic contaminants varied between 21 and 51% for As, between 19 and 50% for Cr and between 19 and 54% for Cu (values not showed here). A study carried out by Williford et al. (1999) showed that a pre-treatment by attrition allowed a comparable removal yield for Cr (27%). Recently, Metahni et al. (2016) removed 24% of As, 13% of Cr and 32% of Cu from the coarse soil fractions (>0.125 mm) by an attrition process. These low removal yields can be explained by the low initial contents of these metals in the 1-4 mm soil fraction and by the fact that the attrition process was performed at pH 7 and that the solubility of metals is not favorable at neutral pH. However, the attrition process developed showed efficiently removed As, Cr and Cu from the 1-4 mm fraction of soils studied indeed, low residual concentrations of these contaminants have been measured in the treated soils. The removal yields obtained for organic contaminants initially present in the 1-4 mm soil fractions were estimated at 48, 62, 67, 63 and 65% for PCP and 50, 54, 62, 52 and 55% for PCDDF for the soils S1, S2, S3, S4 and S5, respectively. A study carried out by Metahni et al. (2016) showed that an attrition process allowed the removal of 0 – 85% of PCP and 17 – 64% of PCDDF from the coarse fractions (>0.125 mm) of different soils, depending of the characteristics of the soil studied. These results highlighted that good removal yields were obtained, regardless the initial concentrations of PCP or PCDDF initially present in the soil fraction, except for S1. The lowest removal yields obtained for the soil S1 (48% for PCP and 50% for PCDDF) can be explained by the lowest initial concentrations of these contaminants in the 1-4 mm soil fraction compared to the other soils studied. These results prove that the attrition process developed is efficient to remove organic contaminants from the 1-4 mm fraction of soil with the experimental conditions tested.

A statistical analysis was performed to determine if the initial concentration of both PCP and PCDDF can influence the performance of the attrition process to remove these contaminants from the 1-4 mm soil fractions. Figure 3-2 presents the relationship observed between the amounts of contaminant removed and the initial amounts of contaminant in the 1-4 mm soil fractions of S1, S2, S3, S4 and S5. According to these results, a linear correlation was observed between the amounts of contaminants removed and the initial amounts of PCP ( $R^2 = 0.999$ ) and

PCDDF ( $R^2 = 0.994$ ). These results also highlighted that the performance of the attrition process did not attain an asymptote when the initial amounts of PCP increased from 2.2 to 26 mg and the initial amounts of PCDDF increased from 3,590 to 11,440 ng for the treatment of 2 kg of the 1-4 mm soil fraction of soils coming from various sampling point on the same site (S1 to S5).

According to the statistical analysis performed on these results, it appeared that this linear correlation was significant for both PCP and PCDDF removals from the 1-4 mm soil fractions ( $p$ -value =  $1.21 \times 10^{-8}$  for PCP and  $5.43 \times 10^{-7}$  for PCDDF). When correlated the amounts of both PCP and PCDDF removed ( $y$ ) with the initial amounts ( $x$ ) under the relation  $y = a x + b$ , results obtained by the used software have neglect the value at the origin ( $b$ ). The correlation obtained between the amounts of PCP and PCDDF removed ( $y$ ) and the initial quantities ( $x$ ) are shown in the Equation 3-4 for PCP and the Equation 3-5 for PCDDF.

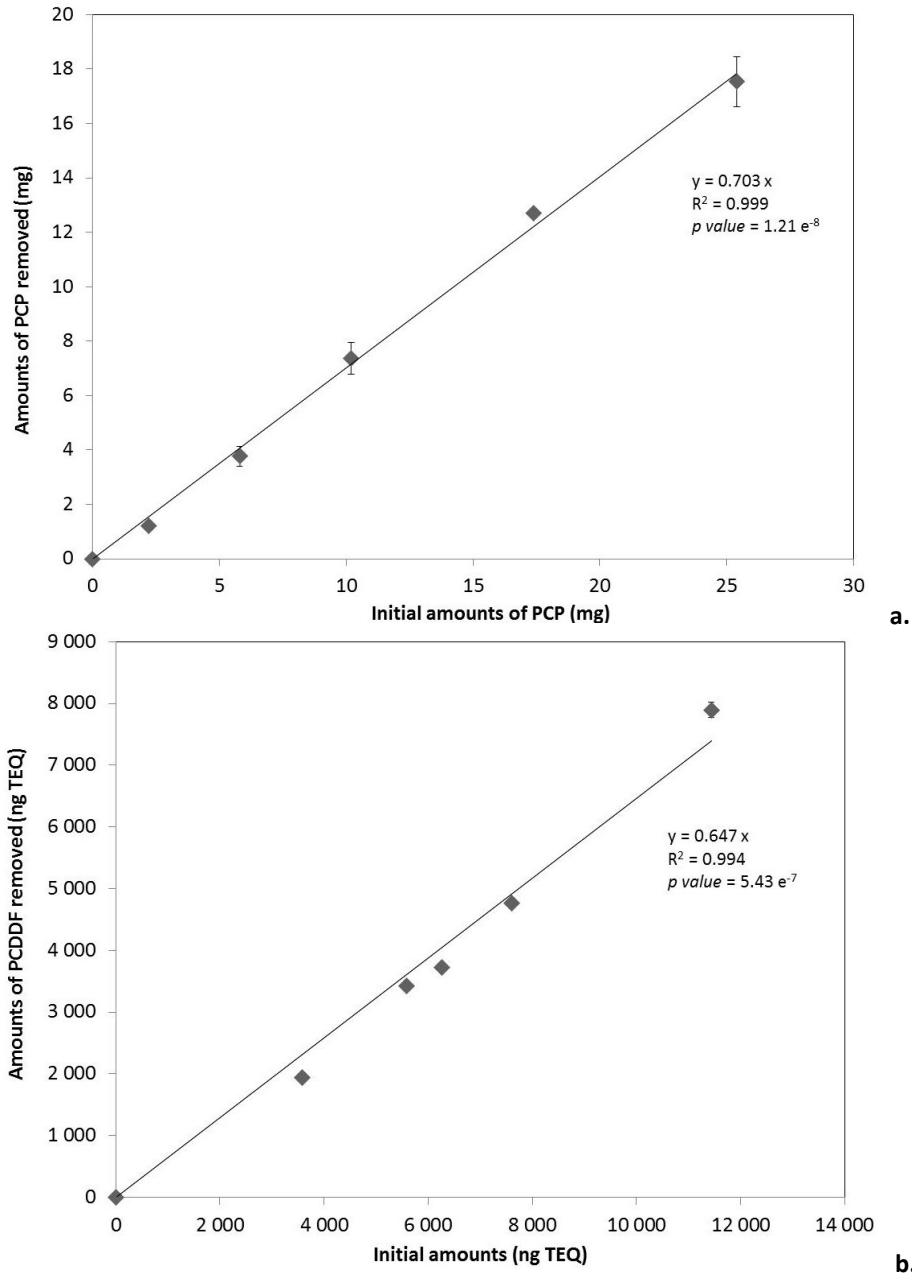
**Equation 3-4**

**Amount of PCP removed = 0.703 x initial amount of PCP**

**Equation 3-5**

**Amount of PCDDF removed = 0.647 x initial amount of PCDDF**

According to these Equations 3-4 and 3-5, it appeared that the linear coefficient ( $a$ ) was lower than 1 for both PCP ( $a = 0.703$ ) and PCDDF ( $a = 0.647$ ) regressions, indicating that a small loss of efficiency of the attrition process to remove these contaminants from the 1-4 mm soil fraction was observed when increasing the initial concentration of these organic compounds. These equations can be used to estimate the amounts of organic contaminants that can be removed from the 1-4 mm soil fraction by attrition process in the domain of initial concentrations studied.



**Figure 3-2** Correlation between the amounts of contaminant removed and the initial amounts of PCP (a) and PCDDF (b) present in the 1-4 mm soil fraction for the soils S1, S2, S3, S4 and S5 (1-4 mm soil fraction, mass of soil fraction used = 2 kg, 5 attrition steps of 20 min each, T = 25°C, PD = 40% (w.w<sup>-1</sup>), [BW] = 2% (w.w<sup>-1</sup>))

### 3.5.2 Influence of the particle size on the performance of the attrition process

The second aim of this study was to study the effect of the particle size on the performance of the attrition process to remove As, Cr, Cu, PCP and PCDDF from contaminated soils (S1, S2, S3, S4 and S5). Table 3-3 presents the mass proportions of the different coarse soil fractions (> 12, 4-12, 1-4 and 0.250-1mm), the initial concentration of both inorganic and organic contaminants and the removal yields obtained after the attrition process for each soil studied. According to these results, the coarse fractions represent approximately 21-23% (4-12 mm fraction), 28-30% (1-4 mm fraction) and 19-22% (0.125-1 mm) for all the samples studied whereas the coarsest fraction (> 12 mm) represents about 10-16% of the entire soils S1, S2, S3, S4 and S5. The concentrations of As, Cr and Cu varied between 5.2 and 55 mg.kg<sup>-1</sup>, between 7.4 and 64 mg.kg<sup>-1</sup> and between 37 and 160 mg.kg<sup>-1</sup>, respectively. It can be noticed that the contamination of the coarse fractions by inorganic contaminants was very low for all samples studied. The removal yields obtained at the end of the attrition process for these inorganic contaminants varied from 27 to 71% for As, from 15 and 57% for Cr and from 19 and 66% for Cu; indicating that the attrition process was quite efficient to remove these contaminants, even if they were not problematic. Recently, Metahni et al. (2016) removed 24 - 42% of As, 0 - 13% of Cr and 23 - 46% of Cu by an attrition process applied on the coarse fractions (>0.125 mm) of four different soils. The present study showed that the performances of attrition process studied to remove As, Cr and Cu from the coarse soil fractions was be improved regardless the particle size compared to the previous study (Metahni et al. 2016).

The initial concentrations of both organic contaminants varied between 0.9 and 26 mg.kg<sup>-1</sup> for the PCP and between 612 ng TEQ.kg<sup>-1</sup> and 8,970 ng TEQ.kg<sup>-1</sup> for the PCDDF from one fraction to another one of the different soils studied as showed in Table 3-3. Moreover, the results highlighted an important variation of the removal yields obtained for the different organic contaminants initially present in the coarse fractions of each soil, varying from 18 to 89% for PCP and from 20 to 76% for PCDDF.

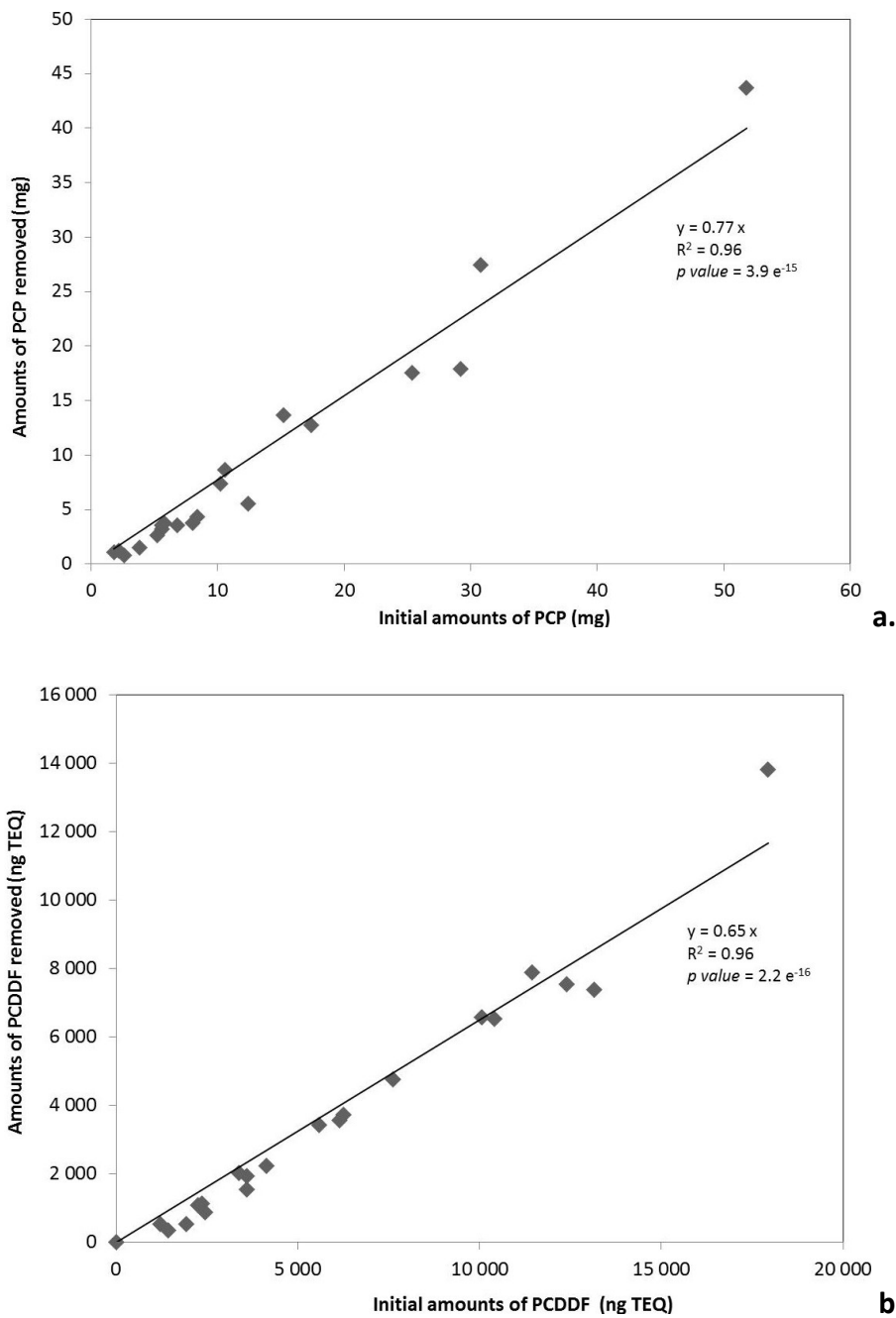


**Table 3-3** Mass proportions, initial contaminant contents measured in the coarse fractions of the soils S1, S2, S3, S4 and S5 and the removal yields (RY) obtained after the attrition process

Soil sample	Mass proportion (%)	As		Cr		Cu		PCP		PCDDF	
		Before (mg.kg <sup>-1</sup> )	RY (%)	Before (mg.kg <sup>-1</sup> )	RY (%)	Before (mg.kg <sup>-1</sup> )	RY (%)	Before (mg.kg <sup>-1</sup> )	RY (%)	Before (ng.kg <sup>-1</sup> )	RY (%)
<b>S1</b>											
> 12 mm	12	5.7	65 ± 3	7.4	50 ± 5	47	37 ± 6	0.9	64 ± 8	612	40 ± 9
4-12 mm	22	7.9	43 ± 2	18	32 ± 6	57	38 ± 8	4.0	34 ± 4	1,130	39 ± 2
1-4 mm	30	14	30 ± 10	27	42 ± 9	45	30 ± 10	1.1	50 ± 4	1,795	50 ± 1
0.250-1 mm	21	16	45 ± 6	24	40 ± 10	70	33 ± 9	7.6	89 ± 0	5,025	65 ± 2
<b>S2</b>											
> 12 mm	11	8.7	57 ± 1	13	31 ± 2	53	45 ± 3	1.9	31 ± 6	713	20 ± 8
4-12 mm	23	7.5	67 ± 3	25	29 ± 7	62	58 ± 4	4.2	18 ± 2	1,180	39 ± 1
1-4 mm	29	14	51 ± 4	30	35 ± 4	46	46 ± 2	2.9	59 ± 7	2,795	54 ± 1
0.250-1 mm	22	15	56 ± 8	23	44 ± 6	73	40 ± 10	3.4	51 ± 4	5,200	61 ± 2
<b>S3</b>											
> 12 mm	16	18	61 ± 1	28	54 ± 2	37	66 ± 1	1.3	28 ± 1	1,800	40 ± 5
4-12 mm	23	33	42 ± 3	39	35 ± 5	71	40 ± 5	2.6	46 ± 3	3,080	50 ± 2
1-4 mm	28	55	42 ± 6	64	50 ± 4	160	54 ± 3	8.7	67 ± 1	5,720	62 ± 2
0.250-1 mm	23	53	66 ± 1	41	57 ± 4	116	58 ± 2	15	88 ± 1	6,195	58 ± 1
<b>S4</b>											
> 12 mm	10	5.2	42 ± 4	11	45 ± 3	46	44 ± 4	2.8	62 ± 8	1,220	33 ± 3
4-12 mm	23	10	71 ± 2	19	33 ± 4	64	41 ± 2	6.2	40 ± 9	1,690	53 ± 1
1-4 mm	29	13	21 ± 9	28	15 ± 9	47	46 ± 5	5.1	63 ± 2	3,130	52 ± 0
0.250-1 mm	19	16	50 ± 3	24	33 ± 6	73	35 ± 4	2.8	54 ± 5	8,970	76 ± 1
<b>S5</b>											
> 12 mm	10	13	36 ± 6	8.9	53 ± 5	42	32 ± 8	5.3	81 ± 2	970	24 ± 7
4-12 mm	21	11	67 ± 4	26	34 ± 6	59	50 ± 4	15	55 ± 3	2,970	46 ± 5
1-4 mm	30	21	45 ± 5	31	19 ± 7	61	19 ± 9	13	64 ± 1	3,805	55 ± 0
0.250-1 mm	22	19	50 ± 5	26	56 ± 3	84	41 ± 4	26	83 ± 1	6,575	54 ± 1

A study carried out by Metahni et al. (2016) showed that an attrition process applied on the coarse soil fractions (>0.125 mm) allowed quite similar removal yields, 85% for PCP and 64% for PCDDF. These important differences of metals, PCP and PCDDF removal yields can be explained by the difference of the particle size and/or by the high heterogeneity of the contaminant contents initially present in the different fractions of soils studied.

According to the results obtained in the *Section 3.5.1*, a linear correlation was found between the amount of contaminants removed and the initial amount of PCP and PCDDF in the 1-4 mm soil fractions of S1, S2, S3, S4 and S5. Another statistical analysis was performed to determine if the particle size can influence the performance of the attrition process to remove PCP and PCDDF from the coarse soils fractions. Figure 3-3 presents the relationship observed between the amounts of PCP (Fig. 3-3a) and PCDDF (Fig. 3-3b) removed and the initial amounts of contaminant present in the coarse fractions (It is important to note that it represents > 0.250 mm, 1-0.250 mm, 1-4 mm, 4-12 mm and >12 mm pooled on the same figure) of the soil samples S1, S2, S3, S4 and S5. The results showed that, regardless of the particle size of the soil studied, the performance of the attrition process did not attain an asymptote when the initial amounts of PCP and PCDDF increased from 1.80 to 51.8 mg and from 1,225 to 17,940 ng, respectively, for the treatment of 2 kg of soil using an attrition process. Figure 3-3 presents the correlation coefficients, the *p-values* and the Equations obtained for PCP (Fig. 3-3a) and for PCDDF (Fig. 3-3b) obtained when correlating the amounts of both PCP and PCDDF removed with the amounts initially present in the coarse soil fraction (> 0.250 mm) of S1, S2, S3, S4 and S5. According to the results, the amount of contaminants removed were significantly correlated with the initial amount of PCP and PCDDF (*p-value* < 0.05 and  $R^2 = 0.96$ ), regardless the particle size of the soil samples studied. In contrast, several studies showed that the effect of attrition was positively correlated with the size of soil particles for remove diesel (Feng et al. 2001) and inorganic contaminants (Jobin et al. 2015; Stražičar and Sešelj, 1999). But, PCP and PCDDF have different nature than other organic contaminants and inorganic contaminants so there are no comparable. According to Petavy et al. (2009) the percentage of fine particles (attrition sludge) created by the friction force will be higher with the coarse fractions.



**Figure 3-3** Correlation between the amounts of contaminant removed from the coarse fractions (> 0.250 mm) and the initial amounts of PCP (a) and PCDDF (b) for the soils S1, S2, S3, S4 and S5 (5 attrition steps of 20 min each, T = 25°C, PD = 40% (w.w<sup>-1</sup>), [BW] = 2% (w.w<sup>-1</sup>))

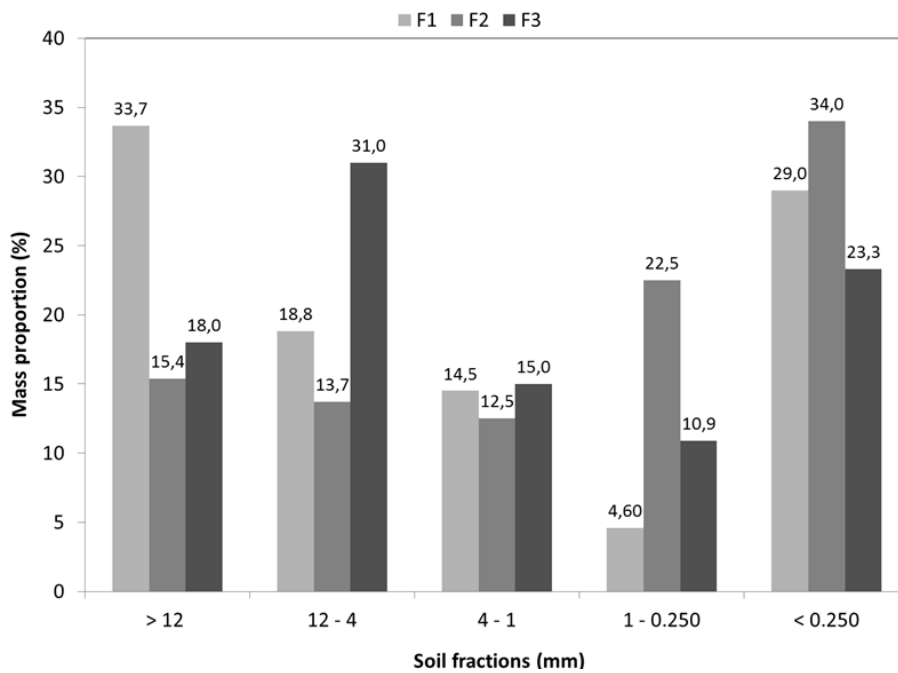
According to the Equations obtained, it appeared that the linear coefficient ( $a$ ) was lower than 1 for both PCP ( $a = 0.77$ ) and PCDDF ( $a = 0.65$ ) regressions; indicating that a small loss of efficiency of the attrition process to remove these contaminants from the coarse soils fractions ( $> 0.250$  mm) of the soil samples studied was observed when the initial concentration of these organic compounds increased from 0.9 to 26 mg PCP.kg<sup>-1</sup> and from 612 to 8,970 ng TEQ.kg<sup>-1</sup>. These Equations can be used to estimate the amounts of organic contaminants that can be removed from the coarse soil samples fractions ( $>0.250$  mm) studied using this attrition process in the domain of initial concentrations studied for the soil samples studied.

### **3.5.3 Influence of the nature of soils on the performance of the attrition process**

In this part, the influence of the nature of the soil (granulometric distribution, TOC, TIC, pH and diverse industrial origin) on the efficiency of the optimized attrition process has been evaluated. Three soils (F1, F2 and F3) contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF, sampled in three different industrial areas were used. Figure 3-4 presents the mass proportion of the coarse soil fractions for each soil studied. The results showed important differences between the mass proportions of the different soil fractions from one soil to another one, which varied from 15.4 to 33.7%, from 13.7 to 31.0%, from 4.60 to 22.5% and from 23.3 to 34.0% for the  $> 12$ , 4-12, 0.250-1 and  $<0.250$  mm soil fractions, respectively. According to these results, the soil texture of the different soils studied was quite different. Indeed, the soils F1 and F3 were mainly composed of coarse particles ( $> 4$  mm) whereas the soil F2 contained huge amounts of fine particles ( $< 0.250$  mm). In the case of the 1-4 mm soil fraction, the mass proportion was quite similar for all the soils studied, with values estimated at 14.5, 12.5 and 15.0 for F1, F2 and F3, respectively.

Table 3-4 presents some basic characteristics of the 1-4 mm soil fraction measured for each soil studied and the initial concentration of inorganic contaminants. The initial concentrations of both organic contaminants, PCP and PCDDF, are presented in Figure 3-5. The pH measured for the 1-4 mm fraction of the soils F1, F2 and F3 was estimated at 7.42, 7.65 and 7.37, respectively. The total carbon measured varied between 0.87 and 7.36% and the inorganic carbon varied between 0.51 and 6.71%. The concentration of organic carbon was relatively low, with values estimated at 0.65%, 0.63% and 0.36% for the soil F1, F2 and F3 (fraction 1-4 mm),

respectively. These results highlighted that the 1-4 mm fraction of the different soils studied present very low concentration of both inorganic and organic contaminants. The concentrations of inorganic contaminants varied between 7.7 and 10 mg As.kg<sup>-1</sup>, between 23 and 57 mg Cr.kg<sup>-1</sup> and between 35 and 51 mg Cu.kg<sup>-1</sup> for the different soils studied. However, it was possible to notice that the 1-4 mm fraction of the different soils studied contained similar concentrations of PCP, ranging from 0.32 and 0.49 mg.kg<sup>-1</sup> and similar concentrations with an average of 630 ng TEQ.kg<sup>-1</sup> for PCDDF except for F1 which was 876 ng TEQ.kg<sup>-1</sup> for PCDDF.

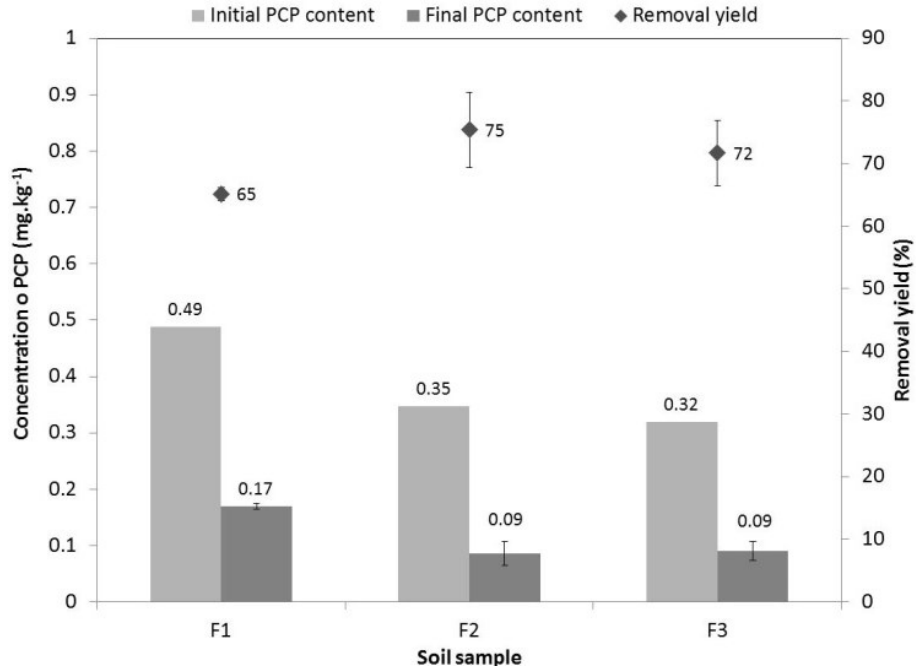


**Figure 3-4** Mass proportion of the coarse fractions (>12, 4-12, 1-4, 0.250-1 and <0.250 mm) of the soils F1, F2 and F3

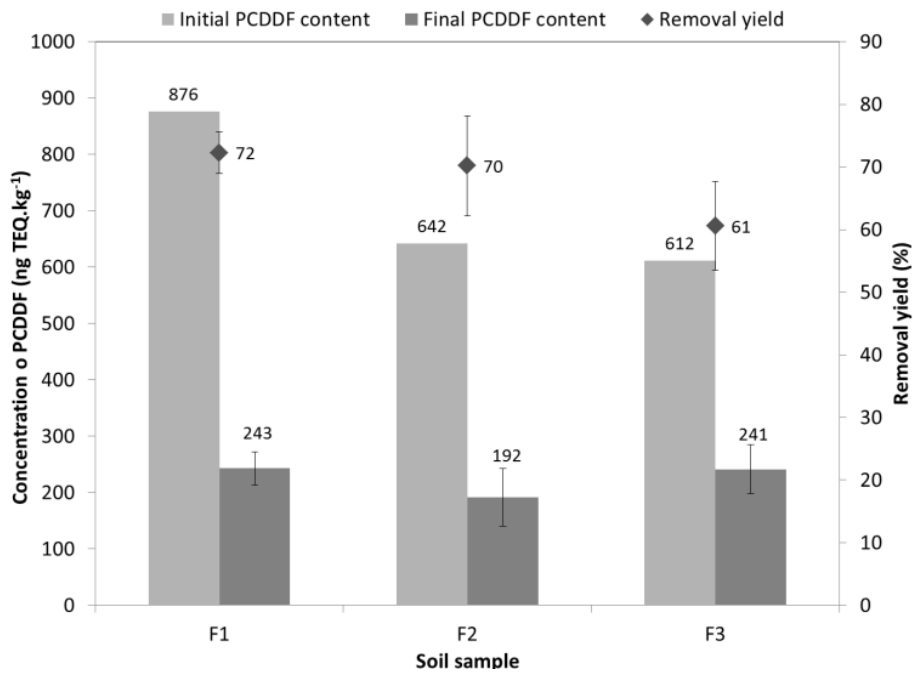
**Table 3-4 Soil parameters and initial inorganic contaminant ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) contents present in the 1-4 mm fraction of the soils F1, F2 and F3**

Soil sample	F1	F2	F3
<b>Characteristics (fraction 1-4 mm)</b>			
pH in water at 25 °C	7.42	7.65	7.37
Total carbon (%)	7.36	2.17	0.87
Organic carbon (%)	0.65	0.63	0.36
Inorganic carbon (%)	6.71	1.54	0.51
<b>Contaminants (<math>\text{mg.kg}^{-1}</math>) (fraction 1-4 mm)</b>			
As	7.7	5.4	10
Cr	23	23	57
Cu	35	40	51

Five attrition steps of 20 min each were applied, in triplicates, to the 1-4 mm fraction of the soils F1, F2 and F3 ([BW] = 2% ( $\text{w.w}^{-1}$ ), PD = 40% ( $\text{w.w}^{-1}$ ), T = 25°C). This attrition process allowed the removals of a small percentage of inorganic contaminants, with removal yields varying from 18 to 29% for As, from 10 to 33% for Cr and from 14 to 28% for Cu. These low removal yields can be explained by the low initial contents of these metals in the 1-4 mm soil fraction (Table 3-5). In addition, the attrition process was performed at neutral pH and around this pH, the solubility of metals is not favorable, at this pH, the removal of the fine particles is the main mechanism implicated. Figure 3-5 presents the initial and final concentrations of PCP (Fig. 3-5a.) and PCDDF (Fig. 3-5b.) measured in the 1-4 mm soil fraction of the different soils and the associated removal yields. According to these results, the removal yields obtained for the organic contaminants initially present in the 1-4 mm soil fractions were estimated at  $65 \pm 1\%$ ,  $75 \pm 6\%$  and  $72 \pm 5\%$  for PCP and  $72 \pm 3\%$ ,  $70 \pm 8\%$  and  $61 \pm 7\%$  for PCDDF for the soils F1, F2 and F3, respectively.



a.



b.

**Figure 3-5** Initial and final concentrations of PCP (a) and PCDDF (b) measured in the 1-4 mm soil fraction of the soils F1, F2 and F3 and the associated removal yields

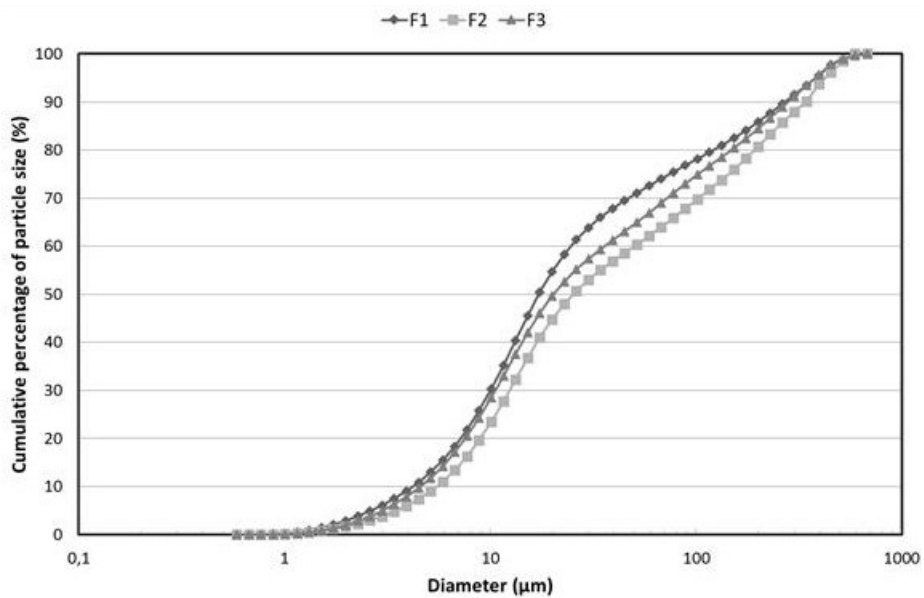
Removed quantity of organic contaminants from the 1-4 mm fraction of soils F1, F2 and F3 were calculated (values not showed here) using these removal yields obtained at the end of the attrition process. Also, these removed quantities were estimated using the Equation 3-4 for PCP and the Equation 3-5 for PCDDF deducted in section 3.1. The ratio calculated removed quantity/estimated removed quantity were 109, 117 and 112% for PCP and 125, 122 and 108% for PCDDF for soils F1, F2 and F3, respectively. Results showed that there is still 10 to 25% which is not explained by the equations moderating the attrition removal. But the equations undervalued the results.

According to the equality of means test (Student t-test), the t-values were estimated at 2.88 for PCP and 0.42 for PCDDF (comparison of soils F1 and F2), 2.14 for PCP and 2.58 for PCDDF (comparison of soils F1 and F3) and 4.25 for PCP and 1.55 for PCDDF (comparison of soils F2 and F3). The comparison of these t-values and the theoretical t-value defined for a confidence interval of 95% and a degree of freedom of 4 (theoretical t-value = 2.776) revealed that the calculated t-values were higher than the theoretical value for the removal of PCP except for the soils F1 and F3 ( $t = 2.14$ ). However, the calculated t-values were lower than the theoretical value for the removal of PCDDF from all soils studied. These results indicated that the removal yields of PCP obtained were significantly different; except for the removal of PCP from the soils F1 and F3 which were significantly the same. But, for the removal of PCDDF results indicated that the removal yields obtained were significantly the same. Therefore, it appeared that the attrition process developed was efficient to remove of PCP and PCDDF from the 1-4 mm fraction of all soil samples.

The proportion of attrition sludge recovered following the attrition process of the soils F1, F2 and F3 were around 24, 26 and 19%, respectively. Figure 3-6 presents the particle diameter of the attrition sludge versus percentage of cumulative particles smaller than 500  $\mu\text{m}$  for the 1-4 mm fraction of the soils F1, F2 and F3. Figure 3-6 shows that the particle size distribution of the attrition sludge recovered at the end of the attrition of 1-4 mm fraction of the soils F1, F2 and F3 was similar. According to this Figure 3-6, 50% of the attrition sludge particles have sizes lower than 17, 25 and 20  $\mu\text{m}$  for the soils F1, F2 and F3. According to Petavy et al. (2009) and



the general knowledge on attrition (Wills, 1992), attrition induces the removal of the fine particles which are easily removed from the coarse particles and transferred to the attrition sludge, allowing the removal of the organic matter present on the surface of these fine particles from soil. A plausible hypothesis is that organic contaminants are adsorbed on this organic matter (Sahle-Demessie et al. 2000; Subramanian, 2007). In our study, the organic matter contents (OC) were around 0.64% for soils F1 and F2 (1-4 mm fraction) whereas for the soil F3 was only 0.36% which can explain that the removal yields of PCDDF from the soils F1 and F2 were quite higher than the removal yield from the soil F3 (1-4 mm fraction).



**Figure 3-6** The particle size distribution determined by laser granulometer of the attrition sludge of the 1-4 mm fraction of soils F1, F2 and F3

According to several authors, organic contaminants are strongly fixed to the organic matter present in the soil, indicating that the efficiency of the decontamination process might be influenced by this component of the soil (Banerji et al. 1993; UK Environment Agency 2009). However, additional experiments should be performed on contaminated soil having different amounts of organic carbon to confirm or infirm this hypothesis.

### **3.6 Conclusion**

This research evaluated the performances and the robustness of an attrition process to remove As, Cr, Cu, PCP and PCDDF from the coarse particles (> 0.250 mm) of contaminated soils. Soils studied were sieved to isolate five soils fractions (< 0.250, 0.250-1, 1-4, 4-12 and >12 mm). Five attrition steps of 20 min each, carried out in the presence of a biodegradable surfactant ([BW] = 2%, w.w<sup>-1</sup>) at room temperature with a pulp density fixed at 40% (w.w<sup>-1</sup>) were applied to the coarse fractions (>0.250 mm) of the different soils studied. The first series of assays was performed on the 1-4 mm fraction of five soil samples, located on the same contaminated site, having different initial concentrations of contaminants to examine the influence of the initial concentration of contaminants on the performances of the attrition process. The results showed satisfactory performance of the attrition process to treat 2 kg of soil samples when the initial amounts of PCP and PCDDF increased from 2.2 to 26 mg and from 3,590 to 11,440 ng TEQ, respectively. A statistical analysis was used to evaluate the influence of the particle size on the performance of this attrition process. The results showed that the amount of organic contaminant removed was significantly correlated with the initial amount of PCP and PCDDF (*p-value* < 0.05,  $R^2 = 0.96$ ), regardless the particle size of the soil samples studied. According to the results, the initial level of contaminants and the particle size seemed to not significantly influence the performances of the attrition process to remove inorganic and organic contaminants from the coarse particles of contaminated soils (degree of confidence = 95%). The last series of assays of attrition was performed on the 1-4 mm fraction using soils contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF, sampled on three different industrial areas. According to the results, the attrition process allowed an important removal of PCP and PCDDF from the 1-4 mm soil fraction, despite the nature of the soil. The removal yields obtained varied between 65 and 75% for PCP and between 61 and 72% for PCDDF. Therefore, the nature of the soil does not

seem to influence the performance of the attrition process to remove organic contaminants from the 1-4 mm fraction of contaminated soils. These results are notably encouraging, and this process can be considered for an industrial application.

### **Acknowledgements**

Sincere thanks are extended to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (grant number RDCPJ 463019-14) for their financial contribution to this study.

### 3.7 References

- ATSDR (2007). *Toxicological profile for arsenic*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, USA, 559 p.
- ATSDR (2001). *Toxicological profile for chlorinated pentachlorophenol*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, USA, 316 p.
- Augustijn-Beckers, P.W.M., Hornsby, A.G. & Wauchope, R.D. (1994). SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making II. Additional compounds. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 137, 6-16.
- Banerji, S.K., Wei, S.M. & Bajpai, R.K. (1993). Pentachlorophenol interactions with soil. *Water Air Soil Pollut.*, 69, 149-163.
- Bates, E.R., Grosse, D.W., & Sahle-Demessie, E. (2000). Solidification/stabilization for remediation of wood preserving sites: Treatment for dioxins, PCP, creosote, and metals. *Remediation J.*, 10(3), 51-65.
- Bayley, R.W. & Biggs, C.A. (2005). Characterisation of an attrition scrubber for the removal of high molecular weight contaminants in sand. *Chem. Eng. J.*, 111, 71-79.
- Bisone, S., Mercier, G. & Blais, J.F. (2013). Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag-polluted soil. *Environ. Technol.*, 34, 2633-2648.
- Bisone, S., Mercier, G. & Blais, J.F. (2012). Toxic metal removal from polluted soil by acid extraction. *Water Air Soil Pollut.*, 223, 3739-3755.
- CEAEQ (2013) *Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique*. MA. 400-Phé 1.0, Rév. 3, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada, 20 p.
- CEAEQ (2015) *Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse*. MA. 400-D.F. 1.1, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 33 p.

- Charlatchka, R. & Cambier, P. (2000). Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.*, *118*, 143-167.
- Cornillon, P.A. & Matzner-Lober, E. (2006). *Régression: théorie et applications. Statistique et probabilités appliquées*. Springer, France, 302 p.
- Coronas, M.V., Vaz Rocha, J.A., Favero Salvadori, D.M. & Ferrão Vargas, V.M. (2016). Evaluation of area contaminated by wood treatment activities: Genetic markers in the environment and in the child population. *Chemosphere*, *144*, 1207-1215.
- Darling, C.T.R. & Thomas, V.G. (2003). The distribution of outdoor shooting ranges in Ontario and the potential for lead pollution of soil and water. *Sci. Total Environment*, *313*, 235-243.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Lafèche, M. (2008). Metal-contaminated soils: Remediation practices and treatment technologies. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.*, *12*(3), 188-209.
- Government of Canada (1990). *Polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofuranes. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation no. 1*. Government of Canada, Ottawa, ON, Canada, 64 p.
- Guemiza, K., Coudert, L., Tran, L.H., Metahni, S., Blais, J.F., Besner, S. & Mercier, G. (2016). Optimizing removal of arsenic, chromium, copper, pentachlorophenol and polychlorodibenzodioxins/furans from the 1-4 mm fraction of polluted soil using attrition. *Environ. Technol.*, (accepted paper).
- Feng, D., Lorenzen, L., Aldrich, C. & Mare, P.W. (2001). *Ex situ* diesel contaminated soil washing with mechanical methods. *Miner. Eng.*, *14*, 1093–1100.
- Han, F.X.X., Banin, A., Su, Y., Monts, D.L., Plodinec, M.J., Kingery, W.L. & Triplett, G.E. (2002). Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften*, *89*, 497-504.
- INRS-Georessources & CRM (1997). *Protocole d'évaluation de la trabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques*. Technical report, Environnement Canada, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherches Minérales, Québec, QC, Canada.

- INSERM (2000). *Dioxines dans l'environnement: Quels risques pour la santé*. Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, Paris, France, 400 p.
- Jobin, P., Coudert, L., Taillard, V., Blais, J.F. & Mercier, G. (2016). Remediation of inorganic contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons from soils polluted by municipal solid waste incinerator residues. *Environ. Technol.*, 37(15), 1983-1995.
- Jobin, P., Mercier, G., Blais, J.F. & Taillard, V. (2015). Understanding the effect of attrition scrubbing on the efficiency of gravity separation of six inorganic contaminants. *Water Air Soil Pollut.*, 226, 2422-2428.
- Khodadoust, A.P., Reddy, K.R. & Maturi, K. (2005). Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soils. *J. Hazard. Mater.*, 117(1), 15-24.
- Lee, M.R., Yeh, Y.C., Hsiang, W.S. & Hwang, B.H. (1998). Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil. *J. Chromatogr.*, 806, 317-324.
- Lespagnol, G. (2003). *Lixiviation du chrome, du cuivre et de l'arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois*. Ph.D. thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Université Jean Monnet, France, 212 p.
- Ma, L.Q., Hardison, D.W., Harris, W.G., Cao, X.D. & Zhou, Q.X. (2007). Effects of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges. *Water Air Soil Pollut.*, 178, 297-307.
- Marino, M.A., Mark Brica, R. & Nelson Neale, C. (1997). Heavy metal soil remediation: The effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process. *Environ. Prog.*, 16, 208-214.
- MDDELCC (2016). *Répertoire des terrains contaminés*. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques, Government of Quebec, Quebec, QC, Canada, Site web: <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/terrains-contamines/recherche.asp>, Consulted on January 2016.
- Mercier, G., Duchesne, J. & Blackburn, D. (2001). Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 127, 348-358.

- Metahni, S., Coudert, L., Chartier, M., Blais, J.F., Mercier, G. & Besner, S. (2016). Pilot-scale decontamination of soil polluted with As, Cr, Cu, PCP and PCDDF by attrition and alkaline leaching. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* (submitted paper).
- Olea, A.F. & Gamboa, C. (2003). Solubilization of phenols in surfactant/polyelectrolyte systems. *J. Colloid Interf. Sci.*, 268, 63-67.
- Pantsar-Kallio, M., Reinikainen, S.P. & Oksanen, M. (2001). Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. *Analytica Chimica Acta*, 439, 9-17.
- Paterson, I.F., Chowdhry, B.Z. & Leharne, S.A. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbon extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. *Chemosphere*, 38(13), 3095-3107.
- Petavy, F., Ruban, V., Conil, P. & Viau, J.Y. (2009). Attrition efficiency in the decontamination of stormwater sediments. *Appl. Geochem.*, 24, 153-161.
- Pichard, A., Bisson, M., Diderich, R., Houeix, N., Hulot, C., Lacroix, G., Lefevre, J.P., Leveque, S., Magaud, H., Morin, A., Rose, M. & Pepin, G. (2005). *Chrome et ses dérivés*. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (INERIS –DRC-01-05590-00DF253.doc), 80 p.
- PNUE (1994). *Aspects environnementaux de la préservation industrielle du bois*. Technical report No. 20, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Geneva, Swiss.
- Reynier, N., Blais, J.F., Mercier, G. & Besner, S. (2013). Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant. *Environ. Technol.*, 35, 177-186.
- Stražičar, J. & Sešelj, A. (1999). Attrition as a process of comminution and separation. *Powder Technol.*, 105, 205-209.
- Subramanian, B. (2007). *Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters*. Division of Research and Advanced Studies, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, USA, 82 p.
- Team, R.C. (2014). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, ISBN 3-900051-07-0, Vienna, Austria, 2012, (ISBN 3-900051-07-0).

- Thorvaldsen, G.S. & Wakefield, A.W. (1999). The sand scrubber: an effective environmental application of jet pumps. *Hydrotransport*, 14, 1-14.
- Tissier, C., Morvan, C., Bocquené, G., Grossel, H., James, A. & Marchand, M. (2005). *Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Fiches de synthèse*. IFREMER, Issy-les-Moulineaux, France.
- Tse, K.K.C. & Lo, S.L. (2002). Desorption kinetics of PCP-contaminated soil: Effect of temperature. *Water Res.*, 36, 284-290.
- UE (2000). *Directives 2000/60/EC of the European Parliament and the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy*. CELEX-EUR Official Journal L 327, 22 December 2000, 72 p.
- UK Environment Agency (2009). *Soil guideline values for dioxins, furans and dioxin like PCBs in soil*. Science Report SC050021/Dioxins SGV, United Kingdom Environment Agency, Bristol, England, 22 p.
- US Congress (1995). *Cleaning up contaminated wood-treating sites*. OTA-BP-ENV-164, Office of technology Assessment, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, USA, 45 p.
- USEPA (2006). *Consumer factsheet on copper*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. Website: <http://water.epa.gov/safeewater/contaminants/index.html>.
- USEPA (2004). *Cleaning up the Nation's waste sites markets and technology trends, 4<sup>th</sup> Edition*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 50 p.
- USEPA (2003). *40 CFR part 423. Steam electric power generating point source category - Appendix A - 126 Priority pollutants*. Report EPA 821-R-06-015, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 128 p.
- Veetil, D.P., Mercier, G., Blais, J.F., Chartier, M., Tran, L.H. & Taillard, V. (2014). Remediation of contaminated dredged sediments using physical separation techniques. *Soil Sediment Contamination*, 23, 932-953.
- Williford, C.W., Li, Z., Wang, Z.M. & Bricka, R.M. (1999). Vertical column hydroclassification of metal-contaminated soils. *J. Hazard.Mater.*, 66(1-2), 15-30.
- Wills, B.A. (1992) *Mineral processing technology*. 7<sup>th</sup> Edition, Pergamon Press, New York, NY, USA.



World Health Organization (2003). *Pentachlorophenol in drinking-water background fir development of WHO guidelines for drinking water quality*. WHO/SDE/WSH/03.04/62, Geneva, Swiss, 18 p.



## 4 CHAPITRE IV

**Counter-current attrition process (CCAP) to remove metals, pentachlorophenol (PCP), dioxins and furans (PCDDF) from the 1-4-mm fraction of contaminated soil**

**Procédé d'attrition en contre-courant pour enlever les métaux, le pentachlorophenol, les dioxines et furanes à partir de la fraction 1-4 mm du sol contaminé**

**Revue : Journal of Soils and Sediments**

Soumis le 30 août 2016.

### **Auteurs**

**Karima Guemiza** Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-5648, Fax: (418) 654-2600, email: [karima.gmiza@ete.inrs.ca](mailto:karima.gmiza@ete.inrs.ca)

**Lucie Coudert** Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-3793, Fax: (418) 654-2600, email: [lucie.couder@ete.inrs.ca](mailto:lucie.couder@ete.inrs.ca)

**Tran Lan\_Huong** Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: [lan.huong.tran@ete.inrs.ca](mailto:lan.huong.tran@ete.inrs.ca)

**Sabrina Metahni** Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: [sabrina.metahni@ete.inrs.ca](mailto:sabrina.metahni@ete.inrs.ca)

**Jean-Francois Blais** Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email: [blaisjf@ete.inrs.ca](mailto:blaisjf@ete.inrs.ca)

**Simon Besner** Professeur invité, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.

**Guy Mercier** Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: [guy.mercier@ete.inrs.ca](mailto:guy.mercier@ete.inrs.ca)

**Note**

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Toutes les manipulations, le traitement des données ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs.

**Modifications exigées par le comité de lecture de la revue**

Les commentaires des réviseurs n'ont pas encore été reçus.

## 4.1 Résumé

*Objectif* : le premier objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel du procédé d'attrition en contre-courant (PACC) comprenant le traitement des eaux usées d'attrition pendant 15 cycles pour l'enlèvement des métaux, du pentachlorophénol (PCP) et des polychlordibenzo-p-dioxines et furanes (PCDDF) à partir du sol contaminé.

*Matériels et méthodes* : le PACC, appliqué à la fraction 1-4 mm du sol contaminé, incluant cinq étapes d'attrition (avec les conditions suivantes : eau de robinet, densité de pulpe (DP) = 40% (p.p<sup>-1</sup>), surfactant [BW] = 2% (p.p<sup>-1</sup>), t = 20 min, T = 20°C, vitesse d'agitation = 1 700 rpm) suivies par une étape de rinçage. L'eau émergeant de la première étape a été traitée par floculation en présence de 0,04 g CMX 123. L<sup>-1</sup> avant d'être réutilisée dans le PACC. La fraction 1-4 mm du sol contient initialement 15 mg As kg<sup>-1</sup>, 23 mg Cr kg<sup>-1</sup>, 52 mg Cu kg<sup>-1</sup>, 9,5 mg PCP kg<sup>-1</sup> et 3 860 ng TEQ kg<sup>-1</sup> PCDDF.

*Résultats et discussion* : le PACC incluant le traitement d'eau usée d'attrition (EUAT) par floculation permet l'enlèvement de 44 ± 5% de l'As, 26 ± 6% du Cr, 24 ± 5% du Cu, 49 ± 4% du PCP et 45 ± 3% des PCDDF. En plus, le PACC a permis une réduction significative de la quantité d'eau nécessaire, qui a été estimée à 14,5 m<sup>3</sup> d'eau par tonne de la fraction 1-4 mm du sol. En comparaison avec le processus conventionnel d'attrition, qui nécessite 18,5 m<sup>3</sup> par tonne de la fraction 1-4 mm du sol, la PACC nécessite seulement 4,0 m<sup>3</sup>, ce qui conduit à une réduction de 78% de la consommation d'eau.

*Conclusions*: les importants rendements d'enlèvement obtenus après 15 cycles d'attrition du PACC pour le PCP et les PCDDF et la réduction significative de la consommation des eaux confirment que ce PACC peut être considéré pour des applications industrielles.

**Mots clés** Attrition; Contre-courant; Sol contaminé; Pentachlorophénol; Polychloro-dibenzodioxines et furanes

## 4.2 Abstract

*Purpose:* The primary objective of this study was to evaluate the potential of a counter-current attrition process (CCAP) consisting of the treatment of attrition wastewaters over 15 cycles for removing metals, pentachlorophenol (PCP) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans (PCDDF) from contaminated soil.

*Materials and methods:* The CCAP, applied to the 1-4-mm fraction of a contaminated soil, included five attrition steps (with the following conditions: tap water, pulp density (PD) = 40% (w w<sup>-1</sup>), surfactant [BW] = 2% (w w<sup>-1</sup>), t = 20 min, T = 20°C, mixing speed = 1,700 rpm) followed by one rinsing step. The water emerging from the first attrition step was treated using flocculation in the presence of 0.04 g CMX 123 L<sup>-1</sup> before being reintroduced into the CCAP. The 1-4-mm soil fraction initially contained 15 mg As kg<sup>-1</sup>, 23 mg Cr kg<sup>-1</sup>, 52 mg Cu kg<sup>-1</sup>, 9.5 mg PCP kg<sup>-1</sup> and 3,860 ng TEQ kg<sup>-1</sup> PCDDF.

*Results and discussion:* The CCAP including the treatment of attrition wastewater (ATW) by flocculation achieved a removal of 44 ± 5% As, 26 ± 6% Cr, 24 ± 5% Cu, 49 ± 4% PCP and 45 ± 3% PCDDF. Moreover, the CCAP enabled a significant reduction in the amount of water required, which was estimated to be 14.5 m<sup>3</sup> of water per ton of the 1-4-mm soil fraction. In comparison to the conventional attrition process, which requires 18.5 m<sup>3</sup> per ton of the 1-4-mm soil fraction, the CCAP required just 4.0 m<sup>3</sup>, leading to a reduction of 78% in the consumption of water.

*Conclusions:* The high removal yields obtained after 15 attrition cycles of the CCAP for PCP and PCDDF and the significant reduction of water consumption confirm that this CCAP can be considered for industrial applications.

**Keywords** Attrition; Counter-current; Contaminated soil; Pentachlorophenol; Polychloro-dibenzodioxins and furans

### 4.3 Introduction

Soil contamination is a global concern and is considered a serious environmental problem that affects the health of humans and the ecosystem. Soil contamination is the result of industrial activities or inadequate waste disposal (Han et al. 2002; Wuana et al. 2011; Pohren et al. 2012; Coronas et al. 2016). This contamination leads to an increase in the concentration of inorganic (e.g., As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, and Zn) and organic compounds (e.g., polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), pentachlorophenol (PCP), polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans (PCDDF)) present in soils. Chlorophenol compounds are known as one of the most important precursors leading to the formation of PCDDF (Holt et al. 2009).

Several efforts are being made across the world to develop technologies that can efficiently rehabilitate sites contaminated by both inorganic and organic compounds and that currently require a series of complex decontamination processes (USEPA 2004). Destructive techniques, including incineration or dechlorination methods, are effective for the removal of organic contaminants such as PCP and PCDDF. However, these solutions are very expensive (Metahni 2013) and are not effective at removing metals. Among the separative methods, thermal desorption seems to be the only method that can be used for the removal of PCP and PCDDF from contaminated soils (Young et al. 2000; Thuan and Chang 2012; Thuan et al. 2013; Li et al. 2014). Presently, this technology is used at industrial scale for the removal of organic compounds present in contaminated soils, despite the high costs (Dai et al. 2013; Lundin et al. 2013; Zhao et al. 2013; Tritz et al. 2014). However, at temperatures lower than 400°C, the application of thermal desorption to soils contaminated with chlorinated compounds may result in the formation of highly toxic compounds such as 2,3,7,8-tetra-CDD (Speir et al. 1997). In addition, an inadequate retention time may lead to increased toxicity of the PCDDF compounds present in soils due to their incomplete destruction (Hung et al. 2016). Bioremediation methods have been used to remediate contaminated soils (Liu et al. 2014; Tu et al. 2014; Zhen et al. 2014), but they are not effective at removing toxic compounds such as PCDDF and inorganic contaminants when they are present in high concentrations.

Over the past several decades, several authors have studied physical and chemical decontamination processes to evaluate their ability to simultaneously remove inorganic and

organic compounds from solid matrices, including soils (Riveiro-Huguet and Marshall 2011; Bisone et al. 2013a; Reynier et al. 2013a, b; Guemiza et al. 2016; Metahni et al. 2016). The attrition uses high-intensity agitation to remove films around soil particles and/or to detach fine particles from the surface of coarse particles, resulting in the release of contaminants. Among the physical treatments (aqueous-based separation) developed, the attrition process is the most commonly used technology to remove both organic and inorganic contaminants from contaminated soils. The attrition process is governed by the physical contact between the contaminated particles themselves, the contact between the contaminated particles and the liquid phase, and the walls and the impellers present in the mixing reactor, which favor the removal of the fine particles that contain the contaminants. As most of the contaminants present in soil usually have low water solubility, such additives as acids, alkaline agents, surfactants and/or chelating agents are often added into the attrition pulp to improve the removal of both inorganic (e.g., As, Cr, Cu, Pb, and Zn) and organic compounds (e.g., PAHs, PCP, and PCDDFs) (Riveiro-Huguet and Marshall, 2011; Bisone et al. 2013a; Reynier et al. 2013b; Guemiza et al. 2016; Metahni et al. 2016). Surfactants are compounds that contain both hydrophilic and hydrophobic parts in their molecular structure. The use of surfactants during attrition washing seems to be a highly efficient method for the simultaneous removal of inorganic and organic contaminants. Attrition processes may be used with or without a surfactant to remove organic compounds (e.g., PCP and PCDDF) from contaminated soils. The attrition process performed by Bisone et al. (2013a) that used a surfactant ([cocamidopropyl hydroxysultaine, CAS] = 0.2 g L<sup>-1</sup>) achieved a removal of more than 90% of PAHs from contaminated soil. The decontamination process developed by Veetil et al. (2014) consisted of froth flotation (fractions < 250 µm), a Wilfley Table (0.250-2 mm) and a physical separation column preceded by an attrition step as pre-treatment (> 2 mm). This process achieved a removal of 71% to 80% of PAHs, 61% to 65% of Cu, 27% to 33% of Zn and 36% to 40% of Pb. Organic compounds with high molecular weights (e.g., mineral oils, such as Catenex S341) present in contaminated soils seemed to be successfully extracted using an attrition process (Bayley and Biggs 2005). According to Jobin et al. (2015), the effectiveness of attrition was positively correlated with the size of soil particles. Recently, Jobin et al. (2016) applied one



attrition step (PD = 30%, t = 10 min, T = 25°C) as a pre-treatment to the physical technique of separation (gravity separation, elutriation column) to treat the 0.250-4-mm fraction of a soil contaminated by both organic and inorganic compounds. This sequence of decontamination processes allowed for the removal of 50% Cu, 64% Pb, and 40% PAHs. Metahni et al. (2016) studied the use of an attrition process without any surfactant to treat the coarse fractions (> 125 µm) of soils contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF. The removal yields obtained ranged from 22 to 43% for As, from 0 to 13% for Cr, from 23 to 46% for Cu, from 0 to 85% of PCP and from 17 to 64% for PCDDF. These results showed that the nature of the soil and the type and initial level of the contaminants can influence the efficiency of the attrition process. Recently, Guemiza et al. (2016) showed that an attrition process (five attrition steps, 1-4-mm soil fraction, PD = 40%, T = 25°C, surfactant concentration [cocamidopropylbetaine: BW] = 2%, t = 20 min) achieved a removal of 56%, 55%, 50%, 67% and 62% of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF, respectively, from a contaminated soil.

This research project aims to study the possibility of recirculating water into a multi-step attrition process using a counter-current attrition process (CCAP) without influencing the performance of this process in terms of removing both inorganic and organic compounds from the 1-4-mm soil fraction. A coagulation-flocculation process using organic polymers was also studied to reduce the suspended organic matter content in the attrition wastewaters, so that it could be recycled into the attrition process without impacting the decontamination performance.

## **4.4 Materials and Methods**

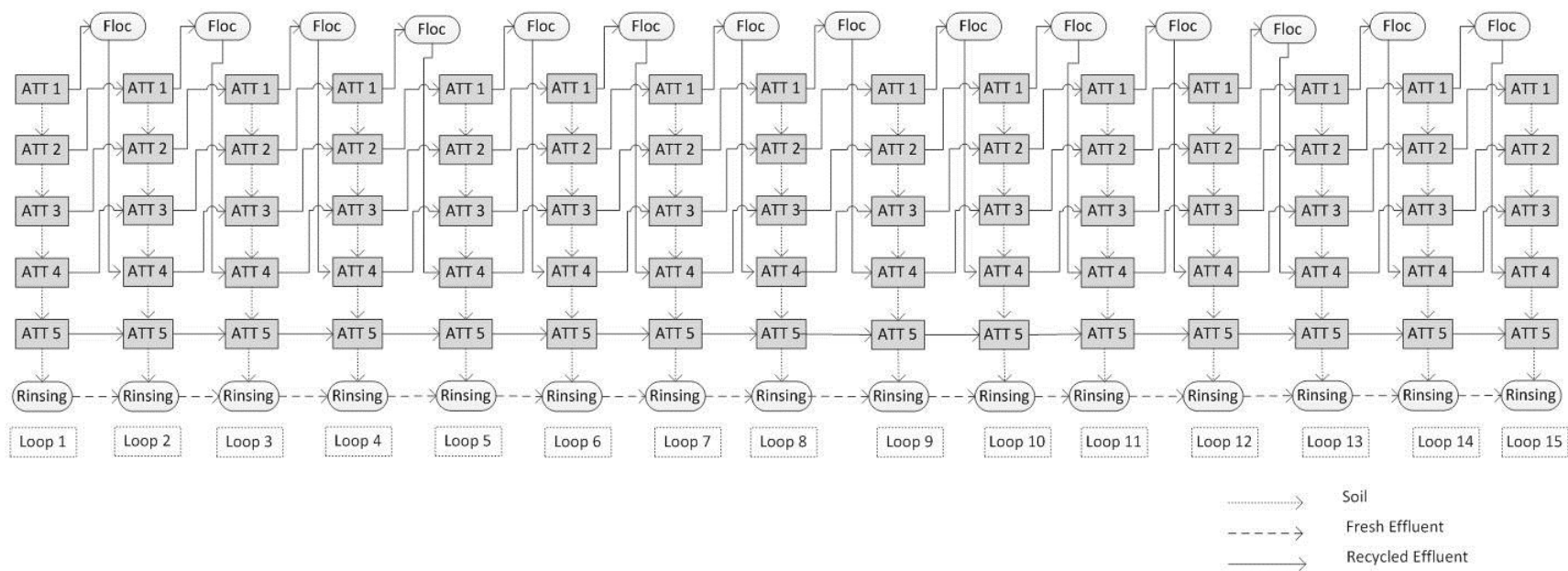
### **4.4.1 Soil sampling and characterization**

In this study, contaminated soil located in an industrial area in Canada was sampled at a depth of 0 to 15 cm and called J3. The soil was preserved in 25-L high-density polyethylene (HDPE) containers and stored at room temperature. Next, the soil was sieved using a mechanical Sweco™, and the 1-4-mm soil fraction was kept and dried at 60°C overnight before being used for the counter-current attrition process (CCAP) experiments.

#### 4.4.2 Counter-current attrition process

During this study, the attrition steps were conducted in a 10-L stainless reactor equipped with internal baffles with 2 kg of the 1-4-mm J3 soil fraction. Five attrition steps were performed under the optimized operating conditions defined by Guemiza et al. (2016): tap water, pulp density (PD) = 40% (w w<sup>-1</sup>), [BW] = 2% (w w<sup>-1</sup>), t = 20 min, T = 20°C, mixing speed = 1,700 rpm. The pulp was shaken using a mechanical stirrer (Light EV1 P25, AXFLOW, New York, NY, USA) equipped with a stainless steel axial propeller (6 cm diameter) at 1,700 rpm. After each attrition step, the soil was sieved through a 0.5-mm sieve and washed with 4 L of tap water before being returned to the process until a total of five attrition steps (AT 1, AT 2, AT 3, AT 4 and AT 5) were achieved. After the 5th stage of attrition, the 1-4-mm soil fraction was washed with 4 L of water in a 20-L HDPE container using a Karcher (Karcher, electric sprayer, 2000 lb.po<sup>-2</sup>, which corresponds to 13.8 MPa, Quebec, QC, Canada) before being sieved through a 0.5-mm sieve. Then, the attrited soil was washed with 2 L of tap water.

Fifteen attrition cycles (loop 1 to loop 15) were conducted throughout this experiment, as shown in Figure 4-1. The first series of five attrition steps (loop 1) was conducted using fresh water, and the attrition wastewaters were reused in the following cycles (loop 2 to loop 15). At the end of each attrition cycle (five attrition steps), the remaining soil was collected and dried at 60°C in an oven, and the remaining concentrations of PCP, PCDDF and metals were measured to evaluate the performance of the treatment.



**Figure 4-1** Schematic representation of the counter-current attrition process (CCAP) including five attrition steps, a rinsing step and the treatment of the attrition water by flocculation performed on the 1-4-mm J3 soil fraction ( $[As]_0 = 15 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[Cr]_0 = 23 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[Cu]_0 = 52 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[PCP]_0 = 9.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[PCDDF]_0 = 3,860 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$ )

#### 4.4.3 Removal of contaminants from attrition wastewaters by coagulation-flocculation

In the first series of experiments, the removal of organic contaminants from the attrition wastewater (ATW) was studied using chemical coagulation-flocculation. This ATW emerged from the first attrition step (ATW1) carried out on the 1-4-mm J3 soil fraction using the following operating conditions defined by Guemiza et al. (2016): tap water, pulp density (PD) = 40% (w w<sup>-1</sup>), cocamidopropylbetaine concentration [BW] = 2% (w w<sup>-1</sup>), t = 20 min, T = 20°C, mixing speed = 1,700 rpm. Coagulation-flocculation experiments were conducted in the presence of various polymers (8 polymers) (Ciba Specialty Chemicals Canada, Mississauga, ON, Canada). These flocculants have different cationic or anionic functional groups and are most commonly used to treat municipal and industrial wastewaters. An aqueous solution of 1 g L<sup>-1</sup> of polymer was prepared for each polymer studied by diluting 1 g of polymer into one liter of tap water in a 2-L beaker and mixing the solution vigorously for 20 min with a magnetic stirrer. These polymers were later used at different concentrations, and the settling time was fixed at 1 h. For some experiments, a solution of ferric chloride (Chemco Inc., Saint-Augustin-de-Desmaures, QC, Canada, 11% of iron (w w<sup>-1</sup>)) was used. The effectiveness of the coagulation-flocculation was determined visually (formation and size of the flocs, clarity of the supernatant) and by measuring the total suspended solids (TSS) in the liquid phase (Method, MA. 115- S.S. 1.2).

The coagulation-flocculation experiments were performed with two different volumes of ATW1: 500 mL and 1 L. The first series of tests was conducted in 500-mL Erlenmeyer flasks to determine the best combination of coagulant/flocculent that should be used, whereas the second series of experiments was performed in 1-L Imhoff cones to validate the observations made in the small scale tests. The concentrations of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF were determined in the ATW before and after coagulation and in the coagulation sludge, which was recovered after 1 h of settling.

#### 4.4.4 Analytical methods

The pH was determined according to the method described by the Quebec Expertise Center for Environmental Analysis (MA. 100 - pH 1.1) (CEAEQ 2014a) using a pH-meter (Accumet Research AR25 Dual Channel pH/Ion meter, Fischer Scientific Ltd., Nepean, ON, Canada) equipped with a double junction Cole-Parmer electrode with a Ag/AgCl reference cell. The total suspended solids were measured according to the CEAEQ method (MA.115 - S.S. 1.2) (CEAEQ 2015). The total carbon (C) and organic carbon were analyzed according to the method CSNH 412.1 (Hedges and Stern 1984) using a CHNS Leco analyzer (LECO TruSpec® Micro CHNS 932, Michigan, USA).

Metal and metalloid contents were measured in the 1-4-mm fraction of each soil sample (dry basis) using an ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy, Vista Ax CCO simultaneous ICP-AES from Varian, Mississauga, ON, Canada) in our laboratory after the digestion of 0.5 g of each soil sample according to the Method MA. 200 – Mét-P ass. 1.0 (CEAEQ 2014b) using different acids (HNO<sub>3</sub> and HCl). Analytical quality control was performed by analyzing certified standard solutions (Multi-elements Standard 900-Q30-100, SCP Science, Lasalle, QC, Canada) and certified soil samples (SQC 001-Lot 011233). PCP analysis was performed in our laboratory using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) (Perkin Elmer, model Clarus 500, column type RXi-17, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) according to the CEAEQ method MA. 400-Phe. 1.0 (CEAEQ 2013). The analysis of the 17 PCDDF congeners was performed in our laboratory using a GC-MS (Thermo Scientific, model Trace 1310 Gas Chromatograph coupled with a mass spectrometer detector ISQ, column type ZB Semi-volatile, 60 m × 0.25 mm × 0.25 µm) according to the CEAEQ method MA. 400-D.F. 1.1 (CEAEQ 2015). The PCDDF value was established by ng TEQ kg<sup>-1</sup> (toxic equivalence) based on the toxicity equivalency factors (TEF) and concentrations of 17 PCDDF congeners analyzed (NATO 1988).

## 4.5 Results and discussion

### 4.5.1 Soil characterization

Table 4-1 presents a few basic parameters of the 1-4-mm J3 soil fraction and the initial concentrations of both inorganic and organic contaminants. The pH value of this soil was quite neutral (pH 7.15). The organic content in this fraction was relatively low, with a total organic carbon concentration of 0.38%, whereas the inorganic carbon content only represented 0.22%. The elemental analysis of this soil fraction revealed relatively low phosphorus, calcium, iron, magnesium and potassium contents with values reaching 79, 3,452, 2,775, 2,447 and 49 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. This 1-4-mm soil fraction initially contained 15 mg As kg<sup>-1</sup>, 23 mg Cr kg<sup>-1</sup>, 52 mg Cu kg<sup>-1</sup>, 9.5 mg PCP kg<sup>-1</sup> and 3,860 ng TEQ PCDDF kg<sup>-1</sup>. As this soil fraction contained high concentration of organic contaminants, an attrition process was applied to simultaneously remove the inorganic and organic contaminants.

**Table 4-1 Soil parameters and contaminant contents measured in the 1-4 mm J3 soil fraction**

Soil	Values
<b>Parameters</b>	
pH in water at 25°C	7.15
Total organic carbon (%)	0.38
Inorganic carbon (%)	0.22
<b>Elements (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	
Ca	3,452
Fe	2,775
K	49
Mg	2,447
P	79
<b>Contaminants (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	
As	15
Cr	23
Cu	52
PCP	9.5
PCDDF (ng TEQ kg <sup>-1</sup> )	3,860

## 4.5.2 Counter-current attrition process

### 4.5.2.1 Changes in the performance of the attrition process with the reuse of ATW

During this study, the attrition wastewater (ATW) was reused in the attrition process applied to the 1-4-mm J3 soil fraction over 15 loops (Figure 4-1). This attrition process consisted of five attrition steps and one rinsing step.

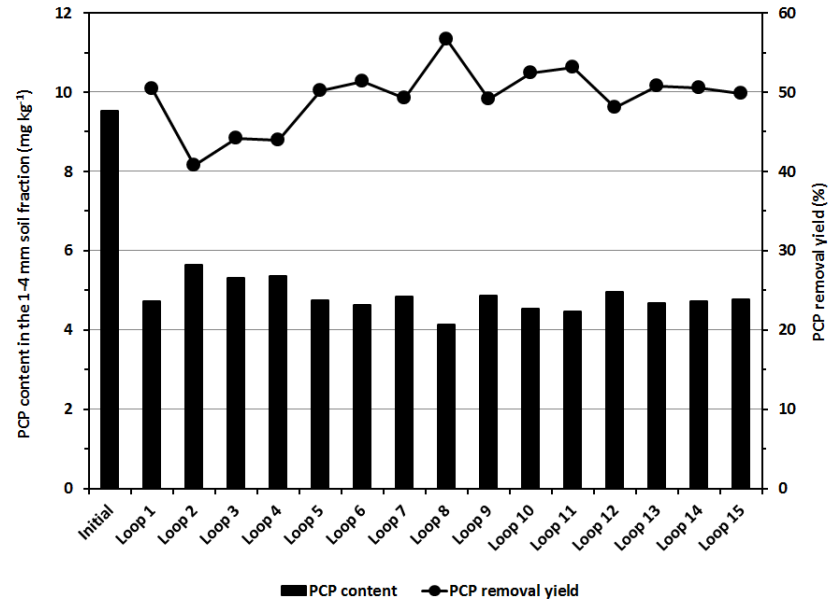
According to the results (values not shown), the metal removal yields obtained during 15 loops of the CCAP including the treatment of ATW 1 by flocculation varied between 32 and 52% for As, between 17 and 37% for Cr and between 15 and 37% for Cu. These results showed that low metal removal yields were obtained during the treatment of the 1-4-mm soil fraction by attrition, which was due to the initial metal concentrations in the soil to be treated by CCAP being very low: 15 mg As kg<sup>-1</sup>, 23 mg Cr kg<sup>-1</sup> and 52 mg Cu kg<sup>-1</sup>. Furthermore, the attrition was performed at pH 7 and the dissolution of metals is not favored at neutral pH (Djedidi et al. 2009a, b). The final metal concentrations measured in the treated soil over the 15 loops ranged from 7 to 10 mg As kg<sup>-1</sup>, from 14 to 19 mg Cr kg<sup>-1</sup> and from 33 to 44 mg Cu kg<sup>-1</sup>. Therefore, the low removal efficiency of metals in the attrition process from the 1-4 mm soil fraction did not present a problem, as the soil studied had relatively low initial metal contamination.

Figure 4-2 presents the final concentrations and the corresponding removal yields of PCP (Figure 4-2a) and PCDDF (Figure 4-2b) measured in the 1-4-mm soil fraction obtained during the 15 loops of the CCAP that included the treatment of ATW 1 by flocculation. According to the results presented in Figure 4-2a, the removal yields obtained for the PCP ranged from 41 to 57% with an average value of 49 ± 4%. During the attrition process, PCP removal slightly decreased during loops 2 to 4 followed by an increase and then a stabilization of the PCP removal after loop 5. The PCP concentrations measured in the final 1-4-mm soil fraction varied between 4.1 and 5.7 mg kg<sup>-1</sup> in the 15 loops of the CCAP. At the end of the CCAP, the average concentration of PCP measured in the treated 1-4 mm soil fraction was approximately 4.8 ± 0.4 mg kg<sup>-1</sup>, indicating that the attrition process was quite efficient at removing this contaminant. These results support the conclusion that the recirculation of the attrition wastewater does not reduce the removal efficiency of PCP from the 1-4-mm soil fraction during

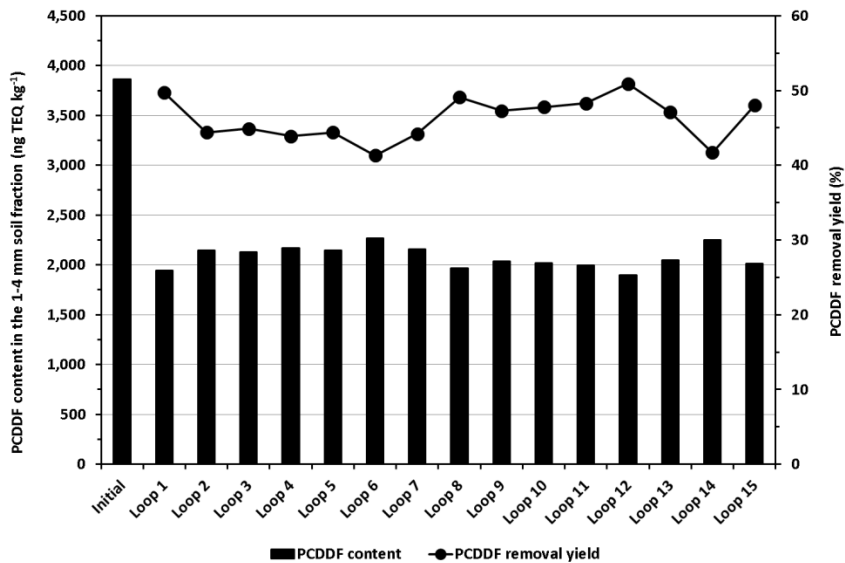
the attrition process, as no loss of efficiency was observed after 15 loops.

As shown in Figure 4-2b, the PCDDF removal yields obtained during the CCAP varied between 41 and 50% during the 15 loops with an average value of  $45 \pm 3\%$ . The residual concentrations of PCDDF measured in the 1-4 mm soil fractions remained stable during loops 1 to 6 and then decreased slightly during loops 6 to 15. The attrition process resulted in a decrease in concentration of PCDDF in the 1-4-mm soil fraction from  $3,900 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$  to an average of  $2,100 \pm 100 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$  over 15 loops. According to these results, no loss of removal efficiency of organic contaminants was observed after 15 loops of attrition wastewater recirculation. Therefore, the recirculation of the effluents into the attrition process could be performed without any loss of efficiency. Along the CCAP, a gradual increase in the amount of flocculation sludge from  $4.8$  to  $6.9 \text{ g L}^{-1}$  ( $14$  to  $23 \text{ g kg}^{-1}$  of the 1-4 mm soil fraction) was observed during the treatment of ATW 1 by flocculation-decantation. These results confirm that this treatment was highly efficient at removing suspended matter from ATW 1, preventing the accumulation of organic matter in attrition wastewater, which could have reduced the performance of the attrition process. According to all the results obtained, this CCAP can efficiently remove both organic and inorganic contaminants from the 1-4-mm soil fraction.





a.



b.

**Figure 4-2** PCP and PCDDF concentrations and the corresponding removal yields obtained during 15 loops of the counter-current attrition process (CCAP) on the 1-4-mm soil fraction, including the treatment of the attrition effluent by coagulation/flocculation (five attrition steps,  $PD = 40\%$  ( $w w^{-1}$ ),  $[As]_0 = 15 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[Cr]_0 = 23 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[Cu]_0 = 52 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[PCP]_0 = 9.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $[PCDDF]_0 = 3,860 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$ )

#### **4.5.2.2 Water consumption and mass balance**

The CCAP including the treatment of ATW 1 by flocculation is estimated to use 4.1 m<sup>3</sup> of water for the treatment of 1 metric ton of the 1-4 mm J3 soil fraction. Without recycling of the attrition effluents, this process would require 18.5 m<sup>3</sup> of water to treat 1 ton of the 1-4 mm J3 soil fraction. Therefore, recycling the attrition effluents results in a consumption of 4.1 m<sup>3</sup> t<sup>-1</sup> and saves 14.5 m<sup>3</sup> t<sup>-1</sup>, leading to a reduction of 78% in water consumption, which results in a great economic advantage for the CCAP. These results are comparable to those obtained in previous works (Bisone et al. 2013 a, b; Lafond et al. 2013, 2014; Guemiza et al. 2014) that showed the reduction of water consumption when recycling the effluents in a counter-current leaching process and treating the leachates compared to a conventional process without the recovery and recycling of effluents.

Table 4-2 shows the mass balance of the 15th loop of the CCAP including the attrition process (five attrition steps and one rinsing step) and the treatment of ATW 1 by flocculation. According to our results, the output/input ratio (O/I) related to the dry 1-4-mm soil fraction was estimated to be 0.91. This indicated that 9% of the soil fraction was recovered as attrition sludge and flocculation sludge after the five attrition steps. For the water, the O/I ratio was approximately 1.06, indicating that no water was lost during the process. The surfactant (BW) O/I ratio was only 0.58, indicating that 42% of the BW was not present in the attrition effluent (liquid phases) but may be present in one of the solid phases including the remediated soil, attrition sludge and/or flocculation sludge (cannot be quantified). For the metals, the O/I ratios were approximately 0.94, 0.90 and 0.87 for As, Cr and Cu, respectively. The O/I ratios for PCP and PCDDF were approximately 1.06 and 0.91, respectively. These results showed good recoveries of both inorganic and organic contaminants in both liquid and solid phases all along the CCAP.

**Table 4-2 Mass balance of the fifteenth cycle of counter current attrition process (CCLP) with attrition’s effluent treatment including five attrition steps and one rinsing step**

	Description	Dry soil (kg)	ATW (L)	BW (kg)	Quantity (mg)				
					As	Cr	Cu	PCP	PCDDF (ng TEQ)
<b>Input (I)</b>	Soil	2.00			29.0	46.0	104	19.1	7,727
	Water		37.31	0.502	2.93	2.96	41.4	15.9	5,478
<b>Output (O)</b>	Soil	1.82	0.20		15.2	34.4	74.1	8.70	3,659
	Water		37.88	0.291	3.25	2.66	39.1	11.0	2,684
	Attrition sludge		1.35		8.94	4.59	9.21	15.9	5,362
	Flocculation sludge		0.35		2.54	2.34	4.24	1.54	364
<b>O/I</b>		<b>0.91</b>	<b>1.06</b>	<b>0.58</b>	<b>0.94</b>	<b>0.90</b>	<b>0.87</b>	<b>1.06</b>	<b>0.91</b>

#### 4.5.3 Optimization of removal of contaminants from attrition water

The use of an attrition process to decontaminate the 1-4-mm soil fraction led to an increase in the concentration of suspended organic matter and contaminants present in the attrition water (ATW); this required treatment before being reused in the decontamination process. The attrition water recovered from the first attrition step (ATW 1) following the solid/liquid separation performed to remove the attrition sludge (1 h settling) was treated by chemical flocculation using solutions of different organic polymers (Magnafloc 10, Magnafloc 1011, Magnafloc 919, AMX 232, Zetag 7654, CTE 176, CMX 123, Percol 9511).

Table 4-3 presents the concentrations of suspended solids present in the effluent before (control) and after treatment by flocculation using the same concentration (0.02 g L<sup>-1</sup>) of different cationic or anionic polymers. According to the results, the addition of cationic polymers is more efficient for the removal of suspended organic matter present in the ATW compared to the use of anionic polymers. Indeed, the use of cationic flocculants (Zetag 7654, CTE 176, CMX 123 and Percol 9511) achieved a removal of 91% – 93% of the TSS, whereas anionic polymers only removed 27% – 59% of TSS.

**Table 4-3** Total suspended solids (TSS) concentrations ( $\text{g L}^{-1}$ ) measured in the supernatant emerging from the treatment of the attrition wastewater step 1 (ATW 1) performed in the presence of different flocculants at a concentration of  $0.02 \text{ g L}^{-1}$  (ATW 1 produced during the first step of attrition treatment performed using tap water, PD = 40% ( $\text{w w}^{-1}$ ), [BW] = 2% ( $\text{w w}^{-1}$ ), t = 20 min, T = 20°C, fraction 1-4 mm of the soil J3)

Assays	Flocculent	Type	TSS ( $\text{g L}^{-1}$ )
Control	-	-	1.61
2	Magnafloc 1011	Anionic	1.17
3	Magnafloc 919	Highly anionic	0.66
4	Magnafloc 10	Anionic	0.95
5	AMX 232	Anionic	1.39
6	CTE 176	Cationic	0.14
7	Percol 9511	Highly cationic	0.13
8	Zetag 7654	Cationic	0.15
9	CMX 123	Cationic	0.12

Additional experiments were carried out to evaluate the influence of the amount of cationic flocculent added and the presence of a coagulant (chloride ferric) on the removal of TSS from ATW 1. Table 4-4 presents the concentrations of TSS present in the supernatants after the treatment of ATW 1 by coagulation/flocculation using different concentrations of cationic polymers in the presence or absence of a coagulant (ferric chloride). These results show that an increase in the concentration of the flocculent from  $0.02$  to  $0.04 \text{ g L}^{-1}$  of ATW 1 led to increased removal of suspended matter for all the flocculants studied. Indeed, up to 93, 96, 96, and 97% of TSS were removed in the presence of  $0.04 \text{ g L}^{-1}$  of Percol 9511, CTE 176, Zetag 7654 and CMX 123, respectively, compared to 92, 91, 91 and 93% in the presence of  $0.02 \text{ g L}^{-1}$ . Moreover, the sludge obtained had solid contents varying from 5 to 7% for the assays performed in the presence of Zetag 7654, CTE 176 and Percol 9511, whereas it reached approximately 15% in the presence of CMX 123. According to these results, the flocculation-decantation of suspended matter present in ATW 1 is more favorable in the presence of  $0.04 \text{ g CMX 123 L}^{-1}$  compared to other flocculants. The experiments performed in the presence and absence of a coagulant show

that the addition of a coagulant ( $\text{FeCl}_3$ ) did not improve the removal of TSS present in ATW 1. Indeed, an increase in the content of suspended matter was observed for the experiments conducted in the presence of a coagulant ( $0.93\text{-}0.99 \text{ g L}^{-1}$  in the presence of  $\text{FeCl}_3$  versus  $0.05\text{-}0.12 \text{ g L}^{-1}$  in the absence of  $\text{FeCl}_3$ ).

**Table 4-4 Residual concentration of suspended matter present in the effluent after treatment of attrition wastewater step 1 (ATW 1) by coagulation/flocculation using different amounts of cationic polymers in the presence or the absence of coagulant ( $\text{FeCl}_3$ )**

Assays	Flocculent	Flocculent added ( $\text{g L}^{-1}$ of ATW 1)	Coagulant ( $\text{FeCl}_3$ ) ( $\text{g L}^{-1}$ of ATW 1)	TSS ( $\text{g L}^{-1}$ )
Control	-	-	-	1.62
2	Zetag 7654	0.02	-	0.15
3	Zetag 7654	0.04	-	0.06
4	Percol 9511	0.02	-	0.13
5	Percol 9511	0.04	-	0.11
6	CTE 176	0.02	-	0.14
7	CTE 176	0.04	-	0.07
8	CMX 123	0.02	-	0.12
9	CMX 123	0.04	-	0.05
10	CMX 123	0.06	-	0.06
11	CMX 123	0.02	0.5	0.99
12	CMX 123	0.04	0.5	0.93
13	CMX 123	0.06	0.5	0.99

Three additional assays were carried out on 1 L of ATW 1, using the best conditions ( $0.04 \text{ g L}^{-1}$  of CMX 123, with no  $\text{FeCl}_3$  added). Tables 4-5 and 4-6 present the concentrations of TSS, both inorganic and organic contaminants, and the concentrations of each PCDDF congener measured in ATW 1 before and after flocculation, respectively. According to these results, the concentration of TSS was reduced from  $2.77 \text{ g L}^{-1}$  to  $0.09 \pm 0.01 \text{ g L}^{-1}$ , which corresponded to a removal of 97%. These results also show low As, Cr and Cu removal yields (< 45%), which can be explained by the low metal contents initially measured in ATW 1. The concentrations of PCP

and PCDDF measured in ATW 1 decreased from 0.85 to 0.33 mg L<sup>-1</sup> and from 195 to 12 ng TEQ L<sup>-1</sup> after flocculation, respectively. The results presented in Table 4-6 show that 12 of the 17 congeners considered to be toxic were initially present in ATW 1. The removal yields obtained for the hexa-chlorinated, hepta-chlorinated and octa-chlorinated dioxins and furans were very high, varying between 79% and 100%, except for the 1,2,3,4,7,8-hexa-CDD (only 39%). For the 1,2,3,7,8-penta-CDD, only 9% was removed from ATW 1 using flocculation. This treatment was quite efficient, achieving a removal of 97% of suspended matter, 61% of PCP and 94% of PCDDF. Therefore, the treatment of ATW 1 using flocculation seemed to be advantageous for reducing the concentrations of contaminants and for allowing the reuse of the wastewater in the attrition process.

**Table 4-5 Concentrations of total suspended solids (TSS), metals, PCP and PCDDF present in the attrition wastewater step 1 (ATW 1) before and after treatment by flocculation in the presence of 0.04 g L<sup>-1</sup> of a cationic polymer CMX 123**

	TSS (g L <sup>-1</sup> )	As (mg L <sup>-1</sup> )	Cr (mg L <sup>-1</sup> )	Cu (mg L <sup>-1</sup> )	PCP (mg L <sup>-1</sup> )	PCDDF (ng TEQ L <sup>-1</sup> )
Before	2.77	0.03 ± 0.02	0.04 ± 0.00	0.28 ± 0.00	0.85	195
After	0.09 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.27 ± 0.01	0.33 ± 0.01	12.2 ± 0.1
Removal (%)	97 ± 1	26 ± 3	45 ± 4	3.4 ± 0.4	61 ± 2	94 ± 0

**Table 4-6 Toxicity equivalency factor (TEF), concentrations (ng TEQ L<sup>-1</sup>), and removal yields (%) obtained for each dioxin or furan congener present in attrition wastewater step 1 (ATW 1) before and after treatment by flocculation in the presence of a cationic polymer ([CMX 123] = 0.04 g L<sup>-1</sup>)**

Dioxin or furan congener	Toxicity Equivalency Factor (NATO 1988)	Before (ng TEQ L <sup>-1</sup> )	After (ng TEQ L <sup>-1</sup> )	Removal yield (%)
2,3,7,8 Tetra-CDF	0.10	< 0.05	< 0.05	n.a <sup>*</sup>
2,3,7,8 Tetra-CDD	1.00	< 1.62	< 1.60	n.a
1,2,3,7,8 Penta-CDF	0.05	< 0.06	< 0.06	n.a
2,3,4,7,8 Penta-CDF	0.50	< 0.50	< 0.50	n.a
1,2,3,7,8 Penta-CDD	0.50	6.9	6.3	8.8
1,2,3,4,7,8 Hexa-CDF	0.10	2.7	< 0.50	100
1,2,3,6,7,8 Hexa-CDF	0.10	< 0.20	< 0.20	<0.2
1,2,3,7,8,9 Hexa-CDF	0.10	1.7	< 0.31	100
1,2,3,4,7,8 Hexa-CDD	0.10	0.6	0.4	39
1,2,3,6,7,8 Hexa-CDD	0.10	8.1	< 0.50	100
1,2,3,7,8,9 Hexa-CDD	0.10	3.7	< 0.50	100
2,3,4,6,7,8 Hexa-CDF	0.10	0.5	0.1	79
1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDF	0.01	9.0	0.6	94
1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDD	0.01	74	2.8	96
1,2,3,4,7,8,9 Hepta-CDF	0.01	1.0	0.1	89
Octa-CDD	0.001	82	1.7	98
Octa-CDF	0.001	5.1	0.3	95
Total (ng TEQ.L <sup>-1</sup> )	-	195	12	94

<sup>\*</sup> n.a: not applicable.

## 4.6 Conclusions

The objective of this work was to remove the metals, PCP and PCDDF from a contaminated 1-4 mm soil fraction using a counter-current attrition process (CCAP), including the treatment of ATW 1 by flocculation. The treatment of the attrition water (ATW 1) by flocculation in the presence of a cationic polymer CMX 123 at  $0.04 \text{ g L}^{-1}$  seemed to be highly efficient for reducing the concentrations of PCP (61%) and PCDDF (94%), with residual concentrations of approximately  $0.85 \text{ mg PCP L}^{-1}$  and  $195 \text{ ng TEQ PCDDF L}^{-1}$ . The results confirm that the CCAP composed of five attrition steps (with conditions of tap water,  $\text{PD} = 40\% (\text{w w}^{-1})$ ,  $[\text{BW}] = 2\% (\text{w w}^{-1})$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) followed by one rinsing step can be successfully used without affecting the performance of the attrition process in terms of the removal of metals, PCP and PCDDF. Indeed, after 15 loops, the entire attrition process achieved an average removal of  $44 \pm 5$  of As,  $26 \pm 6$  of Cr,  $24 \pm 5$  of Cu,  $49 \pm 4$  of PCP and  $45 \pm 3\%$  of PCDDF. Moreover, compared to the conventional attrition process, the CCAP allowed for a reduction in the water consumption by approximately  $14.5 \text{ m}^3$  per metric ton of the 1-4 mm soil fraction. Due to these encouraging results, it can be concluded that this CCAP can be considered for industrial application.

**Acknowledgments** : This work was supported by the National Sciences and Engineering Research Council of Canada and IREQ under grant RDC 463019-14. The authors thank Myriam Chartier for her assistance.



## 4.7 References

- Bayley RW, Biggs CA (2005) Characterisation of an attrition scrubber for the removal of high molecular weight contaminants in sand. *Chem Eng J* 111:71-79. doi: 10.1016/j.cej.2005.05.009.
- Bisone S, Mercier G, Blais JF (2013a) Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag-polluted soil. *Environ Technol* 34:2633-2648. doi: 10.1080/09593330.2013.781231.
- Bisone S, Mercier G, Blais JF (2013b) Counter-current metal leaching and precipitation for soil remediation. *Soil Sediment Contamin* 22:856-875. doi: 10.1080/15320383.2013.770445.
- CEAEQ (2013) Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique. MA. 400-Phé 1.0, Rév. 3, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada, 20 p.
- CEAEQ (2014a) Détermination du pH : méthode électrométrique. MA. 100 – pH 1.1, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada, 11 p.
- CEAEQ (2014b) Détermination des métaux et du phosphore assimilables : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA. 200 – Mét-P ass. 1.0, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada, 15 p.
- CEAEQ (2015) Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400-D.F. 1.1, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 33 p.

- CEAEQ (2015) Détermination des solides en suspension totaux et volatils : méthode gravimétrique. MA. 115 – S.S. 1.2, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada, 11 p.
- Coronas MV, Vaz Rocha JA, Favero Salvadori DM, Ferrão Vargas VM (2016) Evaluation of area contaminated by wood treatment activities: Genetic markers in the environment and in the child population. *Chemosphere* 144:1207-1215. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.084.
- Dai Q, Jiang X, Wang F, Chi Y, Yan J (2013) PCDD/Fs in wet sewage sludge using conventional and microwave heating. *J Anal Appl Pyrolysis* 104:280-286. doi: 10.1016/j.jaap.2013.07.005.
- Djedidi Z, Bouda M, Souissi MA, Ben Cheikh R, Mercier G, Tyagi RD, Blais JF (2009a) Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. *J Hazard Mater* 172:1372-1382. doi: 10.1016/j.jhazmat .2009.07.144
- Djedidi Z, Bouda M, Souissi MA, Ben Cheikh R, Mercier G., Tyagi RD, Blais JF (2009b) Comparative study of dewatering characteristics of metal precipitates generated during treatment synthetic polymetallic and AMD solutions. *Hydrometallurgy* 98(3-4):247-256. doi: 10.1016/j.hydromet.2009.05.010.
- Guemiza K, Mercier G, Blais JF (2014) Pilot-scale counter-current acid leaching process for Cu, Pb, Sb, and Zn from small-arms shooting range soil. *J Soils Sediments* 14:1359-1369. doi: 10.1007/s11368-014-0880-x.
- Guemiza K, Coudert L, Tran LH, Metahni S, Blais JF, Besner S, Mercier G (2016). Optimizing removal of arsenic, chromium, copper, pentachlorophenol and polychlorodibenzo-dioxins/furans from the 1-4 mm fraction of polluted soil using attrition. *Environ Technol* (accepted paper).

- Han FXX, Banin A, Su Y, Monts DL, Plodinec MJ, Kingery WL, Triplett GE (2002) Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften* 89:497-504. doi: 10.1007/s00114-002-0373-4.
- Hedges J. I. , Stern J. H. (1984) Carbon and nitrogen determination of carbonate-containing solids. *Limnol. Oceanogr.* 29 (3), 657-663.
- Holt E, Vetter W, Symons R, Weber G, Gaus C (2009) Assessing pesticides as a source of dioxins to the Australian environment. *Organohalogen Compounds* 71:292-297. doi: 10.1021/es071687r.
- Horizon Environnement (2015) Horizon Environnement. Website : <http://www.horizonenviro.com/home>, Accessed May 2015.
- Hung PC, Chang SH, Ou-Yang CC, Chang MB (2016) Simultaneous removal of PCDD/Fs, pentachlorophenol and mercury from contaminated soil. *Chemosphere* 144:50-58. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.08.058.
- Jobin P, Coudert L, Taillard V, Blais JF, Mercier G (2016) Remediation of inorganic contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons from soils polluted by municipal solid waste incinerator residues. *Environ Technol* 37(15):1983-1995. doi: 10.1080/09593330.2015.1137636.
- Jobin P, Mercier G, Blais JF, Taillard V (2015) Understanding the effect of attrition scrubbing on the efficiency of gravity separation of six inorganic contaminants. *Water Air Soil Pollut* 226(5):2422-2428. doi: 10.1007/s11270-015-2422-6.
- Lafond S, Blais JF, Mercier G, Martel R (2014) A counter-current acid leaching process for the remediation of contaminated soils from a small-arms shooting range. *Soil Sediment Contamination* 23: 194-210. doi: 10.1080/15320383.2014.808171.
- Lafond S, Blais JF, Martel R, Mercier G (2013) Chemical leaching of antimony and other metals from small arms shooting range soil. *Water Air Soil Pollut*, 224:1371-1386. doi: 10.1007/s11270-012-1371-6.

- Li J, Sun X, Yao Z, Zhao X (2014) Remediation of 1,2,3-tetrachlorobenzene contaminated soil using a combined thermal desorption-molten salt oxidation reactor system. *Chemosphere* 97:125-129. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.047.
- Liu H, Park JW, Haggblom MH (2014) Enriching for microbial reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ Pollut* 184:222-230. doi: 10.1016/j.envpol.2013.08.019.
- Lundin L, Molto J, Fullana A (2013) Low temperature thermal degradation of PCDD/Fs in soil using nanosized particles of zerovalent iron and CaO. *Chemosphere* 91:740-744. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.021.
- Metahni S. (2013) Décontamination à l'échelle pilote des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes. M.Sc. report, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 179 p.
- Metahni S, Coudert L, Chartier M, Blais JF, Mercier G, Besner S (2016) Pilot-scale decontamination of soil polluted with As, Cr, Cu, PCP and PCDDF by attrition and alkaline leaching. *J Environ Eng Div ASCE* (submitted paper).
- NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society). Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds. International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report No. 176, 1988, 26 p.
- Pohren RS, Rocha JAV, Leal KA, Vargas VMF (2012) Soil mutagenicity as a strategy to evaluate environmental and health risks in a contaminated area. *Environ Int* 44:40-52. doi: 10.1016/j.envint.2012.01.008.
- Reynier N, Blais JF, Mercier G, Besner S (2013a) Treatment of arsenic-, chromium-, copper- and pentachlorophenol-polluted soil using flotation. *Water Air Soil Pollut* 224(4):1514-1521. doi: 10.1007/s11270-013-1514-4.

- Reynier N, Blais JF, Mercier G, Besner S (2013b) Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polluted. *Environ Technol* 35(1-4):177-186. doi: 10.1080/09593330.2013.822005.
- Riveiro-Huguet M, Marshall WD (2011) Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere* 83:668-673. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.007.
- Speir T, Hannah D, Kathiravelu B, Smart R (1997) Remediation of dioxin, pentachlorophenol and organochlorine pesticide contaminated soils. Symposium No. 38- Scientific registration: 1882, 7 p.
- Thuan NT, Dien NT, Chang MB (2013) PCDD/PCDF behavior in low temperature pyrolysis of PCP-contaminated sandy soil. *Sci Total Environment* 443:590-596. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.014.
- Thuan NT, Chang MB (2012) Investigation of the degradation of pentachlorophenol in sandy soil via low-temperature pyrolysis. *J Hazard Mater* 229-230:411-418. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.06.027.
- Tritz A, Zeigler-Devin I, Perrin C, Marquaire PM (2014) Experimental study of the oxidation and pyrolysis of dibenzofuran at low concentration. *J Environ Chemical Eng* 2:143-153. doi: 10.1016/j.jece.2013.11.030.
- Tu YT, Liu JK, Lin WC, Lin JL, Kao CM (2014) Enhanced anaerobic biodegradation of OCDD-contaminated soils by *Pseudomonas mendocina* NSYSU: Microcosm, pilot-scale, and gene studies. *J Hazard Mater* 278:433-443. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.014.
- USEPA (2004) *Cleaning up the Nation's waste sites markets and technology trends*, 4th Edition. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 50 p.
- Veetil DP, Mercier G, Blais JF, Chartier M, Tran LH, Taillard V (2014) Remediation of contaminated dredged sediments using physical separation techniques. *Soil Sediment Contamination* 23:932-953. doi: 10.1080/15320383.2014.896860.

- Wuana RA, Okieimen FE (2011) Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecol* 2011:1–20. doi: 10.5402/2011/402647.
- Young CA, Weston RF, Hatch H, Leibbert J (2000) On-site thermal desorption of PCP- and dioxin-contaminated soil at the Coleman-Evans wood preservative site. Whitehouse, Florida, USA, 11 p.
- Zhao L, Hou H, Iwasaki K, Terada A, Hosomi M (2013) Removal of PCDD/Fs from contaminated sediment and released affluent gas by charcoal in a proposed cost-effective thermal treatment process. *Chemosphere* 93:1456-1463. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.010.
- Zhen H, Du S, Rodenburg LA, Mainelis G, Fennell D (2014) Reductive dechlorination of 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioxin and Aroclor 1260, 1254 and 1242 by a mixed culture containing *Dehalococcoides mccartyi* strain 195. *Water Res* 52:51-62. doi: 10.1016/j.watres.2013.12.038.

## 5 CHAPITRE V

**Influence of soil parameters on the efficiency of the alkaline leaching process to remove As, Cr, Cu, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from the fine contaminated soil fraction**

**Effet des paramètres du sol sur l'efficacité du procédé de lixiviation pour enlever l'As, le Cr, le Cu, le pentachlorophénol, et les polychloro dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes à partir de la fraction fine du sol**

**Revue : Journal of Environmental Management**

Article en révision par les co-auteurs

### **Auteurs**

**Karima Guemiza** étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-5648, Fax: (418) 654-2600, email: [karima.gmiza@ete.inrs.ca](mailto:karima.gmiza@ete.inrs.ca)

**Lucie Coudert** associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-3793, Fax: (418) 654-2600, email: [lucie.couder@ete.inrs.ca](mailto:lucie.couder@ete.inrs.ca)

**Gabrielle Mercier** étudiante au maîtrise, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-4457, Fax: (418) 654-2600, email: [gabrielle.mercier@ete.inrs.ca](mailto:gabrielle.mercier@ete.inrs.ca)

**Tran Lan\_Huong** associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: [lan.huong.tran@ete.inrs.ca](mailto:lan.huong.tran@ete.inrs.ca)

**Sabrina Metahni** étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: [sabrina.metahni@ete.inrs.ca](mailto:sabrina.metahni@ete.inrs.ca)

**Jean-Francois Blais** Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email: [blaisjf@ete.inrs.ca](mailto:blaisjf@ete.inrs.ca)

**Simon Besner** Professeur invité, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.

**Guy Mercier** Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, tel: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: [guy.mercier@ete.inrs.ca](mailto:guy.mercier@ete.inrs.ca)

**Note**

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Toutes les manipulations, le traitement des données ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs.

**Modifications exigées par le comité de lecture de la revue**

L'article est en cours de révision par les co-auteurs.



## 5.1 Résumé

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence des paramètres du sol (carbone inorganique et organique total, pH, distribution granulométrique, niveau initial de la contamination) sur les performances du procédé de lixiviation pour enlever l'As, le Cr, le Cu, le pentachlorophénol (PCP) et les polychlorodibenzo-dioxines et furanes (PCDDF) à partir des fractions fines (< 0,250 mm) des différents sols contaminés. Le traitement chimique incluant trois étapes de lavage (densité de pulpe (DP) = 10% (p.p<sup>-1</sup>), [BW] = 3% (p.p<sup>-1</sup>), [NaOH] = 0,85 M, t = 2 h et T = 80°C) suivies par deux étapes de rinçage (DP = 10% (p.p<sup>-1</sup>), T = 20°C et t = 15 min) a été optimisé lors de travaux antérieurs. Cinq sols (S1 à S5), échantillonnés sur le même site industriel, ont été utilisés pour étudier l'effet des niveaux initiaux de contaminants. Les résultats obtenus ont montré de bonnes performances du procédé de lixiviation pour éliminer simultanément le PCP (96-98%) et les PCDDF (57-81%). Ces résultats ont également mis en évidence que la concentration initiale en PCP et en PCDDF a légèrement influencé les performances du procédé de lixiviation. Par la suite, ce procédé de lixiviation a été appliqué sur trois sols différents (F1 à F3). Les résultats obtenus ont montré que ce procédé est efficace pour enlever le PCP (50-86%) et les PCDDF (41-45%) et ce, quelle que soit la nature du sol étudié. Cependant, ces résultats ont permis de mettre en évidence que la teneur en matière organique et la taille des particules ont légèrement influencer l'efficacité du procédé de lixiviation pour éliminer le PCP.

**Mots-clés:** Décontamination de sol; Métaux; Pentachlorophénol; Dioxines et furanes; Procédé de lixiviation alcaline.

## 5.2 Abstract

The objective of this study was to evaluate the influence of soil parameters (total inorganic and organic carbon, pH, particle size distribution, initial contaminant levels) on the performance of a leaching process to remove As, Cr, Cu, pentachlorophenol (PCP), and polychlorodibenzo-dioxins and furans (PCDDF) from the fine fractions (< 0.250 mm) of various contaminated soils. The chemical treatment including three leaching steps (pulp density (PD) = 10% (w.w<sup>-1</sup>), [BW] = 3% (w.w<sup>-1</sup>), [NaOH] = 0.85 M, t = 2 h and T = 80°C) followed by two rinsing steps (PD = 10% (w.w<sup>-1</sup>), T = 20°C, t = 15 min) was optimized in previous works. Five soils (S1 to S5), sampled in the same industrial area, were used to study the effect of the initial contaminant levels. The results showed good performances of the leaching process to simultaneously remove PCP (96-98%) and PCDDF (57-81%). These results also highlighted that the initial concentration of PCP and PCDDF slightly influenced the performances of the leaching process. Subsequently, this leaching process was applied on three different soils (F1 to F3). The results showed that this process was efficient to remove PCP (50-86%) and PCDDF (41-45%), regardless of the nature of the soil studied. However, these results showed that the organic matter content and the particle size slightly influenced the efficiency of the leaching process to remove PCP.

**Keywords:** Soil remediation; Metals; Pentachlorophenol; Dioxins and furans; Alkaline leaching process

### 5.3 Introduction

Industrial activities can contribute to both inorganic and organic pollution of soils. Large amounts of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF have been found in industrial areas (Lespagnol, 2003; Metahni et al., 2016; Reynier et al., 2013). The presence of these inorganic and organic contaminants into the soil represents a real threat to human health and to the environment. Indeed, several researches highlighted that both PCP and PCDDF are harmful to human and environment health (Agency, 2009; USEPA, 2003). Moreover, these contaminants are persistent into the environment. Indeed, the presence of five chlorine atoms render the PCP molecule very hydrophobic ( $\text{Log } K_{o/w} = 5.12$ ), which enhances its adsorption to the soil particles and thus, increases its bioavailability (CCME, 1997; Fabre et al., 1990; INERIS, 2005). This adsorption is mainly due to the electrostatic interactions and intermolecular hydrogen bonds between PCP and natural organic matter present in soils (Subramanian, 2007). PCDDF are one of the main co-products present in the formulation of PCP (Persson et al., 2007). They are known as resistant to degradation in the environment (Bruckmann et al., 2013). Among the 210 different congeners, only 17 molecules with at least one chlorine atom in the position 2,3,7 and 8 are considered as toxic to humans and are known to be teratogenic (Kulkarni et al., 2008). The solubility of these compounds in water is very low. They are non-polar and lipophilic compounds with high octanol/water partition coefficients ( $K_{o/w}$ ) (ATSDR, 1998). The PCDDF adsorbed to soil particles will be mobilized in soil or transported by water (dissolved organic material or suspended soil particles) or by the air (fine soil particles) (Agency, 2009). Pentavalent arsenic is mainly fixed to the soil by adsorption onto the metallic oxides and hydroxides. Various organizations have classified some As compounds as hazardous substances to human health (ATSDR, 2007). Chromium exhibits several oxidation states, but trivalent chromium is the most stable and the most prevalent form found in soil (Fendorf, 1995). In its trivalent form, chromium tends to be adsorbed on the soil particles (Dhal et al., 2013). Cr(III) is an essential compound in the metabolism of mammals but it becomes toxic for the fauna in high concentrations (ATSDR, 2011). The presence of copper in the soil is mainly due to its quick adsorption onto the organic matter and the minerals, especially by iron hydroxides (Lespagnol, 2003). According to the USEPA (2006), copper is an essential element for many metabolic

processes due to its presence in proteins and enzymes. However, in excessive amounts, copper becomes a toxic compound for human health (USEPA, 2006). Due to the presence of both inorganic and organic contaminants in huge amounts and the toxicity of these compounds to humans and the environment, the development of new technologies to allow their removal and favor the rehabilitation of contaminated sites becomes a priority.

There are different technologies available for the remediation of sites contaminated by both organic and inorganic contaminants but few of them are applicable to the decontamination of the fine particles of soils polluted by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF. The physico-chemical properties of the contaminants and their interaction with the soil particles play a very important role in the choice of the most appropriate method that should be used (Duchesne, 2013; Paria, 2008; Xing and Hendriks, 2006). Immobilization is an efficient method that could be used for the remediation of contaminated sites. However, this method does not remove the contaminants from the soil, but it transforms them to insoluble and non-bioavailable forms (Hafsteinsdóttir et al., 2015). The use of a combination of physical methods of separation (gravity concentration, flotation, attrition, etc.) and chemical extraction has been successfully applied to remediate soils contaminated by both inorganic and organic pollutants. The use of physical treatments on the coarse particles ( $> 0.250$  mm) allows the concentration of the contaminants into a smaller volume of soil (Duchesne, 2013; Jobin et al., 2016; Jobin et al., 2015; Petavy et al., 2009). However, these processes are inefficient for the treatment of the fine particles ( $< 0.250$  mm), which usually contain the majority of contaminants. Indeed, the fixation of contaminants to the fine particles is favored due to their largest surface area (Agency, 2009; Guemiza et al., 2014a; Subramanian, 2007). Chemical treatments seem to be efficient for the decontamination of fine soil fraction. The use of acids, bases or chelating agents that react with the contaminant enhance their solubilization (Guemiza et al., 2014a; Guemiza et al., 2014b; Reynier et al., 2013; Reynier et al., 2014). In addition, several authors highlighted that the use of surfactants enhance the removal of organic contaminants and metals from contaminated soils (Bergeron, 2009; Bouchard, 2001; Khalil et al., 2015; Paria, 2008; Schacht et al., 2016). The performance of a leaching solution containing an acid, NaCl and surfactant (hydroxysultaine cocamidopropyl - CAS) were studied by Mouton et al. (2010).

According to these authors, the process allowed the removal of 55% of both PAHs and Pb. Rivero-Huguet and Marshall (2011) removed 70%, 75%, 80%, 90% and 79% of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF, respectively from contaminated soils using a biodegradable complexing agent ([S,S]-EDDS) and a non-ionic surfactant (Brij 98). The decontamination of soils containing organic (PCP and PCDDF) and inorganic (As, Cr, Cu) contaminants was also studied in acidic (Reynier et al., 2013) and alkaline conditions (Reynier et al., 2014). The alkaline conditions seem to be more favorable to the removal of both organic and inorganic contaminants. However, it appeared that the performances of leaching process might be influenced by the nature of the soil and the initial levels of contamination (Metahni, 2014).

The objective of this study was to evaluate, at laboratory scale, the influence of the soil parameters (total organic carbon (TOC), total inorganic carbon (TIC), pH, particle size distribution, industrial origin, initial contaminant levels) on the performance of an alkaline leaching process to simultaneously remove metals, PCP and PCDDF from the fine fraction (< 0.250 mm) of contaminated soils. Operating conditions were previously optimized using a Box-Behnken design by Mercier et al. (2016).

## **5.4 Materials and methods**

### **5.4.1 Soil sampling and characterization**

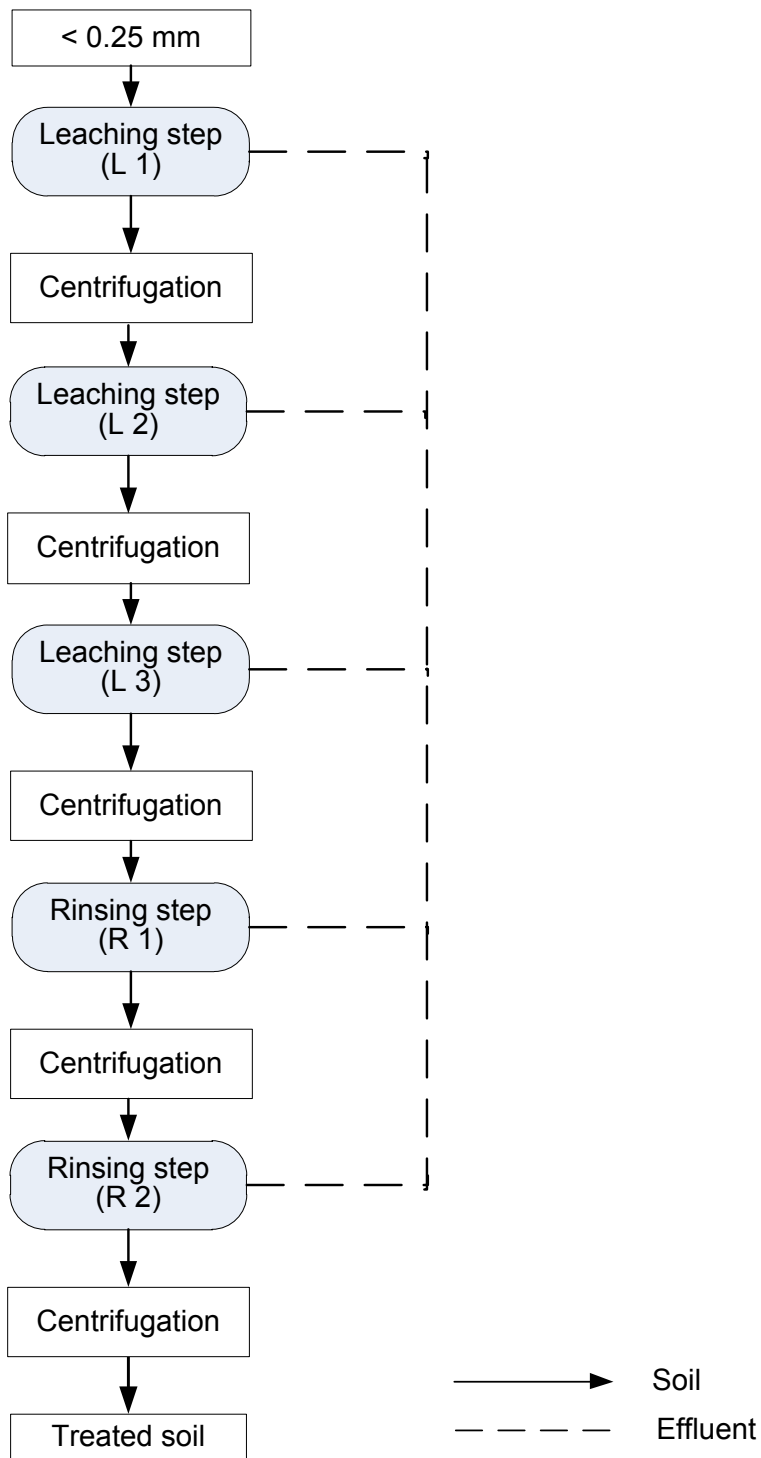
The soils contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF were sampled at different industrial sites at a depth between 0 and 15 cm and preserved in high density polyethylene (HDPE) containers. The different soils collected were wet-sieved using a mechanical 76-cm diameter Sweco<sup>TM</sup> to remove the coarse soil fractions (> 0.250 mm) from the fine soil fraction (< 0.250 mm). The particle size distribution of each soil sample was determined. The fine soil fraction (< 0.250 mm) of each soil sample was collected and characterized before to be treated using a chemical leaching process. The initial concentrations of As, Cr, Cu, PCP and PCDDF were measured. The pH level, the total carbon (TC), the total organic carbon (TOC) and the total inorganic carbon (TIC) present in the fine fraction of soils were also determined, using a CHNS Leco analyser

(LECO TruSpec® Micro CHNS 932, Michigan, USA). The particle size distribution of the fine fraction of the soil samples was determined using a laser particle sizer (Partica Laser Scattering LA-950V2 – Laser Particle Size Analyzer, Japan (Tokyo), ATS Burlington, ON, Canada).

#### **5.4.2 Chemical leaching process**

Leaching experiments were performed on the fine fraction (< 0.250 mm) of each soil studied contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF. The leaching process consisted of three leaching steps of 120 min each followed by two rinsing steps of 15 min each. Figure 5-1 presents the detailed flowsheet of the leaching process applied to the fine soil fraction (< 0.250 mm). The operating parameters were previously optimized using a Box-Behnken design by Mercier et al. (2016).

The leaching tests were carried out, at laboratory scale, in a 1 L-capacity reactor made of stainless steel and equipped with internal baffles. All tests were performed in triplicate with 100 g of soil fraction (< 0.250 mm). During the leaching steps, the soil fraction was mixed with 900 mL of an alkaline solution (0.85 M NaOH, Laboratories MAT, Quebec, QC, Canada) containing 3% (w.w<sup>-1</sup>) of an amphoteric surfactant (Cocamidopropylbetaine: BW, L.V. Lomas, Dorval, QC, Canada). The temperature was set at 80 ± 7°C using a hot plate (Corning® PC-620D, USA) and a mechanical agitation was set at 1,500 rpm. The rinsing steps were carried out using tap water with a PD fixed at 10% (w.w<sup>-1</sup>) at room temperature. The pH was measured at the beginning and the end of all leaching and rinsing steps. After each leaching and rinsing step, the separation of the solid phase (soil fraction) from the liquid phase (leachate or rinsing water) was carried out by centrifugation for a period of 10 min using a centrifuge (Allergo™ 6 Centrifuge, Beckman Coulter, USA). After each leaching and rinsing step, soil samples were collected and dried at 60°C before to be analyzed to determine the residual concentrations of PCP, PCDDF and metals.



**Figure 5-1** Flow sheet of the leaching process developed for the decontamination of the fine fraction (< 0.250 mm) of contaminated soils

### **5.4.3 Influence of soil parameters on the efficiency of the leaching process**

#### ***5.4.3.1 Influence of initial contaminant contents***

The objective of this series of assays was to study the effect of the initial concentrations of contaminant on the performances of the leaching process to remove As, Cr, Cu, PCP and PCDDF from the fine fractions (< 0.250 mm) of contaminated soils. The leaching process was applied to five soils (S1, S2, S3, S4 and S5), collected in five different locations on the same contaminated site, which initially contained different amounts of contaminants.

#### ***5.4.3.2 Influence of the type of soil on the efficiency of the leaching process***

Different soils F1, F2 and F3 contaminated by As, Cr, Cu, PCP and PCDDF, sampled in three different industrial areas were used to evaluate the influence of the nature (TOC, TIC, pH, particle size distribution, industrial origin, initial contaminants levels) of the soil on the efficiency of the optimized leaching process. Some basic characteristics of the fine fraction (< 0.250 mm) of each soil sample were determined. Leaching assays were conducted in triplicate on the fine fraction of these soils using the operational conditions described in Section 5.4.2.2.

### **5.5 Analytical methods**

The pH was determined by using a pH-meter (Accumet Research AR25 Dual Channel pH/Ion meter, Fischer Scientific, Nepean, ON, Canada) according to the method described by the Quebec Expertise Center for Environmental Analysis (CEAEQ) (MA. 100 - pH 1.1) (CEAEQ, 2014a). Using a CHNS Leco analyser (LECO TruSpec<sup>®</sup> Micro CHNS 932, Michigan, USA), the concentrations of the total carbon (TC) and organic carbon (OC) were determined according to the method CSNH 412.1 (Hedges and Stern, 1984). The particle size distribution of the fine fraction of each soil sample (F1, F2 and F3) was determined using a laser particle sizer (Partica Laser Scattering LA-950V2 – Laser Particle Size Analyzer, ATS Burlington, ON, Canada).

HNO<sub>3</sub> and HCl were used to mineralize 0.5 g of the fine fraction of the different soils studied according to the method MA. 205-Mét/P 1.0 (CEAEQ, 2014b). To verify the quality of the



digestion, a certified sample (SC0063618, Enviro Mat contaminated soil) was also digested. Then, the concentrations of metals and metalloid were determined by ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, Vista Ax CCO simultaneous ICP-AES from Varian, Mississauga, ON, Canada) in our laboratories. The analytical quality of the measurement was controlled with certified standard solutions (Multi-elements Standard 900-Q30-100, SCP Science, Lasalle, QC, Canada). PCP was extracted from soil samples (5 g) with methylene chloride (300 mL) using a Soxhlet extraction in our laboratories. The concentrations of PCP were measured according to the CEAEQ method MA. 400 – Phe. 1.0 (CEAEQ, 2013) using gas chromatography coupled with mass spectroscopy (GC-MS) (Perkin Elmer, model Clarus 500, column type RXi-17, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). The analysis of the 17 toxic congeners of PCDDF was performed in our laboratories according to the CEAEQ method MA. 400 – D.F. 1.1 (CEAEQ, 2015).

### **5.6 Statistical analysis**

A linear regression, presented by the Equation 5-1, was used to determine the relationship between the amounts of organic contaminants removed, expressed in g (dependent variable **y**) and the initial amounts of the same contaminant, also expressed in g (independent variable **x**) (Cornillon and Matzner-Lober, 2006).

**Equation 5-1**                       **$y = a x + b$**

*where, y represents the amounts of organic contaminants removed (g), x represents the initial amount of organic contaminants in the soil (g) and a and b represent the regression coefficients which are estimated using least square method.*

The significance of the regression coefficients was studied with a confidence level of 5%. The execution of the regression model was made using the R software (Team, 2014) producing the estimate value of the regression coefficients ( $R^2$ ) and the critical probability (*p-value*) of the significance.

Student's test was also used to compare the removal yields obtained at the end of the each series of experiments made in triplicates ( $n = 3$ ). The mean values and standard deviation were calculated for each batch of experiments carried out on the same fine fraction of soil sample. A calculated  $t$ -value was determined according to the Equation 5-2.

$$\text{Equation 5-2} \quad t(n_A + n_B - 2) = \frac{\bar{Y}_a - \bar{Y}_b}{Sp \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b}}}$$

Where  $t(n_A + n_B - 2)$  represents the calculated  $t$ -value,  $n_A$  and  $n_B$  represents the number of assays for each series  $n_A = n_B = 3$ ;  $\bar{Y}_a$  and  $\bar{Y}_b$  represents the mean value of each series and  $S_p^2$  is calculated according to the Equation 5-3.

$$\text{Equation 5-3} \quad S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} (Y_{a,z} - \bar{Y}_a)^2 + \sum_{i=1}^{n_B} (Y_{b,z} - \bar{Y}_b)^2}{n_A + n_B - 2}$$

where  $Y_{i,z}$  represented the removal yields obtained for the assays of the serie  $i$ .

A  $t$ -Student Table was used to determine the threshold defined for a certain confidence level ( $\alpha = 0.5\%$ ) and degree of freedom ( $df = 4$ ). If the  $t$ -values exceed the threshold value,  $t(\alpha = 0.5\%, df = 4) = 2.776$ , the mean values of removal yields are considered as significantly different.

## 5.7 Results and discussion

### 5.7.1 Influence of the initial contaminant level on the performance of the leaching process

#### 5.7.1.1 Characterization of soils

Five polluted soils (S1, S2, S3, S4 and S5) were used in this part. The physical and chemical characteristics of the fine fraction of these soils and the initial concentration of both PCP and PCDDF are given in Table 5-1 whereas the concentrations of the inorganic contaminants are given in Table 5-2.

**Table 5-1** Standard soil parameters and initial organic contaminant contents measured in the fine fraction (< 0.250 mm) of the soils S1, S2, S3, S4 and S5

Soils	S1	S2	S3	S4	S5
<b>Parameters</b>					
Mass proportion (% w.w <sup>-1</sup> )	13.7	14.0	9.73	13.5	16.0
pH in water at 25°C	7.11	7.16	7.02	7.14	7.21
Total carbon (TC %)	1.24	1.58	1.73	1.28	1.54
Total organic carbon (TOC %)	1.19	1.46	1.61	1.26	1.44
Total inorganic carbon (TIC %)	0.05	0.12	0.12	0.02	0.10
<b>Elements (g.kg<sup>-1</sup>)</b>					
Al	15.5	17.1	15.9	13.4	13.9
Ca	4.90	5.20	5.26	4.09	4.99
Fe	38.1	39.0	37.9	33.5	35.8
K	2.09	2.30	2.16	1.79	1.89
Mg	7.50	7.61	7.67	5.98	6.51
P	0.80	0.86	0.89	0.75	0.74
PCP (mg.kg <sup>-1</sup> )	21.3	48.3	42.3	36.7	47.1
PCDDF (ng TEQ.kg <sup>-1</sup> )	13,570	23,040	37,620	25,580	18,875

**Table 5-2** Initial and final concentration of inorganic contaminant present in the five soils (S1, S2, S3, S4 and S5) and the associated removal yields obtained after treatment by leaching (fraction < 0.250 mm, t = 2 h, T = 80°C, PD = 10% (w.w<sup>-1</sup>), [BW] = 3% (w.w<sup>-1</sup>), [NaOH] = 0.85 M)

Soils	Contaminant (mg.kg <sup>-1</sup> )		
	As	Cr	Cu
<b>Soil S1</b>			
Before treatment	122	97	162
After treatment	41 ± 4	87 ± 7	98 ± 6
Removal yields	67 ± 3	9.5 ± 6.9	39 ± 4
<b>Soil S2</b>			
Before treatment	103	92	156
After treatment	42 ± 4	79 ± 7	99 ± 2
Removal yields	59 ± 4	13 ± 8	37 ± 1
<b>Soil S3</b>			
Before treatment	573	406	722
After treatment	188 ± 39	295 ± 39	344 ± 22
Removal yields	67 ± 7	27 ± 10	52 ± 3
<b>Soil S4</b>			
Before treatment	80	76	129
After treatment	28 ± 5	67 ± 5	85 ± 4
Removal yields	65 ± 6	12 ± 7	34 ± 3
<b>Soil S5</b>			
Before treatment	107	96	182
After treatment	39 ± 4	83 ± 12	109 ± 6
Removal yields	63 ± 3	14 ± 12	40 ± 3

The mass proportion of the fine fraction of the soils studied varied between 9.73 and 16% with an average value of 13%. It can be noticed that all the soils studied have a neutral pH (7.0 – 7.2). Very low concentrations of the TIC, varying between 0.02 and 0.12%, were measured and an average TOC content of 1.39 ± 0.17% was measured for all the soil fractions.

The soil characterization revealed various degrees of contamination by both metals and organic compounds. As shown in Table 5-2, the fine fractions of all soils studied were highly contaminated by As with values between 79.7 and 573 mg.kg<sup>-1</sup>. The concentrations of Cr and Cu varied between 75.8 and 96.6 mg.kg<sup>-1</sup> and between 129 and 182 mg.kg<sup>-1</sup>, respectively for the soils S1, S2, S4 and S5, but the soil S3 was highly contaminated by Cr (406 mg.kg<sup>-1</sup>) and Cu (722 mg.kg<sup>-1</sup>). It can be noticed that the initial concentrations of PCP and PCDDF measured in the fine fractions varied from one soil to another. Indeed, the concentrations of PCP were estimated at 21.3, 48.3, 42.3, 36.7 and 47.1 mg.kg<sup>-1</sup> for the soil S1, S2, S3, S4 and S5, respectively. Table 5-1 highlighted that the contamination of these fine fractions (<0.250 mm) by PCDDF was very high, ranging from 13,570 to 37,620 ng TEQ.kg<sup>-1</sup>.

The toxicity equivalency factors and the associated TEQ obtained for each dioxin and furan initially present in the fine fraction of the soils S1, S2, S3, S4 and S5 are presented in Table 5-3. Results showed that only 11 of the 17 congeners considered as toxic were present in the fine fraction for all the soil samples (S1, S2, S3, S4 and S5). According to the values obtained, it appeared that the congeners 1,2,3,6,7,8 HCDD, 1,2,3,4,6,7,8 HPCD, OCDD and OCDF were present in high concentrations in all of the fine soil studied.

**Table 5-3 Toxicity equivalency factor and associated TEQ for each dioxin or furan present in the fraction <0.250 mm soil fraction of the soils S1, S2, S3, S4 and S5**

Dioxin or furan	Toxicity Equivalency Factor (TEF)	Associated TEQ (ng.kg <sup>-1</sup> ) (NATO, 1988)				
		S1	S2	S3	S4	S5
2,3,7,8 TCDF	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
2,3,7,8 TCDD	1.0	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6	<1.6
1,2,3,7,8 PCDF	0.05	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
2,3,4,7,8 PCDF	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
1,2,3,7,8 PCDD	0.5	<2.2	<2.2	<2.2	<2.2	<2.2
1,2,3,4,7,8 HCDF	0.1	163	212	223	167	186
1,2,3,6,7,8 HCDF	0.1	199	315	471	279	215
1,2,3,7,8,9 HCDF	0.1	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
1,2,3,4,7,8 HCDD	0.1	319	513	1,330	483	635
1,2,3,6,7,8 HCDD	0.1	1,170	3,980	4,660	3,480	2,340
1,2,3,7,8,9 HCDD	0.1	175	676	1,935	876	952
2,3,4,6,7,8 HCDF	0.1	285	356	442	420	349
1,2,3,4,6,7,8 HPCDF	0.01	2,660	1,770	3,130	2,190	1,355
1,2,3,4,6,7,8 HPCDD	0.01	4,540	11,160	16,890	13,780	8,855
1,2,3,4,7,8,9 HPCDF	0.01	61.8	124	258	160	120
OCDD	0.001	3,560	2,740	5,965	2,170	2,700
OCDF	0.001	438	1,185	2,330	1,580	1,170
<b>Total (TEQ)</b>		<b>13,570</b>	<b>23,040</b>	<b>37,620</b>	<b>25,580</b>	<b>18,875</b>

### 5.7.1.2 Leaching performance

Five contaminated soils (S1, S2, S3, S4 and S5) which have different initial concentrations of contaminants were used in this section to determine the influence of the initial contents of contaminants on the leaching performance of the leaching process optimized. Table 5-2 shows the contents of As, Cr and Cu in the fine fractions of the five soils studied before and after treatment by alkaline leaching and the corresponding removal yields. Results showed that this leaching process seemed to be efficient to solubilize As, with removal yields varying between 59 and 67%, regardless of the initial level of this metal. Low removal yields were obtained for Cr

and Cu ranging from 9.5 to 27% for Cr and from 34 to 52% for Cu from the different soils studied. The low removal yields obtained for the Cr can be explained by the potential formation of an insoluble complex between the BW and the Cr. Another explanation was that the Cr can be included in the fine particles of the soil. However, these removal yields were lower than those observed by Metahni et al. (2016), after a leaching process in the presence of an amphoteric surfactant applied on fine fraction (< 0.125 mm) of four different soils highly contaminated by As (286 – 776 mg.kg<sup>-1</sup>), Cr (374 – 575 mg.kg<sup>-1</sup>) and Cu (559 – 965 mg.kg<sup>-1</sup>). These authors observed the removal of 87 to 94 % for As, 50 and 72% for Cr and 74 and 88% for Cu. The lower removal yields observed in the present study can be explained by the low initial contents of heavy metals present in the fine fraction and the use of a lower concentration of NaOH (0.85 M versus 1.0 M); leading to a decrease of the solubilization of metals under anionic forms. A study carried out by Reynier et al. (2015) showed that under alkaline conditions ([NaOH] = 0.75 M), As was mainly solubilized as AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (< 1%) whereas Cr and Cu were mainly solubilized as Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>.

The present leaching process allowed an important solubilization of the organic contaminants initially present in the fine fraction of each soil studied. Indeed, the removal yields obtained reached 96-98% for PCP and 57-81% for PCDDF for the different soil samples (S1 to S5). These results highlighted that the alkaline leaching process was very efficient to simultaneously remove PCP and PCDDF from the fine soil fraction, regardless their initial concentrations. These removal yields were comparable with those observed by Mercier et al. (2016) after a similar leaching process carried out on the attrition sludge (< 0.250 mm) (99.7% of PCP and 69.5% of PCDDF).

To determine if the initial amounts of both PCP and PCDDF can influence the performance of the leaching process, statistical analysis were performed. Figure 5-2 presents the relationship observed between the amounts of contaminant removed and the initial amounts of contaminant in the fine fractions of S1, S2, S3, S4 and S5. A linear correlation was observed between the amounts of PCP and PCDDF removed and the initial amounts of these contaminants with the correlation coefficients of R<sup>2</sup> = 0.999 and R<sup>2</sup> = 0.950, respectively. In addition, it can be noticed that the performance of the alkaline leaching process did not attain

an asymptote for initial amounts varying from 2.1 to 4.8 mg for PCP and from 1,357 to 3,762 ng for PCDDF. The statistical analysis highlighted that this linear correlation was significant for both PCP and PCDDF removals ( $p$ -value =  $2.41 \times 10^{-11}$  for PCP and  $8.36 \times 10^{-7}$  for PCDDF).

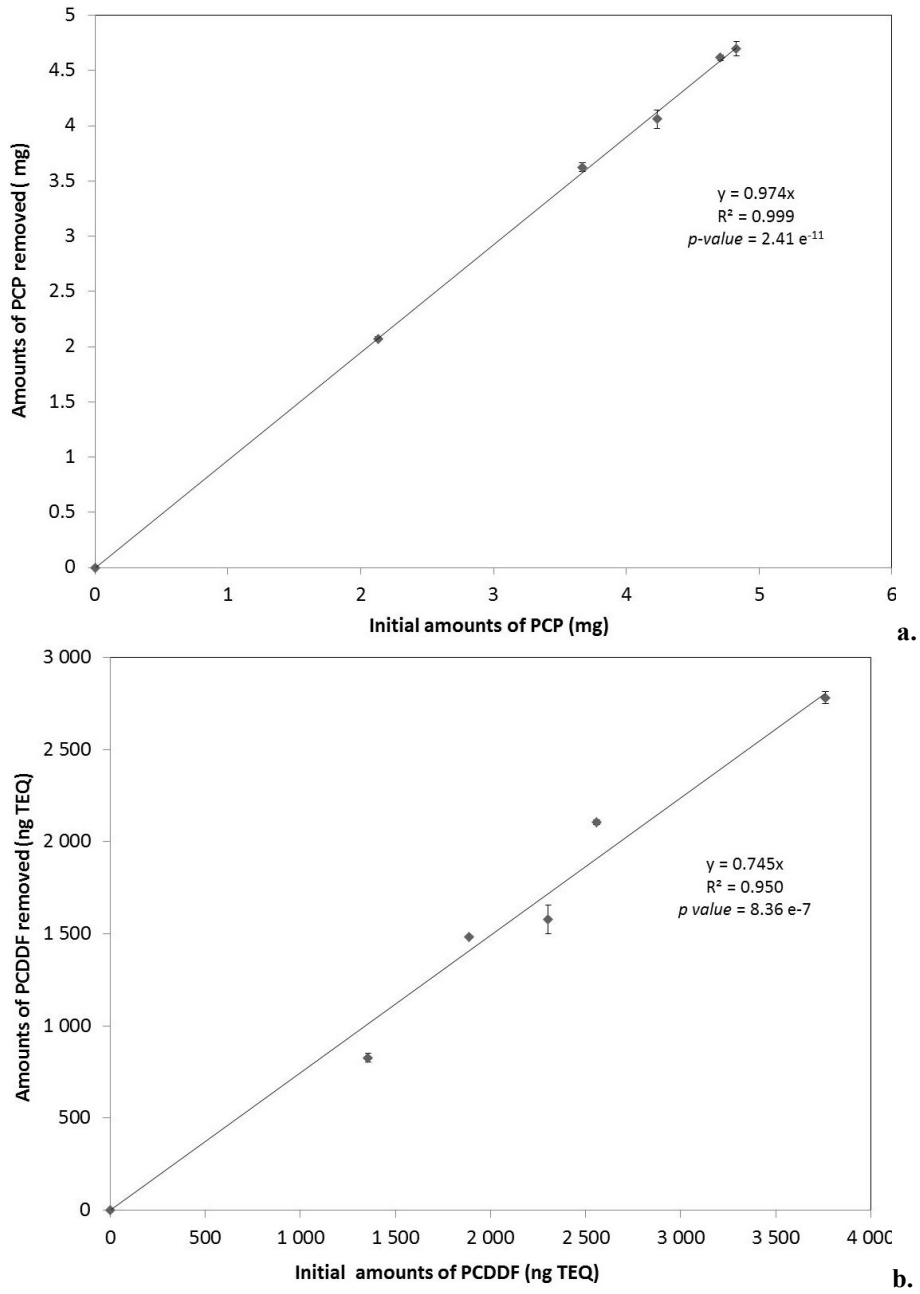
Studying the correlation of the amounts of both PCP and PCDDF removed ( $y$ ) with the initial amounts ( $x$ ) ( $y = a x + b$  or  $y = a x$ ), the results obtained indicated that the value at the origin ( $b$ ) can be neglected, as shown in the Equation 5-4 for PCP and the Equation 5-5 for PCDDF.

**Equation 5-4**                    **Amount of PCP removed = 0.974 x initial amount of PCP**

**Equation 5-5**                    **Amount of PCDDF removed = 0.745 x initial amount of PCDDF**

According to these Equations 5-4 and 5-5, it appeared that the linear coefficient ( $a$ ) was lower than 1 for both PCP ( $a = 0.974$ ) and PCDDF ( $a = 0.745$ ) regressions, indicating that a low loss of efficiency of the leaching process to remove these contaminants from the fine fraction was observed when increasing the initial amounts of these organic compounds. These equations can be used to estimate the amounts of PCP and PCDDF that can be removed from the fine fraction using this leaching process in the domain of initial concentrations studied.





**Figure 5-2** Correlation between the amounts of contaminant removed from the fine fraction and the initial amounts of PCP (a) and PCDDF (b) for the soils S1, S2, S3, S4 and S5

## 5.7.2 Influence of the nature of soils on the performance of the leaching process

### 5.7.2.1 Characterization of the soil samples

To evaluate the influence of the nature (TOC, TIC, pH, particle size distribution, industrial origin, initial contaminants levels) of the soil on the efficiency of the optimized leaching process, three soils (F1, F2 and F3) were sampled in three different industrial areas. Table 5-4 presents the physical and chemical characteristics of the fine fraction of each soil studied and the initial concentrations of As, Cr and Cu whereas the initial concentrations of PCP and PCDDF are presented in Figure 5-3. Important differences were observed between the mass proportions of the fine fractions from one soil to another one, estimated at 29%, 34% and 23% for F1, F2 and F3, respectively. It can be noticed that the pH of these fine fractions was quite similar, varying between 7.2 and 7.4. However, the TC varied from one soil to another one, with values estimated at 5.57, 2.22 and 0.56% for F1, F2 and F3, respectively. The TOC values were estimated at 1.64 and 2.11% for F1 and F2, respectively. Low TOC value (0.30%) was observed for the soil F3. The TIC values showed high differences (3.93, 0.12 and 0.26% for soils F1, F2 and F3, respectively). According to the results presented in Table 5-4, the contamination of the fine fractions studied by inorganic compounds was very low, with values ranging from 12 to 19 mg.kg<sup>-1</sup> for As, from 43 to 67 mg.kg<sup>-1</sup> for Cr and from 75 to 83 mg.kg<sup>-1</sup> for Cu. However, the concentrations of PCP and PCDDF measured in the fine fraction of the soils F1, F2 and F3 were estimated at 5.26, 2.52 and 1.42 mg.kg<sup>-1</sup> for PCP and 5,830 – 2,890 and 4,565 ng TEQ.kg<sup>-1</sup> for PCDDF, respectively (Figure 5-3).

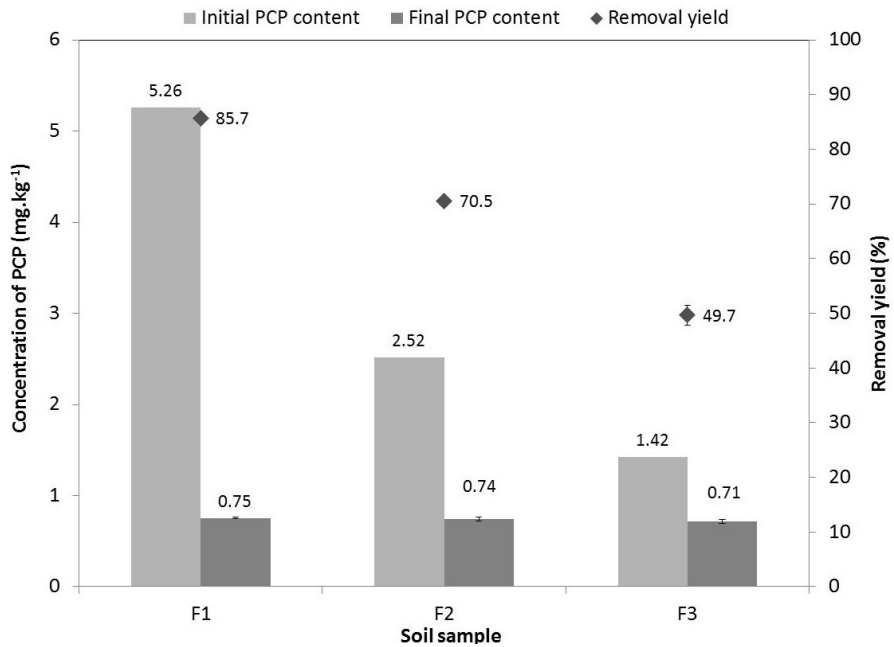
**Table 5-4 Soil parameters and contaminant contents in < 0.250 mm fraction of F1, F2 and F3 soils**

Soils	F1	F2	F3
<b>Parameters</b>			
Mass proportion (%)	29.0	34.0	23.3
pH in water at 25°C	7.27	7.21	7.36
Total carbon (%)	5.57	2.22	0.56
Total organic carbon (TOC - %)	1.64	2.11	0.30
Total inorganic carbon (TIC - %)	3.93	0.12	0.26
Clay (%)	10.3	2.70	1.80
Silt (%)	71.4	60.5	38.0
Sand (%)	18.3	36.8	60.2
Textural class	silty sand	silty sand	sandy silt
<b>Elements (g.kg<sup>-1</sup>)</b>			
Al	29.8	23.5	23.9
Ca	13.3	13.4	14.7
Fe	29.8	41.9	35.7
K	7.19	3.37	5.40
Mg	15.6	10.0	14.4
P	1.07	0.93	0.86
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	19	12	15
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	67	43	53
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	75	83	81

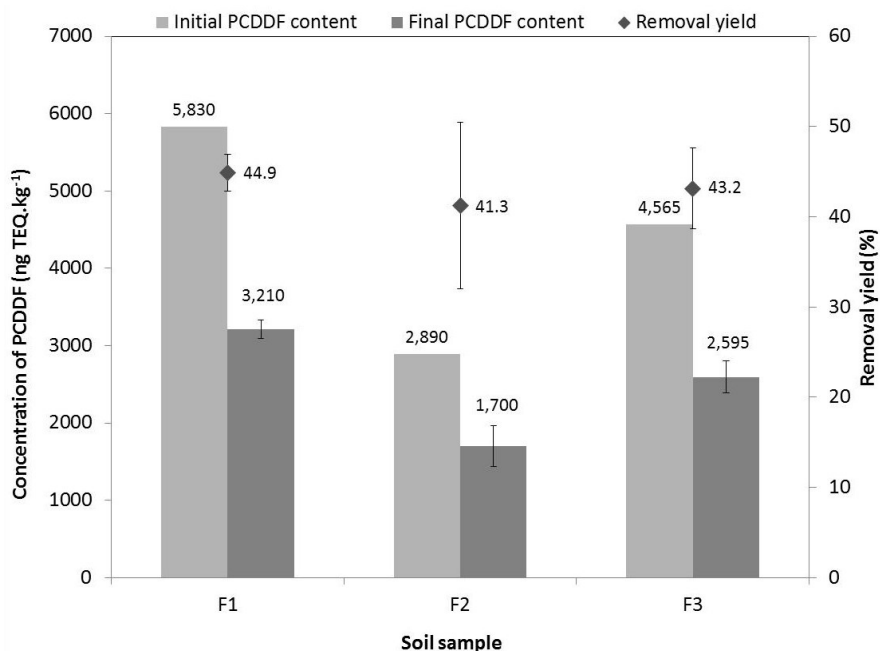
### 5.7.2.2 Leaching experiments

Three contaminated soils (F1, F2 and F3) with different TOC, TIC, particle size distribution and industrial origin were used in this section to determine the influence of the nature of the soil on the performances of the optimized leaching process. The results showed that the entire leaching process seemed to be relatively efficient to remove As and Cu from the fine fraction of all soils studied with removal yield varying between 49 and 57% for As and between 40 and 49% for Cu. However, low efficiencies of the leaching process to remove Cr were observed, with

removal yields ranging from 6 to 19%. These low removal yields can be explained by the low initial contents of these metals in the fine soil fraction and the form of Cr present in the soils as discussed earlier in the Section 5.6.2.2. These removal yields were lower than those observed by Metahni et al. (2016) after an alkaline leaching process (3 leaching steps, PD = 10%, T = 80°C, t = 2 h, [BW] = 3% (w.w<sup>-1</sup>), [NaOH] = 1.0 M) applied on the fine soil fraction (< 0.125 mm). Indeed, these authors observed the removals of 90% of As, 55% of Cr and 73% of Cu. The differences might be due to the lower concentration of NaOH used in the present study to reduce the costs related to the consumption of chemical products. Figure 5-3 presents the concentration of PCP (Fig. 5-3a) and PCDDF (Fig. 5-3b) measured in the fine soil fraction (< 0.250 mm) before and after treatment and the associated removal yields. Results showed that approximately 86 ± 1%, 71 ± 1% and 50 ± 2% of PCP and 45 ± 2%, 41 ± 9% and 43 ± 4% of PCDDF were removed from the soils F1, F2 and F3, respectively. The removal yields obtained for PCP were lower than those obtained for the soils S1, S2, S3, S4 and S5 (96-98%) (Section 5.6.1.2), which could be explained by the high initial concentration of PCP in the fine fractions of these soils (21-48 mg.kg<sup>-1</sup>) compared to those in soils the F1, F2 and F3 (1.42-5.26 mg.kg<sup>-1</sup>). Moreover, lower PCDDF removal yields were obtained for the soils F1, F2 and F3 with an average value of 43% compared to those obtained with the soils S1, S2, S3, S4 and S5 (71%). This can be explained by the lower initial concentrations in the soils F1, F2 and F3 (2,890, 4,565 and 5,830 ng TEQ kg<sup>-1</sup>) compared to the soil S1 to S5 (varied between 13,570 and 37,620 ng TEQ kg<sup>-1</sup>). A study carried out by Metahni et al. (2016) showed that the solubilization of PCP and PCDDF from the fine soil fraction varied from 59 to 100% of PCP and from 26 to 74% of PCDDF, depending on the nature of the soil and the initial concentration.



a.

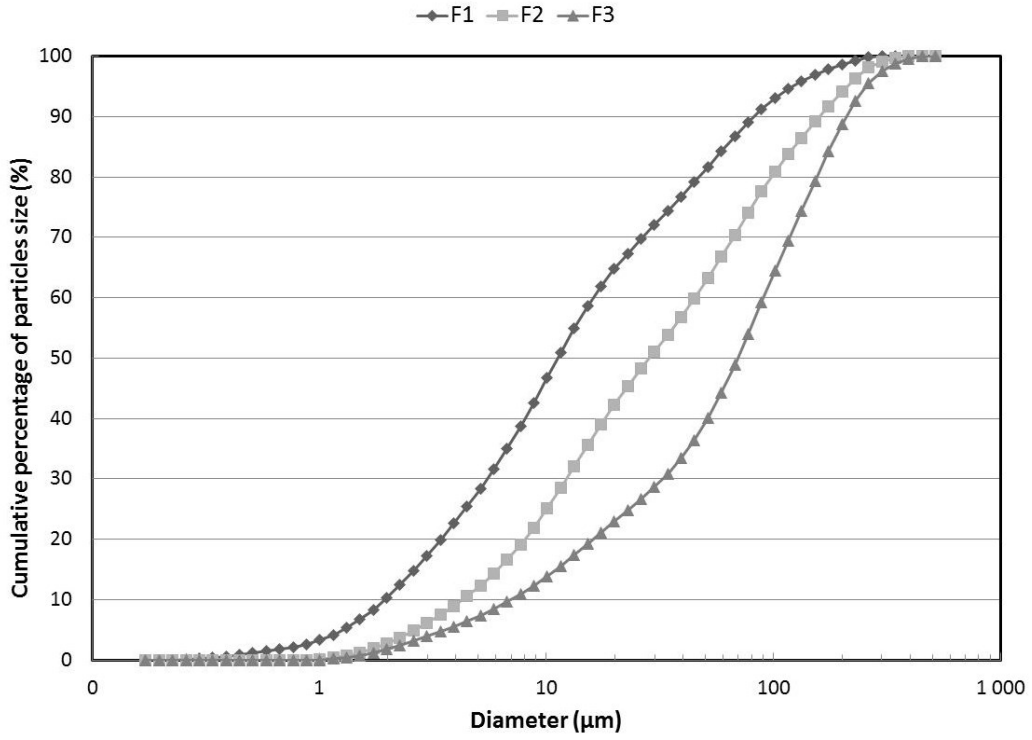


b.

**Figure 5-3** Initial and final concentrations of PCP (a) and PCDDF (b) measured in the fine fraction (< 0.250 mm) of the soils F1, F2 and F3 and the associated removal yields

According to the equality of means test (Student *t*-test), the *t*-values were estimated at 41.7 for PCP and 0.66 for PCDDF (comparison of soils F1 and F2), 33.4 for PCP and 0.61 for PCDDF (comparison of soils F1 and F3) and 18.7 for PCP and 0.32 for PCDDF (comparison of soils F2 and F3). These results showed that the calculated *t*-values were higher than 2.776 for the removal of PCP from one soil to another one. However, the *t*-values were lower than the theoretical *t*-value for the removal of PCDDF from the soils. This equality of means test revealed that the removal yields obtained for the PCP from the soils F1 (86%), F2 (71%) and F3 (50%) were significantly different. The difference between the removal yields of PCP from soils F1, F2 and F3 could be due to the different amounts of organic matter from one soil to another one which were 1.64% for F1, 2.11% for F2 and only 0.30% for F3. A plausible hypothesis is that organic contaminants (PCP) are adsorbed on the organic matter present in the soil (Bates et al., 2000; Subramanian, 2007). Moreover, several studies showed that under alkaline conditions, PCP is less likely to be bound to organic matter and is more soluble (Fabre et al., 1990; Xiao et al., 2008). Indeed, we can presume that the removal of PCP from the fine soil particles could depend on the organic matter content of the soil. These results showed that the nature of the soil seemed to not have a significant effect on the performance of the leaching process tested to remove PCDDF from the fine fraction of the soils studied.

Figure 5-4 presents the particle size distribution determined by laser particle sizer of the fine fraction of the soils studied. Results showed that 50% of the fine particles were lower than 11, 29 and 70  $\mu\text{m}$  for the soils F1, F2 and F3, respectively. Therefore, the soils F1 and F2 were classified as silty sand soils and F3 as sandy silt (Winegardner, 1995). It is known that smaller the particle size is; higher is the specific area. Consequently, the contact area between the basic solution ( $\text{OH}^-$ ) and the soil particles during the leaching is higher, which explain the higher removal yields obtained for the PCP for the soils F1 and F2 compared to the soil F3. Therefore, it appeared that the soil type particularly the concentration of organic matter and the particles size as well as the initial concentration may have a slight influence on the efficiency of the removal of both PCP and PCDDF from the fine soil fraction using an alkaline leaching process.



**Figure 5-4 Particle size distribution (%) of the fine fraction of the soils F1, F2 and F3**

## 5.8 Conclusions

The present work evaluate the influence of the soil parameters on the efficiencies of an alkaline leaching process to remove metals, PCP and PCDDF from the fine particles (< 0.250 mm) of contaminated soils. All alkaline leaching experiments were performed in triplicates with the optimal conditions (Three leaching steps: PD = 10% (w.w<sup>-1</sup>), [BW] = 3% (w.w<sup>-1</sup>), [NaOH] = 0.85 M, t = 2 h and T = 80°C) followed by two rinsing steps with water (PD = 10% (w.w<sup>-1</sup>), T = 20°C, t = 15 min). The first series of leaching tests were carried out to study the effect of the initial contaminant contents on the performances of the process to remove As, Cr, Cu, PCP and PCDDF from the contaminated soils (< 0.250 mm) using five lots of contaminated soils (S1, S2, S3, S4, and S5) sampled in five different locations on the same contaminated site and which have different initial concentrations of contaminants. These experiments showed that this leaching process seemed to be efficient to solubilize As with a removal yields (59 – 67%), regardless of the initial level of As in soils. However, the leaching process seemed to be not efficient to remove Cr (9.5 – 27%) and Cu (34 – 52%) from the different soils studied. Therefore, statistical analyses demonstrated that the amounts of organic contaminants removed were significantly correlated with the initial amounts of PCP and PCDDF ( $R^2 = 0.999$  for PCP and  $R^2 = 0.950$  for PCDDF,  $p$ -values < 0.05), regardless the initial level of contamination in the domain of initial concentrations studied (2.1 to 4.8 mg for PCP and between 1,360 and 3,760 ng for PCDDF).

The second series of tests was performed on three soils (F1, F2 and F3) sampled in three different industrial areas to study the influence of the nature (TOC, TIC, pH, particle size distribution, industrial origin, initial contaminants levels) of the soil on the efficiency of the optimized leaching process. The results showed moderate removal yields of As and Cu (49 – 57% As, 40 – 49% Cu) and low removals for Cr (6 – 19%). These low removal yields can be explained by the low initial contents of these metals in the fine soil fractions. Statistical analysis showed that the removal yields of PCDDF were significantly the same with an average of  $43 \pm 2\%$  for the soils F1, F2 and F3 concluding that the type of the soil seemed not to affect the performances of the alkaline leaching process. However, the PCP removal yields obtained varied from one soil to another one which were estimated at 86, 71 and 50% for the soils F1, F2



and F3, respectively. This difference could be due to the effect of the low initial contents of PCP, the organic matter content and the particle size distribution of the fine fraction (< 0.250 mm). Further studies should be performed to confirm/infirm these observations and to evaluate the potential of the alkaline leaching treatment at pilot scale.

### **Acknowledgements**

The work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada under grant RDCPJ 463019-14. The authors thank Myriam Chartier for its assistance to this project.

## 5.9 References

- Agency, U.E., 2009. Soil guideline values for dioxins, furans and dioxin like PCBs in soil. Science Report SC050021/Dioxins SGV, United Kingdom Environment Agency, Bristol, England, p. 22.
- ATSDR, 1998. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins (update). , in: U.S. Department of Health and Human Services, A., Georgia, USA, (Ed.), p. 721
- ATSDR, 2007. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for arsenic. , in: U.S. Department of Health and Human Services, A., Georgia, USA, (Ed.), p. 559
- ATSDR, 2011. Chromium toxicity. What is Chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, USA. 67.
- Bates, E.R., Sahle-Demessie, E., Grosse, D.W., 2000. Solidification/stabilization for remediation of wood preserving sites: treatment for dioxins, PCP, creosote, and metals. Remediation Journal 10, 51-65.
- Bergeron, M., 2009. Method of decontaminating soil. Canadian patent No. CA 6,915,908.
- Bouchard, S., 2001. Traitement du minerai. Les éditions "Le Griffon d'argile.
- Bruckmann, P., Hiester, E., Klees, M., Zetzsch, C., 2013. Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwestern Germany. Chemosphere 93, 1471-1478.
- CCME, 1997. Recommandations canadiennes pour la qualité des sols concernant le PCP: Environnement et santé humaine. , in: Report prepared by the Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, W., Manitoba, Canada, (Ed.), p. 61.
- CEAEQ, 2013. Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivaison avec l'anhydride acétique. MA. 400-Phé 1.0, Rév. 3, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada. 20.
- CEAEQ, 2014a. Détermination du pH : méthode électrométrique. MA. 100 – pH 1.1, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada. 11.
- CEAEQ, 2014b. Détermination des métaux et du phosphore assimilables : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA. 200 – Mét-P ass. 1.0, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, QC, Canada. 15.
- CEAEQ, 2015. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400-D.F. 1.1, Centre d'Expertise en Analyse

Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada. 33.

- Cornillon, P.A., Matzner-Lober, E., 2006. Régression : Théorie et applications, Statistique et probabilités appliquées, Springer Verlag, Paris, France, p. 302.
- Dhal, B., Thatoj, H., Das, N., Pandey, B., 2013. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. *Journal of hazardous materials* 250, 272-291.
- Duchesne, A., 2013. Recommandation pour la réhabilitation des sols contaminés d'un ancien site de traitement du bois. , Université de Sherbrooke, Québec, QC, Canada, , p. 87.
- Fabre, B., Ayele, J., Mazet, M., Lafrance, P., 1990. Removal of pentachlorophenol by adsorption onto various materials. The effect of organic co-adsorbates(Humic substances and lindane)[Adsorption du pentachlorophenol sur divers matériaux- Influence de coadsorbats organiques(substances humiques et lindane)]. *REV SCI EAU* 3, 277-292.
- Fendorf, S.E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma*. 67, 55-71.
- Guemiza, K., Mercier, G., Blais, J.-F., 2014a. Pilot-scale decontamination of small-arms shooting range soil polluted with copper, lead, antimony, and zinc by acid and saline leaching. *Journal of Environmental Engineering* 141, 04014054.
- Guemiza, K., Mercier, G., Blais, J.-F., 2014b. Pilot-scale counter-current acid leaching process for Cu, Pb, Sb, and Zn from small-arms shooting range soil. *Journal of soils and sediments* 14, 1359-1369.
- Hafsteinsdóttir, E.G., Camenzuli, D., Rocavert, A.L., Walworth, J., Gore, D.B., 2015. Chemical immobilization of metals and metalloids by phosphates. *Applied Geochemistry* 59, 47-62.
- Hedges, J.I., Stern, J.H., 1984. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnology and Oceanography* 29, 657-663.
- INERIS, 2005. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: PCP. INERIS, Paris, France, , p. 14.
- Jobin, P., Coudert, L., Taillard, V., Blais, J.-F., Mercier, G., 2016. Remediation of inorganic contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons from soils polluted by municipal solid waste incineration residues. *Environmental technology* 37, 1983-1995.
- Jobin, P., Mercier, G., Blais, J.-F., Taillard, V., 2015. Understanding the effect of attrition scrubbing on the efficiency of gravity separation of six inorganic contaminants. *Water, Air, & Soil Pollution* 226, 1-13.
- Khalil, A., Alquzweeni, S., Madhloom, H., 2015. Removal of Copper Ions from Contaminated Soil by Enhanced Soil Washing. *International Journal of Environmental Research* 9, 1141-1146.
- Kulkarni, P.S., Crespo, J.G., Afonso, C.A., 2008. Dioxins sources and current remediation technologies—a review. *Environment international* 34, 139-153.

- Lespagnol, G., 2003. Lixiviation du chrome, du cuivre et de l'arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. . École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Université Jean Monnet, France, , p. 212.
- Mercier, G., Blais, J.F., Guemiza, K., Metahni, S., Mercier, G., Chartier, M., Coudert, L., Tran, L.H., Besner, S., 2016. Decontamination process of soils and effluents polluted by inorganic and/or organic contaminants. Demande de brevet informelle au Canada, No.2.926.363, 06 avril 2016.
- Metahni, S., 2014. Décontamination à l'échelle pilote des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes, Mémoire. Québec, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, , p. 188.
- Metahni, S., Coudert, L., Chartier, M., Blais, J.F., Mercier, G., Besner, S., 2016. Pilot-scale decontamination of soil polluted with As, Cr, Cu, PCP and PCDDF by attrition and alkaline leaching. J. Environ. Eng. Div. ASCE
- Mouton, J., Mercier, G., Blais, J.-F., 2010. Laboratory-scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. Journal of Environmental Engineering 136, 1063-1074.
- Paria, S., 2008. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. Advances in Colloid and Interface Science 138, 24-58.
- Persson, Y., Lundstedt, S., Öberg, L., Tysklind, M., 2007. Levels of chlorinated compounds (CPs, PCPPs, PCDEs, PCDFs and PCDDs) in soils at contaminated sawmill sites in Sweden. Chemosphere 66, 234-242.
- Petavy, F., Ruban, V., Conil, P., Viau, J.Y., 2009. Attrition efficiency in the decontamination of stormwater sediments. Applied Geochemistry 24, 153-161.
- Reynier, N., Blais, J.-F., Mercier, G., Besner, S., 2013. Treatment of Arsenic-, Chromium-, Copper-and Pentachlorophenol-Polluted Soil Using Flotation. Water, Air, & Soil Pollution 224, 1-12.
- Reynier, N., Blais, J.F., Mercier, G., Besner, S., 2014. Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant. Environmental technology 35, 177-186.
- Reynier, N., Coudert, L., Blais, J.-F., Mercier, G., Besner, S., 2015. Treatment of contaminated soil leachate by precipitation, adsorption and ion exchange. Journal of Environmental Chemical Engineering 3, 977-985.
- Rivero-Huguet, M., Marshall, W.D., 2011. Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. Chemosphere 83, 668-673.
- Schacht, V.J., Grant, S.C., Escher, B.I., Hawker, D.W., Gaus, C., 2016. Solubility enhancement of dioxins and PCBs by surfactant monomers and micelles quantified with polymer depletion techniques. Chemosphere 152, 99-106.

- Subramanian, B., 2007. Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters. , Division of Research and Advanced Studies, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, USA,, p. 82.
- Team, R.C., 2014. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, ISBN 3-900051-07-0, Vienna, Austria, 2012, (ISBN 3-900051-07-0).
- USEPA, 2003. 40 CFR part 423. Steam electric power generating point source category - Appendix A - 126 Priority pollutants. Report EPA 821-R-06-015, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, , p. 128.
- USEPA, 2006. Consumer factsheet on copper. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, États-Unis.
- Winegardner, D.L., 1995. An introduction to soils for environmental professional, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA. 290.
- Xiao, Y.F., Liu, G.M., Dong, Y.L., Yin, L.L., 2008. Rapid Determination of Pentachlorophenol in Soil Samples Rock and Mineral Analysis 2, 117-119.
- Xing, W., Hendriks, C., 2006. Decontamination of granular wastes by mining separation techniques. Journal of Cleaner Production 14, 748-753.



## **ANNEXE 1**





**RÉCAPITULATIF DES PROCÉDÉS THERMIQUES, BIOLOGIQUES ET CHIMIQUES DÉVELOPPÉS À L'ÉCHELLE LABORATOIRE POUR L'ENLÈVEMENT DU PCP ET DES PCDDF À PARTIR DE DIFFÉRENTS TYPES DU SOL**

Technologies de traitement et conditions opératoires	Concentrations initiales	Rendements d'enlèvement (%)	Références
<b>Désorption thermique</b>			
Présence de nanoparticules de fer zéro valent (1%) ou CaO (10%), T = 200 - 280°C, t = 60 min	[PCDDF] <sub>0</sub> = 1 800 µg.kg <sup>-1</sup>	PCDDF : > 90	Lundin et al. (2013)
Dans une atmosphère d'azote, T = 200 - 400°C, t = 30 min	[PCP] <sub>0</sub> = 2 900 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : > 70	Thuan et al. (2013)
T = 350°C, t = 40 min	[PCP] <sub>0</sub> = 90 ± 5,7 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : > 90	Thuan et Chang (2012)
40 g de sol, Four primaire : T = 750 - 850°C, t = 1 h Four secondaire: T = 1 200°C, t = 3 sec	[PCDDF] <sub>0</sub> = 36 000 µg I-TEQ.kg <sup>-1</sup>	PCDDF : > 99,99	Lee et al. (2008)
<b>Traitement biologique</b>			
0,5 g de la biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> , <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 7 j	[PCP] <sub>0</sub> = 10 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 10 - 20	Dercovà et al. (2007)
0,5 g de la biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> , <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 14 j		PCP : 20 - 65	
0,5 g de la biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> , <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 28 j		PCP : 40 - 65	
0,5 g de la biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> , <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 7 j	[PCP] <sub>0</sub> = 100 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 5 - 20	
0,5 g de la biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> , <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 14 j		PCP : 5 - 10	
0,5 g de la biomasse ( <i>Micrococcus varius</i> , <i>Comamonas testoteroni</i> ) par kg de sol, T = 28°C, t = 28 j		PCP : 20 - 40	
Biomasse : <i>Trametes versicolor</i> , t = 175 semaines	[PCP] <sub>0</sub> = 1 000 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 75	Walter et al. (2005)
Incubation : T = 25°C, 15 semaines, 30 g de la biomasse ( <i>Stropharia rugosoannulata</i> ) par 40 g de sol	[PCP] <sub>0</sub> = 300 mg.kg <sup>-1</sup> [PCDDF] <sub>0</sub> = 24 000 ng.kg <sup>-1</sup>	PCP : 73 PCDDF : 13	Valentin et al. (2013)
600 mg de nanoparticules du fer biométallique (BioCAT) en suspension avec 2 g de sol, T = 25 ± 1°C, t = 21 j	[PCP] <sub>0</sub> = 85 ± 6 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 90	Dien et al. (2013)
Biomasse : <i>Trametes versicolor</i> , t = 175 semaines	[PCP] <sub>0</sub> = 1 000 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 75	Walter et al. (2005)

Technologies de traitement et conditions opératoires	Concentrations initiales	Rendements d'enlèvement (%)	Références
<b>Traitement biologique</b>			
20 g de sol, 1 mL de sodium minérale, 5 mL de <i>P. mendocina</i> NSYSU de la solution souche, pH = 7,5 ([NaOH] = 1 N), bioréacteur anaérobie (20% H <sub>2</sub> et 80 % CO <sub>2</sub> ), dans l'obscurité, T = 20°C, t = 65 j, avec addition de la lécithine	[OCDD] <sub>0</sub> = 20 - 200 ng.kg <sup>-1</sup>	OCDD: 71	Tu et al. (2014)
5 kg du sol, 20 L d'un milieu minéral, 1 L de <i>P. mendocina</i> NSYSU solution souche, pH = 7 ([NaOH] = 1 N), bioréacteur anaérobie (20% H <sub>2</sub> et 80 % CO <sub>2</sub> ), dans l'obscurité, T = 20°C, t = 75 j, avec addition de lécithine		OCDD: 75	
20 mL d'un milieu minéral ( <i>Proteobacteria</i> , <i>Actinobacteria</i> et <i>Planctomyctes</i> ) avec 10 g de sol, T = 28°C dans l'obscurité, t = 6 semaines	[OCDD] <sub>0</sub> = 1 570 - 1 654 μmol.kg <sup>-1</sup> [OCDF] <sub>0</sub> = 683 - 913 μmol.kg <sup>-1</sup> [1,2,3,4,6,7,8-HpCDF] <sub>0</sub> = 80 - 88 μmol.kg <sup>-1</sup>	OCDD : < 1% OCDF : 99,9 HpCDF : 95,8 - 99,7	Chen et al. (2013)
<b>Déchloration chimique et mecano-chimique</b>			
7 g d'un mélange de sol, ratio Cl (PCP du sol)/CaO = 1/4, billes en acier inoxydable ou en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , en présence de SiO <sub>2</sub> , t = 1 h, 400 rpm, température ambiante	n.c.	PCP : 98,4	Wei et al. (2009)
3 traitements mécano-chimiques en présence de CaO (ratio sol: CaO = 1 : 20), 700 rpm, t = 15 min	n.c.	OCDD : > 99 OCDF : > 99	Nomura et al. (2005)
<b>Extraction avec des solvants</b>			
Sol/diméthylether ratio = 1/1, T = 48°C, t = 25 min, P = 150-350 psi	[PCP] <sub>0</sub> = 1 490 mg.kg <sup>-1</sup> [PCDDF] <sub>0</sub> = 15 600 μg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 95,1 PCDDF : 95,2	Sahle-Demessie et al. (2000)
<b>Lavage chimique</b>			
Eau / MeOH = 100/0, T = 25°C	[PCP] <sub>0</sub> = 99 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 50	Khodadoust et al. (1999)
Eau / MeOH = 50/50, T = 25°C		PCP : 88	
Eau / MeOH = 5/95, T = 25°C		PCP : 81	
Eau / MeOH = 0/100, T = 25°C		PCP : 52	
Sol/solution ratio = 1/20, [acide lactique] = 25 %, T = 25°C, 24 h	[PCP] <sub>0</sub> = 100 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 85	Subramanian (2007)
Sol/solution ratio = 1/8, NaOH, pH = 12,5, T = 25°C, t = 20 min	n.c.	PCP : > 90	Xiao et al. (2008)

n.c. : non communiqué

Technologies de traitement et conditions opératoires	Concentrations initiales	Rendements d'enlèvement (%)	Références
<b>Lavage chimique</b>			
Sol/solution ratio = 1/6, T = 49°C, pH = 9, Surfactant Makon 12 = 3% (w.w <sup>-1</sup> )	[PCP] <sub>0</sub> = 1 206 mg.kg <sup>-1</sup> [PCDDF] <sub>0</sub> = 29 µg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 82,6 PCDDF : 10,3 PCP : 63,5 PCDDF : 17,2 PCP : 70,1 PCDDF : 20,7	Sahle-Demessie et al. (2000)
Sol/solution ratio = 1/6, T = 49°C, pH = 9, Surfactant Ipegal CA 720 = 3% (w.w <sup>-1</sup> )			
Sol/solution ratio = 1/6, T = 49°C, pH = 9, Sans Surfactant			
Sol/solution ratio = 1/3, 10 cycles de lavage avec 75% éthanol, T = 60°C, t = 30 min	[PCDD/F] <sub>0</sub> = 29 µg.kg <sup>-1</sup>	PCDDF : 80 - 98	Jonsson et al. (2010)
5 g de sol, 0,25 g du polymère (Hytrel 8206), 5 mL d'eau du robinet, T = 25°C, 320 rpm, t = 24 h	[PCP] <sub>0</sub> = 639 mg.kg <sup>-1</sup> [PCP] <sub>0</sub> = 2 522 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 87 PCP : 77	Tomei et al. (2015)
10 g de sol, 1 L de solution contenant un surfactant anionique SDS (0,5 – 1,0 CMC), [NaClO <sub>4</sub> ] = 0,01 N, T = 24°C, t = 6 h	[PCP] <sub>0</sub> = 452 mg.kg <sup>-1</sup> [PCP] <sub>0</sub> = 460 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 80 - 84 PCP : 72 - 92	You et Lui (1996)
Sol/eau ratio = 0,14 - 1,02 g/mL, surfactant non ionique Tergipol NP10 (50 g.L <sup>-1</sup> ), T = 23°C, t = 7 - 26 j	[PCP] <sub>0</sub> = 200 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 87	Park et Bielefeldt (2003)
Triton X-100 (non ionique) 1 % JBR 425 (anionique) 1%	[PCP] <sub>0</sub> = 1 000 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 85 PCP : 60	Mulligan et Eftekhari (2003)
<b>Lavage chimique</b>			
T = 30°C, pH = 6,5, [SDS] = 0,0012 M	[PCP] <sub>0</sub> = 332 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 74,7	Banerji et al. (1993)
T = 30°C, pH = 6,5, [SDS] = 0,0015 M	[PCP] <sub>0</sub> = 224 mg.kg <sup>-1</sup>	PCP : 30,4	
T = 30°C, pH = 6,5, [SDS] = 0,0030 M		PCP : 89,7	
Extraction avec un surfactant non ionique 5% (Polyoxyéthylène 10 Lauryl éther) assisté par micro-ondes, t = 3 min, P = 700 W	n.c.	PCP : 100	Santana et al. (2005)

*n.c.* : non communiqué



## **ANNEXE 2**



**RÉCAPITULATIF DES PROCÉDÉS THERMIQUES, BIOLOGIQUES ET CHIMIQUES DÉVELOPPÉS À L'ÉCHELLE LABORATOIRE POUR L'ENLÈVEMENT DE L'AS, DU CR ET/OU DU CU À PARTIR DE DIFFÉRENTS TYPES DU SOL**

<b>Technologies de traitement et conditions opératoires</b>	<b>Concentration initial (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coûts (\$.t<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rendement d'extraction (%)</b>	<b>Références</b>
<b>Techniques physiques</b>				
Prétraitement par attrition (t = 10 min, 2 000 rpm), suivi par: Fraction 53 - 500 µm : Table à secousses (DP = 70%) Fraction 500 - 2 000 µm: Jig (densité de barrières Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ; ρ = 3,2 g.cm <sup>-3</sup> )	[Pb] <sub>0</sub> = 5 647 [Cu] <sub>0</sub> = 366 [Pb] <sub>0</sub> = 45 478 [Cu] <sub>0</sub> = 13 531	n.c.	Pb : 92 Cu : 84 Pb : 94 Cu : 98	Laporte-Saumure et al. (2010)
Fraction 63 - 850 µm : Table à secousses	[Pb] <sub>0</sub> = 3 500 [Cu] <sub>0</sub> = 6 090	n.c.	Pb : 61 Cu : 52	Mercier et al. (2002)
Fraction 850 - 2 000 µm : Jig	[Pb] <sub>0</sub> = 2 900 [Cu] <sub>0</sub> = 11 100		Pb : 70 Cu : 89	
Fraction 63 - 2 000 µm : Table à secousses (PD = 20%) Fraction 63 - 2 000 µm : prétraitement par attrition (DP = 75 - 80%, t = 15 min, 1 100 rpm), Table à secousses (DP = 20%)	[Cu] <sub>0</sub> = 904	n.c.	Cu : 88,7 Cu : 95,6	Marino et al. (1997)
Séparation magnétique à haute intensité : intensité = 0,1 A	[Cu] <sub>0</sub> = 121 [Cr] <sub>0</sub> = 598	n.c.	Cu : > 95 Cr : > 85	Rikers et al. (1998)
Fraction 63 - 2 000 µm : Attrition (DP = 70%, t = 5 min, 2 100 rpm) comme un prétraitement suivi par séparation avec milieu dense (d = 1,9 - 2,9)	[Cu] <sub>0</sub> = 7 458	n.c.	Cu : 64,8 Cu : 83,8	Mercier et al. (2001)
Fraction < 250 µm: Flottation (3 étapes de flottation, DP = 10%, [potassium xanthate]=1,2 g.kg <sup>-1</sup> , [méthyl isobutyl carbinol]=0,24 g.kg <sup>-1</sup> , t = 4-6 min, 1 050 rpm, débit d'air = 4 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	[Cu] <sub>0</sub> = 1 280 - 1 360	n.c.	Cu : 61 - 70  Cu : 27 - 33	Veetil et al. (2014)
Fraction : 250 - 2 000 µm : Table de Wilfley (DP = 20%, débit = 200 g.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )			Cu : non efficace	
Fraction > 2 000 µm : prétraitement par attrition (DP = 20% (v.v <sup>-1</sup> ), t = 10 min, 2 000 rpm), colonne à séparation physique				
Fraction 125 - 10,000 µm : Attrition (ratio sol/eau = 3/2, t = 20 min, 1 500 rpm) en amont d'une Table de Wilfley	[Cu] <sub>0</sub> = 3 030	116	Cu : 63	Bisone et al. (2013a)

*n.c.* : non communiqué

Technologies de traitement et conditions opératoires	Concentration initial (mg.kg <sup>-1</sup> )	Coûts (\$ .t <sup>-1</sup> )	Rendement d'extraction (%)	Références
<b>Lavage du sol</b>				
Sol/Liquide ratio = 30 g.L <sup>-1</sup> , t = 1 h, [HCl] = 1 à 6 M	[As] <sub>0</sub> = 8 [Cu] <sub>0</sub> = 4	n.c.	As : 64 - 92 Cu : 41 - 51	Moutsatsou et al. (2006)
Sol/Liquide ratio = 30 g.L <sup>-1</sup> , t = 1 h, [EDTA] = 0,1 M			As : 13 Cu : 41	
Sol/Liquide ratio = 30 g.L <sup>-1</sup> , t = 1 h, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 6 M			As : 80 Cu : 30	
300 g de sol, ratio S/L = 1/1, acide oxalique (0,47 M), t = 10 min, pH = 3,4	[As] <sub>0</sub> = 105	n.c.	As : 74	Elgh-Dalgren et al. (2009)
Sol/Liquide ratio = 1/1, t = 1 h, HNO <sub>3</sub>			As : 1	
Sol/Liquide ratio = 1/1, t = 1 h, NaOH			As : 35	
Sol/Liquide ratio = 1/1, t = 1 h, mgDA			As : 3	
2 g de sol, 25 mL d'une solution d'acide citrique, NaOH (1 N) pH = 5,5, t = 24 h, 200 rpm	[Cu] <sub>0</sub> = 40	n.c.	Cu : 50	Bassi et al. (2000)
50 g de sol, DP = 20%, t = 6 h, [HCl] = 2 M, 300 rpm	[As] <sub>0</sub> = 1 710	n.c.	As > 99	Jang et al. (2007)
50 g de sol, DP = 20%, t = 6 h, [NaOH] = 2 M, 300 rpm			As > 99	
40 kg de sol, Sol/Liquide ratio = 1/10, pH 2 - 3, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[As] <sub>0</sub> = 41	n.c.	As : 70	Ko et al. (2005)
40 kg de sol, Sol/Liquide ratio = 1/10, pH 2 - 3, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			As : 75	
40 kg de sol, Sol/Liquide ratio = 1/10, pH 2 - 3, HCl			As : 63	
Fraction < 53 µm : 250 g de sol, 1 L d'une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,7 M) et NaCl (5,5 M), t = 25 min	[Cu] <sub>0</sub> = 1 800 - 3 800	n.c.	Cu : 21 - 39	Laporte-Saumure et al. (2010)
20 g de sol (fraction < 125 µm) dans 200 mL d'une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M) et NaCl (4 M), trois étapes de lixiviation, t = 1 h, T = 20°C	[Cu] <sub>0</sub> = 1 800 - 3 800	n.c.	Cu : 83	Lafond et al. (2013)
2 kg de sol, 18 L d'une solution de lavage (DP =10%, [NaCl] = 4 M), trois étapes de lavage, t = 1 h, T = 20°C	[Cu] <sub>0</sub> = 418 - 1 015	287		Guemiza et al. (2015a)
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,125 M			Cu : 96 - 97	
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,250 M			Cu : 86 - 92	
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,500 M			Cu : 91 - 92	

*n.c.* : non communiqué



Technologies de traitement et conditions opératoires	Concentration initial (mg.kg <sup>-1</sup> )	Coûts (\$ .t <sup>-1</sup> )	Rendement d'extraction (%)	Références
<b>Lavage du sol</b>				
2 g de sol dans 40 mL de la solution de lavage, T = 25°C, t = 24 h, [EDTA] = 0,01 à 1 M	[As] <sub>0</sub> = 4 120 - 4 590	n.c.	As : 65 - 80	Lee et al. (2004)
EDTA, DTPA, acide citrique et acide tartrique, t = 24 h, pH = 2,1 à 9,0	[Cu] <sub>0</sub> = 926	n.c.	Cu : 75 - 99,9	Wasay et al. (1998)
Biosurfactant lipopeptidique (8 g.L <sup>-1</sup> ) (CMC = 0,03%)	[Cu] <sub>0</sub> = 133	n.c.	Cu : 96,8	Rufino et al. (2012)
300 g de sol, L/S ratio = 1/1, agent chélatant mgDA (0,213 M), surfactant non-ionique AG (3,2 × CMC), Ca(OH) <sub>2</sub> , T = 50°C, t = 10 min	[As] <sub>0</sub> = 105	n.c.	As : 86	Elgh-Dalgren et al. (2009)
3 g de sol, 20 mL EDTA (2 mm), Brij 98 à 30 g.L <sup>-1</sup>	[Cr] <sub>0</sub> = 534 [Cu] <sub>0</sub> = 2 732	n.c.	Cr : 42 Cu : 49	Ehsan et al. (2006)
L/S ratio = 10/1 (v.v <sup>-1</sup> ), cinq étapes de lavage, biosurfactant lipopeptidique (0,25%), [NaOH] = 1%, pH = 10, t = 24 h	[Cu] <sub>0</sub> = 420	n.c.	Cu : 70	Mulligan et al. (1999)

*n.c.* : non communiqué



## **ANNEXE 3**



**RÉCAPITULATIF DES PROCÉDÉS CHIMIQUES DÉVELOPPÉS À L'ÉCHELLE LABORATOIRE POUR L'ENLÈVEMENT SIMULTANÉ DES CONTAMINANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES À PARTIR DE DIFFÉRENTS TYPES DU SOL**

Technologies de traitement et conditions opératoires	Concentration initiale	Coûts (\$·t <sup>-1</sup> )	Rendement d'enlèvement (%)	Références
<b>Lavage du sol</b>				
5 g de sol, 25 mL de solution d'extraction (combinaison de Tween 80 (surfactant non ionique) 5% et EDTA (0,2 M) ou acide citrique (1 M), T = 25°C, t = 24 h, 250 rpm	[Ni] <sub>0</sub> = 14 - 18,6 mg.kg <sup>-1</sup> [Zn] <sub>0</sub> = 84 - 776 mg.kg <sup>-1</sup> [Pb] <sub>0</sub> = 51 - 1 478 mg.kg <sup>-1</sup> [Phe <sup>1</sup> ] <sub>0</sub> = 193 - 260 mg.kg <sup>-1</sup>		Ni : 50 - 68 Zn : 69 - 88 Pb : 47 - 89 Phe : 81 - 98	Maturi et Reddy (2008)
5 g de sol, 25 mL de solution d'extraction, T = 25°C, t = 24 h 5% d'un surfactant non-ionique (Igepal CA 720) 5% d'un surfactant non-ionique (Tween 80), 0,2 M EDTA 1 M acide citrique	[Zn] <sub>0</sub> = 84,4 mg.kg <sup>-1</sup> [Pb] <sub>0</sub> = 50,6 mg.kg <sup>-1</sup> [Phe] <sub>0</sub> = 260 mg.kg <sup>-1</sup>		Phe: 76 Phe: 100 Zn : 100 Pb : 100	Khodadoust et al. (2005)
100 g de sol dans 200 mL d'une solution de lavage ([S,S]-EDDS à 0,1 M, Brij 98 à 2%), pH = 9, t = 20 min	[As] <sub>0</sub> = 230 mg.kg <sup>-1</sup> [Cr] <sub>0</sub> = 190 mg.kg <sup>-1</sup> [Cu] <sub>0</sub> = 290 mg.kg <sup>-1</sup> [PCP] <sub>0</sub> = 5 mg.kg <sup>-1</sup>	137 000	As : 70 Cr : 75 Cu : 80 PCP : 90	Riveiro-Huguet et Marshall (2011)
10 g du sol dans 100 mL de solution de lavage (DP = 10% (v.v <sup>-1</sup> ), 1 200 rpm, t = 60 min, T = 60°C, 3 étapes de flottation, BW = 1% (v.v <sup>-1</sup> ), [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1 N)	[As] <sub>0</sub> = 50 - 250 mg.kg <sup>-1</sup> [Cr] <sub>0</sub> = 35 - 220 mg.kg <sup>-1</sup> [Cu] <sub>0</sub> = 80 - 350 mg.kg <sup>-1</sup> [PCP] <sub>0</sub> = 2,5 - 30 mg.kg <sup>-1</sup>		As : 82 - 93 Cr : 30 - 80 Cu : 79 - 90 PCP : 36 - 78	Reynier et al. (2013a)
100 g de sol dans 100 mL de solution de lavage (DP= 10% (p.v <sup>-1</sup> ), t = 2 h, T = 80°C, 3 étapes de lixiviation, [BW] = 1% (p.p <sup>-1</sup> ), [NaOH] = 1 N, pH >13)	[As] <sub>0</sub> = 50 - 250 mg.kg <sup>-1</sup> [Cr] <sub>0</sub> = 35 - 220 mg.kg <sup>-1</sup> [Cu] <sub>0</sub> = 80 - 350 mg.kg <sup>-1</sup> [PCP] <sub>0</sub> = 2,5 - 30 mg.kg <sup>-1</sup> [PCDDF] <sub>0</sub> = 1 375 - 6 289 ng.kg <sup>-1</sup>	600	As : 60 Cr : 32 Cu : 77 PCP : 87 PCDDF : 25-74	Reynier et al. (2013b)

<sup>1</sup>Phe : Phénanthrène



## **ANNEXE 4**





**RÉCAPITULATIF DES PROCÉDÉS BIOLOGIQUES, THERMIQUES, PHYSIQUES ET CHIMIQUES DÉVELOPPÉS ET APPLIQUÉS À L'ÉCHELLE PILOTE POUR L'ENLÈVEMENT SIMULTANÉ DES CONTAMINANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES À PARTIR DE DIFFÉRENTS TYPES DU SOL**

<b>Technologies de traitement et conditions opératoires</b>	<b>Concentration initiale</b>	<b>Coûts (\$·t<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rendement d'extraction (%)</b>	<b>Références</b>
<b>Traitement biologique</b>				
Prétraitement par lavage en présence d'un flocculant + Process Biotrol®	n.c.	n.c.	PCP : 96 - 98	US EPA (1992)
<b>Traitement thermique</b>				
CaO (10%), capacité de traitement = 40 - 80 kg.h <sup>-1</sup> , T = 400°C	[PCP] <sub>0</sub> = 2 900 mg.kg <sup>-1</sup> [PCDD/F] <sub>0</sub> = 75 µg.kg <sup>-1</sup>	n.c.	PCP : >99,9% PCDD/F : 97,9%	Speir et al. (1997)
CaO (10%), capacité de traitement = 40-80 kg/h, T = 450°C			PCP : >99,9% PCDD/F : 99,9%	
Traitement sur site de 65 000 tonnes de sol sec contaminé par du PCP et des PCDDF, T > 540°C, 17 - 25 tonnes de sol par heure	[PCP] <sub>0</sub> = 500 mg.kg <sup>-1</sup> [PCDD/F] <sub>0</sub> = 15 µg.kg <sup>-1</sup>	370	n.c.	Young et al. (2000)
Combustion première, traitement du sol, T = 650 - 800°C, t = 20 min, combustion secondaire, traitement des gaz, T = 1 000°C, condensation, neutralisation, oxydation des gaz et traitement avec charbon actif, 3 sec	Niveaux élevés de PCP et PCDDF	400 -800	PCP : >99,99% PCDD/F : 99,99%	Récupère Sol (2015)
<b>Traitements physiques et chimiques</b>				
2 kg de sol (< 125 µm), trois étapes de lavage (DP = 10%, t = 2 h, T = 80°C, [BW] = 0,5-3,0% (v.v <sup>-1</sup> ), [NaOH] = 1,0-1,5 M)	[As] <sub>0</sub> = 65 - 142 mg.kg <sup>-1</sup> [Cr] <sub>0</sub> = 156 - 188 mg.kg <sup>-1</sup> [Cu] <sub>0</sub> = 90 - 215 mg.kg <sup>-1</sup> [PCP] <sub>0</sub> = 11 - 35 mg.kg <sup>-1</sup> [PCDDF] <sub>0</sub> = 1 210 - 13 100 ng.kg <sup>-1</sup>	425	As : 87 - 95% Cr : 50 - 72% Cu : 73 - 84% PCP : 52 - 99,9% PCDD/F : 26 - 74%	Metahni (2014)
[NaCl] = 5 M, [CAS] = 0,5%, pH = 3		n.c.	HAP : 86 - 99,9% Pb : 78%	Taillard (2010)

*n.c.: non communiqué.*



## **ANNEXE 5**



**RÉCAPITULATIF DES PROCÉDÉS BIOLOGIQUES, THERMIQUES, PHYSIQUES ET CHIMIQUES DÉVELOPPÉS ET APPLIQUÉS À L'ÉCHELLE COMMERCIALE POUR L'ENLÈVEMENT DE L'AS, DU CR, DU CU, DU PCP ET/OU DES PCDDF À PARTIR DE DIFFÉRENTS TYPES DU SOL**

<b>Compagnie</b>	<b>Pays</b>	<b>Contaminant</b>	<b>Technologie</b>	<b>Efficacité (%)</b>	<b>Capacité (t.an<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coûts (\$·t<sup>-1</sup>)</b>	<b>Références</b>
Arcadis Geroaghty et Miller	UK	PCDDF, PCBs, Hg, Pb	STRATEX Process: technologie <i>ex-situ</i> (désorption thermique suivie par une extraction à la vapeur (PCDDF, PCBs, Hg) et solidification/stabilisation (métaux non volatils)). <b>Technologie plus disponible.</b>	n.c.	50 000	125 - 150	Lehr (2004)
BioGenesis Enterprises Inc.	USA	PCDDF, PCBs, Heavy metals	Nettoyage et biodégradation améliorée par un processus en deux étapes suivies d'une étape d'oxydation	85% PCDDF, faible efficacité pour As	n.c.	40 - 200	Lehr (2004); Biogenesis (2008)
Horizon Environnement Inc.	Canada	PCP	Désorption thermique à température élevée	99,99%	n.c.	n.c.	Horizon Environnement (2015)
		As, Cr, Cu	Enfouissement sécuritaire dans des cellules de confinement	n.a.	n.c.	n.c.	
Stablex	Canada	PCP, PCDDF	Enfouissement sécuritaire dans des cellules de confinement si les contaminants organiques sont inférieurs à 30% (v.v <sup>-1</sup> )	n.a.	100 000	n.c.	Stablex (2016)
		As, Cr, Cu	Enfouissement sécuritaire dans des cellules de confinement	n.a.	100 000	n.c.	Stablex (2016)

Compagnie	Pays	Contaminant	Technologie	Efficacité (%)	Capacité (t.an <sup>-1</sup> )	Coûts (\$·t <sup>-1</sup> )	Références
Récupère-Sol	Canada	PCP, PCDDF	Désorption thermique à 600 - 850°C suivie par traitement des gaz à 1 000°C	99,99%	100 000	n.c.	Récupère-Sol (2015)
DEC	Belgique	PCP, PCDDF, Métaux	Traitement thermique ou solidification/stabilisation	65 - 90%	400 000	n.c.	DEC (2015)
CleanEarth Technologies	Canada	Métaux lourds	Traitement chimique	n.c.	n.c.	n.c.	CleanEarth (2015)
Tecosol	Canada	Métaux lourds, HAP, BPC	Procédé Metox - Flottation dans une solution acide en présence d'un surfactant	n.c.	n.c.	n.c.	Tecosol (2015)
ETG Environmental Technologies	USA/Canada	PCDDF, PCP, PCB	<i>In-situ</i> ou <i>ex-situ</i> , extraction des vapeurs du sol	n.c.	n.c.	n.c.	ETG (2015)
Bennett Environmental Inc.	Canada	PCDDF, PCP, PCB, créosote	Traitement thermique	99,999%	200 000	n.c.	Lehr (2004)