

Université du Québec

INRS-Eau, Terre et Environnement

**DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ
EX-SITU DE RÉCUPÉRATION DES HYDROCARBURES
DANS DES SÉDIMENTS FINS CONTAMINÉS**

**Par
Macoura Koné**

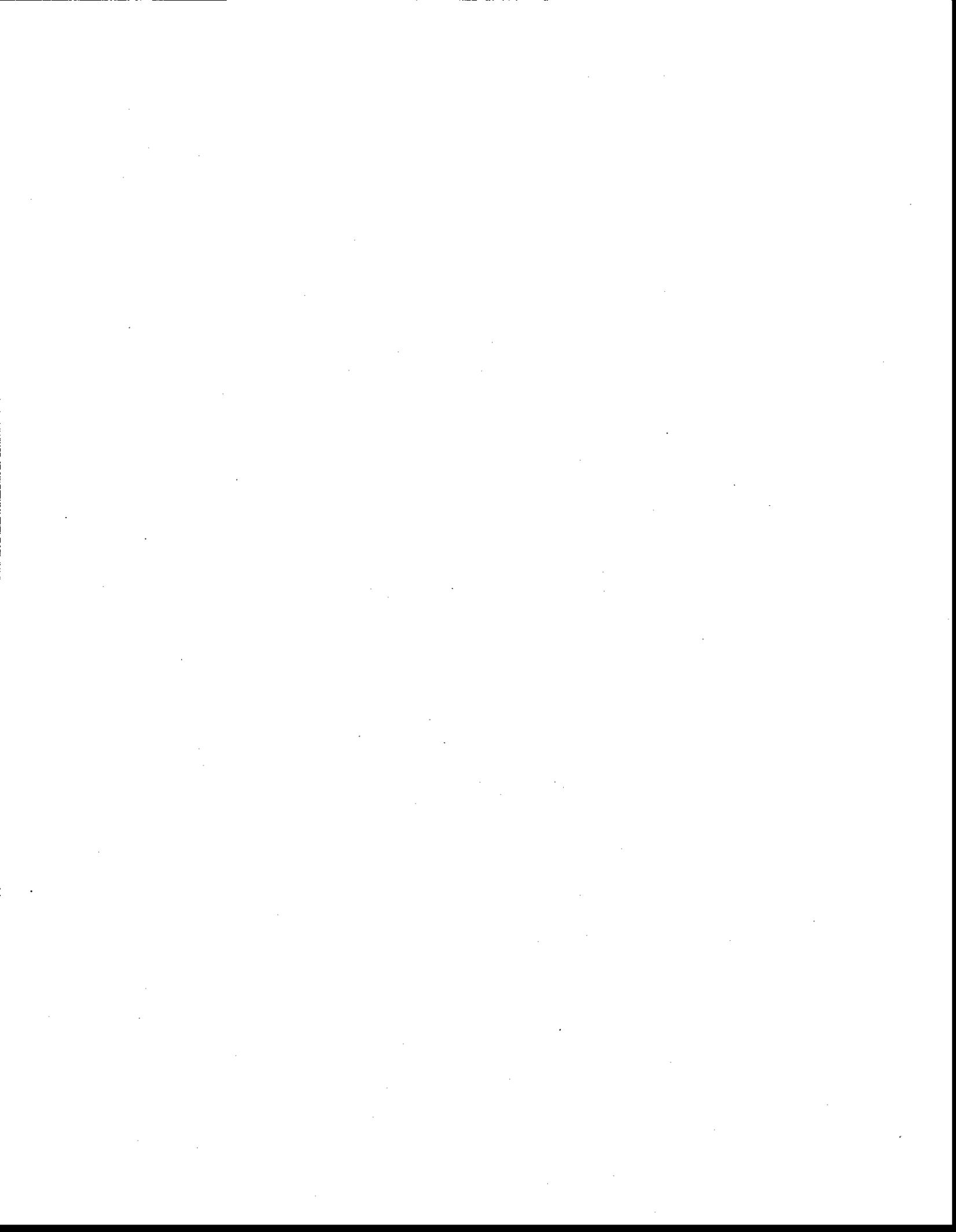
**Thèse
présentée
pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.)
en Sciences de la Terre**

Jury d'évaluation

Examineur externe	Réné Del Villar Département de Mines et Métallurgie Université Laval, Québec, Canada
Examineur externe	James A. Finch Département de Génie des Mines, des Métaux et des Matériaux Université McGill, Montréal, Canada
Examineur interne	Richard Martel INRS-Eau, Terre et Environnement Université du Québec, Québec, Canada
Directeur de recherche	Mario Bergeron INRS-Eau, Terre et Environnement Université du Québec, Québec, Canada

(09Mai 2003)

© droits réservés de Macoura Koné, 2003



RÉSUMÉ

Le but de cette thèse est de développer à l'échelle laboratoire, une méthode capable d'extraire et de récupérer efficacement des hydrocarbures contenus dans des sédiments fins.

Pour ce faire, une caractérisation physico-chimique a été réalisée sur des échantillons de sédiments prélevés au quai 104 de la zone portuaire de Montréal afin d'identifier les contaminants organiques et inorganiques qui y sont présents et d'évaluer leur degré de contamination. Les résultats de cette caractérisation ont révélé que les sédiments fins de taille inférieure à 25 μm sont les plus abondants. Ils représentent plus de 58 % de la masse totale des sédiments échantillonnés et renferment plus de 92 % des hydrocarbures pétroliers du type C_{10} à C_{50} . Cette fraction fine contrairement aux autres fractions isolées, est la seule à être fortement contaminée par ces produits pétroliers qui sont essentiellement de l'huile à moteur et/ou de l'huile lubrifiante. Leur teneur dans ces particules sédimentaires fines est supérieure à 28 000 mg/kg, donc plus de 8 fois supérieure à 3500 mg/kg (critère C) qui est la teneur maximale de contamination permise par le Ministère de l'Environnement (MENV). Des composés tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les biphényl polychlorés (BPC) sont associés à ces huiles mais en de très faibles teneurs. Des métaux tels que Cu, Cr, Cd, Ni, Ba et As contaminent aussi fortement ces sédiments.

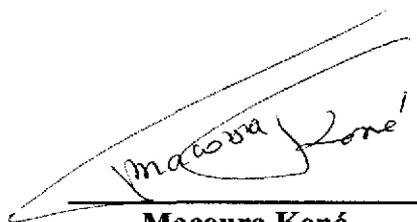
Pour extraire et récupérer efficacement l'huile à moteur et l'huile lubrifiante qui contaminent fortement ces sédiments, une optimisation s'est avérée essentielle. Elle a été réalisée en utilisant la méthode des plans orthogonaux d'expériences ou méthode de Taguchi. Celle-ci a permis d'évaluer l'influence de quelques paramètres sur les méthodes de lavage et de flottation et de déterminer pour chacune d'elles, les conditions qui favorisent une extraction ou une récupération optimale de ces hydrocarbures.

L'optimisation réalisée au niveau du lavage a permis de démontrer que l'Aérosol OT est le surfactant le plus efficace parmi la gamme de surfactants testés. La concentration de 1 % est la quantité qui permet un délogement optimal des hydrocarbures. Toutefois, pour assurer une bonne dispersion du surfactant dans la pulpe et lui permettre d'agir efficacement, le lavage devrait être réalisé dans des conditions

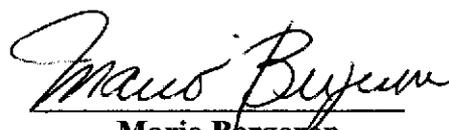
optimales déterminées qui prennent aussi en compte, la quantité de solides dans la pulpe et le conditionnement de celle-ci (temps et vitesse d'agitation). Les lavages réalisés suivant la méthode ex-situ développée a permis de déloger jusqu'à 90 % des hydrocarbures qui contaminaient les sédiments et d'abaisser leur teneur en dessous 3500 mg/kg qui est la norme de décontamination fixée par le MENV.

La méthode d'optimisation a également permis de démontrer que le temps de flottation et la vitesse de l'agitateur (débit d'air ajouté) sont les paramètres qui influencent le plus la récupération des hydrocarbures avec des contributions respectives de 67 % et 33 %. Les flottations réalisées suivant les conditions optimales déterminées ont permis de récupérer dans un concentré représentant 14 % de la masse alimentée, la presque totalité (93 %) des hydrocarbures délogés lors du lavage.

Le procédé ex-situ de lavage développé permet d'extraire efficacement les hydrocarbures des sédiments fins et il démontre également un excellent rendement pour la récupération des hydrocarbures de l'effluent de lavage.



Macoura Koné
Étudiante



Mario Bergeron
Directeur de recherche

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis au terme de ces études, de remercier à quelque niveau que ce soit tous ceux qui m'ont apporté d'une manière ou d'une autre leur contribution.

Mes remerciements vont principalement à l'Éternel mon Dieu Tout-Puissant pour son aide inestimable pendant toutes ces années d'études. Son amour et son soutien constants ont été essentiels dans cette très belle réussite.

Je voudrais saisir cette occasion pour aussi remercier le gouvernement de Côte d'Ivoire pour son soutien financier au travers de la bourse qu'elle m'a octroyée pour entreprendre des études doctorales au Canada.

Toute ma gratitude va à l'endroit de M. Coulibaly Yaya (ex-directeur du service de l'orientation et des bourses) pour son aide appréciable.

Je voudrais spécialement remercier M. Bergeron Mario, mon directeur de thèse pour l'intérêt scientifique qu'il a porté à mes travaux. Sa confiance et ses conseils m'ont toujours encouragé à aller de l'avant. Je voudrais aussi le remercier pour le support financier qu'il m'a accordé et qui m'a permis de mener à bien ces travaux. Qu'il trouve ici, l'expression de ma très vive reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à M. Del Villar René qui a spontanément accepté de faire parti de mon comité de thèse et d'avoir été le pré-lecteur de celle-ci. Sa disponibilité, ses judicieux conseils et surtout les discussions très enrichissantes que nous avons eues m'ont été d'un très grand apport dans l'orientation et la rédaction de cette thèse. Qu'il en soit infiniment et vivement remercié.

Je voudrais également remercier M. Martel Richard pour avoir été l'examineur interne lors de mes examens doctoraux et lors de l'évaluation de la thèse. Ses recommandations quant à l'utilisation de certains surfactants ont été très appréciables et appréciées. Qu'il en soit sincèrement remercié.

Mes remerciements vont également à M. Finch James pour avoir accepté de faire parti de mon jury de thèse. Ses commentaires et ses pertinentes interrogations m'ont grandement aidé. Qu'il en soit sincèrement remercié.

Ma gratitude s'adresse aussi à tous les professeurs, étudiants et membres du personnel de l'INRS-Terre basés au complexe scientifique. Leur convivialité et leur

humour ont créé un environnement agréable de travail. Qu'ils soient rassurés que j'en garderai un souvenir inoubliable.

Mes remerciements vont aussi à mon oncle Hervé Houet Faustin Lidji pour ses enseignements et précieux conseils qui ont su créer en moi la persévérance. Qu'il en soit vivement et sincèrement remercié.

Je voudrais saisir cette opportunité pour exprimer mes sincères remerciements à tous mes frères et sœurs pour leur amour et leur confiance. Pour eux, j'étais le modèle idéal de combativité et de réussite ce qui m'a poussé à donner le meilleur de moi-même pour ne pas trop les décevoir. À mon très cher regretté Drissa Koné, je sais que tu as été très heureux d'apprendre ma réussite. Ton vœux le plus cher était de suivre mon exemple et obtenir le Ph. D., malheureusement, la mort est venue le 8 mai dernier mettre fin à ton bel avenir et nous n'aurons plus jamais la chance de nous revoir quand je rentrerai en famille. Tu vas sincèrement nous manquer mais j'ai la ferme assurance que nous nous retrouverons tous un jour au ciel.

Mes remerciements vont aussi à mes grands-parents Lidji Offory Emmanuel, Feu N'nan Diabaté et Feu Yapi Amane Hélène pour leur très profond amour. Spécialement pour mes grands-mères que le Seigneur a trop tôt rappelé à lui, je voudrais leur dire de reposer éternellement en paix et en toute quiétude parce que le Seigneur dans sa grande miséricorde a accordé à leur petite fille chérie, le prestigieux diplôme universitaire qu'elle est venue de si loin obtenir au Canada.

Je ne saurai terminer sans témoigner toute mon infinie reconnaissance à mes parents qui se sont dépensés sans compter pour mon instruction, et à mon très cher époux Christophe K. M. Danumah pour son aide inestimable, ses encouragements et ses judicieux conseils qui m'ont permis de réaliser le rêve le plus cher de mes parents qui était de me voir accéder au plus haut niveau d'éducation. Leur confiance, amour, soutien indéfectible ainsi que leurs prières ont été essentiels au succès de mes études. À eux finalement, je dédie cette présente thèse.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	iii
REMERCIEMENTS.....	v
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES ANNEXES.....	x
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES PLANCHES.....	xiii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
CHAPITRE 1: INTRODUCTION.....	1
1.1 PLAN DE LA THÈSE.....	1
1.2 ÉCHANTILLONNAGE.....	2
1.3 HISTORIQUE DE LA CONTAMINATION.....	5
1.4 REVUE DE LITTÉRATURE.....	7
1.4.1 Lavage (<i>soil washing</i>).....	8
1.4.2 Flottation.....	10
1.5 PROBLÉMATIQUE.....	12
1.6 OBJECTIFS.....	14
CHAPITRE 2: GÉNÉRALITÉS SUR LES SURFACTANTS.....	17
2.1 DÉFINITION DES SURFACTANTS.....	17
2.2 CLASSIFICATION DES SURFACTANTS.....	19
2.3 COMPORTEMENT GÉNÉRAL DES SURFACTANTS.....	21
2.4 SÉLECTION DES SURFACTANTS.....	21
2.5 FORMATION DES MICELLES.....	26
2.6 MODE DE DÉLOGEMENT DES HYDROCARBURES.....	30
2.6.1 Solubilisation micellaire.....	30
2.6.2 Mobilisation.....	32
2.6.3 Flottation.....	37
2.6.3.1 Flottation des hydrocarbures.....	37
2.6.3.2 Flottation des particules minérales.....	38
CHAPITRE 3: MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	41
3.1 CARACTÉRISATION DES SÉDIMENTS.....	42
3.1.1 Caractérisation physique.....	42
3.1.1.1 Granulométrie au laser.....	42
3.1.1.2 Tamisage en humide.....	42
3.1.1.3 Élutriation au cyclosizer.....	43
3.1.2 Caractérisation chimique.....	46
3.1.2.1 Principe de la chromatographie en phase gazeuse.....	46
3.1.2.2 Identification des produits pétroliers par GC-FID.....	46
3.1.2.3 Identification de la teneur par gravimétrie.....	47
3.1.2.4 Calcul de la concentration d'hydrocarbures.....	48
3.1.2.5 Identification des HAP.....	48
3.1.2.6 Identification des BPC.....	49

3.1.3	Caractérisation inorganique.....	49
3.1.3.1	Spectrophotométrie d'émission atomique au plasma argon (ICP- AES).....	49
3.1.3.2	Séparation par liquides lourds.....	50
3.1.3.3	Pétrographie des sédiments.....	50
3.2	LAVAGE.....	51
3.2.1	Méthode de lavage.....	51
3.3	FLOTTATION.....	51
3.3.1	Principe de la flottation.....	51
3.3.2	Flottation en cellule.....	54
3.4	PLANS D'EXPÉRIENCES ORTHOGONAUX.....	56
3.4.1	Principe.....	56
3.4.2	Méthode de calcul.....	58
3.4.2.1	Définition du taux d'enlèvement.....	60
3.4.2.2	Contribution totale des paramètres.....	61
3.4.2.3	Contribution approximative de chaque paramètre.....	61
3.4.2.4	Contribution nette des paramètres.....	64
3.4.2.5	Contribution nette des paramètres (%).....	65
3.4.2.6	Estimation de l'effet factoriel des paramètres.....	66
3.4.2.7	Prédiction des performances.....	70
3.4.2.8	Validation des résultats.....	71
3.4.3	Optimisation de la récupération.....	72
3.4.3.1	Définition de la récupération.....	73
3.4.3.2	Récupération moyenne.....	73
3.4.4	Sélectivité de la flottation.....	74
CHAPITRE 4: PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION.....		75
4.1	RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION.....	75
4.1.1	Analyse granulométrique.....	76
4.1.2	Analyse organique.....	80
4.1.3	Analyse inorganique.....	85
4.2	DISCUSSION DES RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION.....	91
4.3	INTÉRÊT DE LA CARACTÉRISATION.....	95
4.4	CONCLUSIONS SUR LA CARACTÉRISATION.....	96
CHAPITRE 5: RÉSULTATS ET DISCUSSION DU LAVAGE.....		99
5.1	INFLUENCE ET CHOIX DES PARAMÈTRES.....	99
5.1.1	Efficacité des surfactants.....	100
5.1.2	Influence de la teneur de l'alimentation.....	102
5.1.3	Influence de la concentration de surfactant.....	103
5.1.4	Influence du temps d'agitation.....	106
5.1.5	Influence du ratio solide/liquide.....	106
5.1.6	Influence de la vitesse d'agitation.....	107
5.2	OPTIMISATION DU LAVAGE.....	109
5.2.1	Contribution des paramètres.....	113

5.2.2 Effet factoriel.....	115
5.2.3 Conditions optimales d'enlèvement des hydrocarbures	120
5.2.3.1 Validation du paramètre « type de surfactant ».....	120
5.2.3.2 Validation du paramètre « pourcentage de solides ».....	123
5.2.3.3 Validation du paramètre « temps d'agitation ».....	124
5.2.3.4 Validation du paramètre « concentration de surfactant ».....	125
5.2.4 Prédiction du taux d'enlèvement.....	126
5.2.5 Validation des conditions optimales.....	127
5.3 DISCUSSION DES RÉSULTATS.....	127
5.4 CONCLUSIONS SUR L'OPTIMISATION.....	135
5.5 ORIGINALITÉ DU LAVAGE.....	135
CHAPITRE 6: RÉSULTATS ET DISCUSSION DE LA FLOTTATION.....	137
6.1 INFLUENCE ET CHOIX DES PARAMÈTRES.....	138
6.1.1 Influence de la vitesse de l'agitateur.....	138
6.1.2 Influence du temps de flottation.....	143
6.2 RÉCUPÉRATION DES HYDROCARBURES	146
6.2.1 Analyse de la variance	150
6.2.2 Contribution des paramètres.....	150
6.2.3 Effet factoriel.....	152
6.2.4 Conditions optimales.....	154
6.2.5 Prédiction du taux de récupération.....	154
6.2.6 Évaluation dans les conditions optimales.....	154
6.3 BILANS DE MATIÈRE.....	156
6.3.1 Bilan de masse.....	156
6.3.2 Bilan d'hydrocarbures.....	156
6.4 DISCUSSION.....	158
6.5 CONCLUSIONS SUR LA FLOTTATION.....	164
6.6 ORIGINALITÉ DE LA FLOTTATION.....	164
CHAPITRE 7: DISCUSSION GÉNÉRALE.....	165
CHAPITRE 8: CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	173
8.1 PRÉSENTATION.....	173
8.2 CONCLUSIONS.....	174
8.2.1 Caractérisation des sédiments.....	174
8.2.2 Délégement des hydrocarbures à l'aide de surfactants	174
8.2.3 Récupération des hydrocarbures par flottation.....	175
8.3 ORIGINALITÉ ET INNOVATION DE LA RECHERCHE.....	176
8.4 RECOMMADATIONS.....	177
RÉFÉRENCES.....	179
ANNEXES.....	191

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A: Résultats de la granulométrie au laser (COREM).....	191
ANNEXE B: Profils chromatographiques des principaux produits pétroliers contaminant les sédiments (MENV).....	193
ANNEXE C: Certificat d'identification des produits pétroliers (MENV).....	197
ANNEXE D: Certificat d'analyse des HAP et BPC dans les sédiments (MENV).....	199
ANNEXE E: Certificat d'analyse des composés inorganiques dans les sédiments (INRS-ETE).....	203
ANNEXE F: Certificat d'analyse de l'évaluation de la teneur des produits pétroliers dans les sédiments échantillonnés (MENV).....	205
ANNEXE G: Résultats complets de l'optimisation du lavage réalisée à l'aide de la méthode de Taguchi, 1988.....	207
ANNEXE H: Expériences complémentaires de l'optimisation du lavage.....	209
ANNEXE I: Expériences complémentaires de l'optimisation du lavage.....	211
ANNEXE J: Certificat d'analyse de l'évaluation de la teneur en hydrocarbures du rejet de lavage (MENV).....	213
ANNEXE K: Résultats complets de l'optimisation de la récupération des hydrocarbures réalisée à l'aide de la méthode de Taguchi, 1988.....	215
ANNEXE L: Certificat d'analyse de l'évaluation de la teneur en hydrocarbures des concentrés obtenus par flottation (MENV).....	217
ANNEXE M: Certificat d'analyse de l'évaluation de la teneur en métaux des concentrés obtenus par flottation (INRS-ETE).....	219

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Site d'échantillonnage des sédiments étudiés.....	3
Figure 2: Positionnement de la grue au quai 104 et échantillonnage à l'aide d'un godet.....	4
Figure 3: Processus de remplissage des barils avec les sédiments échantillonnés ...	4

Figure 4:	Molécule de surfactant; sodium dodecyl sulfate.....	18
Figure 5:	Classification des surfactants.....	20
Figure 6:	Formation des micelles à la concentration micellaire critique.....	27
Figure 7:	Différentes formes de micelles.....	28
Figure 8:	Micelle normale.....	31
Figure 9:	Micelle inversée.....	31
Figure 10:	Comportement des monomères de surfactant à l'interface eau-huile.....	33
Figure 11:	Mobilisation des huiles.....	34
Figure 12:	Mouillabilité.....	36
Figure 13:	Mécanisme de flottation, formation agrégat bulle hydrocarbures.....	39
Figure 14:	Mécanisme de flottation, formation agrégat bulle particules minérales...	39
Figure 15:	Procédure de séparation des sédiments par tamisage.....	44
Figure 16:	Schéma du cyclosizer.....	45
Figure 17:	Schéma du lavage des sédiments à l'aide de surfactant.....	52
Figure 18:	Fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air.....	53
Figure 19:	Cellule de flottation.....	55
Figure 20:	Distribution granulométrique des sédiments.....	79
Figure 21:	Teneur en hydrocarbures des fractions granulométriques.....	83
Figure 22:	Pourcentage d'hydrocarbures dans les fractions granulométriques.....	83
Figure 23:	Teneur des composés inorganiques dans les sédiments.....	86
Figure 24:	Influence de la concentration sur l'enlèvement d'hydrocarbures.....	105
Figure 25:	Influence du temps d'agitation sur l'enlèvement des hydrocarbures.....	105
Figure 26:	Influence du ratio solide/liquide sur l'enlèvement des hydrocarbures...	108

Figure 27:	Influence de l'intensité d'agitation sur l'enlèvement des Hydrocarbures.....	108
Figure 28:	Contribution des paramètres sur le taux d'enlèvement des hydrocarbures	114
Figure 29a:	Effet factoriel de la concentration de surfactant.....	117
Figure 29b:	Effet factoriel du temps d'agitation.....	117
Figure 29c:	Effet factoriel du pourcentage de solides.....	118
Figure 29d:	Effet factoriel de la vitesse d'agitation.....	118
Figure 29e:	Effet factoriel du type de surfactant.....	119
Figure 30:	Mobilisation des huiles avec Aérosol OT et Hostapur SAS 60.....	133
Figure 31:	Solubilisation des huiles avec Triton X114.....	133
Figure 32:	Efficacité des surfactants dans les conditions de lavage.....	134
Figure 33:	Teneur du concentré en hydrocarbures versus vitesse de l'agitation.....	141
Figure 34:	Taux de récupération versus vitesse de l'agitateur.....	141
Figure 35:	Récupération versus teneur en hydrocarbures du concentré.....	142
Figure 36:	Récupération cumulée versus temps de flottation.....	145
Figure 37:	Récupération cumulée versus teneur d'hydrocarbures.....	145
Figure 38:	Contribution des paramètres sur la récupération.....	151
Figure 39a:	Effet factoriel du temps de flottation.....	153
Figure 39b:	Effet factoriel de la vitesse de l'agitation.....	153
Figure 40:	Schéma simplifié du procédé général de traitement des sédiments.....	166

LISTE DES PLANCHES

Planche 1.1: Matrice argileuse.....	88
Planche 1.2: Fragment de cuivre oxydé.....	88
Planche 2.1: Chalcopyrite altérée.....	89
Planche 2.2: Sphalérite.....	89
Planche 3.1: Baryte.....	90
Planche 3.2: Pyrite framboïdale.....	90

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Critère de sélection des surfactants.....	23
Tableau 2: Quelques caractéristiques des surfactants en fonction des domaines d'application.....	23
Tableau 3: Caractéristiques des surfactants.....	24
Tableau 4: Liste des surfactants.....	25
Tableau 5: Matrice orthogonale $L_{16}(4^5)$	59
Tableau 6: Matrice orthogonale $L_4(2^2)$	72
Tableau 7: Distribution granulométrique originelle.....	78
Tableau 8: Distribution granulométrique après regroupement.....	78
Tableau 9: Identification des produits pétroliers.....	82
Tableau 10: Teneur en hydrocarbures des fractions isolées.....	82
Tableau 11: Identification des HAP et BPC dans les sédiments totaux.....	84
Tableau 12: Identification des composés inorganiques.....	85
Tableau 13: Efficacité des surfactants sélectionnés.....	101
Tableau 14: Influence de la concentration en hydrocarbures de l'alimentation.....	102

Tableau 15:	Influence des paramètres sur l'enlèvement des hydrocarbures.....	104
Tableau 16:	Paramètres et niveaux retenus pour l'optimisation.....	109
Tableau 17:	Matrice orthogonale $L_{16}(4^5)$	110
Tableau 18:	Taux d'enlèvement des hydrocarbures.....	111
Tableau 19:	Contribution des paramètres sur l'enlèvement d'hydrocarbures.....	114
Tableau 20:	Effet factoriel et conditions optimales d'enlèvement.....	116
Tableau 21:	Efficacité des surfactants dans les conditions optimales d'enlèvement..	121
Tableau 22:	Efficacité du Triton X114.....	122
Tableau 23:	Validation du paramètre pourcentage de solides.....	123
Tableau 24:	Validation du paramètre temps d'agitation.....	124
Tableau 25:	Validation du paramètre concentration de surfactant.....	125
Tableau 26:	Structure chimique de quelques surfactants utilisés.....	129
Tableau 27:	Comparaison des taux d'enlèvement dans les conditions optimales et non optimales.....	134
Tableau 28:	Influence de la vitesse d'agitation sur la récupération des hydrocarbures.....	140
Tableau 29:	Influence du temps de flottation sur la récupération des hydrocarbures.....	144
Tableau 30:	Paramètres et niveaux retenus pour la flottation des hydrocarbures.....	147
Tableau 31:	Matrice orthogonale $L_4(2^2)$	147
Tableau 32:	Taux de récupération des hydrocarbures	148
Tableau 33:	Contribution des paramètres sur la récupération d'hydrocarbures.....	150
Tableau 34:	Effet factoriel et conditions optimales de récupération.....	152
Tableau 35:	Taux de récupération des hydrocarbures dans les conditions optimales privilégiées.....	155

Tableau 36: Taux de récupération des hydrocarbures dans les conditions optimales dictées par l'effet factoriel.....	155
Tableau 37: Bilans de matière.....	157
Tableau 38: Comparaison de la teneur en hydrocarbures des concentrés recueillis ...	160
Tableau 39: Étude comparative.....	163
Tableau 40: Comparaison de l'efficacité du lavage et de la flottation à déloger les hydrocarbures.....	169
Tableau 41: Teneur des métaux dans le concentré de flottation.....	171



CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 PLAN DE LA THÈSE

La présente thèse comporte huit chapitres. Le premier chapitre intitulé Introduction présente d'une manière générale l'historique de la contamination des terrains, la revue de littérature spécifique sur le domaine et décrit la problématique des sédiments étudiés. Cette partie énonce aussi les objectifs de la recherche et aborde de façon succincte la procédure envisagée pour résoudre la problématique.

Le second chapitre présente quelques généralités sur les surfactants. Il définit ce que sont les surfactants, indique comment ils se comportent en présence d'une phase aqueuse et comment ils s'y prennent pour déloger par lavage ou récupérer par flottation les hydrocarbures contenus dans la matrice contaminée.

Le troisième chapitre décrit de façon plus ou moins détaillée les méthodes utilisées pour caractériser physiquement et chimiquement le matériel, pour extraire et récupérer les hydrocarbures des sédiments. Il décrit aussi la méthode d'optimisation utilisée et explique de façon plus détaillée les différentes étapes de cette démarche méthodologique.

Les chapitres 4, 5 et 6 présentent respectivement les résultats de la caractérisation, du lavage, de la flottation ainsi que les observations qui en découlent. Ces chapitres discutent aussi les résultats obtenus et les confrontent aux données publiées dans la littérature tout en mettant en exergue les performances obtenues, l'originalité de la recherche menée et l'innovation technologique apportée au domaine d'étude.

Le septième chapitre fait une discussion générale des résultats obtenus et met en évidence les particularités des travaux réalisés.

Quant au huitième et dernier chapitre, il présente les conclusions générales qui émanent des résultats obtenus et fait quelques recommandations dans le but d'améliorer davantage le potentiel technique et économique du procédé développé.

1.2 ÉCHANTILLONNAGE

Les sédiments étudiés dans ce projet ont été échantillonnés dans la zone portuaire de Montréal-Est à proximité du quai 104 (Figure 1). L'échantillonnage a été réalisé à cet endroit parce des travaux antérieurs effectués par Bergeron et al., 1997 ont montré que ce secteur est le plus contaminé en composés organiques et inorganiques.

L'échantillonnage a été réalisé avec une grue à godet mécanique dotée d'une flèche de 30 mètres qui permet de couvrir complètement la zone contaminée (Figure 2). Les sédiments prélevés par la grue sont d'abord recueillis dans un grand bac d'où ils sont par la suite repris et disposés dans des barils de 250 litres à l'aide d'une retro-chargeuse (Figure 3). Ces barils sont enfin transportés par camion jusqu'à la station d'essai du Consortium de Recherche en Minéralurgie (COREM) à Québec.

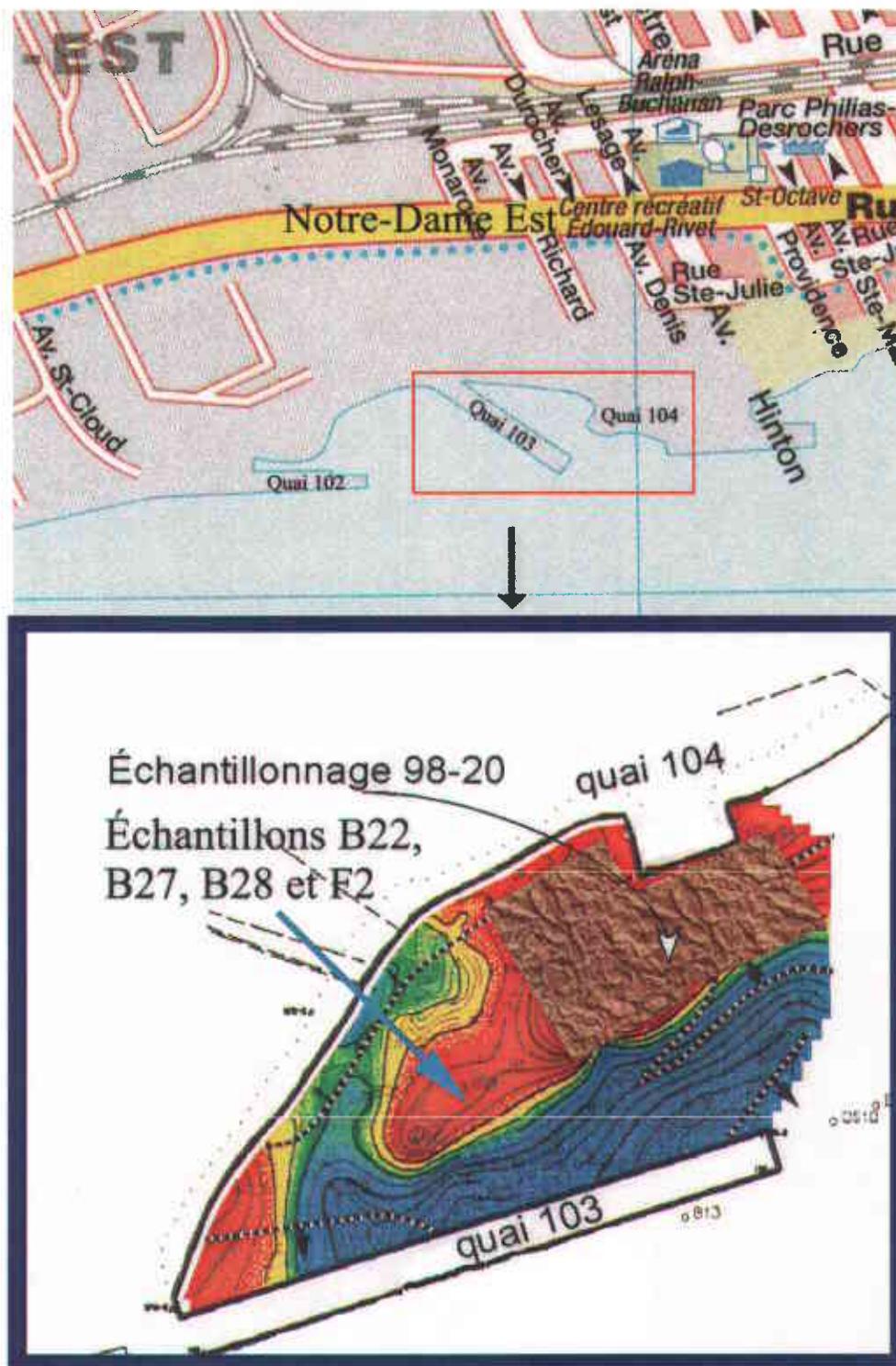


Figure 1: Site d'échantillonnage des sédiments étudiés (modifié de Bergeron et Blackburn, 2001).



Figure 2: Positionnement de la grue au quai 104 et échantillonnage à l'aide d'un godet (Bergeron et Blackburn, 2001).



Figure 3: Processus de remplissage des barils avec les sédiments échantillonnés (Bergeron et Blackburn, 2001).

1.3 HISTORIQUE DE LA CONTAMINATION

L'intense activité industrielle amorcée au début du 20^{ième} siècle est inévitablement responsable de la contamination de bon nombre de terrains. Plusieurs villes industrialisées et portuaires du monde comme Montréal (Canada) sont au prise avec ce fléau. Les polluants identifiés sont souvent des composés organiques et inorganiques. Leur forte teneur dans les sédiments constitue un risque significatif pour la santé humaine, la qualité de l'eau ainsi que pour la faune et la flore.

L'ampleur du problème découlant de plusieurs décennies d'industrialisation et de mauvaise gestion des résidus se révèle maintenant dans toute sa dimension et interpelle les organismes gouvernementaux à une action concrète et immédiate. Ainsi, en 1988 après une vaste campagne d'inventaire et de caractérisation, la province du Québec reconnaissait que certains terrains sur son territoire étaient contaminés par des composés organiques et inorganiques. Une politique de protection des sols et des terrains fut alors adoptée au cours de cette même année par le Ministère de l'Environnement (MENV). Cette politique vise à assurer la protection du milieu et à empêcher que les problèmes auxquels nous sommes confrontés aujourd'hui ne se répètent plus tard. Pour ces raisons, dès qu'un terrain est contaminé ou présumé l'être, des stratégies d'intervention sont immédiatement mises en œuvre à court terme afin de mettre fin aux impacts qu'il occasionne et, à plus long terme, de le réhabiliter de façon à lui permettre de réintégrer le cycle du développement durable.

Des critères spécifiques de contamination appelés critères génériques (A, B, C et D) applicables aux sédiments et aux sols excavés ou dragués des eaux ont été établis à cet effet par le Ministère de l'Environnement du Québec (Gouvernement du Québec, 1998). Ainsi, pour les hydrocarbures pétroliers du type C₁₀-C₅₀;

1. la côte A (100 mg/kg) signifie que le milieu n'est pas contaminé et qu'il n'est pas nécessaire d'intervenir.
2. La côte B (700 mg/kg) indique que le milieu est faiblement contaminé. C'est le seuil à partir duquel des analyses approfondies sont exigées.
3. La côte C (3500 mg/kg) indique que le milieu est fortement contaminé. C'est le niveau à partir duquel un traitement dans un lieu autorisé est demandé. Toutefois,

si cette option est impraticable, le dépôt ou l'enfouissement définitif dans un lieu sécuritaire peut être autorisé.

4. La côte D (15000 mg/kg) indique que l'enfouissement est strictement interdit. Un traitement optimal du matériel est alors exigé. Ce traitement optimal est défini pour les hydrocarbures pétroliers du type C₁₀-C₅₀ par l'atteinte du critère B, ou la réduction de la contamination en dessous du critère C ou encore la réduction de 80 % de la contamination initiale.

De façon similaire à l'approche des sols, Environnement Canada a établi trois critères portant sur la qualité des sédiments du Saint-Laurent, sur la qualité de l'eau et sur les différents usages liés à l'eau (Environnement Canada et Centre Saint-Laurent, 1992). Ces critères se rapportent au seuil sans effet, au seuil d'effet mineur et au seuil d'effet néfaste.

1. Le seuil sans effet (SSE) correspond à la teneur de base. Il signifie que le milieu est intègre et que la contamination n'a pas d'effet chronique ou aigu sur les organismes benthiques, sur la qualité de l'eau ou sur les différents usages liés à l'eau.
2. Le seuil d'effet mineur (SEM) signifie que la contamination provoque des effets minimaux sur les organismes benthiques, cependant le sol peut être rejeté dans l'environnement ou utilisé à d'autres fins sans restriction.
3. Le seuil d'effet néfaste (SEN) est la teneur critique au-dessus de laquelle les dommages aux organismes benthiques sont majeurs. Le rejet du matériel contaminé en eau libre est défendu. Celui-ci doit obligatoirement être traité ou confiné de façon sécuritaire.

Ces critères, qui servent à évaluer l'ampleur d'une contamination, sont aussi considérés comme des objectifs de décontamination. Leur utilisation comme objectif de décontamination signifie que, pour un usage donné, tous les sols et sédiments contaminés au-dessus du critère générique lié à l'usage doivent être excavés et gérés de façon sécuritaire, ou faire l'objet d'un traitement jusqu'à ce que la concentration atteigne ou soit inférieure à la valeur du critère générique. L'objectif principal visé est d'assurer la protection de la population et de sauvegarder l'environnement. Tous les travaux de

décontamination exécutés sont obligés de se conformer à ces normes de décontamination établies.

1.4 REVUE DE LITTÉRATURE

Plusieurs travaux de recherche traitant de la décontamination des terrains sont publiés dans la littérature scientifique. Les techniques utilisées séparément ou en association pour décontaminer les sédiments sont généralement regroupées en trois principales approches à savoir: l'immobilisation ou la stabilisation; la destruction ou l'altération et l'extraction ou la séparation (Averett, 1990 ; USEPA, 1997).

L'immobilisation n'est pas une méthode de traitement. Elle consiste à stabiliser les contaminants afin d'empêcher leur solubilité ou leur mobilité dans l'environnement (USEPA, 2001). Le matériel contaminé est pour cela mélangé à des substances telles que le ciment ou la chaux et est enfermé hermétiquement dans des cellules sécuritaires de sorte à empêcher leur diffusion ou leur contact avec l'environnement. Cette méthode ne constitue donc pas une solution permanente car elle requiert de la maintenance à long terme qui peut augmenter indûment les coûts d'enfouissement. D'ailleurs, selon le MENV, cette méthode ne doit être utilisée qu'en dernier recours.

La destruction ou l'altération utilise des méthodes thermiques, ou biologiques. La méthode de destruction thermique pratiquée par la compagnie Récupère Sol Inc., la seule compagnie du genre au Québec, consiste à détruire ou décomposer par oxydation thermique (à 1000 ou 1200 °C), les contaminants dans un incinérateur. C'est une technique efficace mais très coûteuse. Quant aux méthodes biologiques, elles consistent à cultiver des bactéries ou des champignons qui vont dégrader ou détruire les contaminants. Elles sont généralement efficaces et peu coûteuses mais lorsque le matériel à traiter contient à la fois des hydrocarbures et des métaux, leur efficacité est fortement réduite parce que la présence des métaux inhibe la croissance des bactéries responsables de la dégradation des hydrocarbures contenus dans les sédiments.

L'extraction ou la séparation utilise soit le lavage (*soil washing*), la flottation, le lessivage (*soil flushing*), la volatilisation (*soil vapour extraction*), ou encore le barbotage (*air sparging*) pour extraire les contaminants des sédiments. La plupart de ces méthodes utilisent des agents chimiques. Dans la littérature qui suit, quelques travaux de recherche pertinents sur les méthodes de lavage et de flottation couramment utilisées pour extraire les contaminants des sols et sédiments seront principalement abordés.

1.4.1 Lavage (*soil washing*)

Le lavage est une méthode chimique d'extraction et de séparation habituellement utilisée en industrie pétrolière pour récupérer les hydrocarbures des gisements pétroliers. Cette méthode utilise des solutions actives telles que des alcools ou des surfactants pour solubiliser ou mobiliser les hydrocarbures.

Au cours de la dernière décennie, certains chercheurs tels que Boyd et Farley, 1990, Kan et al., 1992, l'ont adaptée au domaine environnemental. Leur objectif était d'évaluer l'efficacité de cette méthode à décontaminer les terrains contaminés par des hydrocarbures. Les résultats des lavages *in situ* réalisés à l'aide d'alcool leur ont permis de conclure que cette méthode pourrait être utilisée pour récupérer jusqu'à 100 % des hydrocarbures contenus dans les sédiments. Ces conclusions ont conduit à l'intensification des travaux de recherche dans ce domaine. Ainsi, des chercheurs tels que Boyd et Farley, 1992, Luthy et al., 1992, Peters et Luthy, 1993 et 1994, Milazzo, 1993, Imhoff et al., 1995, Roy et al., 1995, Lunn et Kueper, 1996, Lunn et Kueper, 1997, Rao et al., 1997, Falta et al., 1998 ont examiné l'efficacité des alcools à récupérer les hydrocarbures. Ces travaux ont été concluants et ont démontré que les alcools pouvaient être utilisés pour dissoudre et mobiliser de façon efficace les hydrocarbures. Cependant à cause de leurs coûts élevés, ils ont été délaissés au profit des surfactants.

Selon Sitar et al., 1987, Abdul et al., 1990a, l'introduction d'une quantité suffisante de surfactant dans une pulpe contenant des sédiments contaminés par des huiles, entraîne la diminution de la tension interfaciale (eau-huile), et favorise le délogement et la solubilisation des huiles à l'intérieur des micelles formées. Plusieurs travaux de recherche utilisant des surfactants pour décontaminer les terrains sont publiés

dans la littérature ci-dessous. Il s'agit entre autres des travaux de API, 1979 et 1985, Abdul et al., 1990, Abdul et Gibson, 1991, Ang et Abdul, 1991, Abdul et al., 1992, Clarke et al., 1991, USEPA, 1987, 1989, 1990, 1994, 1997 et 1998, Hurtig et al., 1988, McDermott et al., 1989, Nash et Traver, 1986, Nash et al., 1987, Nash, 1987 et 1988, Pennell et al., 1992, Peters et al., 1992. Dans la plupart de ces travaux, des quantités importantes de surfactant ont été utilisées (1 à 4 %). Les résultats de ces lavages (généralement réalisés in situ) ont donné des taux d'enlèvement très peu satisfaisants car, la quantité résiduelle d'hydrocarbures encore contenue dans le sédiment lavé était largement au-dessus des normes de décontamination imposées. L'inefficacité de la méthode de lavage était liée à la faible perméabilité des sols. En effet, lorsque la perméabilité des sols est faible (perméabilité inférieure à 10^{-6} m/s), il est très difficile de faire circuler adéquatement des solutions de lavage et donc de déloger efficacement les contaminants organiques qui y sont contenus.

Dans la recherche de solutions plus efficaces, des chercheurs tels que Desnoyers et al., 1983a, Desnoyers et al., 1983b, Sarbar et al., 1984, Brandes et Farley, 1993, Martel et al., 1993, Martel et al., 1996, Falta, 1998, Martel et al., 1998a et 1998b ont développé des solutions de lavage plus efficaces à l'aide des diagrammes de phases de système pseudo-ternaires. Ces solutions sont constituées soit d'un mélange de surfactant et de cosurfactant (alcool), soit de surfactants, d'alcool et de solvant. Selon certains de ces chercheurs (Desnoyers et al., 1983a; Brandes et Farley, 1993; Martel et al., 1993; Martel et Gélinas, 1996; Falta, 1998), l'ajout d'une quantité d'alcool à la solution active de surfactant permet d'accroître la solubilisation des hydrocarbures et donc d'augmenter leur enlèvement. Cet enlèvement peut être davantage augmenté si des solvants biodégradables (de préférence) tels que le toluène, xylène, éthylbenzène, D-limonène, etc, sont ajoutés au mélange surfactant-alcool (Desnoyers et al., 1983b; Sarbar et al., 1984; Martel, 1996; Martel et al., 1998a ; 1998b). Ces solutions, à l'opposé de celles uniquement composées de surfactant, leur ont permis d'obtenir des taux d'enlèvement très satisfaisants qui avoisinent parfois les 100 % (Sarbar et al., 1984). Toutefois les coûts élevés des solutions développées et utilisées lors de ces lavages rendent pour l'instant, ces méthodes très dispendieuses et inapplicables sur de grands volumes de sédiments contaminés. De plus,

cette méthode n'est pas capable de traiter efficacement les sédiments fins de la taille des argiles et des silts à cause de leur faible perméabilité (Martel, 1996).

D'autres méthodes telle que la flottation ont aussi été utilisées dans le domaine environnemental pour décontaminer des sédiments, des sols et des boues. L'objectif visé était d'extraire ou de récupérer les substances contaminantes dans un faible volume de concentré afin de pouvoir les détruire par la suite à de faibles coûts. L'objectif visé était d'évaluer l'efficacité de ces équipements de flottation à déloger et concentrer les hydrocarbures. Un résumé de quelques travaux pertinents sur le sujet sont décrits ci-dessous.

1.4.2 Flottation

La flottation est une méthode beaucoup employée dans l'industrie minière pour séparer les minerais de la gangue (Shergold, 1976; Shergold et Stratton-Crawley, 1981; SME, 1985; Agar, 1985; Del Villar et al., 1988; Dobby et Finch, 1989; Del Villar et al., 1990; Bergh et al., 1999). Ce procédé est aussi utilisé depuis très longtemps dans l'industrie pétrolière pour récupérer les hydrocarbures des sables bitumineux (Schramm et Smith, 1985; Schramm et Kwak, 1988; Hepler et Smith, 1994). Cependant, elle n'a été introduite dans les études environnementales qu'au cours de la dernière décennie, ce explique le nombre très limité de publications dans la littérature sur le sujet. Les pionniers à avoir utilisé la flottation à des fins environnementales sont Clifford, 1993, Surry, 1993, Van Rijt, 1993, Bruning, 1995, Bruning et al., 1995, Varadaraj, 1995, Szeja et al., 1996. Ces articles discutent de la capacité des cellules mécaniques de flottation à déloger et extraire les composés organiques des sédiments. Leurs travaux sont dans l'ensemble très généraux et les résultats ne sont pas quantifiés pour la plupart exceptés ceux de Clifford en 1993. Celui-ci a par exemple démontré que les cellules de flottation pouvaient être utilisées pour concentrer de façon satisfaisante les hydrocarbures. Des taux de récupération d'hydrocarbures de 76 % ont été obtenus.

Fort de cette percée technologique, Somasundaran et al., 1997, Wilichowski et al., 1998 ont voulu apporter leur contribution à ce nouveau domaine. Contrairement à leurs prédécesseurs, leurs travaux ont porté sur des objectifs très spécifiques. Somasundaran et al., 1997 ont par exemple évalué l'efficacité des cellules à déloger les hydrocarbures par flottation. L'emphase a donc été essentiellement mise sur la qualité du rejet de flottation. Les travaux ont été réalisés sur des sédiments relativement grossiers (taille comprise entre 830 et 76 μm) artificiellement contaminés par l'huile de paraffine. Lors de la flottation, l'effet de quelques paramètres (temps de conditionnement et de flottation, la nature du surfactant, la concentration de surfactant, le pH de la pulpe) a été évalué. Les résultats qu'ils ont obtenus leur ont permis de conclure qu'excepté le pH, tous les autres paramètres ont une influence sur l'efficacité de la flottation. C'est le cas par exemple de l'attrition ou du conditionnement qui favorise une augmentation supplémentaire et significative du taux d'enlèvement passant ainsi de 60 à 70 %. Ces chercheurs ont également démontré que la flottation permet de déloger et d'extraire plus efficacement les hydrocarbures que le lavage.

Si les traitements jusque là réalisés avec des cellules mécaniques de flottation ont écarté le matériel fin parce que difficile à traiter et favorisant un entraînement intense de sédiments au concentré (entraînement parasite), comment pouvons-nous évaluer l'efficacité de ces équipements lorsque la contamination concerne ce type de matériel ? C'est ce qu'ont tenté de démontrer Wilichowski et al., 1998. Leurs travaux sont intéressants en ce sens qu'ils ont travaillé sur des sédiments naturels relativement fins (355 à 40 μm) et fortement contaminées par les huiles et graisses minérales. Les lavages réalisés sur ces sédiments à l'aide de la méthode conventionnelle leur ont permis de déloger seulement 70 % des huiles. L'objectif visé dans ces travaux, était d'améliorer ce rendement. Les sédiments ont donc été flottés à l'aide de surfactant et les résultats obtenus leur ont permis de conclure que l'ajout d'une étape de flottation au lavage permet d'améliorer de façon significative le taux d'enlèvement ou de délogement des hydrocarbures qui passe de 70 à 93 %. Ces chercheurs ont également démontré que les cellules mécaniques de flottation sont capables de récupérer efficacement les

hydrocarbures mais que leur sélectivité était fonction de certains paramètres tels que le degré de contamination et la taille des sédiments.

Bien que les cellules mécaniques de flottation aient démontré une certaine efficacité à déloger et concentrer les hydrocarbures, il reste tout de même à prouver qu'elles sont aussi capables de récupérer sélectivement les hydrocarbures délogés et dispersés dans un effluent de lavage. Mais avant, le défi sera d'optimiser le lavage conventionnel de sorte à le rendre capable de déloger efficacement les hydrocarbures qui contaminent fortement des sédiments très fins de la taille des argiles et des silts en utilisant de faibles quantités de surfactant.

1.5 PROBLÉMATIQUE

Comme la plupart des grandes villes portuaires du Canada, Montréal est aussi victime de la contamination. L'intense activité industrielle (pétrolières, minières, etc.) exercée dans cette zone portuaire est vraisemblablement responsable de la contamination des sédiments et des sols. Plusieurs sites contaminés présents dans cette zone portuaire ont déjà été répertoriés par les agences gouvernementales et municipales. C'est le cas par exemple du secteur compris entre les quais 103 et 104 d'où ont été échantillonnés les sédiments étudiés dans la présente thèse (Figure 1).

Les polluants identifiés sont de deux types et se retrouvent conjointement dans ces sédiments. Le premier type est constitué de métaux lourds dont le principal contaminant est le cuivre avec une teneur qui dépasse 5000 mg/kg. Le deuxième type est constitué d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de biphényl-polychlorés (BPC) et principalement d'hydrocarbures pétroliers du type C₁₀-C₅₀ qui sont fortement concentrés dans les sédiments fins. Leur teneur est largement supérieure à 28000 mg/kg, donc plus de 8 fois supérieure à la norme de contamination fixée par le MENV. Ces composés organiques présents dans les sédiments étudiés proviennent des égouts de la société pétrolière Shell qui ont été directement déversés sous ces sédiments.

L'accumulation de ces contaminants dans les sédiments est devenue très problématique pour l'environnement. Un dragage de ces sédiments a été envisagé mais leur rejet dans la nature est strictement interdit à cause de leur forte teneur en

contaminants organiques et inorganiques qui représentent des dangers inhérents autant pour la population humaine que pour la faune et la flore. Un traitement ou un confinement de ces sédiments est donc requis. Parmi ces deux solutions, le confinement est strictement interdit pour ces sédiments dragués parce que leur teneur en produits pétroliers est supérieure à 15 000 mg/kg (critère D). Dans l'optique d'un développement durable, le traitement est donc la solution la plus intéressante car, il pourrait redonner aux sédiments, en partie, ou en totalité, leur qualité initiale et une certaine utilité puisqu'ils pourront être réutilisés à d'autres usages sans toutefois contaminer des terrains sains. Dans une vision à long terme et d'un point de vue économique, quelle méthode efficace et économique peut-on utiliser pour éliminer définitivement ces composés dangereux de notre environnement ?

Quoique plusieurs méthodes pour traiter des sédiments contaminés soient disponibles dans la littérature (méthodes de destruction et d'extraction), aucune d'entre elles ne permet de traiter adéquatement (à plus de 80 % d'enlèvement) et à moindres coûts (utilisant de faibles quantités de surfactants) les sédiments fins fortement contaminés par des hydrocarbures.

En effet, la caractérisation physico-chimique réalisée a montré que plus de 58 % du matériel échantillonné est constitué de sédiments fins fortement contaminés par les produits pétroliers. Pour une telle quantité de matériel, la destruction des contaminants par les procédés thermiques et chimiques s'avère très coûteuse. Même les méthodes biologiques reconnues habituellement pour leurs faibles coûts semblent inefficaces dans notre cas à cause de la présence conjointe d'hydrocarbures et de métaux dans les sédiments. Quant à l'extraction ex-situ des contaminants par les procédés physico-chimiques, le lavage semble inefficace lorsque de faibles quantités de surfactants sont utilisées (< 4 %). Même la flottation qui démontre généralement une bonne efficacité sur les sédiments grossiers, n'a presque pas été appliquée sur des sédiments aussi fins que ceux étudiés; ce qui fait qu'il est très difficile de se prononcer sur son efficacité pour ce type de matériel. Mentionnons que dans la présente étude, il est quasiment impossible d'isoler les particules fines avant la flottation sous prétexte qu'elles occasionnent un entraînement parasite intense au concentré comme cela a été souvent le cas dans les

travaux publiés dans la littérature parce qu'elles sont fortement contaminées par des produits pétroliers. Un traitement de cette tranche granulométrique s'impose.

Face donc à ces limites, il nous a semblé important de développer une nouvelle approche qui sera capable de traiter efficacement et à moindres coûts, ces sédiments fins fortement contaminés. Dans la présente étude où l'emphase est essentiellement mise sur les contaminants organiques, nous tenterons d'optimiser le procédé de lavage conventionnel afin de le rendre plus efficace à déloger les hydrocarbures en utilisant de faibles quantités de surfactant. Les hydrocarbures délogés et dispersés dans l'effluent de lavage seront par la suite récupérés par flottation tout en minimisant l'entraînement de solides au concentré.

1.6 OBJECTIFS

L'objectif principal de cette thèse sera donc de développer à l'échelle laboratoire, les bases d'une méthode capable de déloger adéquatement les hydrocarbures fortement concentrés dans des sédiments fins, d'abaisser leur teneur en dessous de 3500 mg/kg et de récupérer ces hydrocarbures par flottation tout en minimisant l'entraînement parasite.

Pour réaliser cet objectif principal plusieurs objectifs spécifiques devront être satisfaits. Il s'agit de:

1. optimiser l'efficacité des surfactants à l'aide d'une méthode d'optimisation de type Taguchi afin de leur permettre de déloger et de solubiliser efficacement par lavage, les hydrocarbures contenus dans des sédiments à majorité constitués de particules de taille inférieure à 25 μm ;
2. évaluer l'efficacité des cellules à récupérer et concentrer par flottation, les hydrocarbures délogés et dispersés dans le liquide de lavage tout en minimisant l'entraînement parasite;

Pour atteindre ces objectifs spécifiques, plusieurs objectifs secondaires devront être satisfaits:

1. caractériser physiquement et chimiquement les sédiments en réalisant l'analyse granulométrique et chimique (organique et inorganique). Cette caractérisation physico-chimique permettra de séparer les sédiments en différentes fractions granulométriques, d'identifier les contaminants organiques et inorganiques qui y sont présents, de déterminer leur teneur et de cibler la fraction la plus contaminée en hydrocarbures pétroliers du type C_{10} à C_{50} ;
2. sélectionner des surfactants capables de déloger et solubiliser (éventuellement) efficacement les hydrocarbures;
3. sélectionner des paramètres qui ont une influence significative sur le lavage et sur la flottation et déterminer les conditions qui favorisent un délogement ou une récupération optimale des hydrocarbures;
4. Valider la méthode ex-situ développée en réalisant des lavages ou des flottations dans les conditions optimales retenues.

Après avoir défini le problème auquel sont confrontés les sédiments provenant des quais 103 et 104 de la zone portuaire de Montréal, et d'avoir énoncé les objectifs visés, il apparaît important de présenter comment nous comptons procéder pour venir à bout de ce problème; ce qui nous amène à présenter la démarche méthodologique. Mais avant, il sera intéressant de présenter quelques généralités sur les surfactants qui constituent la substance active qui aidera à déloger efficacement les composés organiques de la matrice contaminée. Ceci sera abordé au chapitre suivant.

CHAPITRE 2

GÉNÉRALITÉS SUR LES SURFACTANTS

Ce chapitre présente quelques généralités sur les surfactants. Il définit ce que sont les surfactants, comment ils sont classifiés et comment ils se comportent lorsqu'ils sont en présence d'une phase aqueuse ou non aqueuse. Ce chapitre traite aussi du rôle des surfactants et montre de façon plus spécifique comment ils s'y prennent pour déloger par lavage, les hydrocarbures de la matrice contaminée.

2.1 DÉFINITION DES SURFACTANTS

Les surfactants sont des agents à surface active qui ont la capacité de modifier les propriétés à l'interface des fluides immiscibles (air-eau, huile-eau ou solide-liquide). Ils sont composés de deux entités aux propriétés différentes ce qui leur vaut le nom de molécules amphiphiles. L'ensemble des deux entités se nomme monomère. L'une des entités (tête polaire ou ionique) a une affinité pour l'eau et l'autre (queue apolaire) est hydrophobe ou lipophile (Figure 4). L'entité apolaire peut être une longue chaîne d'hydrocarbures (linéaire, aromatique etc.), de fluorocarbone ou de siloxane (Rosen, 1989).

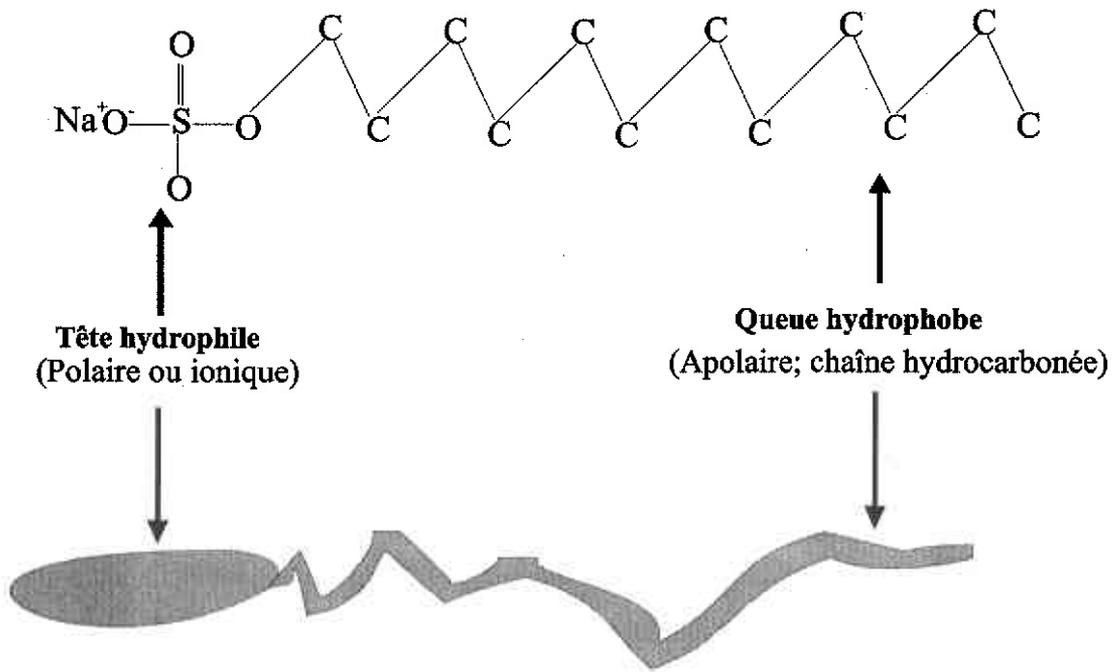


Figure 4: Molécule de surfactant; Sodium dodecyl sulfate

2.2 CLASSIFICATION DES SURFACTANTS

Dépendamment de la nature chimique de leur entité hydrophile, les surfactants sont classés en quatre différents groupes (Rosen, 1989). Il s'agit des groupes anionique, cationique, non ionique (neutre) et amphotérique.

Le groupe anionique porte une charge négative suite à la dissociation dans l'eau du cation de contour (sodium dioctyl sulfosuccinate). Ce groupe est un bon solubilisant des huiles. Il a une faible toxicité et est biodégradable.

Le groupe cationique porte une charge positive suite à la dissociation dans l'eau de l'anion de contour (lauryl diméthylamine oxyde). Ce groupe est un mauvais solubilisant des huiles parce qu'il a tendance à s'adsorber fortement aux surfaces. Les surfactants de ce groupe sont souvent très toxiques et très néfastes pour les microorganismes et les plantes.

Le groupe non ionique ne porte aucune charge et sa partie hydrophile ne s'ionise pas dans l'eau (Ethoxylate de nonylphenol). Ce groupe est un bon solubilisant des huiles et a une faible toxicité.

Le groupe amphotérique porte les deux charges (*β -n-alkyl amino-propionic acid*).

L'entité hydrophobe des surfactants anioniques est attachée à un groupe acide tandis que celui du groupe cationique est attaché à un groupe basique (Figure 5). Le groupe amphotérique qui porte les deux charges se comporte à la fois en surfactant anionique ou cationique lorsque la solution est respectivement acide ou basique.

Par ailleurs, mentionnons que les surfactants ioniques (anionique et cationique) peuvent être hétéropolaires c'est à dire qu'ils peuvent comporter à la fois une entité polaire et une entité non polaire.

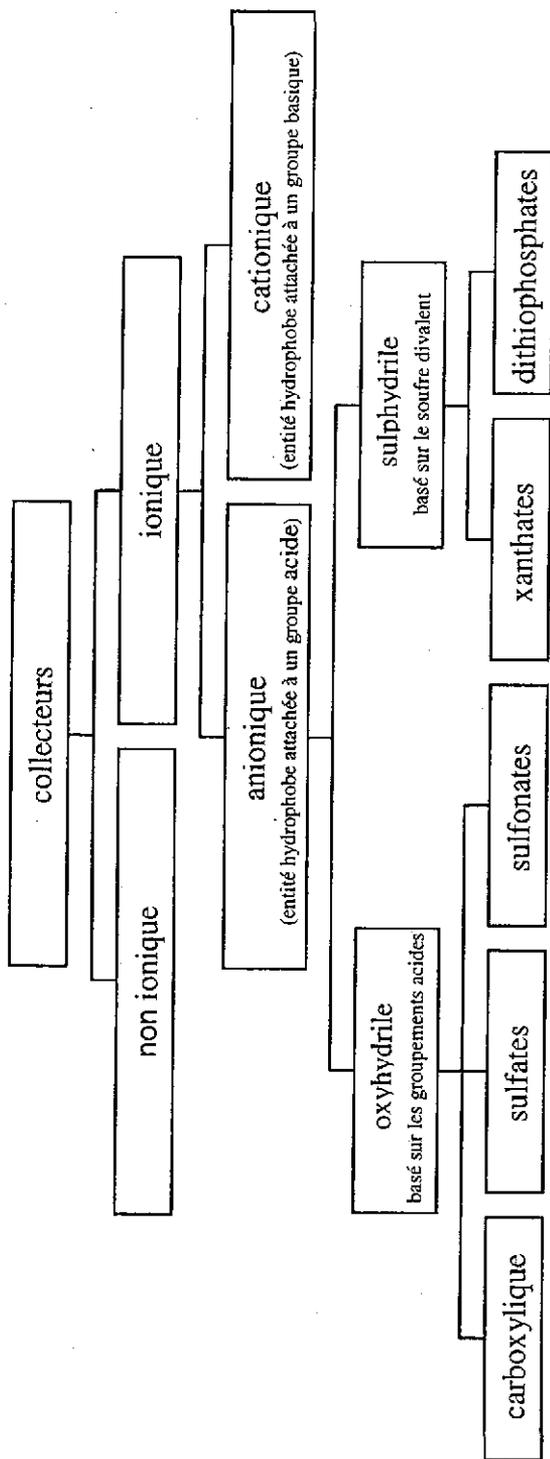


Figure 5: Classification des surfactants (Wills, 1992)

2.3 COMPORTEMENT GÉNÉRAL DES SURFACTANTS

Lorsque les surfactants sont dissous dans un solvant, leur présence à l'intérieur de ce solvant peut créer la distorsion de la structure de celle-ci et augmenter l'énergie libre du système. Dans une solution aqueuse de surfactant par exemple, cette distorsion de l'eau par l'entité hydrophobe du surfactant crée l'augmentation de l'énergie libre du système et facilite la concentration des molécules de surfactant à la surface. Quant à l'entité hydrophile, sa présence empêche le surfactant de se dissocier complètement du solvant comme une phase entière.

La nature amphiphile des surfactants, en plus de favoriser leur concentration à la surface, favorise aussi leur orientation à l'intérieur du solvant. Ainsi, dans la phase aqueuse par exemple, l'entité hydrophile des surfactants est orientée vers la phase aqueuse et l'entité hydrophobe hors de celle-ci en formant une nouvelle surface à caractère fortement hydrophobe.

2.4 SÉLECTION DES SURFACTANTS

Le choix des surfactants est une opération nécessaire et très importante à réaliser avant tout traitement. Dans notre cas où il s'agit de récupérer les hydrocarbures contenus dans des sédiments, certains critères tels que leur pouvoir détergent, solubilisant, leur non-toxicité pour l'environnement, seront considérés.

L'efficacité des surfactants est importante à considérer parce que ces derniers n'ont pas tous la même efficacité et dépendamment du domaine d'application, de la nature ou de la teneur en hydrocarbures du matériel à traiter, certains surfactants sont plus efficaces que d'autres (Tableaux 2 et 3). L'efficacité des surfactants réfère dans notre cas à leur capacité à déloger, solubiliser ou mobiliser les hydrocarbures. Ainsi, un surfactant sera dit efficace s'il a par exemple un pouvoir détergent ou solubilisant élevé. Certaines de ces caractéristiques sont d'ailleurs présentées dans le tableau 1.

Mentionnons que le pouvoir détergent des surfactants favorise le décollement ou le délogement des hydrocarbures des sédiments et leur pouvoir solubilisant comme l'indique d'ailleurs le nom, favorisera la solubilisation des hydrocarbures.

Le coût réfère au prix des surfactants et dépend aussi de la quantité à utiliser lors des traitements.

La non-toxicité tient compte de leur biodégradabilité dans l'environnement. Un surfactant est biodégradable s'il a la capacité de subir des transformations structurales par voie bactérienne tout en gardant à 80 % l'intégrité de l'environnement (Swisher, 1987, Lyman et al., 1990, Pitter et Chudoba, 1990).

Selon les caractéristiques présentées dans les tableaux qui suivent, seuls les groupes anionique et non-ionique devraient être utilisés parce que non seulement ils répondent aux critères que nous nous sommes imposés mais ils présentent des avantages qui pourraient être bénéfiques pour les opérations futures à réaliser. Toutefois, malgré leur toxicité connue, un surfactant du groupe cationique sera tout de même testé dans le but d'évaluer son efficacité à déloger les hydrocarbures contenus dans les sédiments étudiés.

Les surfactants utilisés dans ce travail sont des surfactants commerciaux. Ils sont préférés aux surfactants purs parce qu'ils sont généralement plus efficaces à solubiliser les huiles à cause de leur composition (Sarbar et al., 1984). Ces surfactants sont des mélanges de produits souvent composés d'un surfactant pur plus ou moins dilué avec l'eau, d'un co-surfactant (alcool), de sels minéraux (NaCl, Na₂SO₄, etc.) et d'impuretés (alcool, huile, cire etc.). La liste des surfactants utilisés est présentée dans le tableau 4. Dans ce tableau, les surfactants anioniques sélectionnés sont des sulfosuccinates, sulfonates, sulfates qui sont d'excellents détergents, émulsifiants, solubilisants et qui ont une mouillabilité élevée. Quant aux surfactants non ioniques, ils sont tous des polyéthylènes éther qui sont aussi d'excellents détergents et solubilisants des hydrocarbures et des huiles d'une manière générale.

Tableau 1: Critères de sélection des surfactants (modifié de Martel et al., 1993)

Efficacité	Comportements environnementaux
Formation d'émulsion stable	Biodégradabilité élevée
Faible tension interfaciale	Faible toxicité pour les plantes et organismes vivants
Solubilité dans l'eau	Faible toxicité pour les microorganismes
Faible adsorption dans les sols	Faible toxicité pour l'environnement
Faible dispersion des argiles	
Faible coût	

Tableau 2: Quelques caractéristiques des surfactants en fonction des domaines d'application

Domaine d'application	Caractéristiques
Nettoyage ou lavage	Faible cmc, bon pouvoir moussant,
Flottation des minerais	biodégradable, bon sel et pH stable
Récupération des hydrocarbures	Bonne adsorption, faible coût etc.
(incluant le nettoyage ou le lavage)	Bon pouvoir solubilisant, bonne mouillabilité, etc.

Tableau 3: Caractéristiques des surfactants (modifié de Martel et al., 1993)

Groupes	Charge de l'entité hydrophile	Pouvoir nettoyant et solubilisant	Toxicité	Adsorption dans le sédiment
Anionique	Négative	Excellent	Faible	Non
Cationique	Positive	Faible	Élevé	Oui
Amphotérique	+ et -	Faible	Élevé	Oui
Nonionique	Zéro	Excellent	Faible	Non *

* dépend de la longueur du groupe polyéthylène

Tableau 4: Liste des surfactants commerciaux utilisés

Nom commercial	Nom chimique	Référence
Anionique	Sels de sodium	
Aérosol AOT	<i>Sodium dioctyl sulfosuccinate</i>	Desnoyers et al., 1983
Genapol LRO	<i>Lauryl alcohol ethersulfate</i>	Hurtig et al., 1988
Hostapal BV	<i>Tributyl phenol ethersulfate</i>	
Hostapur OS	<i>Alcène (olefine) sulfonate</i>	Hurtig et al., 1988
Hostapur SAS 60	<i>Secondary alkanesulfonate</i>	Martel et al., 1998a,b,c
Phenylsulfonate	<i>Alkyl benzene sulfonate</i>	McDermott et al., 1989
Steol CS-330	<i>Sodium laureth sulfate</i>	
Non ionique	<i>Sont tous des polyoxyéthylènes ether</i>	
Arkopal N-80	<i>Ethoxylate nonylphenol (8 EO)</i>	
Arkopal N-90	<i>Ethoxylate nonylphenol (9 EO)</i>	Sale et al., 1989
Arkopal N-100	<i>Ethoxylate nonylphenol (10 EO)</i>	TRI, 1985
Armak 1586	Acide gras	
Nutrol 600	<i>Ethoxyle d'alkyl phenol</i>	
Triton X114	Polyéthylène glycol octylphenyl éther	Kile et Chiou, 1993
Witconol 2722	<i>Polysorbate 80</i>	Pennel et al., 1993
Cationique		
Genamonix LA	<i>Lauryl dimethyl amine oxyde</i>	

2.5 FORMATION DES MICELLES

Les micelles sont des supra-molécules constituées de molécules de surfactant regroupées en agrégats. Elles sont encore appelées hydrates cristallins. La formation des micelles se produit aussi bien dans une solution aqueuse que dans une solution non aqueuse à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (cmc). A chaque surfactant correspond une cmc donnée (John et al., 2000).

Lorsque la quantité de surfactant introduite dans une solution aqueuse est en dessous de la concentration micellaire critique, les molécules de surfactant sont toutes dispersées dans la solution et il ne se forme aucune micelle. Par contre, lorsque la concentration atteint la cmc, les micelles commencent à se former (Figure 6). Dépendamment de la nature du surfactant introduit dans la solution aqueuse, les micelles formées peuvent être anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotériques.

À de faibles concentrations de surfactant (juste au-dessus de la cmc), une faible solubilisation a lieu et les micelles formées sont de forme sphérique. À mesure que la concentration de surfactant augmente dans la solution, les micelles sphériques subissent une transition de phase pour donner lieu à des micelles cylindriques. Cette augmentation progressive de la concentration, favorise la formation d'une variété de micelles allant des formes hexagonales aux formes lamellaires en passant par les formes cubiques généralement très difficiles à obtenir à cause de leur instabilité (Myers, 1992). La figure 7 illustre les différentes formes de micelles.

Dans une solution aqueuse, les micelles formées sont régulières c'est à dire normales. Leurs entités polaires sont orientées vers l'eau, tandis que leurs entités hydrophobes sont dirigées vers le centre des micelles (Figure 8). Certains facteurs tels que la structure chimique du surfactant, le nombre de carbones (CH_2) de l'entité hydrophobe, la nature de l'entité hydrophile du surfactant, la présence d'électrolytes (sels), de composés organiques (toluène, hexane etc.), le pH de la solution, la température etc, influencent la cmc et la formation des micelles.

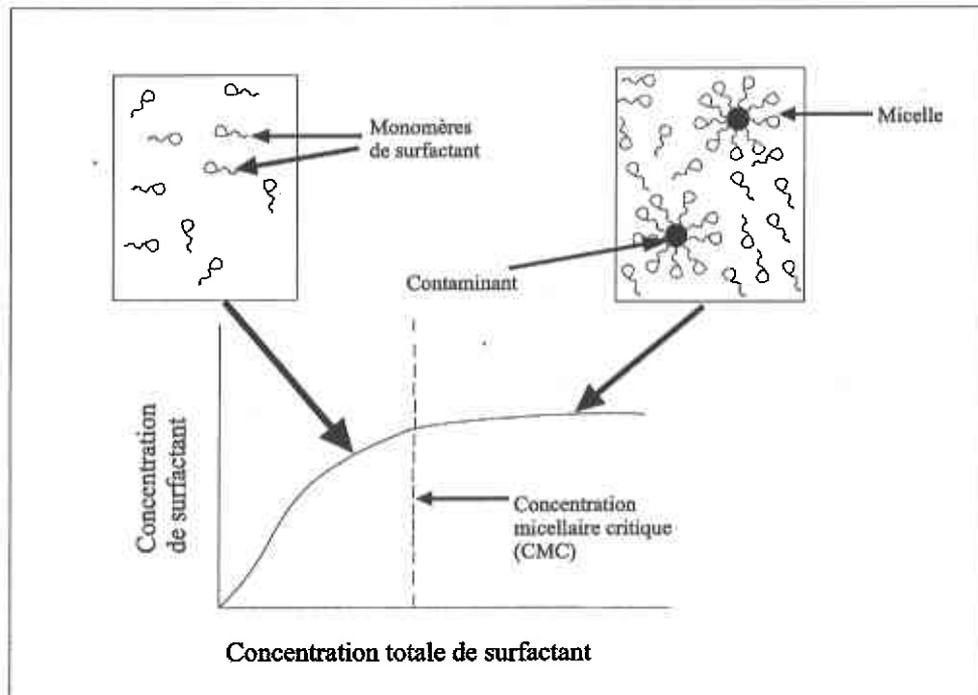
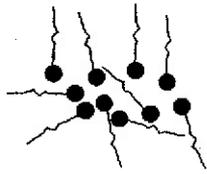
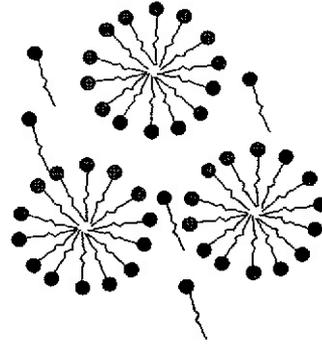


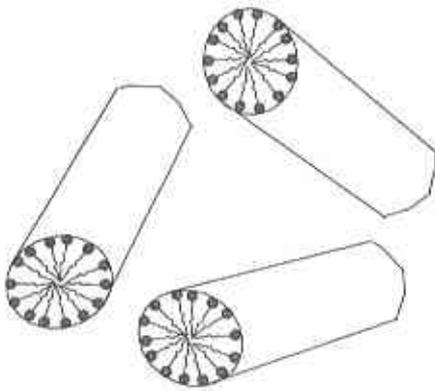
Figure 6: Formation des micelles à la concentration micellaire critique
(modifié de Lake, 1989)



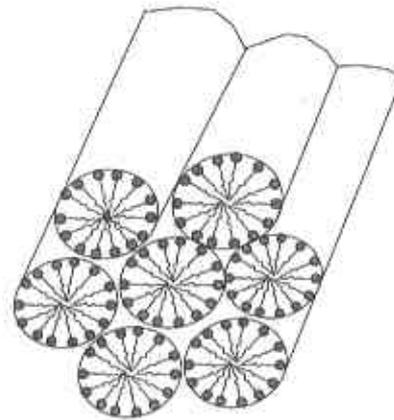
Molécules de surfactant



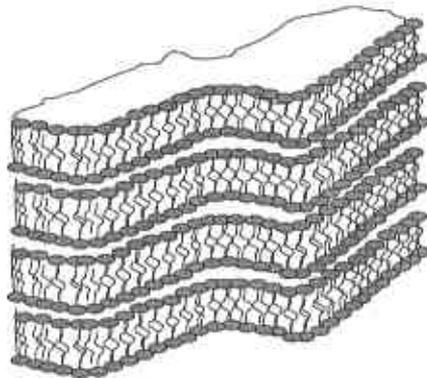
Micelles sphériques



Micelles cylindriques



Micelles hexagonales



Micelles lamellaires

Figure 7: Différentes formes de micelles

Le pouvoir détergent et solubilisant des surfactants est lié à leur structure chimique. En effet, selon Myers (1992), plus la chaîne hydrocarbonée du surfactant est longue (jusqu'à un maximum de 16 atomes de carbone), plus son pouvoir solubilisant est élevé et les chaînes linéaires ont un pouvoir solubilisant plus élevé que les chaînes ramifiées. En effet, plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus faible est la concentration micellaire critique ce qui favorise la formation rapide des micelles. Le phénomène est encore plus spectaculaire pour les surfactants non ioniques où l'augmentation de la chaîne hydrocarbonée de seulement deux atomes de carbones, réduit de 10 fois la concentration micellaire critique et favorise par conséquent la formation encore plus rapide des micelles.

Selon ce même auteur, la nature de l'entité hydrophile (entité polaire) des surfactants influence aussi la solubilisation des hydrocarbures. Ainsi, les groupes carboxylates sont reconnus pour leur excellent pouvoir détergent et solubilisant et cette efficacité diminue quand on passe des sulfosuccinates, aux sulfonates, ou encore aux sulfates.

L'addition d'électrolytes (sels) dans une solution aqueuse de surfactant réduit les interactions entre les têtes polaires des surfactants, ce qui entraîne la diminution de la cmc et par conséquent favorise la formation rapide des micelles. C'est le même phénomène qui se produit lorsque des composés organiques tels que le cyclohexane, l'heptane, le toluène, le benzène etc., sont ajoutés à la solution aqueuse de surfactant. Ces derniers réduisent aussi la cmc et favorisent ainsi la formation précoce des micelles (Knickerboker et al., 1979, Hermann et al., 1978, Roux-Desgranges et al., 1981 et Quirion et Desnoyers, 1984).

L'augmentation de la température de la solution aqueuse des surfactants ioniques au-delà d'une certaine température appelée température Kraft (T_{cmc}), augmente la solubilité des surfactants et favorise la formation des micelles. Le phénomène inverse se produit chez les surfactants non ioniques. En effet, pour ces surfactants, l'augmentation de la température au-delà d'une certaine température appelée point trouble, le surfactant

se déshydrate énormément et perd ses principales fonctions. Il se produit généralement une séparation de phase qui empêche la formation de micelles et donc réduit la capacité du surfactant à solubiliser les hydrocarbures.

Quant au pH, il a un effet minime sur la réduction de la cmc. Son influence est encore plus faible voire nulle dans le cas des surfactants non ioniques.

Contrairement à ce qui précède, les micelles généralement formées dans une phase non aqueuse, sont inversées (Figure 9). Leurs entités hydrophobes sont dirigées vers l'extérieur, c'est à dire dans la phase non aqueuse, et leurs entités polaires sont dirigées vers l'intérieur. Certains surfactants non ioniques font exception à ceci lorsqu'ils sont en présence de solvants tels que le glycérol, l'éthylène glycol, etc. Les micelles alors formées ressemblent à celles présentes dans les phases aqueuses. Notons par ailleurs, qu'aucune micelle n'est formée lorsque des alcools faibles (à courte chaîne de carbones) sont utilisés comme des solvants.

2.6 MODE DE DÉLOGEMENT DES HYDROCARBURES

Le délogement des hydrocarbures des sédiments contaminés à l'aide de surfactants peut se faire soit par lavage ou par flottation. Les mécanismes en cause lors de ces deux procédés sont soit la solubilisation, la mobilisation ou la flottation.

2.6.1 Solubilisation micellaire

La solubilisation micellaire est la « dissolution » c'est à dire le piégeage des composés organiques (hydrocarbures, huiles etc.) à l'intérieur des micelles de surfactants. Lorsqu'une concentration suffisante de surfactant est introduite dans une phase aqueuse, l'interface eau-huile devient le siège d'interactions hydrophiles et hydrophobes où s'accumulent les monomères de surfactants. À cette interface, les entités hydrophiles qui ont une affinité pour l'eau, sont orientées vers la phase aqueuse et les entités hydrophobes résident dans la phase huileuse (Figure 10).

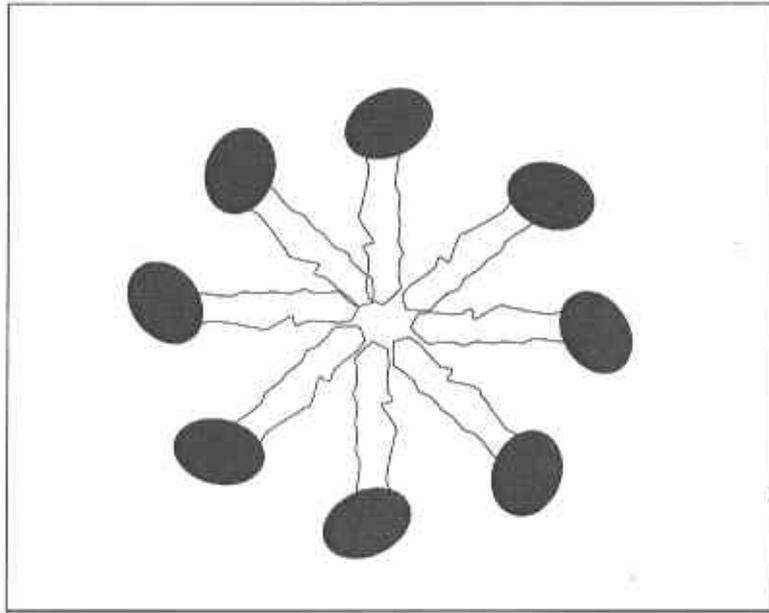


Figure 8: Micelle normale

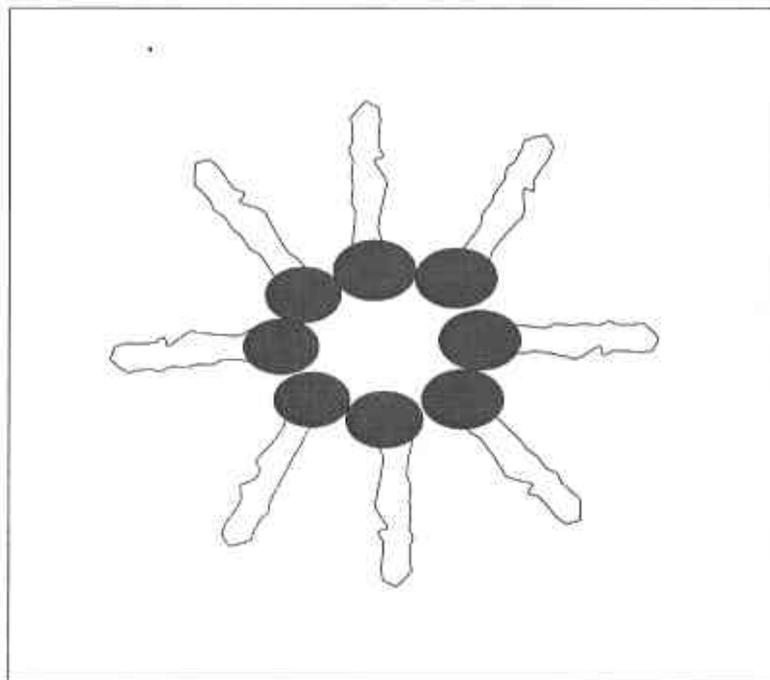


Figure 9: Micelle inversée

Au cours de ce processus d'interactions, les monomères de surfactants s'auto assemblent pour former des micelles normales à l'intérieur desquelles a lieu la solubilisation des huiles ou des contaminants organiques d'une manière générale (Figure 10). Les huiles absorbées par les surfactants, c'est à dire solubilisées à l'intérieur des micelles, sont enfin transportées hors de la matrice par l'eau de rinçage.

La solubilité totale des contaminants dépend de la taille et du nombre de micelles formées, c'est à dire de la concentration de surfactant utilisée. Cette solubilité peut être influencée par des facteurs tels que le nombre de carbones dans la chaîne hydrocarbonée, la nature du surfactant, la présence d'électrolytes (sels), etc (Myers, 1992).

2.6.2 Mobilisation

La mobilisation a lieu lorsqu'une phase non aqueuse (organique) commence à se déplacer. Il se produit alors une séparation nette des phases organique et non organique. Contrairement à la solubilisation, le surfactant va se distribuer préférentiellement dans la phase organique. L'émulsion formée est une émulsion d'eau dans l'huile. Les micelles formées sont des micelles inversées qui ont leur entité apolaire hydrocarbonée dirigée vers la phase organique et leur entité polaire qui piège les gouttelettes d'eau (Figure 11).

Dans la phase saturée des aquifères par exemple, la mobilité des huiles dépend de trois forces à savoir, les forces capillaires, visqueuses et de flottabilité (Bradner et Slotboom, 1975).

Les forces capillaires sont responsables de la rétention de l'huile dans les sédiments. Elles empêchent en fait la mobilité de l'huile. Ces forces sont fonction de la tension interfaciale huile-eau, de l'angle de contact eau-solide en présence d'huile (mouillabilité) et de l'angle des pores qui contiennent l'interface. Elles sont définies par:

$$P_C = 2\sigma_{ow} \cos\theta_{ws}/r$$

σ_{ow} = tension interfaciale huile eau

θ_{ws} = Angle de contact eau-solide en présence d'huile

r = rayon du pore qui contient l'interface

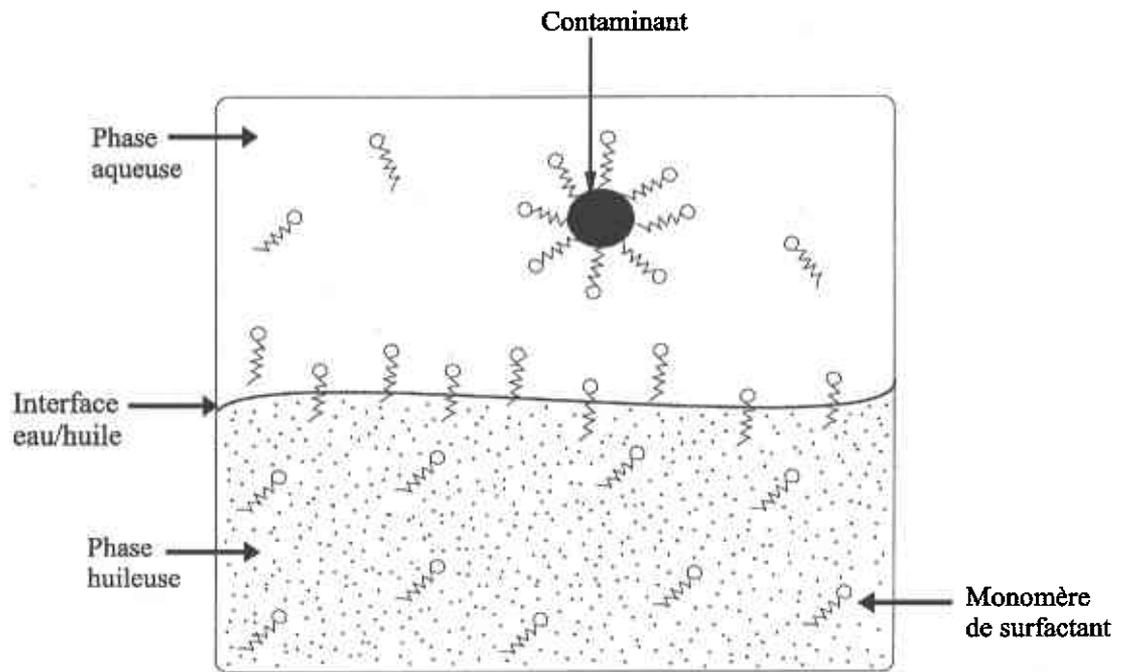


Figure 10: Comportement des monomères de surfactant à l'interface eau-huile

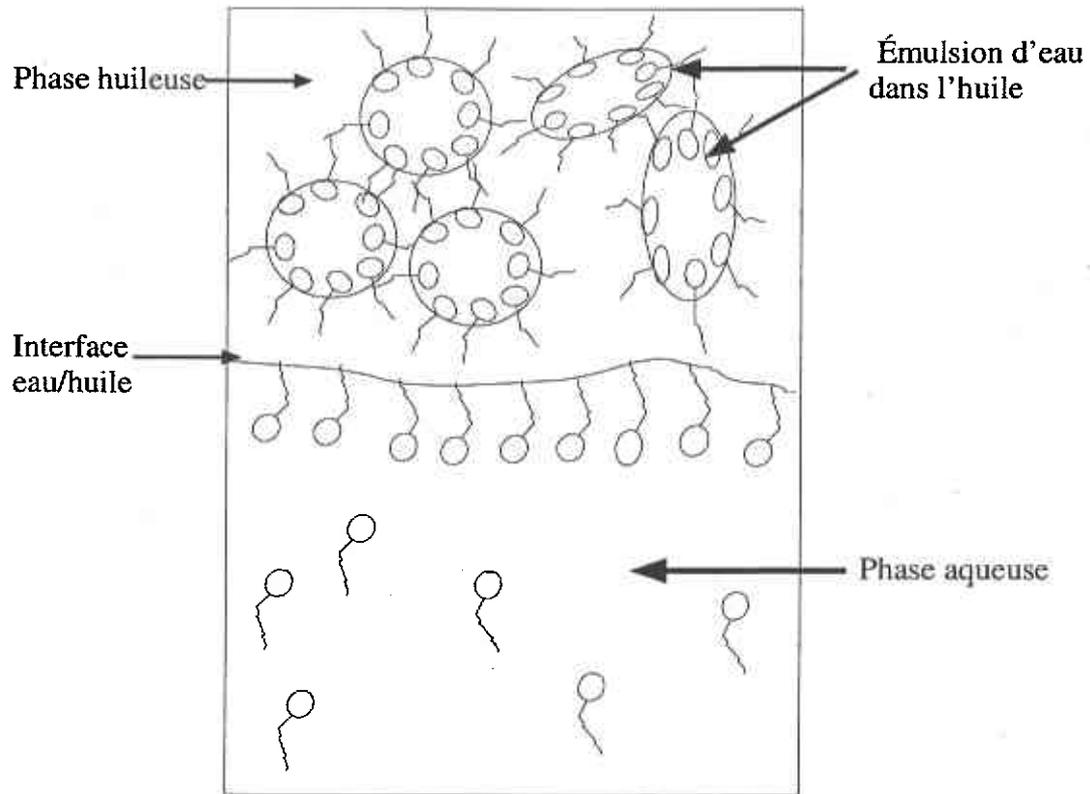


Figure 11: Mobilisation des huiles

Pour mobiliser donc l'huile dans ce cas, il faudra diminuer les forces capillaires en diminuant par exemple la tension interfaciale huile-eau par ajout de surfactant dans le milieu ou modifier l'angle de contact par ajout de sels (Chatziz et al., 1983; Wardlaw et McKellar., 1985, Peters et al., 1992). Mentionnons que la tension interfaciale représente la tension à l'interface de deux liquides immiscibles (eau et huile). Cette tension est causée par l'attraction mutuelle entre les molécules à proximité de l'interface et celles qui sont dans les deux fluides de part et d'autre de l'interface. La mouillabilité réfère à l'affinité qu'à un fluide immiscible pour une surface solide en présence d'un second fluide immiscible (Figure 12). Sur cette figure, l'eau représente le fluide mouillant et l'huile le fluide non mouillant. L'interface liquide-liquide rencontre la surface solide avec un angle spécifique qui se nomme l'angle de contact. La modification de la mouillabilité revient donc à modifier l'angle de contact en ajoutant par exemple des sels, des acides ou des bases aux solutions aqueuses de surfactants. La phase est alors dite parfaitement mouillante lorsque l'angle de contact est nul c'est à dire lorsque la phase s'étend spontanément et enduit la surface.

La mobilisation est aussi fonction des forces de flottabilité. Elles sont hydrostatiques et dépendent de la dimension des gouttelettes d'huile, de la différence de densité entre les phases aqueuse et huileuse et de l'accélération gravitationnelle. Elles sont définies par:

$$\Delta P_B = \Delta \rho g h$$

$\Delta \rho$ = différence de densité entre la phase aqueuse et huileuse

g = accélération gravitationnelle

h = hauteur de l'huile (écoulement vertical)

Pour mobiliser l'huile, il faudra augmenter les forces de flottabilité en augmentant la différence de densité entre la phase aqueuse et huileuse.

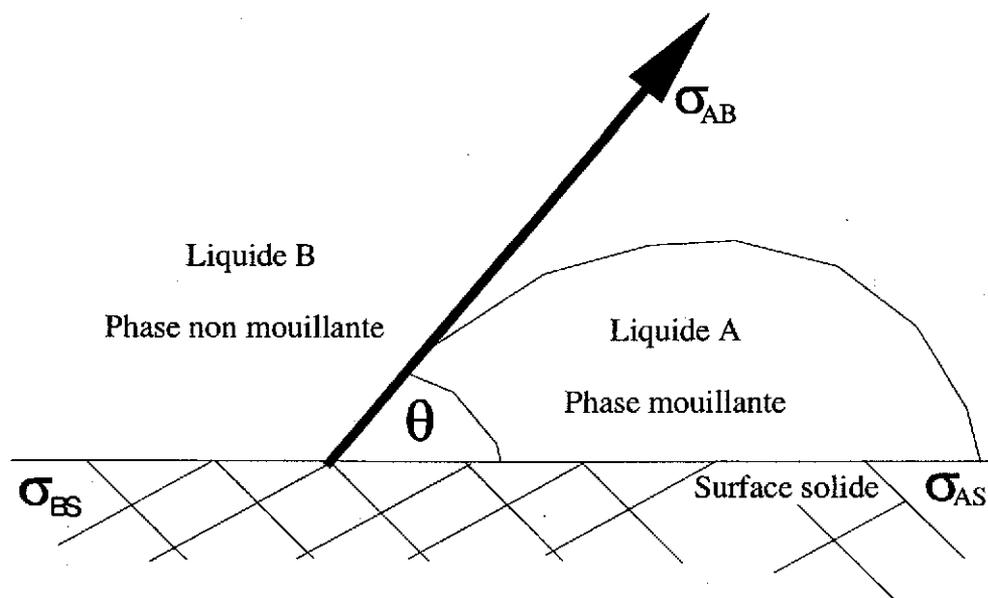


Figure 12: Mouillabilité

Angle de contact = angle entre l'interface liquide-liquide et la surface d'un solide

Phase mouillante = angle de contact $< 90^\circ$

Phase non mouillante = angle de contact $> 90^\circ$

Mouillabilité intermédiaire = angle de contact compris entre 90° et 110°

Mouillabilité parfaite = angle de contact est nul

La mobilisation est également fonction des forces visqueuses qui sont créées par l'écoulement du fluide déplaçant. Elles dépendent de la vitesse de circulation du fluide, de sa viscosité et de la perméabilité du milieu poreux. Elles sont définies par:

$$\Delta P_v = VL\mu/K$$

V = vitesse de Darcy ou débit spécifique (vitesse d'écoulement)

μ = viscosité dynamique du fluide déplaçant

K = perméabilité intrinsèque du milieu poreux.

Pour mobiliser l'huile, il faudra augmenter les forces visqueuses en faisant circuler par exemple de l'eau.

2.6.3 Flottation

Lorsque la flottation est utilisée pour récupérer les hydrocarbures de la matrice contaminée à l'aide de surfactants, le rôle de ce dernier ressemble fortement à celui des détergents ou savons.

2.6.3.1 Flottation des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés organiques hydrophobes qui n'ont en général pas besoin de surfactants pour être récupérés par flottation. Cependant, leur utilisation lors de la flottation permet grâce à leur action détergente, de décoller et déloger les hydrocarbures attachés à la surface sédimentaire de sorte à faciliter leur attachement aux bulles lorsque de l'air sera introduit dans le milieu (Figure 13). L'agrégat bulle-gouttelette d'hydrocarbures formé est transporté à la surface de la pulpe et est par la suite récupéré par débordement à l'aide d'une écume (USEPA, 1994).

2.6.3.2 Flottation des particules minérales

Tout comme précédemment, c'est le même phénomène d'adsorption qui se produit lorsque qu'il s'agit de récupérer des particules minérales (chalcopyrrite, pyrite etc.). Le surfactant s'adsorbe directement sur la surface minérale avec son entité polaire et dirige son entité non polaire (hydrophobe) vers la phase aqueuse ou vers la suspension. Lors de l'adsorption, les entités polaires augmentent l'hydrophobicité des particules minérales et facilitent leur attachement aux bulles d'air lorsque celles-ci seront introduites dans le milieu (Figure 14). Les particules minérales sont par la suite transportées à la surface par les bulles où elles sont récupérées par débordement à l'aide d'une écume (Biswal et Bhaumik, 1992, Hewitt et al., 1995, Nguyen et al., 1998 et Dai et Ralston, 2000).

Notons en substance que dépendamment de leur nature (non ionique, ionique et amphotérique), les surfactants agissent de différentes manières pour rendre hydrophobe la surface du minéral.

Les surfactants non ioniques très peu solubles dans l'eau rendent le minéral hydrophobe en couvrant leur surface avec une mince couche.

Les surfactants ioniques qualifiés d'hétéropolaires comportent une partie polaire (anionique ou cationique) et non polaire (généralement une chaîne hydrocarbonée avec des propriétés hydrophobes). C'est leur partie polaire qui s'occupe de cette hydrophobicité en s'adsorbant sur la surface du minéral ou du contaminant. La partie non polaire est quant à elle orientée vers la suspension et forme une nouvelle surface à caractère fortement hydrophobe.

Les surfactants amphotériques se comportent comme des surfactants anioniques ou cationiques dépendamment du pH du milieu de travail. Ainsi, en raison de l'attraction chimique, électrique ou physique entre la partie polaire et la surface du minéral ou du contaminant, ils s'adsorbent sur celle-ci en ayant leur partie non polaire dirigée vers la suspension comme dans le cas des surfactants ioniques, ce qui détermine l'hydrophobicité résultante.

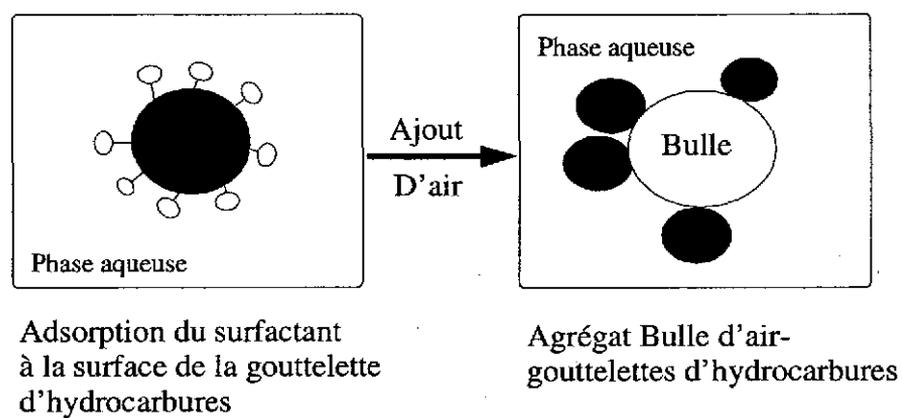


Figure 13: Mécanisme de flottation, formation agrégat bulle -hydrocarbures

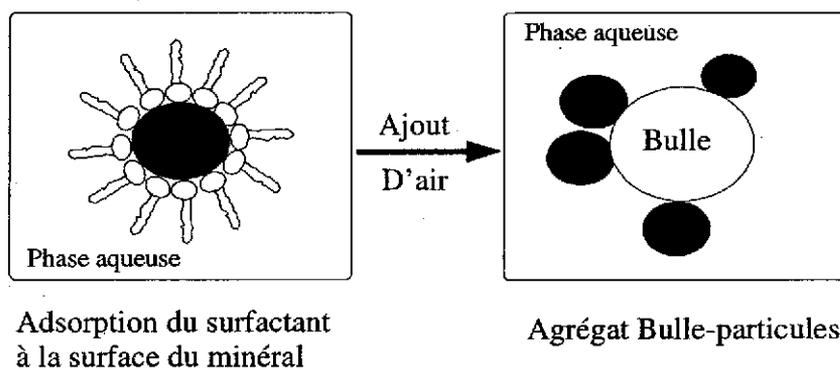


Figure 14: Mécanisme de flottation, formation agrégat bulle- particules minérales

Lors de la flottation des particules minérales, des agents moussants sont souvent utilisés mais à de très faible dose. Les moussants sont des surfactants organiques qui ont pour rôle de favoriser la formation et la stabilité des bulles. Comme les phénomènes de surface sont très souvent sensibles au pH de la solution, des agents modifiants tels que l'acide sulfurique, la chaux etc., sont couramment ajoutés à la pulpe.

Des modulateurs (activants, ou déprimants) sont également utilisés pour permettre la sélectivité de l'hydrophobisation entre les différentes phases minérales du minerai. Ils aident en fait les collecteurs dans leur tâche, soit en activant certaines surfaces (activants) soit en les rendant inertes au collecteur (déprimants). Ils sont extrêmement variés en fonction notamment des minéraux présents et de leurs interactions. Des sels métalliques (sulfures de cuivre, de zinc, de fer, bichromate...); des oxydants et réducteurs (sulfites, permanganate de potassium...) ou des produits organiques (amidon etc.) sont utilisés. Ces réactifs sont généralement utilisés à des doses allant de quelques dizaines de grammes à quelques kilogrammes par tonne de minerai. Certains de ces réactifs ne sont pas biodégradables (cyanures de potassium) et se retrouvent en partie dans les rejets de traitement d'où l'intérêt de les décontaminer.

Le présent chapitre ayant décrit le rôle des surfactants et comment ils agissent pour déloger les composés organiques et inorganiques de la matrice contaminée, il apparaît maintenant opportun de présenter dans le chapitre 3, les méthodes qui seront utilisées dans la présente thèse pour accomplir ces tâches.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre décrit les différentes procédures expérimentales utilisées dans ce travail. Elles sont regroupées en quatre grandes sections qui sont la caractérisation physique et chimique des sédiments, le processus de lavage, celui de flottation et les plans d'expériences orthogonaux. Dans chacune de ces sections, sont présentées et décrites les différentes méthodes utilisées. On y décrit également, le principe de quelques appareillages et la procédure utilisée par ceux-ci pour accomplir leurs buts.

Le sédiment qui a servi à réaliser les différentes expériences est constitué de particules inférieures à 1700 μm . La fraction supérieure à 1700 μm composée de graviers et de débris (morceaux de bois, de caoutchouc etc.) a été écartée. La raison qui justifie cette séparation est que les études préliminaires réalisées par Bergeron et Blackburn, 2001 ont montré que cette fraction ne présente pas de contamination.

3.1 CARACTÉRISATION DES SÉDIMENTS

3.1.1 Caractérisation physique

La caractérisation géométrique des sédiments réalisée à l'aide de l'analyse granulométrique de ceux-ci, est inspirée de la méthode de caractérisation géométrique utilisée dans l'industrie minéralurgique. Elle consiste à séparer le matériel en différentes fractions, chacune d'une dimension différente et à déterminer l'importance c'est à dire le pourcentage en poids de chacune d'elles. Étant donné la finesse des sédiments traités, cette caractérisation est faite par granulométrie au laser, par tamisage en humide et par sédimentation assistée par force centrifuge (cyclosizer).

3.1.1.1 Granulométrie au laser

L'appareil utilisé pour caractériser la distribution granulométrique au laser est le Microtrac. Le principe de fonctionnement de cet appareil est basé sur la diffraction des rayons lumineux par les particules. Un échantillon de sédiments en suspension dans l'eau sous forme d'une dispersion diluée, est injecté au moyen d'une pompe dans une cellule de verre située devant une lentille illuminée par un faisceau laser. Les particules sont séparées suivant leur diamètre en volume c'est à dire en fonction du diamètre d'une sphère ayant le même volume que la particule. Les valeurs d'illumination lues par le détecteur sont traitées par un logiciel qui calcule les résultats sous forme de pourcentages cumulatifs de particules plus petites que certains diamètres prédéfinis (en relation avec le laser). Son avantage est qu'il permet de déterminer rapidement et facilement la composition globale du matériel. Cette technique permet de mesurer le diamètre des particules entre 0,1 μm et 600 μm .

3.1.1.2 Tamisage en humide

Le tamisage en humide a été préféré au tamisage à sec à cause de la trop grande quantité de matériel fin dans les sédiments échantillonnés. Il est plus approprié que le

tamissage sec parce qu'il empêche l'agglomération du matériel et réduit les risques d'erreur sur les résultats.

Dans cette méthode, les particules sont classées d'après leur diamètre réel. Environ 300 grammes de sédiments (constitué de particules inférieures à 1700 μm) sont déposés sur une série de tamis superposés d'ouverture décroissante appelée colonne de tamis (Figure 15). À l'aide d'un jet d'eau et d'une vibration externe mécanique, les particules sont séparées et tombent successivement dans les tamis dont les ouvertures sont légèrement plus petites que la taille des particules. Les particules retenues dans chaque tamis exceptées celles passant le tamis de 25 μm sont recueillies et séchées à l'étuve à environ 60 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Elles sont ensuite pesées afin de déterminer la quantité de matériel retenue dans chaque tamis. La fraction plus petite que 25 μm est séparée à l'aide d'un cycloziser, le tamissage à l'aide de micro-tamis (diamètre des tamis allant jusqu'à 5 μm) étant une procédure très longue et compliquée.

3.1.1.3 Élutriation au cycloziser

Le cycloziser est l'appareil le plus utilisé pour caractériser géométriquement les fractions très fines. Il est composé de cinq hydrocyclones montés en série (Figure 16) de sorte que la surverse du premier passe au second, celle du deuxième au troisième, etc. La disposition des cyclones est telle que le diamètre de l'entrée et de l'apex (sortie) d'un hydrocyclone quelconque sont plus petits que ceux de l'hydrocyclone précédent. La discrimination entre les particules de différents diamètres est faite par la force centrifuge. Le principe consiste à injecter la pulpe (contenant les particules sédimentaires de taille inférieure à 25 μm) par le haut de l'hydrocyclone. Celle-ci emprunte une trajectoire en forme de spirale à l'intérieur de l'équipement. Les particules qui ont une vitesse terminale de chute élevée (grosses particules) sont entraînées vers les parois par la force centrifuge et elles sortent à la souverse par la buse de décharge. Celles qui ont une vitesse terminale de chute plus faible sont circonscrites dans le centre de l'équipement et dirigées vers l'hydrocyclone suivant, ainsi de suite jusqu'au dernier hydrocyclone.

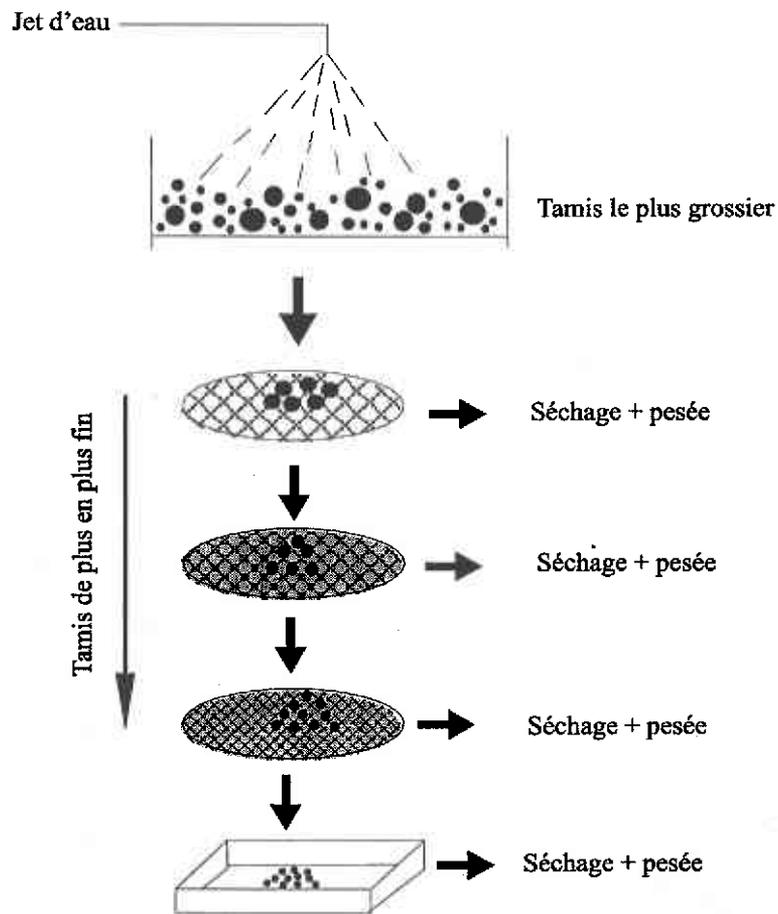
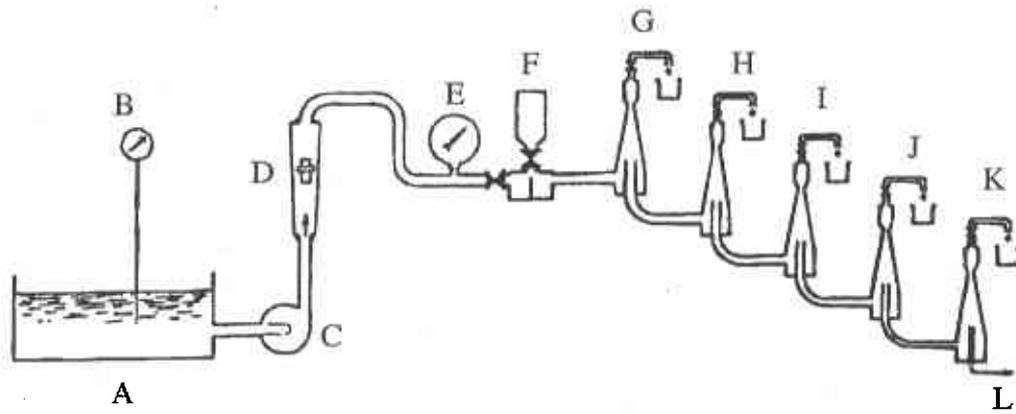


Figure 15: Procédure de séparation des sédiments par tamisage
(modifié de Gosselin et al., 1997)



A : réservoir d'eau

B : thermomètre

C : pompe

D : débitmètre

E : manomètre

F : cylindre d'alimentation

G : hydrocyclone 1

H : hydrocyclone 2

I : hydrocyclone 3

J : hydrocyclone 4

K : hydrocyclone 5

L : rejet

Figure 16: Schéma du cycloziser (Gosselin et al., 1997)

3.1.2 Caractérisation chimique

La caractérisation chimique a pour objectif de déterminer la nature et la teneur des différents contaminants organiques présents dans les sédiments étudiés. La méthode utilisée est la chromatographie en phase gazeuse.

3.1.2.1 Principe de la chromatographie en phase gazeuse

Le principe de chromatographie en phase gazeuse est basé sur l'affinité des substances à séparer contenues dans un gaz ou un liquide (huile). Ces substances sont entraînées par un fluide porteur (gaz) sur la phase stationnaire (solide ou liquide) qui est le plus souvent contenue dans une colonne chromatographique. Celle-ci est généralement constituée d'un long et fin tube de verre ou de métal dans lequel est empilé ou fixé le matériel constituant la phase stationnaire. Le processus chromatographique résulte d'une migration des substances à séparer à des vitesses différentes dans la colonne, ce qui donne lieu à leur séparation.

Cette méthode sert aussi bien à séparer des constituants de mélanges liquides ou gazeux que pour leur identification. Le chromatographe est souvent couplé soit à un détecteur à flamme ionisante (GC-FID), soit à un spectromètre de masse (GC-MS) soit à un spectrophotomètre d'infrarouge (GC-IR).

3.1.2.2 Identification des produits pétroliers par GC-FID

L'identification des produits pétroliers contenus dans les sédiments étudiés a été faite conformément à la méthode préconisée par le MENV (Gouvernement du Québec, 1997). Un échantillon du sédiment naturel (qui n'a subi aucun traitement) constitué de particules inférieures à 1700 μm est d'abord déshydraté avec du sulfate de sodium. Environ 10 grammes d'échantillon sec sont extraits avec du pentane. L'extrait organique obtenu est ensuite filtré à l'aide d'un filtre de 0,45 μm . Un transfert de solvant vers l'hexane est effectué et un étalon d'injection (2-fluorobiphenyle) est ajouté. L'extrait est enfin analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à flamme

ionisante (GC-FID). À la sortie de la colonne chromatographique, les substances séparées sont identifiées par comparaison du patron des pics avec des étalons de produits pétroliers connus. La concentration des hydrocarbures présents dans l'échantillon est déterminée en comparant la surface totale de l'ensemble des pics résolus et non résolus se situant entre $n-C_{10}$ et $n-C_{50}$ avec la courbe d'étalonnage établie dans les mêmes conditions.

3.1.2.3 Identification de la teneur en hydrocarbures par gravimétrie

La détermination de la teneur des hydrocarbures a été réalisée dans les laboratoires de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE) à l'aide de la méthode gravimétrique du MENV (Gouvernement du Québec, 1997). L'identification est basée sur l'extraction des hydrocarbures à l'aide de l'hexane. Le dosage est réalisé avec du sédiment sec pour éviter l'agglomération et l'emprisonnement des hydrocarbures. Le sédiment déshydraté est trituré dans un mortier. Sur une balance à faible sensibilité, une fiole de 50 ml munie de son couvercle est pesée. Environ 5 g de sédiment sec sont introduits dans la fiole. On y ajoute 1,5 g de gel de silice préalablement prétraité à 110°C. Sous une hotte, on ajoute au mélange précédent, 20 ml d'hexane et le tout est brassé vigoureusement. La fiole et son contenu sont placés dans un bain à ultrason pendant 20 minutes pour déloger les hydrocarbures contenus dans les sédiments. Après le séjour dans le bain à ultrason, le mélange est brassé vigoureusement à l'aide d'un agitateur mécanique afin de faciliter la mise en solution des hydrocarbures. Le mélange est par la suite centrifugé pendant 20 minutes pour accélérer la sédimentation. Une quantité d'environ 2 à 3 ml d'extrait composé d'hexane et d'hydrocarbures est prélevée et évaporée sous une hotte à environ 22°C pendant au moins 24 heures. A la fin, le récipient en verre contenant le résidu d'hydrocarbures est pesé et la masse de celui-ci est déterminée par calcul selon la méthode décrite ci-dessous.

3.1.2.4 Calcul de la concentration d'hydrocarbures

Avant le calcul de la concentration d'hydrocarbures, certains paramètres doivent être définis. Il s'agit de:

Masse d'échantillon de sédiment solide = (M_s) en grammes

Masse d'hexane prélevée = (M_h) en grammes

Masse d'extrait à évaporer = (M_e) en grammes

Masse du résidu d'hydrocarbures = (M_{HC}) en grammes

Les masses ci-dessus sont calculées de la manière suivante :

$M_s = (\text{masse de la fiole vide et couvercle} + \text{sédiment}) - (\text{masse de la fiole vide et couvercle})$

$M_h = (\text{masse de la fiole vide et couvercle} + \text{sédiment} + \text{gel de silice} + \text{hexane}) - (\text{Masse de la fiole vide et couvercle} + \text{sédiment} + \text{gel de silice})$

$M_e = (\text{masse du récipient en verre} + \text{extrait à évaporer}) - (\text{masse du récipient en verre})$

$M_{HC} = (\text{masse du résidu d'hydrocarbures} + \text{masse du récipient en verre}) - (\text{masse du récipient en verre}).$

La concentration d'hydrocarbures (C_{HC}) est déterminée avec la formule suivante:

$$C_{HC} = \left(\frac{M_h \times M_{HC}}{M_e \times M_s} \right) \times 10^6 \quad (1)$$

3.1.2.5 Identification des HAP

Environ 10 grammes de sédiment sec (constitué de particules inférieures à 1700 μm) sont utilisés pour le dosage. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans les sédiments sont extraits avec du dichlorométhane d'abord au bain ultrasonique et ensuite avec un extracteur soxhlet. L'extrait organique obtenu est concentré et purifié sur une colonne de gel de silice avec cuivre activé pour éliminer les

composés polaires. L'extrait purifié est enfin analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) en mode d'acquisition d'ions sélectifs (SIM). La quantification est effectuée par comparaison avec des solutions étalons contenant les différents composés analysés.

3.1.2.6 Identification des BPC

Environ 10 grammes de sédiment sec sont utilisés pour le dosage. Les biphenyl polychlorés (BPC) contenus dans les sédiments sont extraits avec de l'hexane d'abord au bain ultrasonique et ensuite avec un extracteur soxhlet. L'extrait organique obtenu est concentré et purifié sur une colonne de silice pour éliminer les composés polaires. L'extrait est analysé par chromatographie en phase gazeuse. La quantification est effectuée par comparaison avec des solutions étalons contenant les différents composés analysés.

3.1.3 Caractérisation inorganique

Elle a pour objectif de déterminer la nature et la teneur des composés inorganiques présents dans les sédiments échantillonnés.

3.1.3.1 Spectrophotométrie d'émission atomique au plasma argon (ICP-AES)

Dans un creuset de platine, un gramme de métaborate de lithium (qualité ultra pure) est pesé et son poids est noté. Dans le creuset précédent, 0,2 gramme d'échantillon de sédiment en poudre non calciné est ajouté. Le mélange est brassé avec une spatule en téflon et environ 3 à 4 gouttes de bromure de lithium comme agent mouillant sont ajoutées. La fusion est effectuée sur un fluxeur (Fluxy 2 bis, Corporation. Scientifique Claisse, inc). La fusion chaude est transvidée minutieusement dans un bêcher contenant 100 millilitres d'acide nitrique (HNO_3 à 10 %) et chlorhydrique (HCl à 0,5 %) et est maintenue en agitation pendant quelques minutes. La solution obtenue est analysée sur un plasma inductif d'argon couplé à un spectromètre d'émission atomique (ICP-AES). Les

liquides transformés en aérosol sont entraînés par un courant d'argon dans la partie centrale du plasma ICP. L'énergie transférée par le plasma permet de dissocier et d'exciter les atomes. Les radiations émises sont focalisées vers un monochromateur qui permet d'isoler les longueurs d'ondes caractéristiques des éléments choisis. La détection séquentielle se fait avec un multiplicateur d'électrons.

3.1.3.2 Séparation des minéraux par liquides lourds

La séparation des minéraux par liquides lourds repose sur l'utilisation d'un liquide ayant une masse volumique intermédiaire à celles des minéraux à séparer. Le liquide lourd utilisé dans ce cas-ci est l'iodure de méthylène dont la masse volumique est de $3,3 \text{ g/cm}^3$. Environ 15 grammes de sédiments (constitué de particules inférieures à $1700 \mu\text{m}$) sont utilisés pour effectuer l'analyse. Les phases porteuses de métaux sont séparées par sédimentation grâce à une centrifugeuse. Les minéraux constituant la matrice ont généralement une masse volumique plus faible ce qui leur permet de flotter à la surface du liquide lourd. Quant aux minéraux lourds, ils tombent dans le fond et sont recueillis pour préparer des sections polies.

3.1.3.3 Pétrographie des sédiments

L'analyse pétrographique des sédiments a permis d'identifier les principaux minéraux présents dans la matrice sédimentaire. Les sections polies préparées ont été observées au microscope optique (facteur de grossissement jusqu'à 1000) et ont permis d'identifier les phases porteuses de métaux à l'aide des critères tels que la couleur, la forme et la texture. Lorsque la granulométrie était trop fine, l'identification a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une sonde.

3.2 LAVAGE

3.2.1 Méthode de lavage

La méthode de lavage utilisée est appelée *soil washing*. Elle consiste à « dissoudre » les contaminants à l'aide d'agents chimiques tels que les surfactants. Ces derniers solubilisent les contaminants et les maintiennent en suspension dans l'eau de lavage de sorte que le rejet de celui-ci entraîne avec lui les contaminants et les empêche de se re-déposer sur le sédiment lavé. Une quantité connue de sédiment est prélevée et ajoutée à la solution active (eau + surfactant) préalablement préparée. Le mélange est agité et conditionné vigoureusement pendant un certain temps. Le conditionnement a pour but d'homogénéiser le matériel et de bien disperser le surfactant dans la pulpe. Une fois le lavage terminé, la pulpe est centrifugée afin d'empêcher la perte des particules fines. Le sédiment est rincé plusieurs fois à l'eau propre et centrifugé à toutes les fois. L'opération est répétée plusieurs fois pour s'assurer que le sédiment est bien rincé et exempt de surfactant. Le matériel lavé est recueilli et séché à l'étuve jusqu'à l'obtention d'un poids constant. La figure 17 présente un schéma du processus de lavage.

3.3 FLOTTATION

3.3.1 Principe de la flottation

Le principe de la flottation est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. Ces propriétés quelques fois naturelles, sont stimulées par l'ajout de réactifs chimiques (surfactants) dans le milieu aqueux pour modifier les états des surfaces des particules. Leur rôle est de rendre la surface minérale hydrophobe de façon à ce que le contact bulle-particule ou bulle-hydrocarbures puisse avoir lieu. Ils permettent aussi de réduire le temps d'induction pour assurer que l'attachement bulle-particule puisse se produire durant la période où la bulle et la particule sont en contact. Lorsque de l'air est introduit dans le milieu sous forme de petites bulles, il se produit un transport sélectif des particules hydrophobes (dans notre cas des hydrocarbures) vers la phase

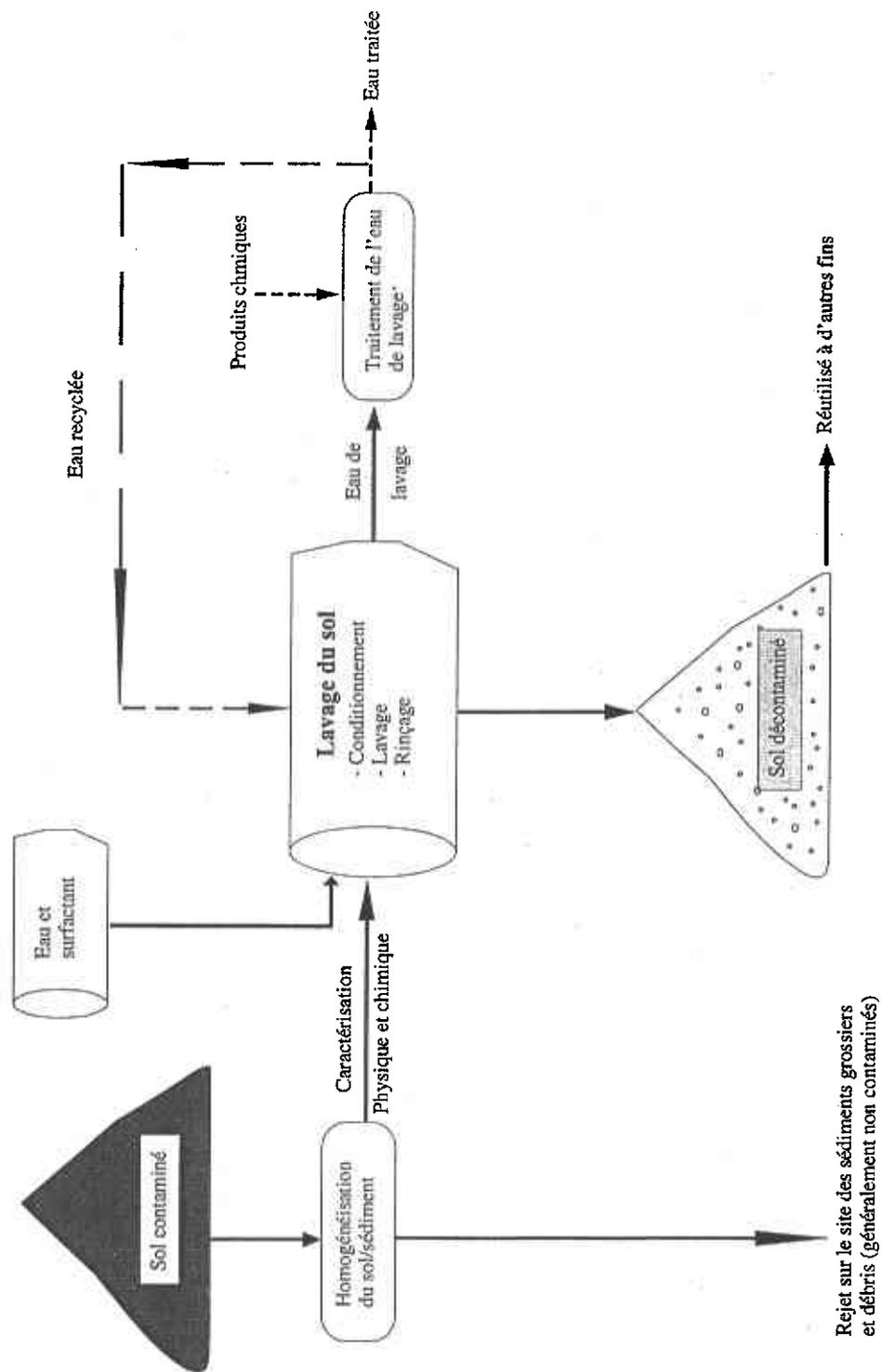
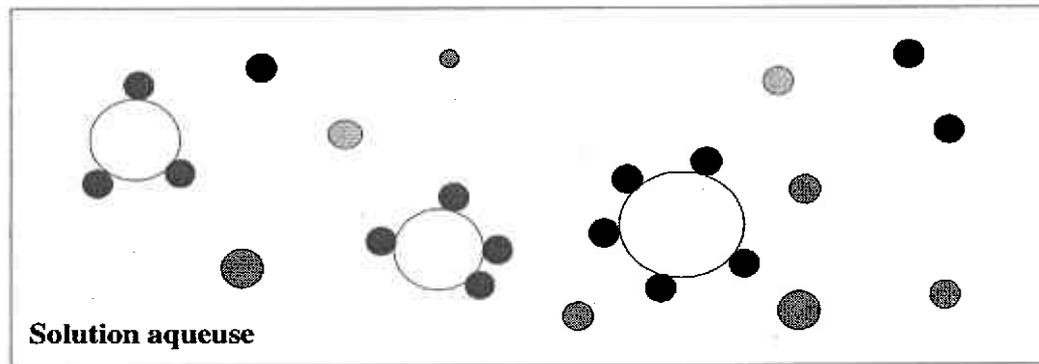


Figure 17: Schéma du lavage des sédiments à l'aide de surfactant



-  **Bulles d'air**
-  **Particules à surface hydrophobe**
-  **Particules à surface hydrophile**

Figure 18: Fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air

gazeuse. Les particules en suspension dans le liquide entrent en collision avec les bulles d'air et s'adsorbent sur elles (Figure 18). Ce phénomène se produit grâce à la grande affinité qui existe entre les surfaces hydrophobes et l'air dont la nature est non polaire. L'agrégat formé par l'ensemble particule hydrophobe-bulle d'air est transporté jusqu'à la surface de la cellule où il forme une mousse chargée d'hydrocarbures qui est par la suite récupérée par débordement (Flint et Howarth, 1971; Reay et Ratacliff, 1975; Anfruns et Kitchener, 1977; Weber, 1981; Webwe et Paddock, 1983). Quant aux particules hydrophiles, elles restent en suspension dans la pulpe ou encore sédimentent au fond de l'appareil de flottation.

3.3.2 Flottation en cellule

La flottation est réalisée dans une cellule de laboratoire de type Denver sub-aérée opérant en mode discontinu ou fournée. La pulpe (sédiment et eau) est homogénéisée et introduite dans le réservoir de la cellule en prenant soin de ne pas le remplir complètement afin d'éviter un éventuel débordement lors de l'agitation. Le conditionnement est effectué pendant un certain temps à l'aide d'un agitateur à vitesse variable incorporé à la cellule. L'air nécessaire à la flottation est introduit dans la cellule à travers un tuyau creux présent autour de l'axe de la turbine. L'aération se fait de façon autonome grâce à la rotation très rapide de la turbine (Figure 19). Les bulles ainsi produites montent vers la surface à travers la pulpe en agitation, collectant au passage les particules hydrophobes. Les agrégats bulle-particules (bulle- hydrocarbures dans notre cas) s'accumulent à la surface de la pulpe et la mousse est récupérée par raclage manuel à l'aide d'une spatule. Le concentré récupéré est séché à l'étuve à 60 °C. Le rejet constitué de la pulpe restant dans le réservoir de flottation est centrifugé et le liquide est rejeté. Le sédiment est rincé plusieurs fois à l'eau pour le débarrasser du surfactant. Il est ensuite séché à l'étuve à environ 60 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Des échantillons d'alimentation, de concentré et de rejet sont dosés conformément à la méthode gravimétrique décrite antérieurement afin d'évaluer leur teneur en hydrocarbures et de déterminer la performance du procédé utilisé.

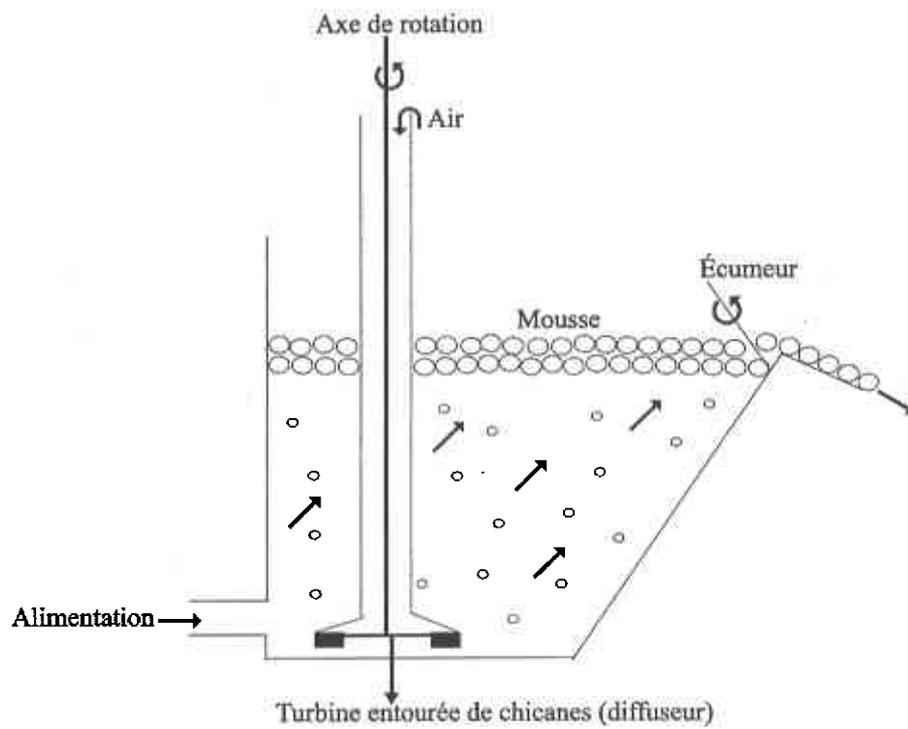


Figure 19: Cellule de flottation

3.4 PLANS D'EXPÉRIENCES ORTHOGONAUX

Les plans d'expériences orthogonaux, aussi appelés méthode de Taguchi (Taguchi, G., 1988) est une méthode d'expérimentation qui consiste à faire varier à la fois, tous les facteurs pouvant affecter le procédé sous étude. Elle est différente de la méthode « *one factor at the time* » qui consiste à faire varier le niveau d'un facteur à la fois. Bien que cette dernière soit encore couramment utilisée, elle demeure statistiquement une mauvaise méthode car, en plus d'être très longue, elle ne permet toujours pas une approche sûre et optimale du phénomène étudié. De plus, il a été démontré que des interactions existant entre les paramètres ne peuvent pas être décelées par cette méthode. Ces interactions ont des effets immédiats sur les réponses et conduisent à la nécessité de faire varier tous les facteurs à la fois, d'où l'intérêt d'utiliser la méthode de Taguchi. Cette méthode intègre un outil mathématique et statistique qui prend en compte la variabilité naturelle du phénomène étudié. En plus de permettre une diminution notable du nombre d'expériences, une modélisation simple des résultats et une bonne précision dans la détermination des résultats, elle permet aussi de déterminer les paramètres influents et d'indiquer comment agir sur ceux-ci pour optimiser le résultat. Elle permet également d'établir un modèle mathématique qui prédit le résultat à obtenir sans réaliser d'essais supplémentaires.

L'intérêt de la méthode réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de rentrer dans les détails des mécanismes du système étudié pour établir une relation entre les paramètres et le résultat.

3.4.1 Principe

Le principe consiste à considérer qu'une relation entre les paramètres et niveaux peut être donnée par un polynôme. La résolution du plan factoriel se fait par voie expérimentale et consiste à bâtir un plan d'expériences orthogonal en fixant des valeurs précises aux paramètres, à réaliser les essais et à mesurer le résultat.

L'orthogonalité étant la condition sine qua non du plan factoriel, elle doit être maintenue coûte que coûte. Deux colonnes disjointes d'une matrice (ne comportant pas

de paramètres en commun) sont orthogonales si et seulement si à chaque niveau de l'une, tous les niveaux de l'autre sont associés le même nombre de fois dans le plan d'expériences. Le plan orthogonal peut être complet ou fractionnaire. Il est dit complet lorsque les expériences couvrent tout le domaine et fractionnaire lorsqu'elles couvrent une fraction ou une partie du plan complet. Les étapes chronologiques de la méthode se résument en ceci :

1. Formaliser le problème, c'est à dire déterminer l'objectif final qui dans notre cas est d'optimiser le lavage ou la récupération. Cette étape importante consiste à recueillir les informations pertinentes sur le phénomène étudié, l'optimisation à réaliser.
2. Choisir minutieusement les paramètres et définir leurs niveaux de variation. Cette sélection est rendue possible grâce à des expériences préliminaires réalisées antérieurement. Il est déconseillé de choisir un trop grand nombre de paramètres car cela risque de rendre l'interprétation trop difficile. Cette étape est très délicate car la qualité du résultat final en dépend.
3. Construire le plan factoriel. Cette étape est la plus technique de la méthode car il s'agit de choisir non seulement le plan retenu qui est ici, un plan factoriel complet, mais aussi d'affecter les niveaux retenus aux paramètres.
4. Réaliser les expériences en s'assurant que les paramètres sont bien aux niveaux préconisés.
5. Calculer la moyenne, les effets et analyser la variance. Ceci permet de déterminer si les effets définis comme influents ont une influence réelle sur la réponse, etc.
6. Valider la réponse en réalisant l'expérience dans les conditions optimales déterminées.

Dans le cas de cette recherche, la méthode des plans d'expériences orthogonaux est appliquée au procédé de lavage des sédiments et de récupération des hydrocarbures.

3.4.2 Méthode de calcul

Un exemple précis est donné pour expliquer la méthodologie des plans d'expériences orthogonaux. Cet exemple reflète un cas réel traité et dont les résultats sont présentés dans le chapitre 4. Dans cet exemple d'optimisation du lavage, cinq paramètres et quatre niveaux ont été retenus à partir d'expériences préliminaires réalisées. Les paramètres sont représentés par les lettres A, B, C, D et E et correspondent respectivement à la concentration de surfactant (A), au temps d'agitation (B), au ratio solide/liquide (C), à la vitesse d'agitation (D) et au type de surfactant (E). Pour chacun de ces paramètres, quatre niveaux représentés par les chiffres 1, 2, 3, 4 ont été retenus. La combinaison de ces paramètres et niveaux permet de construire le plan orthogonal du type $L_Z(X^Y)$ c'est à dire un plan de 16 expériences à réaliser.

Z : représente le nombre de lignes de la matrice, donc le nombre d'expériences à mener.

X : représente le nombre de niveaux retenus pour les paramètres, donc quatre niveaux.

Y : représente le nombre de paramètres retenus pour l'étude, c'est à dire 5 paramètres.

X^Y : représente le nombre d'expériences du plan factoriel complet.

Notons que le plan orthogonal peut être établi manuellement par calcul ou à l'aide d'un logiciel. Pour cela, il faudra y introduire le nombre de paramètres et de niveaux pour obtenir le plan d'expériences complet. Il suffira par la suite de remplacer dans la table, les différents paramètres et niveaux par leurs valeurs réelles. Le tableau 5 permet de visualiser le plan d'expériences établi.

Tableau 5: Matrice orthogonale $L_{16}(4^5)$

Expériences	Paramètres				
	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

Comme l'efficacité du lavage est évaluée en fonction du taux d'enlèvement des hydrocarbures, il est important de définir ce paramètre.

3.4.2.1 Définition du taux d'enlèvement

Le taux d'enlèvement noté (E) mesure la quantité d'hydrocarbure qui est retirée des sédiments. Exprimé en pourcentage, il s'écrit de la façon suivante:

$$E = \frac{C_{HCA} - C_{HCR}}{C_{HCA}} \times 100 \quad (2)$$

où C_{HCA} et C_{HCR} représentent respectivement les concentrations d'hydrocarbures dans l'alimentation et dans le rejet.

Le taux d'enlèvement moyen des seize expériences réalisées se calcule de la façon suivante :

$$\bar{E} = \frac{1}{16} [\sum E_i] \quad (3)$$

Où E_i représente le taux d'enlèvement d'une expérience (i) donnée.

L'analyse de la variance permet de vérifier si les paramètres définis comme influents sur le taux d'enlèvement, le sont réellement ou bien s'ils ne sont que le résultat de la variabilité naturelle du phénomène étudié. Pour le savoir, il est nécessaire de calculer les effets, c'est à dire la contribution de chacun des paramètres étudiés. Mais avant, il est important de vérifier la contribution globale de tous les paramètres sélectionnés sur le taux d'enlèvement.

3.4.2.2 Contribution totale des paramètres

La contribution totale notée S_T est définie comme étant l'influence globale des paramètres sélectionnés sur le taux d'enlèvement. Elle est déterminée à l'aide de l'équation suivante.

$$S_T = \sum_{i=1}^{16} (E_i - \bar{E})^2 \quad (4)$$

E_i = taux d'enlèvement obtenu pour l'expérience i réalisée.

f_T = la somme des degrés de liberté ou encore au nombre total d'expériences moins 1.

$$f_T = (15)$$

La valeur de S_T donne un indice de l'influence globale des différents paramètres sélectionnés sur le taux d'enlèvement. S_T est d'autant plus grand que les paramètres ont une grande influence sur le taux d'enlèvement. Par contre, ils n'ont pas d'effet lorsque S_T tend vers zéro.

3.4.2.3 Contribution approximative de chaque paramètre

Considérons par exemple le paramètre A tel qu'identifié dans la matrice $L_{16}(4^5)$ du tableau 5. Ce paramètre défini comme étant la concentration de surfactant, a été étudié à quatre niveaux. Le niveau 1 regroupe les expériences 1 à 4; le niveau 2 pour les expériences 5 à 8; le niveau 3 pour les expériences 9 à 12 et le niveau 4 pour les expériences 13 à 16. L'effet ou la contribution approximative de A noté S_A , se calcule de la façon suivante:

$$S_A = \frac{1}{4} \left[\left(\sum_{i=1}^4 (E_i - \bar{E}) \right)^2 + \left(\sum_{i=5}^8 (E_i - \bar{E}) \right)^2 + \left(\sum_{i=9}^{12} (E_i - \bar{E}) \right)^2 + \left(\sum_{i=13}^{16} (E_i - \bar{E}) \right)^2 \right] \quad (5)$$

Le chiffre 4 indique le nombre d'expériences réalisées à chacun des niveaux. Le nombre de degrés de liberté de A, noté f_A est égal au nombre de niveaux moins 1. Notons que si S_A tend vers zéro cela signifie que le paramètre A n'a pas d'effet sur le taux d'enlèvement. Par contre si S_A est élevée, cela indique que sa contribution sur le taux d'enlèvement est importante.

$$f_A = (3)$$

La contribution approximative du temps d'agitation notée S_B se calcule en tenant compte du taux d'enlèvement obtenu pour les expériences réalisées aux différents temps d'agitation. La formule se présente de la façon suivante:

$$S_B = \frac{1}{4} \left[\left((E_1 - \bar{E}) + (E_5 - \bar{E}) + (E_9 - \bar{E}) + (E_{13} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_2 - \bar{E}) + (E_6 - \bar{E}) + (E_{10} - \bar{E}) + (E_{14} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_3 - \bar{E}) + (E_7 - \bar{E}) + (E_{11} - \bar{E}) + (E_{15} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_4 - \bar{E}) + (E_8 - \bar{E}) + (E_{12} - \bar{E}) + (E_{16} - \bar{E}) \right)^2 \right] \quad (6)$$

$$f_B = (3)$$

La contribution approximative de S_C , S_D et S_E se calculent de la même façon que précédemment en tenant bien-sûr compte des taux d'enlèvement appropriés.

$$S_C = \frac{1}{4} \left[\left((E_1 - \bar{E}) + (E_6 - \bar{E}) + (E_{11} - \bar{E}) + (E_{16} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_2 - \bar{E}) + (E_5 - \bar{E}) + (E_{12} - \bar{E}) + (E_{15} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_3 - \bar{E}) + (E_8 - \bar{E}) + (E_9 - \bar{E}) + (E_{14} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_4 - \bar{E}) + (E_7 - \bar{E}) + (E_{10} - \bar{E}) + (E_{13} - \bar{E}) \right)^2 \right] \quad (7)$$

$$f_C = (3)$$

$$S_D = \frac{1}{4} \left[\left((E_1 - \bar{E}) + (E_7 - \bar{E}) + (E_{12} - \bar{E}) + (E_{14} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_2 - \bar{E}) + (E_8 - \bar{E}) + (E_{11} - \bar{E}) + (E_{13} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_3 - \bar{E}) + (E_5 - \bar{E}) + (E_{10} - \bar{E}) + (E_{16} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_4 - \bar{E}) + (E_6 - \bar{E}) + (E_9 - \bar{E}) + (E_{15} - \bar{E}) \right)^2 \right] \quad (8)$$

$$f_D = (3)$$

$$S_E = \frac{1}{4} \left[\left((E_1 - \bar{E}) + (E_8 - \bar{E}) + (E_{10} - \bar{E}) + (E_{15} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_2 - \bar{E}) + (E_7 - \bar{E}) + (E_9 - \bar{E}) + (E_{16} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_3 - \bar{E}) + (E_6 - \bar{E}) + (E_{12} - \bar{E}) + (E_{13} - \bar{E}) \right)^2 + \left((E_4 - \bar{E}) + (E_5 - \bar{E}) + (E_{11} - \bar{E}) + (E_{14} - \bar{E}) \right)^2 \right] \quad (9)$$

$$f_E = (3)$$

La contribution des variables non considérées, notée S_e est définie comme étant la variation d'erreur. Elle se calcule de la manière suivante :

$$S_e = S_T - \sum_{i=A}^E S_i \quad (10)$$

$$f_e = (0)$$

Car, f_e est égal au nombre de degré de liberté de S_T moins la somme des degrés de liberté de chacun des S_i . Il est déterminé de la façon suivante:

$$f_e = f_T - (f_A - f_B - f_C - f_D - f_E)$$

$$f_e = 15 - (3+3+3+3+3)$$

$$f_e = 0$$

La variance d'erreur V_e est définie comme étant le rapport de la variation d'erreur S_e et de son nombre de degré de liberté (f_e).

$$\boxed{V_e = \frac{S_e}{f_e}} \quad (11)$$

Ici puisque f_e est nul, V_e tend vers l'infini.

3.4.2.4 Contribution nette des paramètres

La contribution réelle de A, notée S'_A , est donnée par l'équation suivante:

$$\boxed{S'_A = S_A - (f_A \times V_e)} \quad (12)$$

Puisque V_e est nulle dans notre cas, la contribution réelle de A notée (S'_A) est égale à la contribution approximative de A.

$$\boxed{S'_A = S_A}$$

La contribution nette des autres paramètres est calculée de la même manière que précédemment.

$$S'_B = S_B$$

$$S'_C = S_C$$

$$S'_D = S_D$$

$$S'_E = S_E$$

Quant à la contribution nette des variables non considérées, elle est donnée par la formule suivante :

$$S'_e = S_T - \sum_{i=A}^E S'_i \quad (13)$$

$$S'_e = S_T - (S'_A + S'_B + S'_C + S'_D + S'_E)$$

Or,

$$S'_A = S_A - (f_A \times V_e) \text{ et}$$

$$S'_B = S_B - (f_B \times V_e) \text{ etc.}$$

Si, V_e est égal à zéro alors,

$$S'_e = S_T - \sum_{i=A}^E S_i$$

$$S'_e = S_T - (S_A + S_B + S_C + S_D + S_E)$$

$$S'_e = S_e$$

3.4.2.5 Contribution nette de chacun des paramètres (%)

La contribution nette de A en pourcentage est définie comme ceci :

$$\rho_A = \left(\frac{S'_A}{S_T} \right) \times 100 \quad (14)$$

La contribution nette des paramètres B, C, D et E est définie de la même manière.

$$\rho_B = \left(\frac{S'_B}{S_T} \right) \times 100$$

$$\rho_C = \left(\frac{S'_C}{S_T} \right) \times 100$$

$$\rho_D = \left(\frac{S'_D}{S_T} \right) \times 100$$

$$\rho_E = \left(\frac{S'_E}{S_T} \right) \times 100$$

Quant à la contribution nette de l'erreur e , c'est à dire des paramètres non considérés, elle est définie de la façon suivante.

$$\rho_e = 100 - \left(\sum_{i=A}^E \rho_i \right)$$

$$\rho_e = 100 - (\rho_A + \rho_B + \rho_C + \rho_D + \rho_E)$$

(15)

3.4.2.6 Effet factoriel et conditions optimales

L'estimation de l'effet factoriel consiste à mesurer le taux d'enlèvement moyen des paramètres à chacun des quatre niveaux étudiés. Il indique une tendance et une incertitude est associée à chacune des valeurs calculées. Si nous prenons l'exemple du paramètre A, son taux d'enlèvement moyen au niveau 1, c'est à dire à 0,1 % de surfactant

se calcule en tenant compte des taux d'enlèvement obtenus toutes les fois que la concentration de 0,1 % de surfactant a été utilisée. La formule est donc la suivante :

$$\boxed{\bar{A}_{0,1\%} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left(\sum_{i=1}^4 (E_i - \bar{E}) \right) \right]} \quad (16)$$

Tous les autres effets se calculent de la même manière que précédemment.

$$\bar{A}_{0,3\%} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left(\sum_{i=5}^8 (E_i - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{A}_{0,5\%} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left(\sum_{i=9}^{12} (E_i - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{A}_{1\%} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left(\sum_{i=13}^{16} (E_i - \bar{E}) \right) \right]$$

L'effet factoriel du temps d'agitation pour les niveaux 1 à 4 se définit comme ceci:

$$\boxed{\bar{B}_{10.\min.} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_1 - \bar{E}) + (E_5 - \bar{E}) + (E_9 - \bar{E}) + (E_{13} - \bar{E}) \right) \right]} \quad (17)$$

$$\bar{B}_{20.\text{min.}} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_2 - \bar{E}) + (E_6 - \bar{E}) + (E_{10} - \bar{E}) + (E_{14} - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{B}_{30.\text{min.}} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_3 - \bar{E}) + (E_7 - \bar{E}) + (E_{11} - \bar{E}) + (E_{15} - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{B}_{40.\text{min.}} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_4 - \bar{E}) + (E_8 - \bar{E}) + (E_{12} - \bar{E}) + (E_{16} - \bar{E}) \right) \right]$$

L'effet factoriel du ratio solide/liquide pour les niveaux 1 à 4 se définit comme suit:

$$\boxed{\bar{C}_{10\% \text{ solides}} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_1 - \bar{E}) + (E_6 - \bar{E}) + (E_{11} - \bar{E}) + (E_{16} - \bar{E}) \right) \right]} \quad (18)$$

$$\bar{C}_{20\% \text{ solides}} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_2 - \bar{E}) + (E_5 - \bar{E}) + (E_{12} - \bar{E}) + (E_{15} - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{C}_{30\% \text{ solides}} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_3 - \bar{E}) + (E_8 - \bar{E}) + (E_9 - \bar{E}) + (E_{14} - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{C}_{40\% \text{ solides}} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_4 - \bar{E}) + (E_7 - \bar{E}) + (E_{10} - \bar{E}) + (E_{13} - \bar{E}) \right) \right]$$

L'effet factoriel de la vitesse d'agitation pour les quatre niveaux se définit comme suit:

$$\bar{D}_{1700rpm} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_1 - \bar{E}) + (E_7 - \bar{E}) + (E_{12} - \bar{E}) + (E_{14} - \bar{E}) \right) \right] \quad (19)$$

$$\bar{D}_{2200rpm} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_2 - \bar{E}) + (E_8 - \bar{E}) + (E_{11} - \bar{E}) + (E_{13} - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{D}_{2700rpm} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_3 - \bar{E}) + (E_5 - \bar{E}) + (E_{10} - \bar{E}) + (E_{16} - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{D}_{3200rpm} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_4 - \bar{E}) + (E_6 - \bar{E}) + (E_9 - \bar{E}) + (E_{15} - \bar{E}) \right) \right]$$

L'effet factoriel des quatre surfactants se définit comme suit:

$$\boxed{\bar{E}_{Aerosol.O.T} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_1 - \bar{E}) + (E_8 - \bar{E}) + (E_{10} - \bar{E}) + (E_{15} - \bar{E}) \right) \right]} \quad (20)$$

$$\bar{E}_{SAS.60} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_2 - \bar{E}) + (E_7 - \bar{E}) + (E_9 - \bar{E}) + (E_{16} - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{E}_{Triton.X114} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_3 - \bar{E}) + (E_6 - \bar{E}) + (E_{12} - \bar{E}) + (E_{13} - \bar{E}) \right) \right]$$

$$\bar{E}_{Armat.1586} = \bar{E} + \left[\frac{1}{4} \left((E_4 - \bar{E}) + (E_5 - \bar{E}) + (E_{11} - \bar{E}) + (E_{14} - \bar{E}) \right) \right]$$

Ces informations permettent en fait de déterminer les conditions optimales c'est à dire les niveaux qui permettent d'obtenir un effet maximal du système étudié. D'une manière générale, ces conditions représentent les niveaux pour lesquels les paramètres ont l'effet factoriel le plus élevé; mais, il peut arriver que cela ne soit pas le cas. C'est pour cette raison qu'il faut toujours avoir à l'esprit, l'objectif visé et la condition optimale sera dans ce cas, l'effet factoriel qui permet d'obtenir le plus grand profit ou le résultat le plus bénéfique ou le plus avantageux. Cette partie est vraisemblablement la plus difficile et la plus délicate à réaliser car elle fait intervenir le sens d'analyse et d'interprétation du chercheur qui déterminera en bout de ligne si un effet est bien significatif ou non, si les résultats ne sont pas affectés d'une dérive, si un paramètre n'a pas été négligé ou oublié à tort etc. Autant de questions qui méritent une attention particulière du chercheur car la qualité de l'optimisation en dépend.

À partir de ses conclusions sur le premier plan d'expériences, le chercheur peut décider de réaliser quelques expériences supplémentaires, ou un deuxième plan d'expériences complémentaires afin de lever les ambiguïtés entre les paramètres. Il peut également décider de réaliser un nouveau plan d'expériences où certains paramètres seront abandonnés et d'autres rajoutés à l'étude. Il peut aussi décider de resserrer ou élargir l'écart entre les niveaux.

En fin d'analyse, il peut dresser une liste de paramètres qui influencent le système, de donner pour chacun d'eux le niveau le plus influent et l'intensité de leur influence.

Ces informations vont permettre de dire sur quel paramètre, il faut agir et comment faut-il le faire pour améliorer le résultat. En outre, le système pourra être modélisé par une équation mathématique.

3.4.2.7 Prédiction des performances

La modélisation du système à l'aide d'une équation mathématique, permet de prévoir sans réaliser d'expériences supplémentaires, ce que vaudra le taux d'enlèvement dans les conditions optimales définies.

Supposons que dans notre cas, ces conditions seraient par exemple,

- le niveau 4 (1 % de surfactant) pour le paramètre A
- le niveau 2 (20 minutes d'agitation) pour le paramètre B
- le niveau 1 (10 % de solides) pour le paramètre C
- le niveau 4 (3200 rpm d'intensité) pour le paramètre D
- le niveau 3 (Triton X114) pour le paramètre E

Le taux d'enlèvement à obtenir dans les conditions optimales ou taux d'enlèvement théorique, se calcule donc de la façon suivante :

$$\hat{P} = \bar{E} + \left((\bar{A}_{1\%} - \bar{E}) + (\bar{B}_{20.\text{min.}} - \bar{E}) + (\bar{C}_{10\% \text{ solides}} - \bar{E}) + (\bar{D}_{3200 \text{ rpm}} - \bar{E}) + (\bar{E}_{X114} - \bar{E}) \right) \quad (21)$$

3.4.2.8 Validation des résultats

Il est important de terminer l'étude par une validation des résultats. Elle consiste à réaliser des expériences dans les conditions optimales déterminées et de comparer les résultats obtenus avec la prédiction théorique calculée. Cette validation permet de vérifier l'efficacité de l'optimisation car, un plan d'expériences correctement réalisé doit permettre d'obtenir des résultats proches voire équivalents à la prédiction. Si ces derniers ne sont pas concluants, l'auteur peut décider à partir de ses conclusions sur le premier plan d'expérience, de réaliser soit quelques expériences supplémentaires, soit un deuxième plan d'expériences complémentaire. Il peut aussi décider de réaliser carrément un nouveau plan d'expériences où certains facteurs seront abandonnés et d'autres rajoutés ou encore resserrer ou élargir l'écart entre les niveaux.

3.4.3 Optimisation de la récupération

Une fois que les hydrocarbures ont été délogés de la matrice contaminée par lavage, ceux-ci sont récupérés du liquide de lavage par flottation en cellule.

Si nous considérons que la flottation commence au moment où de l'air est introduit dans la cellule, les paramètres impliqués dans le processus de flottation sont réduits et correspondent dans le cas de cette étude à la vitesse de l'agitateur (qui détermine le débit d'air ajouté) et au temps de flottation. Au total deux paramètres et deux niveaux sont retenus, ce qui nous permet de bâtir un plan orthogonal du type $L_4(2^2)$ et de réaliser en tout 4 expériences de flottation. La matrice est représentée au tableau 6.

Tableau 6: Matrice orthogonale $L_4(2^2)$

Expériences	A	B
1	1	1
2	1	2
3	2	1
4	2	2

Les paramètres A et B correspondent respectivement au temps de flottation et à la vitesse de l'agitateur. Les chiffres 1 et 2 correspondent aux deux niveaux de chacun de ces paramètres. Étant donné que l'efficacité de récupération est évaluée en terme de taux de récupération, ces notions sont définies aux sections qui suivent.

3.4.3.1 Définition de la récupération

La récupération (R_{HCC}) exprime la fraction d'hydrocarbure recueillie dans le concentré par rapport à la quantité initiale d'hydrocarbure dans la pulpe ou dans l'alimentation. Exprimée en pourcentage, la récupération se définit comme ceci :

$$R_{HCC} = \left(\frac{M_C \times C_{HCC}}{M_A \times C_{HCA}} \right) \times 100 \quad (22)$$

M_C = masse de concentré,

M_A = masse de l'alimentation

C_{HCC} = concentration d'hydrocarbures dans le concentré

C_{HCA} = concentration d'hydrocarbures dans l'alimentation

3.4.3.2 Récupération moyenne

La récupération (\bar{R}) moyenne se définit pour les quatre expériences réalisées comme ceci:

$$\bar{R} = \frac{1}{4} [\sum R_i] \quad (23)$$

Le principe d'optimisation est le même que celui du lavage. On procède de la même manière en suivant les différentes étapes décrites antérieurement pour déterminer les paramètres influents, leur contribution sur la récupération, les conditions optimales qui favorisent une meilleure récupération des hydrocarbures.

3.4.4 Sélectivité de la flottation

Elle réfère à la capacité des cellules à récupérer dans la plus petite masse possible de concentré, la totalité des hydrocarbures délogés lors du lavage. Cette sélectivité sera aussi donnée par le rapport de concentration (α). Celui-ci doit être supérieur à 1 et doit être le plus élevé possible. Il se calcule selon l'équation ci-dessous :

$$\alpha = \frac{C_{HCC}}{C_{HCA}} \quad (24)$$

Les différentes méthodes décrites dans ce présent chapitre ont servi à réaliser les expériences. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 4.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION DE LA CARACTÉRISATION

L'objectif visé dans cette étude de caractérisation est de séparer les sédiments en différentes fractions granulométriques, d'identifier les contaminants qui y sont présents et de déterminer les fractions les plus atteintes par la contamination pour fins de traitements. Ce chapitre est divisé en quatre parties. La première présente et interprète les résultats obtenus et évalue le degré de contamination des sédiments par rapport aux normes génériques existantes. La deuxième partie compare les résultats obtenus à ceux de la littérature. La troisième présente l'intérêt de la caractérisation et la quatrième et dernière partie présente les conclusions auxquelles nous avons abouti.

4.1 RÉSULTATS DE LA CARATÉRISATION

Cette partie présente les résultats de l'analyse granulométrique, organique et inorganique.

4.1.1 Analyse granulométrique

Les résultats de l'analyse granulométrique combinent ceux du tamisage humide et du cyclosizer. Les données sont présentées sous forme de pourcentages retenu, cumulé retenu et cumulé passant. Les résultats sont aussi présentés sous forme d'histogramme (pourcentage massique retenu versus le diamètre de la particule).

Les sédiments utilisés pour l'analyse granulométrique sont constitués de particules de taille supérieure à 75 μm . Ceux-ci ont été préalablement homogénéisés et deux échantillons de sédiment d'une quantité d'environ 300 grammes chacun ont été prélevés pour effectuer les analyses. Compte tenu de la similarité des résultats obtenus, un seul est présenté.

La distribution granulométrique réalisée par tamisage humide et au cyclosizer a produit au départ, huit fractions granulométriques. Celles-ci s'étendent de +75 à -12 μm (Tableau 7). Dans ce tableau, on note que la fraction la plus abondante est celle constituée de particules sédimentaires fines de taille inférieure à 12 μm , représentant plus de 40 % du matériel total. Elle est suivie de la fraction supérieure à 75 μm qui représente 27 % de la masse totale. La fraction comprise entre 25 et 12 μm occupe le troisième rang du point de vue abondance et représente environ 18 % de la masse totale.

Dans ce même tableau, on note que très peu de sédiments sont retenus par les tamis de 45 et 38 μm . Leurs masses respectives sont de 4,3 et 1,3 grammes. Celles-ci étant inférieures à 5 grammes (quantités requises pour les analyses chimiques à réaliser ultérieurement), elles ont simplement été combinées pour former la fraction comprise entre -53 et 38 μm (Tableau 7). Les fractions inférieures à 12 μm ont elles aussi été combinées parce que la séparation complète du matériel passant le tamis de 25 μm n'a pas été complétée car trop ardue et nécessitait des temps de séparation exagérément trop longs. Ces différents regroupements ont permis d'obtenir en définitive, six fractions granulométriques (Tableau 8). L'histogramme présenté à la figure 20 permet de visualiser l'importance de chacune de ces fractions. On note sur cette figure que seulement deux fractions granulométriques contiennent des quantités importantes de sédiment. Il s'agit d'une première tranche qui couvre la fraction inférieure à 25 μm et d'une deuxième tranche qui est supérieure à 75 μm . De ces deux fractions, celle

composée de particules de taille inférieure à 25 μm est la plus importante et représente plus de 58 % de la masse totale; vient ensuite la fraction supérieure à 75 μm avec seulement 27 % de la masse totale. Les autres fractions (- 75 + 53; - 53 + 45; - 45 + 38 et - 38 + 25 μm) sont peu abondantes et leurs masses sont chacune inférieures à 6 % du matériel total (Tableau 8).

Les résultats obtenus par granulométrie au laser sont sensiblement équivalents à ceux obtenus par tamisage humide (Annexe A). Dans cet annexe, on constate qu'environ 25 % du matériel total est supérieur à 74 μm et plus de 55 % est inférieur à 26 μm . Cette distribution granulométrique montre que, plus de 71 % du matériel est inférieur à 62 μm dont plus de 55 % est inférieur à 26 μm et plus de 10 % est inférieur à 2 μm (Annexe A). Ces données indiquent qu'environ 3/4 du matériel échantillonné est constitué de particules fines qui sont essentiellement des silts et des argiles et seulement 1/3 est constitué de sable.

L'analyse granulométrique a permis de montrer que plus de 58 % des sédiments échantillonnés à proximité du quai 104 de la zone portuaire de Montréal sont composés de particules fines de taille inférieure à 25 μm .

Tableau 7: Distribution granulométrique originelle

Fraction granulométrique (μm)	Diamètre équivalent (μm)	Poids (g)	Poids (%)
	Ouverture du tamis		
+75	75	75,8	27,21
-75 +53	53	15,2	5,46
-53 +45	45	4,3	1,54
-45 +38	38	1,3	0,47
-38 +32	32	10,1	3,62
-32 +25	25	9,2	3,3
	Diamètre de coupure (cyclosizer)		
-25 +12	12	48,81	17,52
-12		113,88	40,88
Total		278,59	100,00

Tableau 8: Distribution granulométrique après regroupement

Fraction granulométrique (μm)	Ouverture du tamis (μm)	Poids (g)	% retenu	% cumulé retenu	% cumulé passant
+75	75	75,8	27,21	27,21	72,79
-75 +53	53	15,2	5,46	32,67	67,33
-53 +38	38	5,6	2,01	34,68	65,32
-38 +32	32	10,1	3,62	38,30	61,70
-32 +25	25	9,2	3,2	41,60	58,40
-25		162,69	58,40	100,00	00,00
Total		278,59			

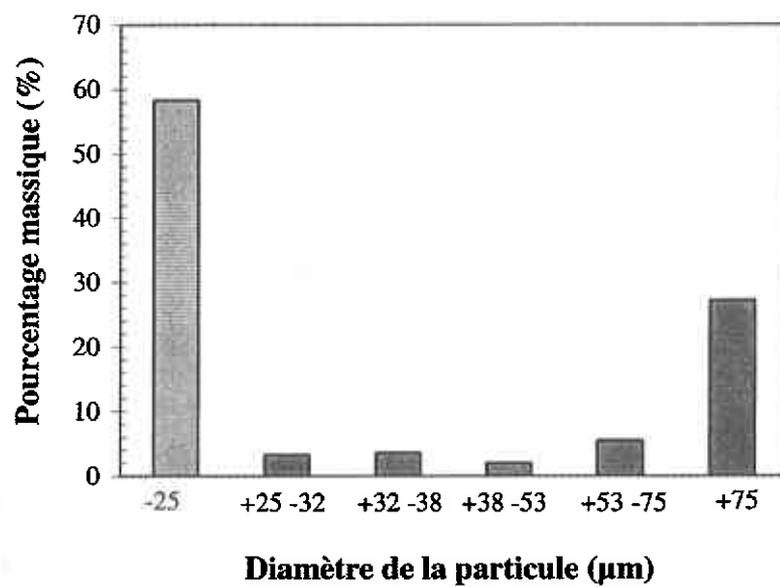


Figure 20: Distribution granulométrique des sédiments

4.1.2 Analyse organique

Les données obtenues par l'analyse organique des particules permettront de déterminer d'une part la nature et la teneur des composés organiques présents dans les sédiments étudiés et d'autre part de cibler la fraction granulométrique la plus atteinte par la contamination organique.

L'identification des produits pétroliers a été réalisée au MENV par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID). Les profils chromatographiques obtenus sont consignés dans l'annexe B. Ils montrent que les principaux composés organiques qui contaminent les sédiments étudiés sont soit l'huile à moteur soit la graisse lubrifiante ou un mélange des deux. L'huile à moteur et la graisse lubrifiante sont considérées comme des hydrocarbures lourds parce qu'ils peuvent contenir jusqu'à 40 atomes de carbone. Ils ont une viscosité élevée et leur point d'ébullition se situe entre 300 et 400 °C. Ces hydrocarbures lourds sont des liquides immiscibles avec l'eau.

La teneur moyenne de ces composés dans les sédiments totaux est de 17 000 mg/kg mais peut atteindre 30 000 mg/kg pour les sédiments fins. Ces valeurs indiquent que les sédiments échantillonnés à proximité du quai 104 sont fortement contaminés par ces hydrocarbures pétroliers, car leur teneur dans les sédiments est plus de 4 fois supérieure au critère C (de 3500 mg/kg). Les autres composés tels que le diesel, le décapant pour peinture (type varsol), l'essence, le kérosène ou le Napthe ne sont pas présents dans les sédiments échantillonnés parce que leur teneur (inférieure à 10 mg/kg) est en-dessous de la limite de détection (Tableau 9 et Annexe C).

Les résultats de l'analyse granulo-chimique réalisée par dosage gravimétrique sur les six fractions isolées sont consignés dans le tableau 10. Ces résultats montrent deux grandes tendances et indiquent que dépendamment de la grosseur de la particule, les sédiments sont différemment contaminés. La première tendance regroupe les sédiments de taille supérieure à 25 µm. Ceux-ci sont très peu contaminés par l'huile à moteur et la graisse lubrifiante car leur teneur est inférieure à 3500 mg/kg (critère C). La deuxième

tendance est constituée uniquement de particules de taille inférieure à 25 μm qui comparée à la première tendance, est très fortement contaminée par les composés précédemment identifiés. Leur teneur est supérieure à 29 000 mg/kg, soit plus de huit fois supérieure au critère C (Tableau 10). La fraction inférieure à 25 μm qui représente plus de 58 % de la masse totale du matériel est donc la seule à être véritablement contaminée par les hydrocarbures pétroliers (Figure 21). Elle contient plus de 92 % des hydrocarbures présents dans les sédiments (Figure 22).

En raison de la forte présence des composés aromatiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des composés chlorés tels que les biphenyl polychlorés (BPC) dans les mélanges de produits pétroliers et surtout en raison de leur toxicité connue, des analyses ont été effectuées au MENV pour déterminer leur possible présence ainsi que leur teneur. Les résultats de l'analyse chimique réalisée au GC-MS sont présentés dans le tableau 11 et dans l'annexe D. Ces résultats montrent que des HAP et BPC sont présents dans les sédiments étudiés. Même si la teneur de ceux-ci est inférieure au critère C du MENV (Tableau 11), il est toutefois important de mentionner que certains HAP tels que le benzo(a) anthracène, le chrysène, le benzo(b)+benzo(j) fluoranthène, le benzo(k) fluoranthène, benzo(a)- pyrène) et l'indeno (1,2,3-cd) pyrène ainsi que le total des congénères de BPC ont des teneurs qui dépassent le critère B.

L'analyse organique de ces sédiments a permis de montrer que les sédiments étudiés sont fortement contaminés par l'huile à moteur et/ou la graisse lubrifiante. Plus de 92 % de ces hydrocarbures pétroliers sont concentrés dans les particules sédimentaires fines de taille inférieure à 25 μm qui représentent plus de 58 % du matériel échantillonné. Des HAP et BPC sont aussi présents mais leur teneur dans les sédiments totaux (sans discrimination de la granulométrie) est en dessous de la norme de contamination établie par le MENV.

Tableau 9: Identification des produits pétroliers

Identification des produits pétroliers	Teneur dans les sédiments totaux (mg/kg)
Hydrocarbures pétroliers C₁₀ à C₅₀	
Huile à moteur et/ou graisse lubrifiante	17.000* à 30.000**
Diesel	< 10
Décapant pour peinture (type Varsol)	< 10
Essence	< 10
Kérosène	< 10
Naphte	< 10

* = teneur moyenne dans les sédiments totaux; ** = teneur moyenne dans les sédiments fins

Tableau 10: Teneur en hydrocarbures des fractions isolées

Fraction granulométrique (μm)	Teneur d'hydrocarbures (mg/kg)	Poids du sédiment par fraction (Kg)	Masse d'hydrocarbures (mg)
+75	3347,82	0,0758	253,70
-75 +53	3444,17	0,0152	052,35
-53 +38	3141,72	0,0056	017,59
-38 +32	2051,21	0,0101	020,72
-32 +25	3459,21	0,0092	031,83
-25	29117,41	0,16269	4737,11
Total		0,27859	5113,30
Sédiment non séparé	17013,96	0,27859	4739,92

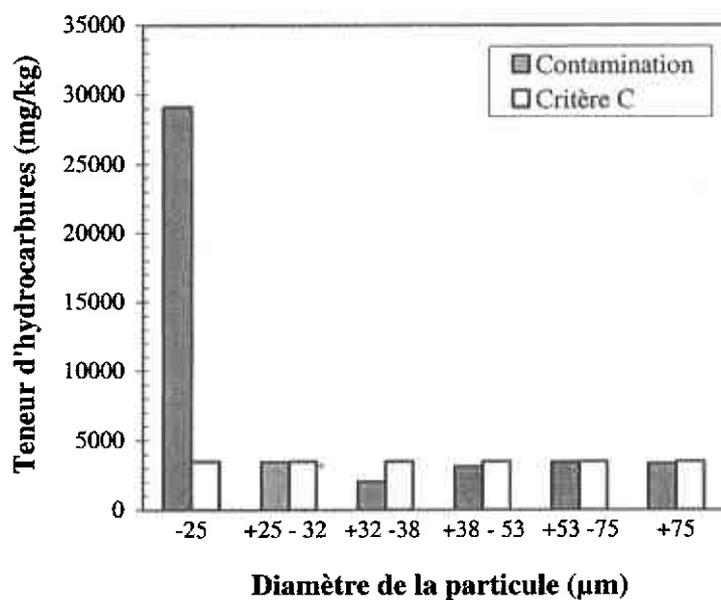


Figure 21: Teneur en hydrocarbures des fractions granulométriques

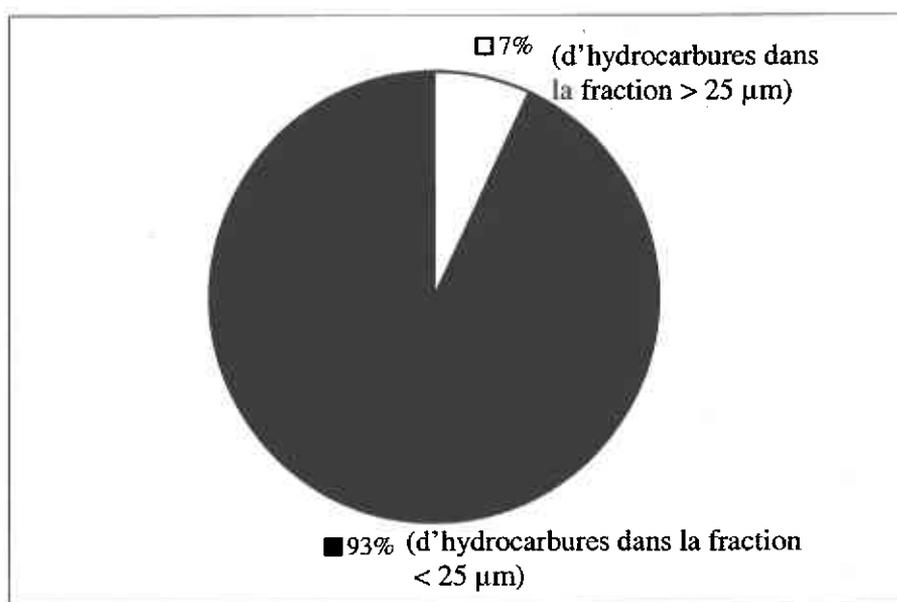


Figure 22: Pourcentage d'hydrocarbures dans les fractions granulométriques

Tableau 11: Identification et teneur des HAP et BPC dans les sédiments totaux

Composés organiques	Contamination (mg/kg)	Critère A (mg/kg)	Critère B (mg/kg)	Critère C (mg/kg)
HAP				
Naphtalène	0,21	0,1	5	50
Acénaphtylène	0,07	0,1	10	100
Acénaphène	0,29	0,1	10	100
Fluorène	0,49	0,1	10	100
Phénanthrène	1,90	0,1	5	50
Anthracène	0,52	0,1	10	100
Fluoranthène	2,1	0,1	10	100
Pyrène	3,8	0,1	10	100
Benzo(c)phénanthrène	0,27	0,1	1	10
Benzo(a) anthracène	1,20	0,1	1	10
Chrysène	2,30	0,1	1	10
Benzo(b)+benzo(j) fluoranthène	1,40	0,1	1	10
Benzo(k)fluoranthène	1,10	0,1	1	10
7, 12-diméthylbenz(a)anthracène	rnd	0,1	1	10
Benzo(e)pyrène	1,70	rnd	rnd	rnd
Benzo(a)pyrène	1,10	0,1	1	10
Pérylène	0,41	rnd	rnd	rnd
3-méthylcholanthrène	rnd	0,1	1	10
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	1,60	0,1	1	10
Dibenzo(a,h)anthracène	0,30	0,1	1	10
Benzo(g,h,i)pérylène	0,89	0,1	1	10
Dibenzo(a,l)pyrène	0,26	0,1	1	10
Dibenzo(a,e)pyrène	0,11	rnd	rnd	rnd
Dibenzo(a,i)pyrène	0,08	0,1	1	10
Dibenzo(a,h)pyrène	rnd	0,1	1	10
BPC				
Total des congénères	1,729	0,05	1	10

rnd = résultat non disponible

4.1.3 Analyse inorganique

Elle permet de déterminer la nature et la teneur des composés inorganiques présents et d'identifier les principaux minéraux porteurs de métaux. Le résultat des analyses réalisées par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma (ICP-AES) à l'INRS-ETE est consigné dans le tableau 12 et l'annexe E.

Tableau 12: Identification des composés inorganiques

Métaux	Teneur dans le sédiment (mg/kg)	SEN (mg/kg)	Critère A (mg/kg)	Critère B (mg/kg)	Critère C (mg/kg)
Arsenic (As)	73	17	6	30	40
Barium (Ba)	2085	rnd	200	500	2000
Cadmium (Cd)	20	3	1,5	5	20
Cobalt (Co)	18	rnd	15	50	300
Chrome (Cr)	842	100	85	250	800
Cuivre (Cu)	5533	86	40	100	500
Fer (Fe)	5	rnd	rnd	rnd	rnd
Nickel (Ni)	230	61	50	100	500
Zinc (Zn)	771	540	110	500	1500
Scandium (Sc)	9	rnd	rnd	rnd	rnd
Strontium (Sr)	390	rnd	rnd	rnd	rnd
Vanadium (V)	95	rnd	rnd	rnd	rnd

Rnd = résultat non disponible; SEN = seuil d'effet néfaste

On constate que plusieurs métaux sont présents dans les sédiments étudiés dont certains éléments (As, Ba, Cd, Cr et Cu) ont des teneurs qui dépassent le critère C du MENV tandis que d'autres éléments tels que Ni et Zn ont des teneurs inférieures au critère C mais supérieures au critère B (Tableau 12).

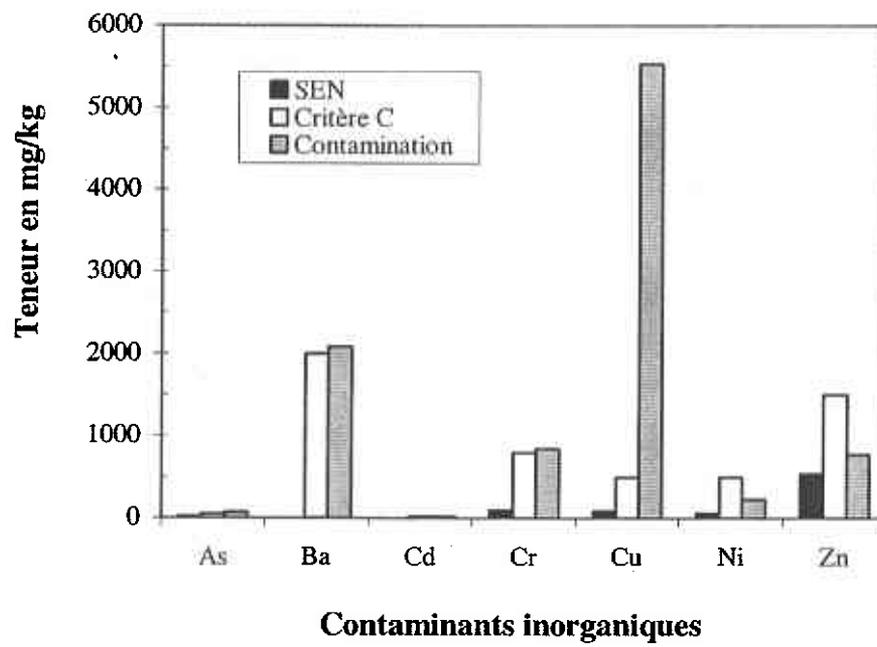


Figure 23: Teneur des composés inorganiques dans les sédiments

Toutefois, la teneur de chacun de ces éléments dans les sédiments étudiés étant supérieure au seuil d'effet néfaste (Tableau 12 et Figure 23), leur présence pourrait constituer un risque majeur pour les organismes benthiques vivant dans le fleuve et pour la qualité de l'eau. Parmi les composés inorganiques identifiés, seul le cobalt (Co) ne contamine pas véritablement les sédiments parce que sa teneur est en dessous du critère B.

L'observation au microscope optique et au microscope électronique à balayage des sections polies préparées à partir d'une séparation par liquides lourds a permis d'identifier les principaux minéraux porteurs de métaux dans une matrice fortement argileuse (Planche 1.1).

Les phases minéralogiques identifiées sont la chalcopryrite, la sphalérite et la baryte. Ces phases lourdes avec une masse volumique supérieure à 3,3 sont responsables de la distribution du cuivre, zinc et du barium.

Le cuivre est le métal le plus abondant parmi les métaux identifiés dans la lame. Il se présente souvent sous forme de fragments de cuivre métallique jaunes partiellement oxydés en vert (Planche 1.2). Le cuivre est aussi présent sous forme sulfurée dans une chalcopryrite (CuFeS_2) très altérée en surface et entourée de particules argileuses (Planche 2.1).

Le zinc se présente aussi sous forme sulfurée c'est à dire dans de la sphalérite (ZnS). Elle est de couleur gris-clair (Planche 2.2). Le barium est présent sous forme de baryte (BaSO_4 ; Planche 3.1). La pyrite (FeS_2) se retrouve dans la calcite sous forme framboïdale c'est à dire sous forme de grains blancs (Planche 3.2).

L'arsenic, le cobalt ainsi que d'autres métaux cités dans le tableau 12 n'ont pas été rencontrés lors de l'observation des sections polies.

Par ailleurs, l'analyse pétrographique a permis d'identifier quelques minéraux présents dans la matrice. Ce sont essentiellement le quartz, le feldspath, la calcite et la dolomite.

Planche 1.1: Matrice argileuse

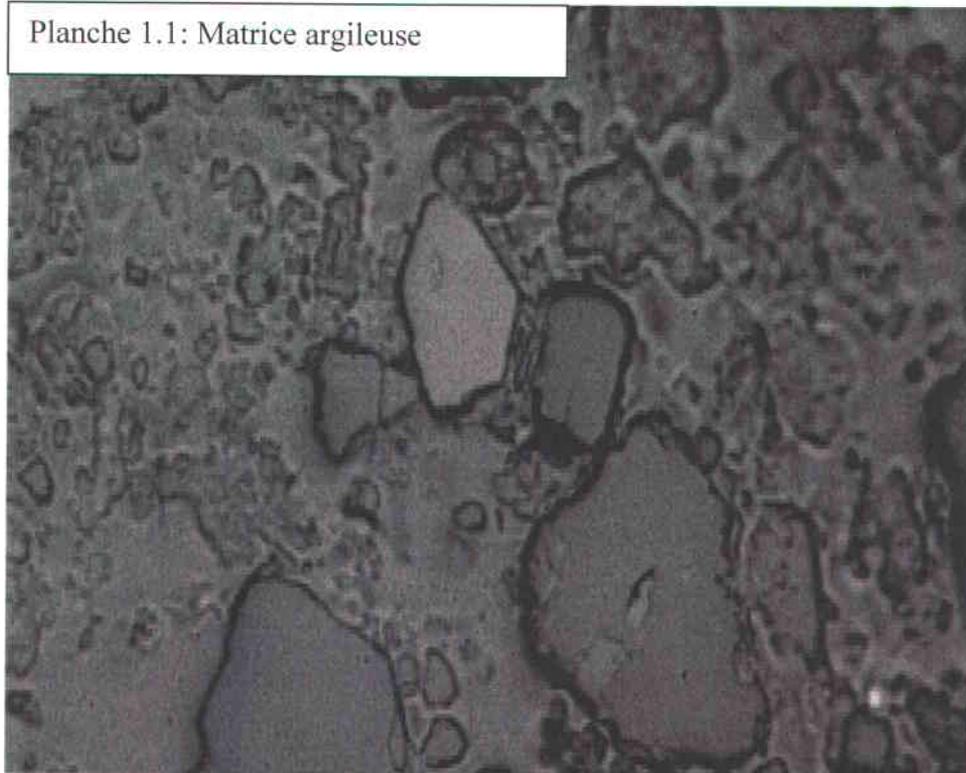


Planche 1.2: Fragment de cuivre oxydé

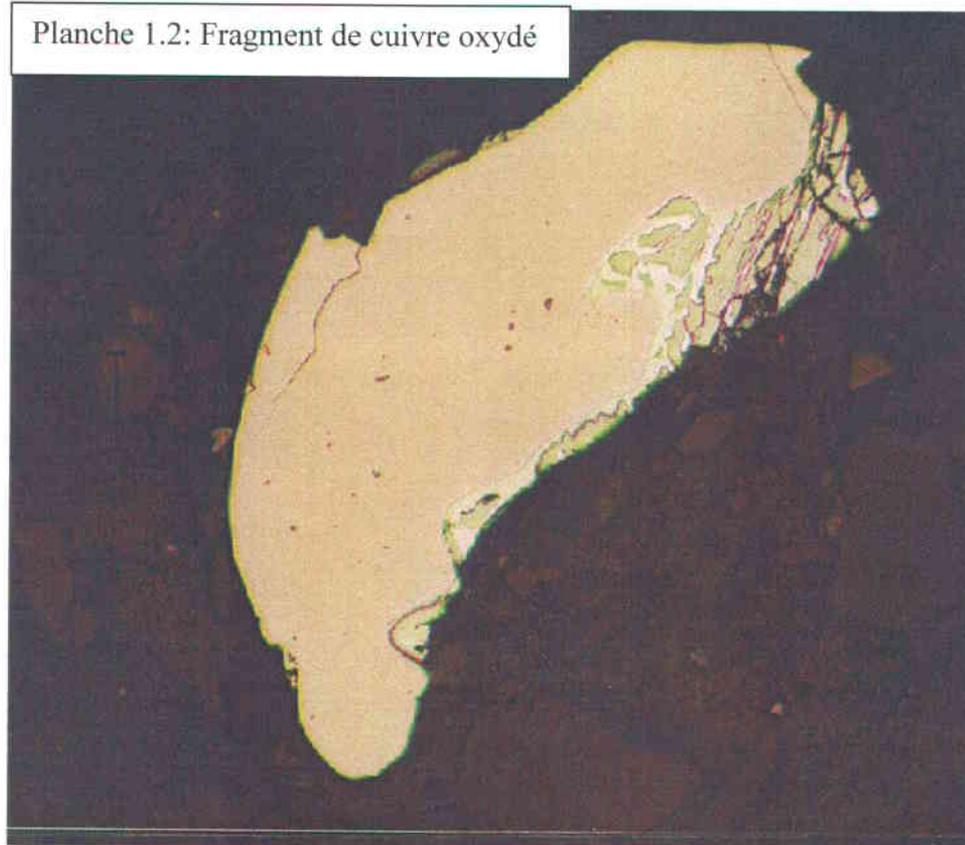


Planche 2.1: Chalcopyrite altérée

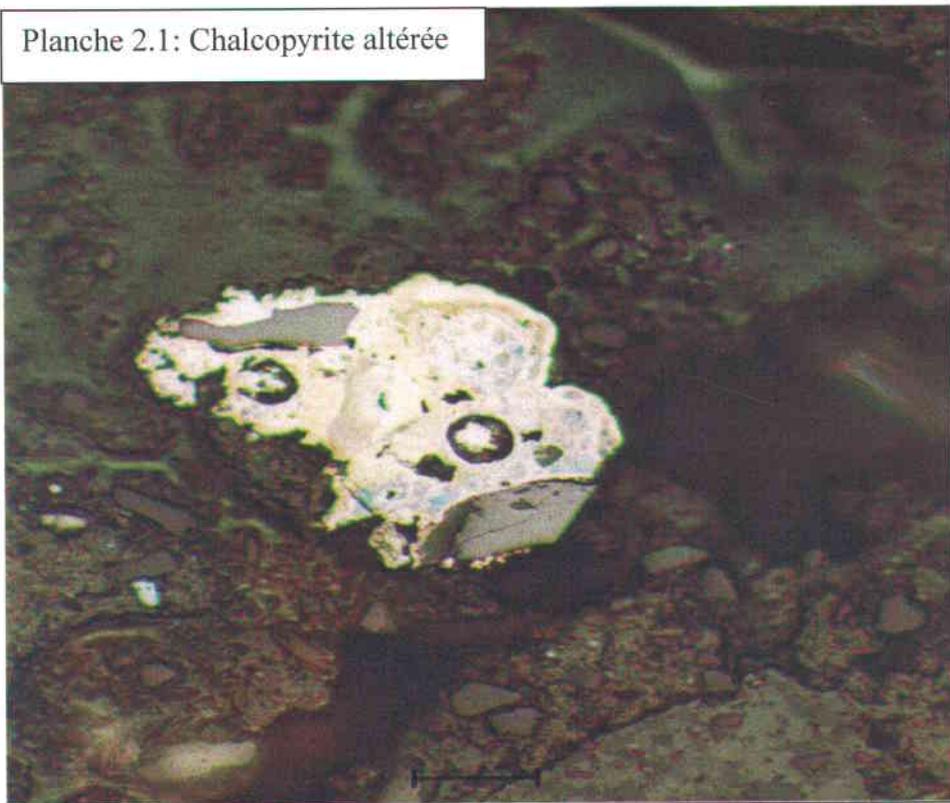


Planche 2.2: Sphalérite

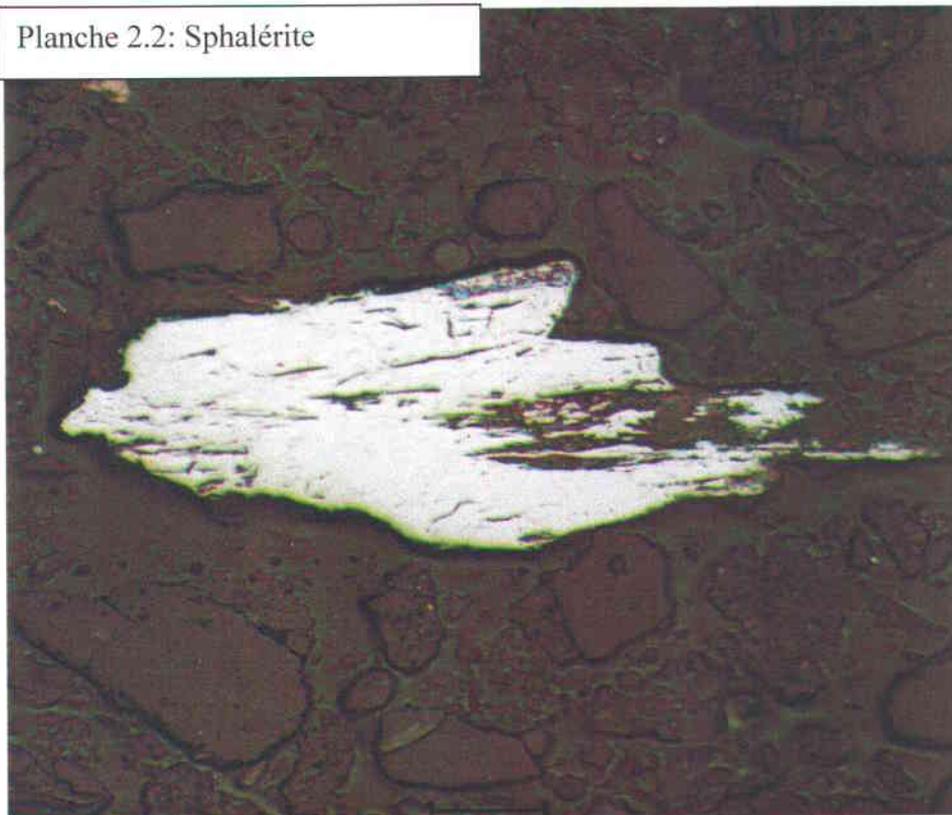


Planche 3.1: Baryte

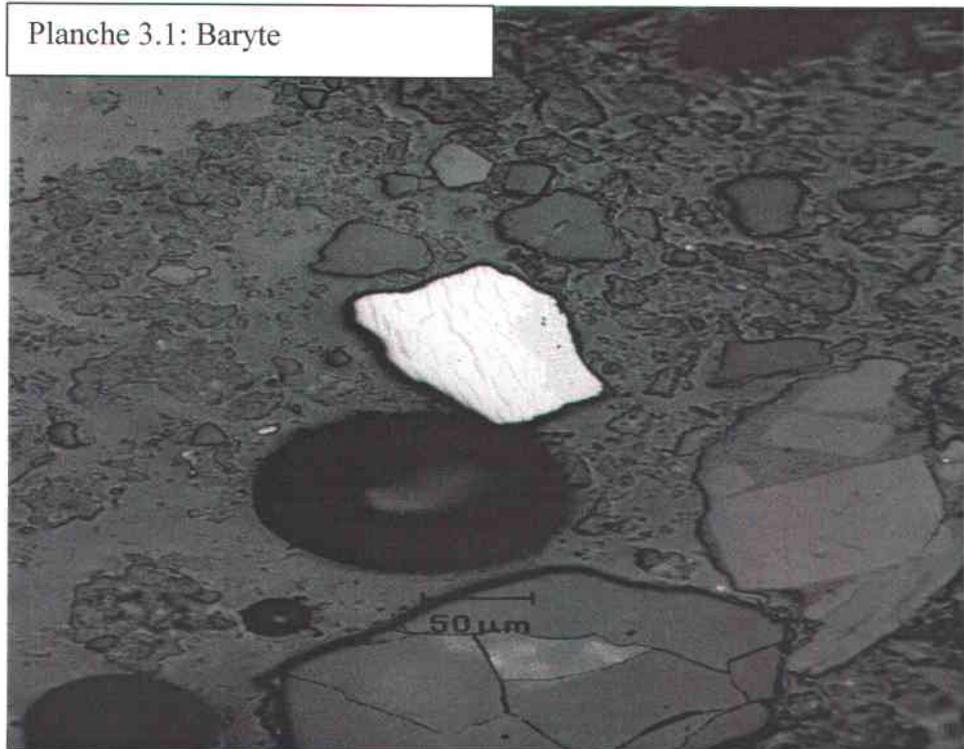
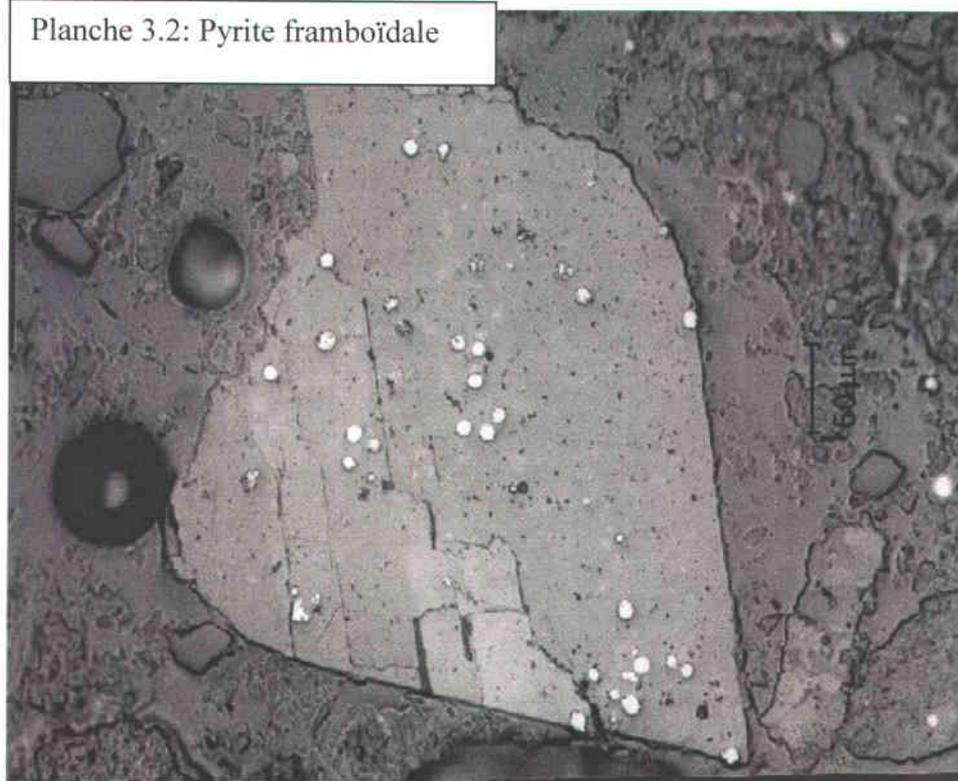


Planche 3.2: Pyrite framboïdale



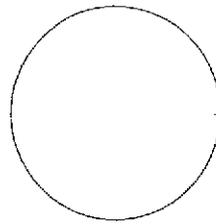
4.2 DISCUSSION DES RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION

L'analyse organique a permis de montrer que, les composés tels que l'essence, le naphte, le kérosène, le diesel, etc. (Tableau 8) ne sont pas présents dans les sédiments échantillonnés. Cela pourrait signifier que les rejets provenant de l'égout de la compagnie pétrolière Shell qui sont responsables de la contamination des sédiments étudiés, ne contenaient probablement pas ces composés.

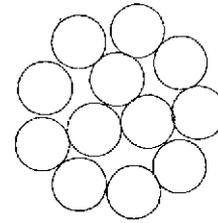
L'analyse granulo-chimique a aussi permis de démontrer que l'huile à moteur et/ou la graisse lubrifiante qui constituent l'essentiel de la contamination organique, sont fortement contenus dans les particules sédimentaires fines de taille inférieure à 25 μm . Cette fraction représente environ 60 % de la masse totale du matériel échantillonné. La teneur de ces huiles dans ceux-ci dépasse 29 000 mg/kg, soit plus de huit fois le critère C. Ces résultats sont en accord avec quelques travaux publiés dans la littérature, qui montrent que la fraction fine est souvent la plus fortement contaminée par les hydrocarbures (THC, 1993; Dai et Chung, 1995; 1996; USEPA, 1995). Leur forte teneur dans les sédiments fins pourrait être due à leurs caractéristiques physico-chimiques. En effet, l'huile à moteur et la graisse lubrifiante sont des composés non volatils, insolubles dans l'eau, et peu mobiles dans l'environnement (Abdul et al., 1987). D'ailleurs, les strates d'où ont été échantillonnés ces sédiments sont essentiellement des silts et des argiles surmontées par une couche sédimentaire très boueuse qui sont des roches détritiques très peu perméables. Sur un tel matériel, les huiles y restent fortement attachées et la contamination peut persister pendant des décennies à cause de la dégradation lente de ces composés (François et Molyneux, 1995).

La forte concentration de ces composés organiques dans les particules sédimentaires fines pourrait être aussi due à leur grande surface spécifique (Nash, 1987; Dai et Chung, 1995; 1996). En effet, plus une particule est fine, plus grande est sa surface spécifique c'est à dire la surface disponible pour l'adhésion des composés. L'exemple présenté ci-dessous permet de mieux visualiser et de comprendre ce phénomène.

Considérons les particules sédimentaires A et B de forme sphérique. Les particules B au nombre de douze, occupent le même volume que la particule A.



Particule A



Particules B

Particule = sphère	A	B
Nombre de particule	1	12
Rayon de la particule (R) en cm	2,6	13,56
Volume de la particule ($4/3\pi R^3$) en cm^3	73,62	73,62
Surface de la particule ($4\pi R^2$) en cm^2	84,95	192,45

Considérons une particule A de rayon $R_A = 2,6$ cm, de volume $V_A = 4/3 \pi R^3 = 73,62 \text{ cm}^3$ et de surface $S_A = 4\pi R^2 = 84,95 \text{ cm}^2$. Si les particules A et les 12 particules B ont le même volume alors, le volume d'une particule B notée (V_B) sera:

$$V_B = \frac{V_A}{12} = \frac{73,62}{12} = 6,13 \text{ cm}^3 \quad (25)$$

Le rayon R d'une particule B notée (R_B) se calcule à partir du volume.

$$V_B = \frac{4}{3} \pi R_B^3$$

$$R_B^3 = \frac{3}{4} \times \frac{V_B}{\pi} = 1,46 \quad (26)$$

$$R_B = 1,13$$

Le rayon des 12 particules B sera égal à 1,13 fois 12, soit 13,56 cm

La surface ou l'aire de la particule B notée (S_B) se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$\begin{aligned} S_B &= 4\pi R^2 \\ S_B &= 16 \end{aligned} \tag{27}$$

La surface totale des 12 particules B notée (S_T) devient donc :

$$\begin{aligned} S_T &= 12 \times S_B \\ S_T &= 192,45 \end{aligned}$$

Les douze particules B ont une surface totale de 192,46 cm² contre 84,95 cm² pour la particule A. Pourtant, ces particules (A et B) occupent le même volume. Ces résultats montrent effectivement que plus les particules sont petites à l'intérieur d'un volume fixe de sol, plus la surface spécifique est grande et plus les contaminants (hydrocarbures) ont des surfaces disponibles pour s'y attacher ou s'y adhérer. C'est ce qui explique pourquoi les particules fines sont souvent plus contaminées en hydrocarbures que les particules grossières.

Les résultats de l'analyse granulométrique que nous avons obtenu sont similaires à ceux de Bergeron et al., 1997. Toutefois, les hydrocarbures pétroliers qui contaminent les sédiments étudiés dans le cadre de cette thèse sont différents de ceux contenus dans les sédiments B22, B27, B28 et F2 (prélevés entre les quais 103 et 104 de la même zone portuaire, Figure 1) étudiés par ces chercheurs. En effet, contrairement à l'huile à moteur et l'huile lubrifiante qui contaminent nos sédiments, c'est plutôt le diesel qui est le principal contaminant de leurs sédiments avec une teneur qui dépasse 24 000 mg/kg. Or, ce composé n'a pas été identifié dans nos sédiments. Ces informations pourraient indiquer que si du diesel ou d'autres types d'hydrocarbures se retrouvent dans les sédiments de la zone portuaire de Montréal au lieu des principaux contaminants identifiés, il se pourrait que les méthodes de lavage à utiliser pour déloger les hydrocarbures de ces sédiments soient différentes.

Les BPC et HAP présents dans les sédiments sont souvent associés à l'huile à moteur et l'huile lubrifiante (Niewiadomski et al., 1999; Atesok et Celik, 2000; Zhou et al., 2000; Eljarrat et al., 2001). Les résultats de l'analyse organique réalisée confirment cette hypothèse bien que leur faible teneur (concentration en dessous du critère C) dans les sédiments indique qu'ils ne sont pas problématiques, c'est à dire qu'ils ne constituent pas une nuisance potentielle pour les utilisateurs. Les résultats obtenus sont presque similaires à ceux de Bergeron et al., 1997. Cependant, une très grande différence existe dans la teneur de certains composés. C'est le cas par exemple du phénanthrène, un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) présent dans les sédiments étudiés dans une teneur de 1,9 mg/kg (Tableau 11), alors que sa concentration dans ceux étudiés par Bergeron et al., 1997 atteint 6,2 mg/kg, soit plus de 3 fois supérieure à sa teneur dans nos sédiments. Le SEN du phénanthrène étant fixé à 2,3 mg/kg, indique que la teneur de ce composé dans les sédiments étudiés n'est pas néfaste pour l'environnement. Ceci n'est par contre pas le cas des sédiments étudiés par Bergeron et al., 1997 où la teneur de ce composé était près de 3 fois supérieure au SEN.

Les composés organiques présents dans les sédiments échantillonnés pourraient provenir soit de rejets de la compagnie pétrolière Shell située non loin de la zone échantillonnée, soit d'industries installées dans la zone portuaire de Montréal ou encore de rejets de résidus d'huile à moteur des nombreux navires qui accostent fréquemment aux quais.

En plus de ces composés organiques, plusieurs métaux lourds contaminent fortement les sédiments échantillonnés. Ce sont principalement le cuivre (64 fois le SEN), le chrome (8 fois le SEN), le cadmium (6 fois le SEN), l'arsenic (4 fois le SEN) et le nickel (4 fois le SEN). Des contaminations en barium et zinc sont aussi présentes. Des résultats similaires ont été obtenus dans les échantillons B22, B2, B28 et F2 prélevés dans la zone portuaire de Montréal entre le quai 103 et 104 (Bergeron et al., 1997). Selon ces données, les composés inorganiques sont présents dans toutes les fractions granulométriques mais sont plus concentrés dans les fractions inférieures à 45 µm.

Les phases minéralogiques identifiées ont permis de démontrer que la majorité des métaux présents (Cu, Zn, Ba etc.) dans les sédiments sont sous forme sulfurée. Ces

minéraux sont libérés et donc potentiellement récupérables. En effet, lorsqu'un contaminant inorganique est complètement libre, sa masse volumique est identique à celle des particules et sa propriété de surface est constante, ce qui facilite sa séparation et sa récupération.

Le cuivre métallique pourrait provenir des rejets de la raffinerie de cuivre Noranda (CCR) installée dans la zone portuaire de Montréal et spécialisée dans le traitement des anodes de cuivre métallique. Les autres contaminants pourraient provenir du stockage de déchets industriels (mines et fonderies de métaux) transitant par le port de Montréal. Ces composés se seraient retrouvés dans les sédiments portuaires à l'issue du nettoyage des quais.

Quant à la pyrite retrouvée sous forme framboïdale dans les lames observées, elle pourrait provenir d'une activité bactérienne anaérobie tout comme les autres éléments sulfurés tels que la chalcopryrite, la sphalérite etc. En effet, dans des conditions euxiniques c'est à dire dans des milieux anaérobiques, l'activité réductrice des bactéries est très importante et pourrait favoriser la formation du cuivre sous forme sulfurée présente dans la chalcopryrite (Planche 1.2) ou encore du zinc présent dans la sphalérite. Ces métaux peuvent précipiter sous forme de phases minéralogiques. Le processus le plus important étant bien entendu, la réduction microbienne des sulfates.

D'après les résultats de l'analyse inorganique, tous ces métaux sont présents à des teneurs qui dépassent le SEN. Leur présence dans le sédiment est donc néfaste et pourrait constituer un risque majeur pour les organismes benthiques vivant dans le fleuve. Une élimination de ces contaminants des sédiments est nécessaire voire obligatoire. Cependant, dans le cadre de cette recherche, ils n'y seront pas retirés.

4.3 INTÉRÊT DE LA CARACTÉRISATION

Même si l'analyse granulo-chimique a démontré dans notre cas que la contamination est uniquement présente dans les particules sédimentaires fines, il faut cependant mentionner que ceci n'est pas toujours vrai. En effet, dépendamment de la nature des contaminants, ceux-ci peuvent se retrouver aussi bien dans les particules

grossières que dans les autres fractions granulométriques (Scholz et Milanowski, 1983, Stinson et al., 1992, USEPA, 1994, 1995, ART/CINTEC, 1997). Il est donc important, voire nécessaire de réaliser une caractérisation complète sur le matériel avant de débiter tout traitement car autrement, on s'expose à des surprises désagréables comme ça été d'ailleurs le cas des compagnies *Alternative Remedial Technologies Inc.* (ART) et *Environment Inc* (CINTEC).

Ces compagnies se sont vues attribuées par la ville de Montréal en 1995, un important projet portant sur le traitement et la restauration des sols contaminés. Sans avoir réalisé une caractérisation complète du matériel, ces compagnies ont conclu en se basant sur les données de la littérature et sur quelques données fragmentaires fournies par la ville de Montréal que la contamination inorganique est concentrée dans les fines. Un procédé de traitement développé fut alors soumis à la ville. Au moment de sa mise en application, les chercheurs s'aperçurent que l'analyse granulo-chimique réalisée un peu plus tard sur le matériel était totalement différente de celle de départ. Ces résultats ont révélé que la contamination n'était pas seulement présente dans les particules fines mais dans toutes les fractions granulométriques isolées. De plus, la teneur des contaminants était 10 à 20 fois supérieure à celle fournie au départ par la ville de Montréal. Le procédé de traitement antérieurement proposé par ART/CINTEC était donc inadapté pour traiter ces contaminants et les coûts trop élevés. La ville de Montréal fut alors contrainte d'abandonner le projet. Cet exemple démontre combien il est important de réaliser une caractérisation correcte sur tout le matériel avant de débiter les traitements.

4.4 CONCLUSIONS SUR LA CARACTÉRISATION

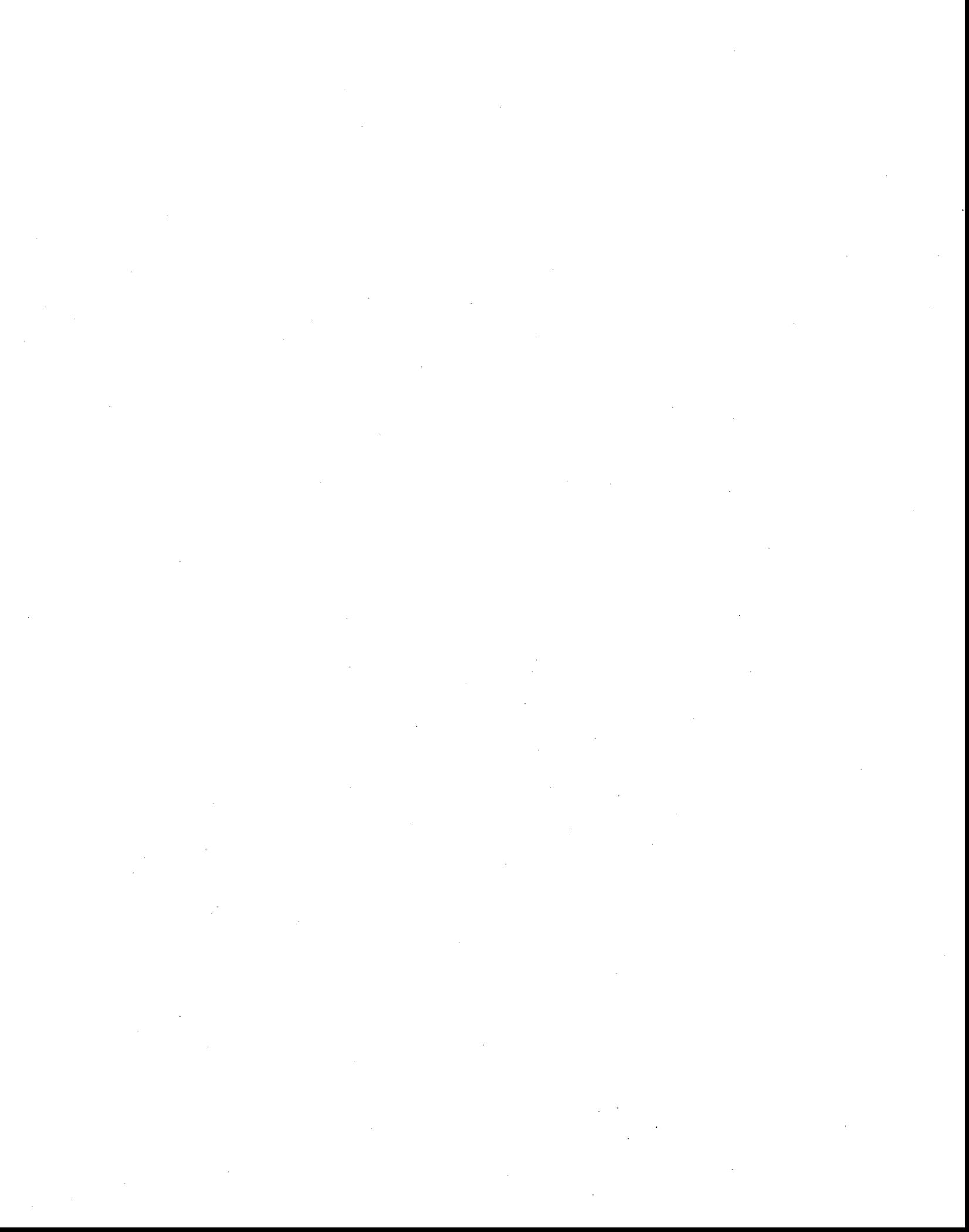
Dans le cadre de cette étude, la caractérisation a permis de démontrer que:

1. Seules les fractions sédimentaires fines de taille inférieure à 25 μm , représentant plus de 58 % de la masse totale, sont fortement contaminées par les produits pétroliers du type C_{10} à C_{50} .
2. Ces produits pétroliers sont essentiellement l'huile à moteur et l'huile lubrifiante qui renferment plus de 92 % de ces produits pétroliers. Leur teneur dans ces

particules fines est d'environ 29 000 mg/kg soit plus de huit fois la norme maximale de contamination permise par le MENV.

3. Des HAP et BPC sont aussi présents dans les sédiments mais en de très faible quantité.
4. Des métaux tels que Cu, Cr, Cd, Ni, Ba et As contaminent aussi fortement les sédiments.

Dans la suite des travaux, seules l'huile à moteur et l'huile lubrifiante seront retirées des sédiments. Étant donné que ceux-ci sont uniquement concentrés dans les particules fines de taille inférieure à 25 µm, un nettoyage du matériel dragué devrait en principe concerner cette tranche granulométrique. Comme la séparation de cette fraction fine s'est avérée très longue et ardue, le traitement sera réalisé sur tout le matériel (sédiments totaux). L'objectif à atteindre sera d'éliminer ou de déloger le maximum de contaminants de sorte à ce que la teneur en hydrocarbures du sédiment lavé soit en dessous de 3500 mg/kg (critère C). Le lavage suit donc la caractérisation et les résultats sont présentés dans le chapitre 5.



CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET DISCUSSION DU LAVAGE

L'objectif principal visé dans ce chapitre est d'optimiser le lavage conventionnel de sorte à débarrasser les sédiments de leurs contaminants organiques (huile à moteur et/ou l'huile lubrifiante) et d'abaisser leur teneur en dessous du critère C (3500 mg/kg).

Ce chapitre est divisé en cinq parties. La première évalue de façon préliminaire, l'influence de quelques paramètres sur l'enlèvement et sélectionne les niveaux les plus influents en vue d'une optimisation future. La seconde partie est consacrée à l'optimisation proprement dite. Dans cette partie, les conditions qui favorisent un meilleur enlèvement ou délogement des contaminants identifiés sont déterminées. La troisième partie présente la discussion des résultats obtenus et fait une comparaison de ceux-ci avec les données publiées dans la littérature. La quatrième partie présente les conclusions qui découlent de ces travaux. Quant à la cinquième et dernière partie, elle parle de l'originalité et de la spécificité du lavage réalisé.

5.1 INFLUENCE ET CHOIX DES PARAMÈTRES

Dans cette section est évaluée l'influence sur le taux d'enlèvement de quelques paramètres tels que le type de surfactant, la concentration de surfactant, le pourcentage de solides, le temps d'agitation, la vitesse d'agitation et la teneur en hydrocarbures de

l'alimentation. La méthode d'évaluation utilisée est celle du « *one factor at the time* » où un seul paramètre varie à la fois et les autres sont maintenus fixes. Ceci permet d'évaluer l'influence de ces paramètres sur l'enlèvement ou le délogement des hydrocarbures.

La pertinence d'une telle évaluation réside dans le fait qu'elle permet de sélectionner des paramètres qui ont une influence significative sur le lavage afin de pouvoir les optimiser à l'aide de la méthode de Taguchi. Mentionnons que toutes les expériences ont été réalisées à la température de la pièce (25 à 30 °C) et les solutions de lavage ont été maintenues à un pH qui tient compte de la stabilité du surfactant utilisé.

5.1.1 Efficacité des surfactants

Au total, quinze surfactants commerciaux dont sept anioniques, sept non ioniques et un cationique ont été évalués. La concentration d'hydrocarbures de l'alimentation est d'environ 27 000 mg/kg. Les analyses ont été réalisées avec 1% de surfactant dans le mélange, 20 % de solides et la pulpe a été agitée pendant vingt minutes à l'aide d'une agitatrice à mouvement vertical disponible dans les laboratoires de l'INRS-ETE. Les résultats sont présentés dans le tableau 13.

A première vue, ces résultats montrent que les surfactants n'ont pas tous la même efficacité car les taux d'enlèvement obtenus sont variables d'un surfactant à l'autre et ce indépendamment du groupe d'appartenance du surfactant. Ces informations indiquent que l'efficacité n'est pas forcément liée à un groupe particulier de surfactant mais plutôt à la performance individuelle de chaque surfactant.

Parmi les quinze surfactants testés, le Genamonix LA, (surfactant cationique) est celui qui enregistre le plus faible pourcentage d'enlèvement (22 %). À l'opposé quatre surfactants à savoir Aérosol OT, Hostapur SAS 60 (surfactants anioniques), Triton X114 et Armak 1586 (surfactants non ioniques) semblent être les plus efficaces avec des taux d'enlèvement respectifs de 62 %, 60 %, 58 % et 54 %. Ces surfactants sont donc retenus et seront optimisés parce que les résultats préliminaires consignés dans le tableau 13, montrent qu'aucun de ces quatre surfactants ne permet de déloger optimalement les hydrocarbures contenus dans les sédiments. La teneur en hydrocarbures des rejets étant largement au-dessus de 3500 mg/kg.

Tableau 13 : Efficacité des surfactants sélectionnés

Surfactants	Concentration (% en poids)	Taux d'enlèvement (%)	Concentration du rejet (mg/kg)
Anionique			
Aérosol OT	1	62	4683
Genapol LRO	1	43	9640
Hostapal BV	1	55	7712
Hostapur OS	1	54	7731
Hostapur SAS 60	1	60	5247
Phenylsulfonate	1	45	9337
Steol CS-330	1	42	9805
Non ionique			
Arkopal N-80	1	38	10467
Arkopal N-90	1	48	8914
Arkopal N-100	1	50	8510
Armak 1586	1	54	5247
Nutrol 600	1	51	8347
Triton X114	1	58	4836
Witconol 2722	1	30	11836
Cationique			
Genamonix LA	1	22	13281

5.1.2 Influence de la teneur de l'alimentation

Les expériences ont été réalisées avec des sédiments de différentes teneurs en hydrocarbures (17 000 et 27 000 mg/kg). La pulpe contenait 20 % de solides, et 1% des quatre meilleurs surfactants (Aérosol OT, Hostapur SAS 60, Triton X114 ou Armak 1586). La pulpe a été agitée pendant 20 minutes avec une agitatrice à mouvement vertical. Les résultats sont présentés dans le tableau 14.

Tableau 14: Influence de la concentration en hydrocarbures de l'alimentation

	Teneur de l'alimentation (27 000 mg/kg)	Teneur de l'alimentation (17 000 mg/kg)
Surfactants	Taux d'enlèvement (%)	Taux d'enlèvement (%)
Aérosol OT	62	74
Hostapur SAS 60	60	71
Triton X114	58	73
Armak 1586	54	70

Dans ce tableau, nous remarquons que l'efficacité de décontamination dépend aussi bien de la nature du surfactant utilisé que de la teneur en hydrocarbures de l'alimentation. En effet, moins l'alimentation est contaminée en hydrocarbures, moins elle nécessite une grande quantité de surfactant lors du lavage et meilleur est l'enlèvement. Ainsi, pour des teneurs différentes d'alimentation en hydrocarbures comme c'est le cas du présent essai, il est tout à fait normal que pour une concentration fixe de surfactant (1%), l'alimentation la moins concentrée en hydrocarbures (17 000 mg/kg) enregistre le meilleur taux d'enlèvement (Tableau 14). Pour obtenir un meilleur enlèvement ou délogement des hydrocarbures, l'alimentation d'une teneur de 27 000 mg/kg devrait être traitée avec une quantité de surfactant supérieure à 1%. Ces informations nous montrent combien il est important de travailler avec du matériel bien homogénéisé et contenant approximativement les mêmes concentrations d'hydrocarbures pour ne pas biaiser les interprétations et les conclusions.

5.1.3 Influence de la concentration de surfactant

Les sédiments utilisés contiennent en moyenne 17 000 mg/kg d'hydrocarbures. Les analyses ont été réalisées avec différentes concentrations de surfactants (0,1; 0,3; 0,5; 1, 1,1; 1,3; 1,5 et 2 %). La pulpe contenait 20 % de solides et elle a été agitée pendant 20 minutes à l'aide d'une agitatrice à mouvement vertical. Les résultats sont présentés dans le tableau 15.

Dans ce tableau, nous notons que lorsque le surfactant n'est pas utilisé lors du lavage, seulement 8 % d'hydrocarbures sont délogés des sédiments. Ceci est normal car les composés présents dans les sédiments sont des hydrocarbures lourds. Ces derniers sont très peu ou presque pas solubles dans l'eau et par conséquent difficiles à déloger ou à solubiliser par l'eau ou par l'unique action mécanique de l'agitation. Une utilisation d'agents chimiques tels que les surfactants est alors recommandée. L'introduction de 0,1 % de surfactant dans la pulpe produit un effet remarquable car, le taux d'enlèvement passe de 8 à 20 %. Ces informations démontrent que le surfactant grâce à son action détergente permet de déloger efficacement les hydrocarbures. Ce délogement est davantage amélioré lorsque la concentration de surfactant augmente dans la solution de lavage. Les taux d'enlèvement passent ainsi de 20 % à 69 % lorsque la concentration de surfactant augmente de 0,1 à 2 %. La figure 24 illustre bien cette variation. Sur cette figure, nous pouvons constater que cette augmentation est plus significative et plus marquée dans la première portion de la courbe lorsque la concentration de surfactant varie de 0,1 à 1 % que lorsqu'elle passe de 1,1 à 2 %. Les concentrations allant de 0,1 à 1 % seront donc retenues et leur efficacité sera améliorée par optimisation.

Tableau 15: Influence des paramètres sur le délogement des hydrocarbures

Paramètres	Niveaux de variation	Taux d'enlèvement (%)
Concentration de surfactant (% en poids)	0,0	8
	0,1	20
	0,3	34
	0,5	47
	1	63
	1,1	64
	1,3	67
	1,5	68
	2	69
Temps d'agitation (minutes)	10	31
	20	58
	30	64
	40	68
	50	69
	60	70
Ratio solide/liquide (%)	05	70
	10	66
	20	59
	30	54
	40	51
	50	44
Vitesse d'agitation (rpm)	700	64
	1200	67
	1700	73
	2200	75
	2700	76
	3200	77

Le surfactant utilisé lors de ces expériences est l'Aérosol OT; la teneur moyenne en hydrocarbures des sédiments est de 17 000 mg/kg

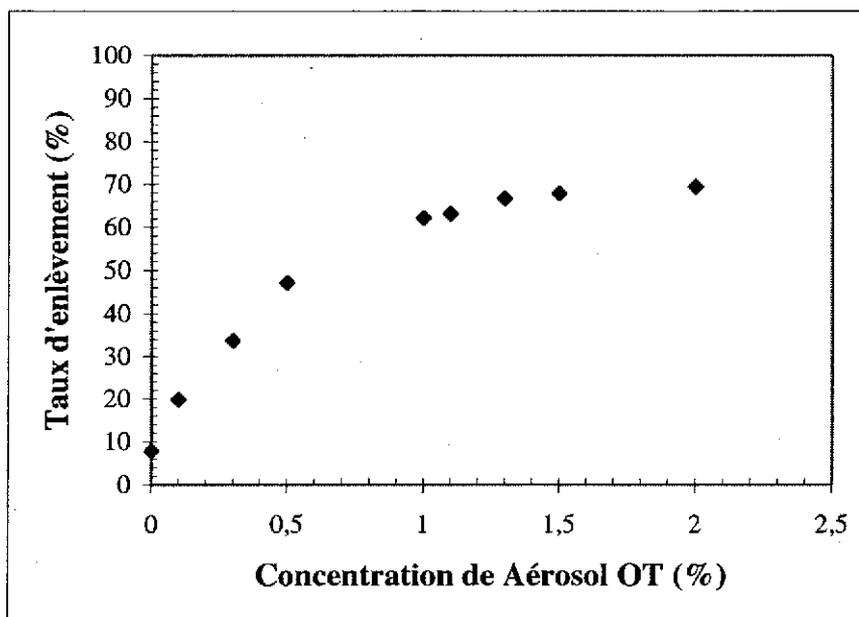


Figure 24: Influence de la concentration de surfactant sur l'enlèvement d'hydrocarbures

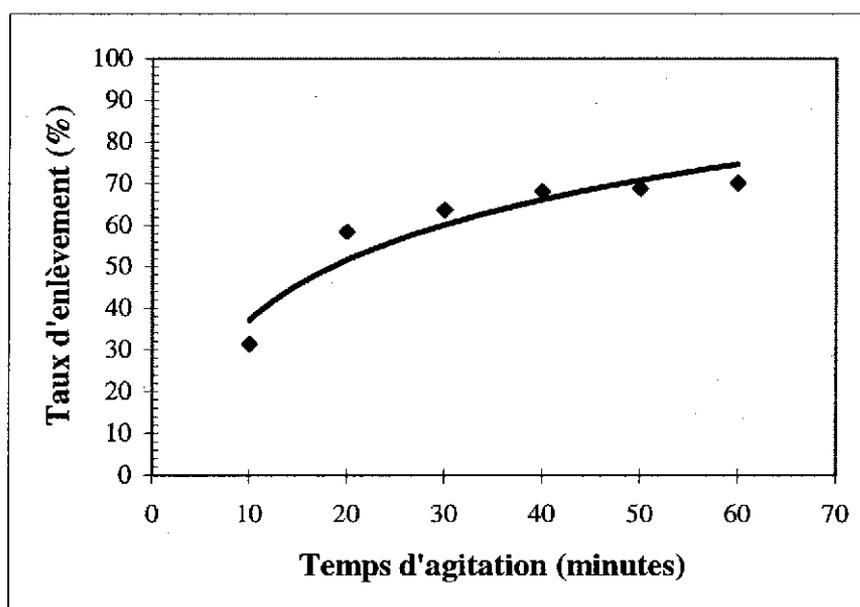


Figure 25: Influence du temps d'agitation sur l'enlèvement des hydrocarbures

5.1.4 Influence du temps d'agitation

Des essais ont été réalisés avec une alimentation de 17 000 mg/kg d'hydrocarbures; 20 % de solides; 1 % de Aérosol OT et la pulpe a été agitée à différents temps (10, 20 30, 40, 50 et 60 minutes). Les résultats sont consignés dans le tableau 15 et la représentation graphique sur la figure 25.

Dans ce tableau, nous constatons que lorsque le temps d'agitation augmente de 10 à 60 minutes, le taux d'enlèvement croît aussi de 31 à 70 %. Ces résultats montrent que plus longtemps est agité le matériel, meilleur est l'enlèvement des hydrocarbures. Cependant, il est important de noter que ce délogement est plus significatif dans la première portion de la courbe lorsque le matériel est agité entre 10 et 20 minutes que lorsqu'il est agité au-delà de 20 minutes (Figure 25). Ces résultats pourraient indiquer qu'un temps d'agitation de 20 minutes serait largement suffisant pour déloger efficacement les hydrocarbures de la surface sédimentaire car, une agitation plus longue, n'améliore pas significativement le taux l'enlèvement à part d'engendrer des coûts supplémentaires d'énergie. À partir de ces résultats, les temps de 10, 20, 30 et 40 minutes seront retenus et utilisés lors de l'optimisation.

5.1.5 Influence du ratio solide/liquide

Des essais ont été réalisés avec une alimentation de 17 000 mg/kg d'hydrocarbures; 1 % de Aérosol OT; différents pourcentages de solides (5, 10, 20, 30, 40 et 50 %) et la pulpe a été agitée pendant 20 minutes à chaque fois. Les résultats sont consignés dans le tableau 15 et la représentation graphique sur la figure 26.

Dans le tableau 15, nous constatons que l'efficacité d'enlèvement est inversement proportionnelle au pourcentage de solides de la pulpe. Ce taux décroît de 70 % à 44 % lorsque le pourcentage de solides augmente de 5 à 50 %. Cette diminution du taux d'enlèvement pourrait être due à l'inadéquation entre la quantité d'hydrocarbures à extraire des sédiments et la quantité de surfactant introduite dans le milieu. Cette quantité pourrait ne pas être assez suffisante pour déloger efficacement les hydrocarbures contenus dans une pulpe trop dense. En effet, plus il y a de solides pour une quantité fixe

de surfactant, plus la quantité d'hydrocarbures à déloger est grande et la quantité de surfactant devient alors insuffisante pour les déloger efficacement.

Même si le meilleur taux d'enlèvement a été obtenu avec 5 % de solides, ce pourcentage ne sera pas retenu parce que trop faible et il n'est certainement pas avantageux économiquement si de très grandes quantités de matériel devaient être traitées. De plus, une concentration de 50 % de solides ne sera pas non plus retenue parce qu'elle occasionne un trop faible taux d'enlèvement ($< 50\%$). Seuls les pourcentages favorisant un enlèvement au-dessus de 50 % sont intéressants et seront retenus pour l'optimisation future. Ces valeurs sont 10, 20, 30 et 40 % de solides.

5.1.6 Influence de la vitesse d'agitation

Des essais ont été réalisés avec une alimentation de 17 000 mg/kg d'hydrocarbures; 20 % de solides; 1 % de Aérosol OT et la pulpe a été agitée pendant 20 minutes à différentes vitesses (700, 1200, 1700, 2200, 2700 et 3200 révolutions par minute; rpm) dans une cellule de flottation de type Denver. Les résultats sont consignés dans le tableau 15 et la représentation graphique sur la figure 27.

Dans le tableau 15, nous constatons qu'une augmentation de l'intensité d'agitation améliore le taux d'enlèvement ou de délogement des hydrocarbures. Nous passons de 64 à 77 % d'enlèvement lorsque la vitesse d'agitation varie de 700 à 3200 rpm (Figure 27). Cette augmentation significative du taux d'enlèvement serait certainement due au conditionnement intense produit par la cellule. Ces résultats montrent qu'une agitation intense du matériel est bénéfique pour un délogement efficace des hydrocarbures attachés aux sédiments. Les vitesses retenues sont donc 1700, 2200, 2700 et 3200 rpm.

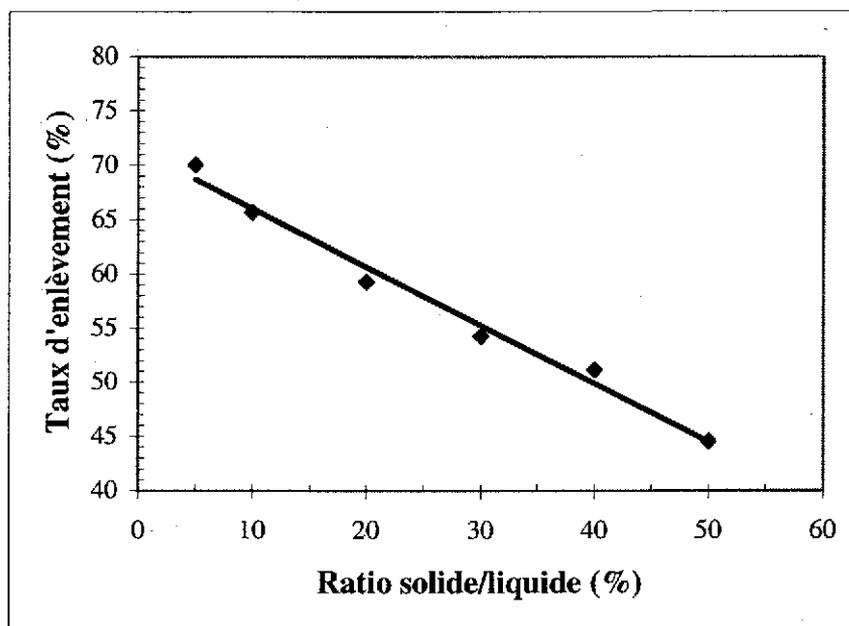


Figure 26: Influence du ratio solide/liquide sur l'enlèvement des hydrocarbures

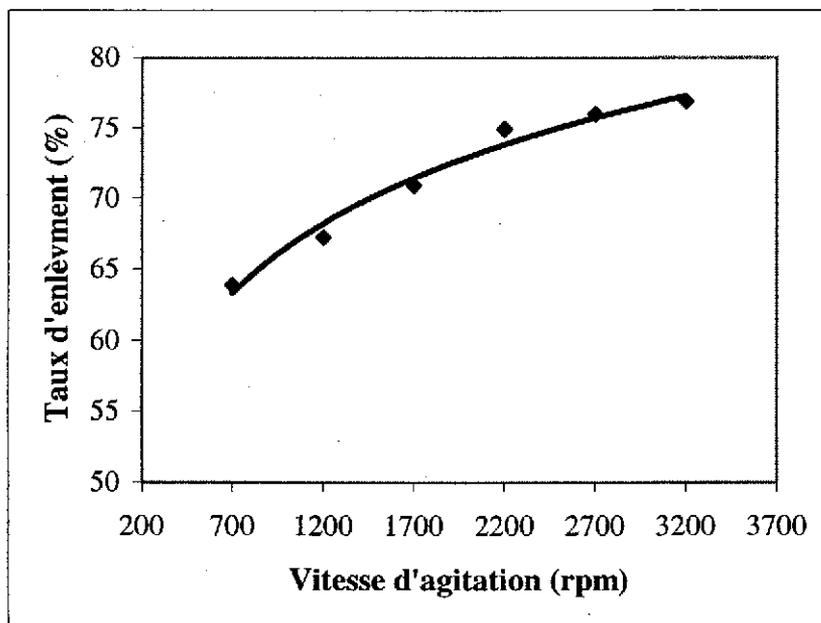


Figure 27: Influence de l'intensité d'agitation sur l'enlèvement des hydrocarbures

5.2 OPTIMISATION DU LAVAGE

Les résultats préliminaires obtenus dans la section 5.1 ont permis de sélectionner cinq paramètres dont l'influence sur le taux d'enlèvement a été jugée significative expérimentalement. Les résultats consignés dans le tableau 16.

Tableau 16: Paramètres et niveaux retenus pour l'optimisation

Paramètres	Niveaux
Concentration de surfactant: A (%)	0,1 0,3 0,5 1
Temps d'agitation: B (minutes)	10 20 30 40
Ratio solide/liquide: C (%)	10 20 30 40
Vitesse d'agitation: D (rpm)	1700 2200 2700 3200
Type de surfactant: E	Aérosol OT Hostapur SAS 60 Triton X114 Armak 1586

Ces niveaux et paramètres ont permis de bâtir une matrice orthogonale du type $L_{16} (4^5)$ présentée dans le tableau 17.

Tableau 17: Matrice orthogonale $L_{16}(4^5)$

Expériences	Paramètres				
	A	B	C	D	E
1	0,1	10	10	1700	OT
2	0,1	20	20	2200	SAS
3	0,1	30	30	2700	X114
4	0,1	40	40	3200	1586
5	0,3	10	20	2700	1586
6	0,3	20	10	3200	X114
7	0,3	30	40	1700	SAS
8	0,3	40	30	2200	OT
9	0,5	10	30	3200	SAS
10	0,5	20	40	2700	OT
11	0,5	30	10	2200	1586
12	0,5	40	20	1700	X114
13	1	10	40	2200	X114
14	1	20	30	1700	1586
15	1	30	20	3200	OT
16	1	40	10	2700	SAS

Comme mentionné dans la section 3.4.2 du chapitre 3, la matrice $L_{16}(4^5)$ est du type $L_Z(X^Y)$ et correspond à un plan factoriel de 16 expériences (Z) à réaliser c'est à dire un plan d'expériences de cinq paramètres (Y) à quatre niveaux (X).

La matrice réelle comportant les paramètres et niveaux sélectionnés a permis de réaliser au total 16 expériences avec la même chaudière de sédiment. Notons qu'un échantillon de ce matériel a été prélevé et analysé par chromatographie en phase gazeuse au MENV afin de vérifier sa teneur en hydrocarbures (Annexe F). Le résultat de ces expériences préliminaires réalisées dans les conditions fixées par la matrice orthogonale est consigné dans le tableau 18. Ces résultats représentent les taux d'enlèvement bruts des seize expériences de lavage. Ils ont été calculés à partir de la formule définie à la section 3.4.2.1 du chapitre 3.

Tableau 18: Taux d'enlèvement des hydrocarbures

Expériences	Teneur approximative de l'alimentation (mg/kg)	Teneur en hydrocarbures du rejet (mg/kg)	Taux d'enlèvement (%)
1	17766	16354	8
2	17766	15358	13
3	17766	16440	7
4	17766	16311	8
5	17766	10332	42
6	17766	6489	63
7	17766	13135	26
8	17766	11827	33
9	17766	4937	72
10	17766	6117	65
11	17766	5372	70
12	17766	5325	70
13	17766	5033	72
14	17766	7371	58
15	17766	2672	85
16	17766	3284	81
Taux d'enlèvement moyen des 16 expériences			48

Nous constatons d'une manière générale que l'efficacité d'enlèvement dépend fondamentalement de la quantité de surfactant utilisée. En effet, plus il y a de surfactant dans la solution de lavage, meilleur est l'enlèvement. Les expériences réalisées avec une concentration de 1 % de surfactant (exceptée l'expérience n°14) sont celles qui enregistrent les taux d'enlèvement les plus élevés (expériences n°13, 15 et 16). Le faible taux d'enlèvement (58 %) obtenu à l'expérience n°14 (réalisée avec le Triton X114) pourrait être dû soit à la quantité importante de solides de la pulpe (30 %), soit à la vitesse d'agitation (1700 rpm) certainement pas assez élevée pour assurer une meilleure dispersion du surfactant. La raison qui nous amène à avancer une telle hypothèse est que l'expérience n°11 réalisée avec seulement 0,5 % du même surfactant, enregistre un taux d'enlèvement plus élevé (70 %). Nous ne pensons pas que la quantité (1 %) de surfactant utilisée lors du lavage soit responsable de ce faible taux d'enlèvement. En un mot, nous ne pensons pas qu'avec 1 % de surfactant, la solution de lavage soit saturée au point d'entraîner une baisse du taux d'enlèvement car même si elle l'était, celui-ci serait resté invariable. Or, ce n'est pas ce que nous constatons mais plutôt une diminution du taux d'enlèvement. Le temps d'agitation ne semble pas non plus responsable de cette baisse. En effet, si nous supposons que le temps de conditionnement ou d'agitation de la pulpe (20 minutes) lors de l'expérience n°14, n'a pas été suffisant pour assurer une meilleure dispersion du surfactant, ceci ne saurait créer un tel écart entre les taux d'enlèvement car l'efficacité de décontamination ou de délogement des hydrocarbures dépend tout de même fondamentalement de la quantité de surfactant utilisée lors des lavages. Il apparaît donc à l'observation des conditions expérimentales que le pourcentage de solides et/ou la vitesse d'agitation sont certainement responsables du faible taux d'enlèvement (58 %) obtenu à l'expérience n°14.

Notons que parmi les expériences réalisées avec 1 % de surfactant, seules celles utilisant Hostapur SAS 60 et Aérosol OT enregistrent les meilleurs taux d'enlèvement (respectivement 81 et 85 %) et permettent une décontamination adéquate des sédiments (teneur des rejets en dessous de 3500 mg/kg).

Mentionnons que le taux d'enlèvement moyen des seize expériences réalisées est de 48 % et c'est à partir de cette moyenne que sera déterminée la contribution réelle des différents paramètres (concentration de surfactant, temps de conditionnement,

pourcentage de solides, vitesse de conditionnement et type de surfactant) selon la méthode de Taguchi.

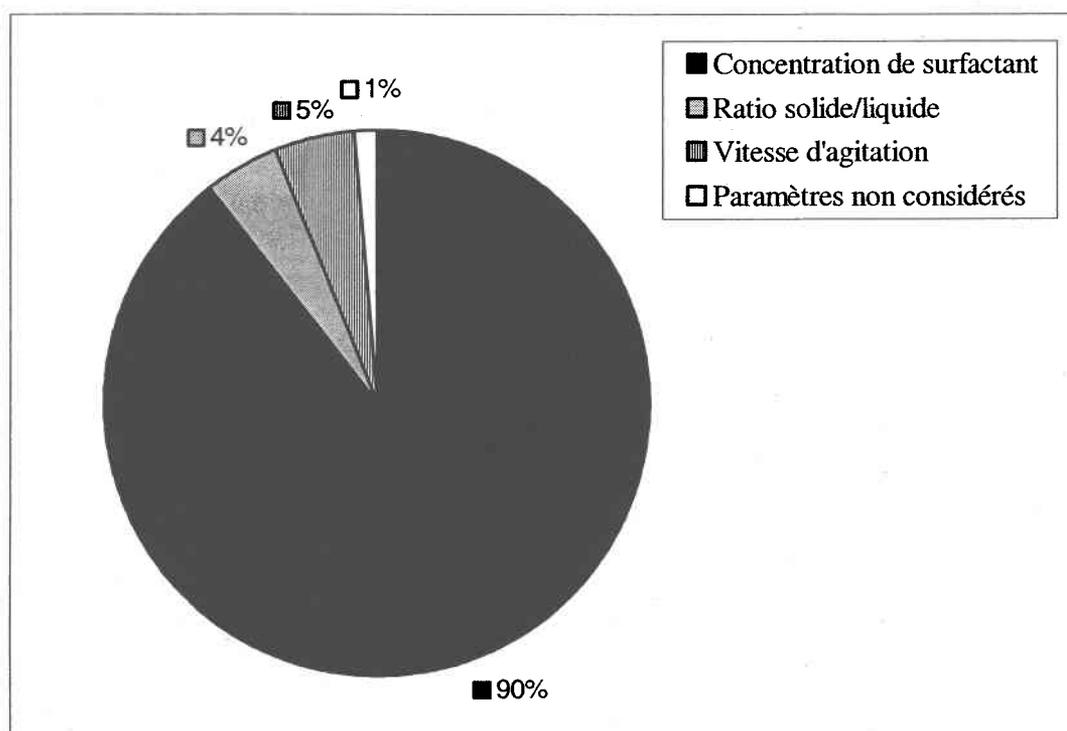
5.2.1 Contribution des paramètres

L'analyse de la variance a permis de déterminer la contribution de chacun des cinq paramètres étudiés. Les résultats sont présentés dans le tableau 19.

Dans ce tableau, nous notons que la variation totale (S_T : 11998) est différente de zéro ce qui veut dire que les paramètres sélectionnés ont une influence significative sur le taux d'enlèvement ou de délogement des hydrocarbures de la matrice sédimentaire. La valeur très élevée de (S_T) indique par ailleurs que l'influence globale des paramètres sur la matrice décontaminée est très grande. Concernant l'influence individuelle de chacun des paramètres étudiés, nous constatons que la concentration de surfactant est le paramètre le plus influent avec une contribution de plus de 90 %. Les autres paramètres tels que le ratio solide/liquide ou la vitesse d'agitation ont chacun une influence individuelle très faible sur le taux d'enlèvement. Leur très faible contribution (4 et 5 % respectivement) pourrait être expliquée par le faible écart existant entre les valeurs des différents niveaux sélectionnés lors des expériences préliminaires. L'impact du type de surfactant sur le taux d'enlèvement est plutôt négligeable. Ceci pourrait être dû au fait que les quatre surfactants sélectionnés dans l'évaluation préliminaire (paragraphe 5.1.1) et soumis à l'optimisation, avaient déjà au départ presque la même efficacité (tableau 13). Quant au temps d'agitation, il nous est difficile d'expliquer pourquoi celui-ci n'influence pas le taux d'enlèvement. Il se pourrait que l'influence du temps ait été inhibée par celle de la vitesse. En effet, il a été démontré que plus la vitesse d'agitation est élevée plus faible est le temps d'agitation. L'action combinée de la vitesse et du temps pourrait certainement expliquer cette non-influence du temps dans la présente étude. Toutefois, il est important de mentionner que la pulpe a besoin d'être conditionnée pendant un certain temps afin d'assurer une meilleure dispersion du surfactant et de favoriser le détachement des hydrocarbures adsorbés à la surface des sédiments. La faible contribution (1 %) des paramètres non considérés pourrait signifier que les paramètres influençant l'enlèvement font partie de ceux qui ont été sélectionnés.

Tableau 19: Contribution des paramètres sur l'enlèvement d'hydrocarbures

Paramètres	Degré de liberté <i>f</i>	Variation <i>S</i>	Variation nette <i>S'</i>	Contribution ρ (%)
A : Concentration de surfactant	3	10744	10744	90
B : Temps d'agitation	3	21	21	00
C : Ratio solide/liquide (%)	3	525	525	04
D : Vitesse d'agitation (rpm)	3	559	559	05
E : Type de surfactant	3	115	115	00
e : paramètres non considérés	0	34	34	01
Total	15	11998	11998	100,00

**Figure 28:** Contribution des paramètres sur le taux d'enlèvement

L'analyse de la variance a permis de démontrer que pour améliorer l'efficacité du lavage, l'emphase devrait être principalement mise sur la concentration de surfactant. La figure 28 montre la contribution de chacun des paramètres étudiés.

5.2.2 Effet factoriel

L'évaluation de l'effet factoriel consiste à mesurer le taux d'enlèvement moyen des paramètres à chacun des niveaux testés. L'objectif visé dans cette évaluation est de déterminer les conditions optimales qui permettent un délogement optimal des hydrocarbures. Ces conditions peuvent être les niveaux qui enregistrent l'effet factoriel le plus élevé ou ceux qui permettent d'obtenir l'effet le plus bénéfique ou le plus avantageux selon les objectifs que nous nous sommes fixés. Les différents effets ont été calculés à l'aide des équations présentées dans la section 3.4.2.6 du chapitre 3. Les résultats sont consignés dans le tableau 20 et les représentations graphiques sont présentées aux figures 29a-29e.

Dans ce tableau, nous constatons que pour la concentration de surfactant, le niveau 4 c'est à dire 1 % de surfactant est la concentration qui a l'effet factoriel le plus élevé. Cette concentration de surfactant est donc retenue comme condition optimale quoique 0,5 % pourrait aussi être retenue à cause de son efficacité moyenne qui est presque semblable à celle de 1 %, tout en signifiant un coût moindre.

Du point de vue durée d'agitation, nous privilégions 20 minutes d'agitation parce que c'est le temps qui enregistre l'effet factoriel le plus élevé même si son efficacité n'est pas trop différente de celle de 10 minutes d'agitation. Toutefois, une évaluation supplémentaire sera réalisée avant de choisir le temps définitif. Par contre, les temps de 30 et 40 minutes d'agitation ne seront pas retenus parce qu'ils semblent trop longs et occasionneraient des dépenses inutiles en énergie.

Concernant le ratio solide/liquide, les niveaux 1 et 2 c'est à dire 10 % et 20 % de solides sont ceux qui enregistrent les effets les plus élevés. La quantité de solides de la pulpe pourrait donc être fixée à 10 % ou 20 % au maximum étant donné qu'il n'y a pas une différence majeure entre les effets des deux niveaux.

Pour ce qui est de l'intensité d'agitation, la vitesse de 3200 rpm est indubitablement celle qui permet d'obtenir l'enlèvement moyen le plus élevé. Cette vitesse sera retenue et considérée comme vitesse maximale et idéale d'agitation.

Quant au type de surfactant, le triton X114 est celui qui enregistre l'enlèvement moyen le plus élevé (53 %) suivi de Aérosol OT et de Hostapur SAS 60 qui enregistrent chacun 48 %. Mentionnons qu'avant le choix définitif du Triton X114 comme surfactant le plus efficace, une évaluation complémentaire sera réalisée parce que l'analyse des résultats bruts de lavage penchent plutôt pour l'Aérosol OT.

Tableau 20: Effet factoriel et conditions optimales d'enlèvement

Paramètres	Niveaux	Effet factoriel ou enlèvement moyen (%)
Concentration de surfactant (%)	0,1	9
	0,3	41
	0,5	69
	1	74
Temps d'agitation (minutes)	10	48
	20	50
	30	47
	40	48
Ratio solide/liquide (%)	10	56
	20	53
	30	43
	40	43
Vitesse d'agitation (rpm)	1700	41
	2200	47
	2700	49
	3200	57
Type de surfactant	Aérosol OT	48
	Hostapur SAS 60	48
	Triton X114	53
	Armak 1586	45

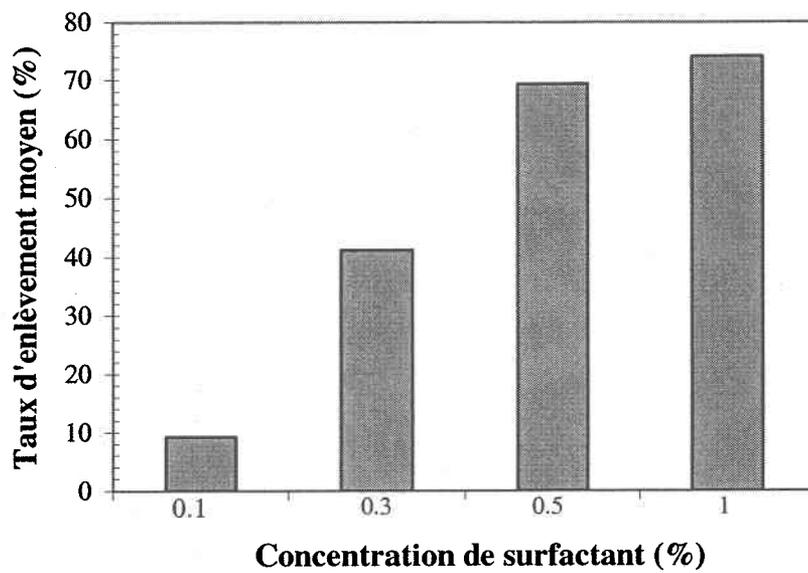


Figure 29a Effet factoriel de la concentration de surfactant

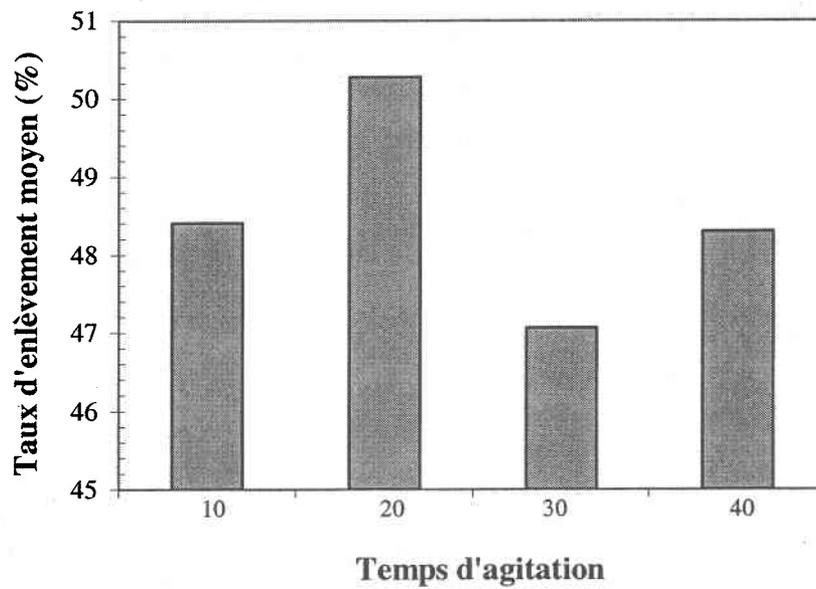


Figure 29b: Effet factoriel du temps d'agitation

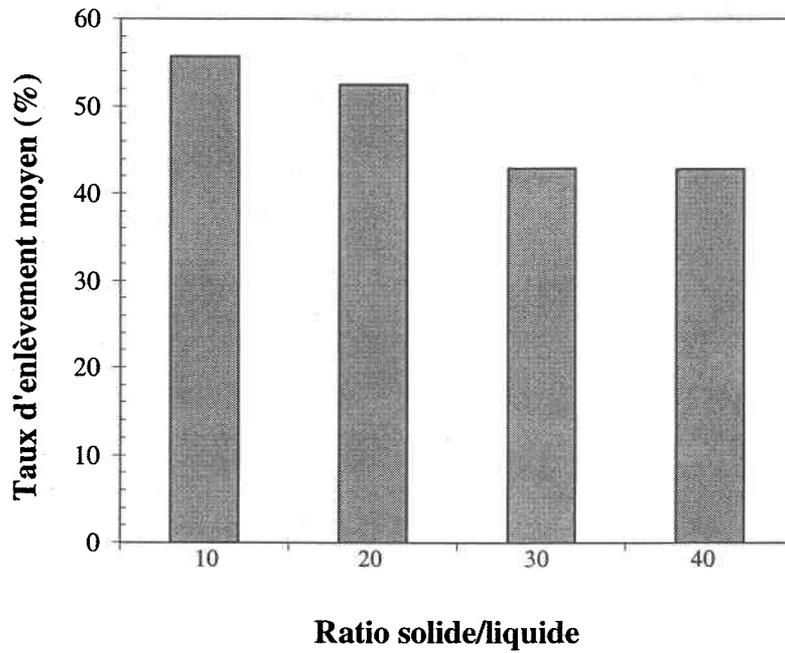


Figure 29c: Effet factoriel du ratio solide/liquide

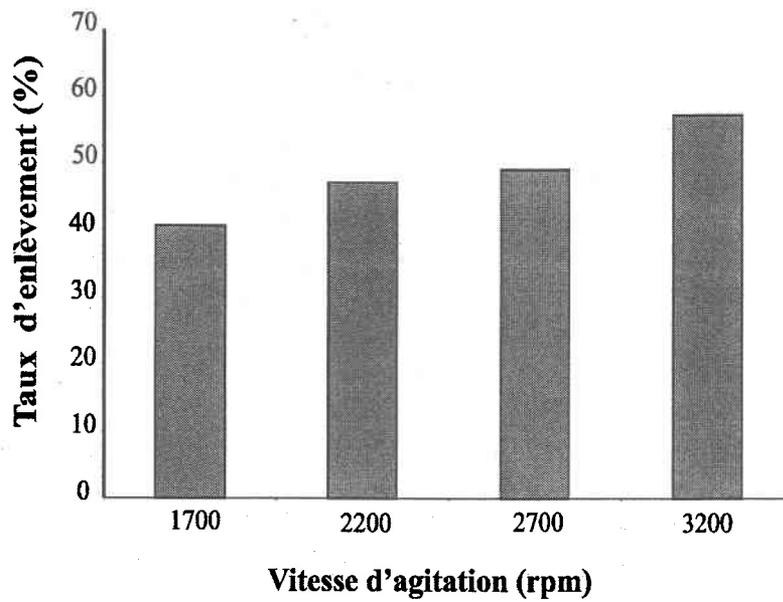


Figure 29d: Effet factoriel de la vitesse d'agitation

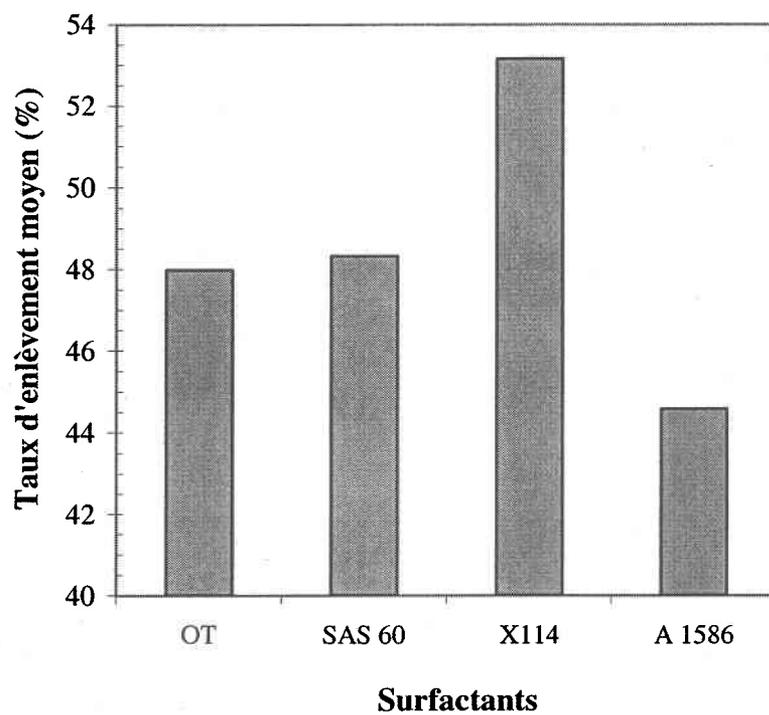


Figure 29e: Effet factoriel du type de surfactant

5.2.3 Conditions optimales d'enlèvement des hydrocarbures

Selon les effets calculés, les conditions qui favoriseraient un délogement ou un enlèvement optimal des hydrocarbures sont les suivantes:

- 1 % pour la concentration de surfactant
- 20 minutes pour le temps d'agitation
- 10 % pour le ratio solide/liquide
- 3200 rpm pour la vitesse d'agitation
- Triton X114 pour le type de surfactant.

L'analyse de la variance nous permettra de déterminer si ces effets sont véritablement les niveaux les plus avantageux selon les objectifs que nous nous sommes fixés à savoir s'ils sont réellement ceux qui permettent un délogement optimal des hydrocarbures.

5.2.3.1 Validation du paramètre « type de surfactant »

Dans le cadre de cette validation, deux autres surfactants (Aérosol OT et Hostapur SAS 60) en plus de celui dicté par l'analyse de l'effet factoriel (Triton X114), seront testés. La raison qui motive ces ajouts est que l'analyse des résultats du lavage a démontré que ces deux surfactants sont ceux qui ont enregistré les plus forts taux d'enlèvement lors des expériences préliminaires réalisées dans les conditions fixées par la matrice orthogonale (Tableau 18). Le fait que les résultats de l'effet factoriel n'aient pas démontré que ces surfactants sont les plus efficaces nous laisse un peu perplexes parce qu'un surfactant qui enregistre l'effet factoriel le plus élevé peut ne pas être forcément le plus efficace car l'effet factoriel n'est rien d'autre que la moyenne des effets à chaque niveau d'un paramètre donné. L'important comme nous l'avons mentionné au chapitre 3, c'est de choisir les effets qui favorisent un meilleur délogement des hydrocarbures. Pour cette raison, des essais supplémentaires ont été réalisés afin de lever le voile sur cette perplexité. Les résultats de cette validation sont présentés dans le tableau 21.

Tableau 21: Efficacité des surfactants dans les conditions optimales d'enlèvement

Surfactants	Taux d'enlèvement (%)	Teneur en hydrocarbures du rejet (mg/kg)
Aérosol OT	90	2060
	89,5	2171
Hostapur SAS 60	86,3	2834
	85,7	2956
Triton X114	83,2	3474
	83,0	3490

Teneur en hydrocarbures de l'alimentation = 20726 mg/kg

Ces résultats montrent à première vue que la méthode de lavage développée est reproductible parce que les expériences réalisées au moins en duplicata donnent des résultats similaires tant au niveau des taux d'enlèvement obtenus qu'au niveau de la teneur en hydrocarbures des rejets. De plus, elle est efficace pour décontaminer adéquatement les sédiments contaminés parce que la teneur en hydrocarbures des rejets est en dessous de la norme de décontamination fixée par le MENV.

Ces résultats montrent également que parmi les trois surfactants évalués l'Aérosol OT semble être le plus efficace avec un taux d'enlèvement qui avoisine les 90 %. Le fait important à noter ici, est que ce sont l'Aérosol OT et l'Hostapur SAS 60 qui enregistrent les plus forts taux d'enlèvement et non le Triton X114 comme l'avaient démontré les résultats de l'effet factoriel (Tableau 20). Mentionnons que le fait que ces deux surfactants (Aérosol OT et Hostapur SAS 60) soient les plus efficaces ne nous étonne guère car ce sont eux qui avaient enregistré les meilleurs taux d'enlèvement dans le tableau 18. Ces données pourraient signifier qu'il y a eu certainement une surestimation de certains taux d'enlèvement obtenus avec le Triton X114 et qui a contribué à augmenter l'effet factoriel de ce surfactant. L'observation minutieuse des données résultant du dosage des rejets de lavage des expériences n°3, 6, 12 et 13 (expériences réalisées avec le

Triton X114, Tableaux 17 et 18), révèle que le taux d'enlèvement obtenu à l'expérience n°6 (63 %) semble inopinément élevé pour la quantité (0,3 %) de surfactant utilisée. Ce taux a certainement contribué à augmenter l'effet factoriel du Triton X114 et a donc influencé la condition optimale du paramètre « type de surfactant ».

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, des lavages supplémentaires ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles de l'expérience n°6 (0,3 % de Triton X114, 10 % de solides, 20 minutes d'agitation à 3200 rpm). Les résultats sont consignés dans le tableau 22 et dans les annexes G et H.

Tableau 22: Efficacité du Triton X114

Conditions expérimentales	Expériences	Enlèvement (%)
Concentration: 0,3 %		
Pourcentage de solides: 10 %	1	58,02
Temps d'agitation: 20 minutes	Duplicata	56,84
Vitesse d'agitation: 3200 rpm		

Ces résultats montrent qu'il existe quand même une différence notable entre ces taux et ceux de l'expérience 6 (tableau 18). Nous obtenons un enlèvement moyen de 57 % contre 63 %. Lorsque les résultats sont traités avec les données du tableau 22, nous constatons une diminution légère de l'effet factoriel de X114. Celui-ci passe de 53 % à 51 % (Annexe G et H). Ces données pourraient indiquer une surestimation du taux d'enlèvement obtenu à l'expérience n°6 (Tableau 18) et qui serait responsable de l'augmentation de l'effet du Triton X114 (Tableau 20). Mentionnons qu'il nous est malheureusement difficile d'expliquer la raison de cette variation observée au niveau des taux d'enlèvement obtenus à l'expérience n°6. Après l'analyse de la variance, nous choisissons l'Aérosol OT comme le surfactant le plus le plus efficace car de toutes les expériences réalisées, il représente celui qui favorise un délogement optimal des hydrocarbures.

Les conditions optimales privilégiées et désignées sous le vocable de scénario 1 sont donc:

- 1 % pour la concentration de surfactant
- 20 minutes pour le temps d'agitation
- 10 % pour le ratio solide/liquide
- 3200 rpm pour la vitesse d'agitation
- Aérosol OT pour le type de surfactant

5.2.3.2 Validation du paramètre « pourcentage de solides »

Cette expérience est réalisée à cause du faible écart existant entre les effets obtenus à 10 et 20 % de solides. L'objectif visé est de valider le pourcentage de solides retenu comme condition optimale. Les expériences seront donc réalisées avec 20 % de solides dans la pulpe. Ce scénario est différent du premier par ce seul paramètre.

- 1 % pour la concentration de surfactant
- 20 minutes pour le temps d'agitation
- 20 % pour le ratio solide/liquide
- 3200 rpm pour la vitesse d'agitation
- Aérosol OT pour le type de surfactant

L'avantage de ce scénario (scénario 2) est qu'il permet de traiter deux fois plus de matériel que le premier. Les résultats sont consignés dans le tableau 23.

Tableau 23: Validation du paramètre pourcentage de solides

Scénario	Teneur de l'alimentation en hydrocarbures (mg/kg)	Teneur du rejet en hydrocarbures (mg/kg)	Taux d'enlèvement (%)
1	20726	2115	90
2	21122	3800	82

La comparaison de ces données montre que les deux scénarios permettent de déloger au moins 80 % des hydrocarbures contenus dans la matrice sédimentaire, ce qui est quand même intéressant. Toutefois, le scénario 1 est celui qui permet de déloger efficacement les hydrocarbures (90 %) des sédiments et d'abaisser et la teneur de ceux-ci en dessous de 3500 mg/kg (critère C) qui est la norme de décontamination fixée par le MENV. Le scénario 1 est jusqu'ici, celui qui rencontre les objectifs que nous nous sommes fixés dès le départ.

5.2.3.3 Validation du paramètre « temps d'agitation »

Les expériences sont réalisées en modifiant seulement le temps d'agitation à 10 minutes par rapport au scénario 1. Ce scénario est différent du premier par ce seul paramètre.

- 1 % pour la concentration de surfactant
- 10 minutes pour le temps d'agitation
- 10 % pour le ratio solide/liquide
- 3200 rpm pour la vitesse d'agitation
- Aérosol OT pour le type de surfactant

Ce scénario a l'avantage de réduire d'une certaine manière la consommation d'énergie puisque le temps d'agitation est réduit de moitié par rapport au premier scénario. Les résultats sont consignés dans le tableau 24.

Tableau 24: Validation du paramètre temps d'agitation

Scénario	Teneur de l'alimentation en hydrocarbures (mg/kg)	Teneur du rejet en hydrocarbures (mg/kg)	Taux d'enlèvement (%)
1	20726	2115	90
3	21086	4006	81

Les résultats de ce tableau montrent que le scénario 1, est comme précédemment celui qui rencontre nos objectifs. Il permet un délogement optimal des hydrocarbures et une réduction de la teneur en hydrocarbures du rejet en dessous de 3500 mg/kg, ce qui n'est pas possible avec le scénario 3.

5.2.3.4 Validation du paramètre « concentration de surfactant »

Les expériences sont réalisées ici en modifiant seulement la concentration de surfactant à 0,5 %. Les conditions de ce scénario sont:

- 0,5 % pour la concentration de surfactant
- 20 minutes pour le temps d'agitation
- 10 % pour le ratio solide/liquide
- 3200 rpm pour la vitesse d'agitation
- Aérosol OT pour le type de surfactant.

Comparé au premier, ce scénario a l'avantage d'utiliser moins de surfactant, donc de réduire d'une certaine manière les coûts de production. Les résultats sont consignés dans le tableau 25.

Tableau 25: validation du paramètre concentration de surfactant

Option	Teneur de l'alimentation en hydrocarbures (mg/kg)	Teneur du rejet en hydrocarbures (mg/kg)	Taux d'enlèvement (%)
1	20726	2115	90
4	20158	4837	76

Dans ce tableau, nous notons que le scénario 4 permet de déloger moins de 80 % des hydrocarbures contenus dans les sédiments. Il ne permet pas non plus une

décontamination efficace des hydrocarbures car la teneur en hydrocarbures des rejets est largement au-dessus de 3500 mg/kg (critère C).

Selon les objectifs que nous nous sommes fixés, il apparaît évident que le scénario 1 est le plus intéressant car il est le seul qui favorise un délogement optimal des hydrocarbures à concurrence de 90 % et celui qui permet d'abaisser le taux de contamination en dessous de 3500 mg/kg (critère C).

Les rejets issus des lavages réalisés suivant les conditions expérimentales du scénario 1, ont été analysés au MENV par chromatographie en phase gazeuse afin de valider les résultats obtenus et de s'assurer de l'efficacité de la méthode gravimétrique à doser les hydrocarbures. Les résultats sont consignés dans l'annexe I. Ceux-ci montrent que le système de lavage développé est effectivement capable de déloger et de décontaminer efficacement les sédiments parce les rejets analysés ont des teneurs en hydrocarbures qui sont très largement en dessous de la norme imposée par le MENV.

5.2.4 Prédiction du taux d'enlèvement

La prédiction permet de déterminer approximativement ce que vaudra le taux d'enlèvement dans les conditions optimales définies ci-dessus. Cette prédiction a été déterminée à partir de la l'équation présentée dans la section 3.4.1.7 du chapitre 3.

La prédiction calculée donne un taux d'enlèvement de 96 % (Annexe J). Ce résultat signifie que dans les conditions optimales déterminées, l'efficacité maximale à atteindre devrait être de 96 %.

Des expériences seront réalisées dans les conditions optimales déterminées et les taux d'enlèvement seront comparés à la prédiction théorique obtenue. Cette comparaison permettra de valider les résultats de l'optimisation.

5.2.5 Validation des conditions optimales

Parmi les différents scénarios testés, les résultats du scénario 1 sont ceux qui enregistrent des taux d'enlèvement proches de la prédiction théorique calculée (96 %). Les conditions du scénario 1 sont donc les véritables conditions optimales.

5.3 DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les résultats nous ont permis de montrer que plusieurs paramètres influencent l'efficacité du lavage. Parmi ceux-ci, la concentration de surfactant avec une contribution de 90 %. Ainsi, sur un taux d'enlèvement optimal de 90 %, ce paramètre contribue pour 81 %. La vitesse d'agitation et le pourcentage de solides contribuent respectivement pour 4,5 et 3,6 % sur les 90 % du taux d'enlèvement optimal obtenu. Ces données nous montrent effectivement que la concentration de surfactant est le paramètre le plus déterminant et sur lequel il faudrait agir pour améliorer davantage l'efficacité du lavage. Toutefois, même si les autres paramètres (vitesse d'agitation, ratio solide/liquide, temps d'agitation et type de surfactant) n'ont pas montré une contribution individuelle assez significative sur l'efficacité du lavage, il faudrait néanmoins mentionner qu'à cause de l'interaction existant entre les paramètres, ils ont certainement apporté une contribution sur les 81 % d'enlèvement enregistrés par la concentration de surfactant. Ces résultats montrent combien il est périlleux de faire varier un paramètre à la fois, étant donné qu'ils ne sont pas complètement indépendants les uns des autres. D'ailleurs, il serait surprenant de penser que 1 % d'Aérosol OT est capable à lui seul d'obtenir un enlèvement de plus de 81 % sans conditionnement (temps et vitesse d'agitation) préalable ni ajustement du pourcentage de solides de la pulpe car, la variation d'un de ces paramètres changerait automatiquement le taux d'enlèvement obtenu. Ces données révèlent qu'en plus de la contribution individuelle de chacun de ces paramètres sur l'efficacité du lavage, ceux-ci pourraient avoir aidé les surfactants à atteindre leur efficacité maximale.

Parmi les quinze surfactants testés, l'Aérosol OT (surfactant anionique) semble être le plus efficace avec 90 % d'enlèvement. Il est suivi de près par l'Hostapur SAS 60 (surfactant anionique) avec 86 % et par le Triton X114 (surfactant non ionique) avec 83 %. Ces résultats montrent que dans le cas de la présente étude, les surfactants anioniques sont plus aptes à récupérer efficacement l'huile à moteur et l'huile lubrifiante contenues dans les sédiments échantillonnés que les surfactants non ioniques. Leur remarquable efficacité serait certainement liée à leur nature car selon la littérature, ces surfactants sont d'excellents détergents et ils ont généralement un pouvoir solubilisant plus élevé que surfactants non ioniques (Flothmann et al., 1985, Myers, 1992, Cheng et al., 2001).

L'efficacité remarquable d'Aérosol OT serait aussi liée à sa structure chimique et à la nature de son entité hydrophile (Tableau 26). Dans ce tableau, nous remarquons que du point de vue structure chimique, l'Aérosol OT (sulfosuccinate de dioctyl de sodium) est non ramifiée. Son entité hydrocarbonée hydrophobe est constituée de deux chaînes linéaires de huit atomes de carbones chacune. Quant à l'Hostapur SAS 60 (alcane secondaire de sulfonate) et au Triton X114 (polyéthylène glycol octylphenyl ether), ils sont tous les deux ramifiés mais le Triton X114 l'est davantage. Or selon Myers (1992), le pouvoir détergent et solubilisant augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée (jusqu'à un maximum de 16 atomes de carbones) et les chaînes linéaires ont un pouvoir détergent et une solubilité plus élevée que les chaînes ramifiées. Ceci pourrait expliquer l'efficacité d'Aérosol OT par rapport à ces deux surfactants et même de Hostapur SAS 60 par rapport au Triton X114.

Mentionnons toutefois que la faible performance de Armak 1586 (surfactant non ionique) lors des expériences préliminaires (Tableau 18) serait due à la longueur de sa chaîne hydrocarbonée hydrophobe. Ce surfactant n'a pas une structure ramifiée mais, son entité hydrophobe contient 18 atomes de carbones. Or selon Myers, 1992; lorsque la chaîne hydrocarbonée comporte plus de 16 atomes de carbones, sa solubilité dans l'eau est réduite et par conséquent sa capacité à solubiliser les hydrocarbures se trouve diminuée. C'est d'ailleurs l'une des raisons pour laquelle ce surfactant a été écarté de la liste de ceux qui ont été optimisés.

Tableau 26: Structure chimique de quelques surfactants utilisés

Nom commercial	Nom chimique	Structure chimique
Aérosol AOT	Dioctyl de sulfosuccinate de sodium	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COO-C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{CH-SO}_3^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{COO-C}_8\text{H}_{17} \end{array} $
Hostapur SAS 60	Alcane secondaire de sulfonate	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CH-(CH}_2)_m\text{-CH}_3 \\ \\ \text{SO}_3^- \text{Na}^+ \end{array} $
Triton X114	Polyéthylène glycol octylphenyl ether	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-C-} \text{C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{-OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $

Mentionnons que du point de vue nature de l'entité hydrophile, l'Aérosol OT est un sulfosuccinate alors que l'Hostapur SAS 60 est un sulfonate. Or selon ce même auteur, les groupes sulfosuccinates ont un pouvoir détergent et une solubilité plus élevée que les sulfonates. Ceci pourrait aussi expliquer l'efficacité de Aérosol OT par rapport à l'Hostapur SAS 60.

Au vu de tout ce qui a été dit antérieurement, il nous semble plus correct d'avancer que l'efficacité des surfactants à récupérer les hydrocarbures n'est pas seulement liée à leur groupe d'appartenance (anionique, non ionique, cationique) comme le soutiennent Ellis et al., 1984, API, 1979 et 1985, Nash et Traver, 1986, Abdul et al., 1990 et 1992. Nous pensons qu'elle dépend aussi de la structure chimique du surfactant, de la nature de son entité hydrophile ou encore de la spécificité de la tâche à accomplir. D'ailleurs, nous pensons que la faible efficacité du surfactant cationique testé (Lauryl dimethyl amine oxyde, Tableau 4) pourrait être due soit au fait qu'il n'est pas adapté pour récupérer les hydrocarbures présents dans les sédiments étudiés ou due à la présence de minéraux dans la matrice sédimentaire. En effet, comme nous l'avons mentionné dans le tableau 3, les surfactants cationiques ont un faible pouvoir détergent et ils s'adsorbent facilement à la surface des minéraux. Or, la caractérisation réalisée a démontré que des minéraux sont présents dans les sédiments étudiés. La surface nette des minéraux étant généralement chargée négativement, il est possible que l'introduction du surfactant cationique (chargé positivement) dans le milieu ait provoqué une complexation c'est à dire une adsorption du surfactant et donc réduit sa capacité à déloger et à solubiliser les hydrocarbures.

Les mécanismes responsables du délogement des hydrocarbures sont soit la mobilisation ou soit la solubilisation dépendamment du surfactant utilisé. Selon les expériences réalisées, nous pensons que la mobilisation s'est principalement produite avec l'Aérosol OT ou encore avec l'Hostapur SAS 60 tandis que la solubilisation l'a été avec le Triton X114.

En effet, après le lavage des sédiments à l'aide de Aérosol OT, Hostapur SAS 60 et Triton X114, les résidus ont été tous centrifugés lors de la période de rinçage afin

d'empêcher la perte de sédiment. Nous avons alors constaté que lorsque l'Aérosol OT ou l'Hostapur SAS 60 avait été utilisé lors des lavages, une couche huileuse apparaissait dans le récipient. Deux phases distinctes étaient alors observées à savoir, une phase huileuse et une phase aqueuse (Figure 30). Cette séparation de phase pourrait probablement indiquer que l'Aérosol OT et l'Hostapur SAS 60 ont d'abord délogé les hydrocarbures contenus dans les sédiments grâce à leur pouvoir détergent et les ont par la suite certainement mobilisés. Le mécanisme prédominant ici serait, la mobilisation. Dans ce processus, le surfactant se distribuerait préférentiellement dans la phase huileuse et les micelles responsables du déplacement de ces huiles sont des micelles inversées. Elles ont leur entité hydrocarbonée hydrophobe dirigée vers la phase huileuse (organique) et leur entité hydrophile (tête polaire) qui piège certainement l'eau. Cette phase huileuse pourrait être vue comme une phase de macroémulsion d'eau dans l'huile (Hurtig et al., 1988; Zhou et Rhue, 2000). Quant à la phase aqueuse, elle pourrait aussi contenir du surfactant et des hydrocarbures mais en faible quantité. Dans cette phase aqueuse, il pourrait y avoir une très faible solubilisation des hydrocarbures.

La mobilisation des hydrocarbures a certainement aussi été favorisée par la nature de l'entité hydrophile d'Aérosol OT et de Hostapur SAS 60. Ces deux surfactants sont comme nous l'avons mentionné dans le tableau 26, des sulfonates de sodium. Selon *Development in Petroleum Science*, 1989 et Peters et al., 1992, ce type de surfactants est beaucoup utilisé dans l'industrie pétrolière parce qu'il est capable de modifier la mouillabilité et donc de faciliter la récupération des hydrocarbures. En effet, l'utilisation de ces surfactants lors du lavage va en fait augmenter l'angle de contact eau/solide en présence de la phase huileuse et favoriser la récupération des huiles par mobilisation.

Par contre lorsque le Triton X114 était utilisé, la couche huileuse n'était pas présente et une phase était seulement observée (Figure 31). Le mécanisme prédominant ici serait certainement la solubilisation. Le surfactant se distribuerait donc préférentiellement dans la phase aqueuse et les hydrocarbures seraient piégés à l'intérieur des micelles formées. D'ailleurs avec 1 % de surfactant utilisé c'est à dire 10 000 mg de Triton X114, nous pensons que des micelles sont déjà formées car pour ce surfactant, la concentration micellaire critique se situe à 110 mg/L. Dans cette phase aqueuse pseudo-

homogène, les micelles formées sont normales. Elles ont leur entité hydrocarbonée hydrophobe dirigée vers la gouttelette d'huile et leur entité hydrophile (tête polaire) dirigée vers la phase aqueuse. L'émulsion formée ressemblerait à une macroémulsion d'huile dans l'eau c'est à dire que les gouttelettes d'huile piégées à l'intérieur des micelles seraient dispersées dans cette phase aqueuse.

L'optimisation réalisée a permis de déloger 90 % des hydrocarbures contenus dans les sédiments en utilisant seulement 1 % de surfactant. Aucune étude publiée dans la littérature et connue de l'auteure n'a auparavant atteint cette performance. De plus, contrairement à ces études antérieures, les normes de décontamination imposées par les organismes gouvernementaux ont été atteintes dans le cadre de nos travaux car la quantité d'hydrocarbures résiduelle contenue dans les sédiments lavés est largement en dessous de 3500 mg/kg (critère C).

Par ailleurs, lorsque nous comparons les taux d'enlèvement obtenus dans les conditions non optimales et optimales (Tableau 27, Figure 32), nous constatons que la méthode de lavage développée permet d'améliorer de façon très significative l'efficacité du lavage. Celle-ci est passée de 74 % à 90 % avec l'Aérosol OT soit une augmentation supplémentaire de 16%. Le même constat est fait pour l'Hostapur SAS 60 et pour le Triton X114 qui enregistrent respectivement une augmentation supplémentaire de 15 % et 10 %.

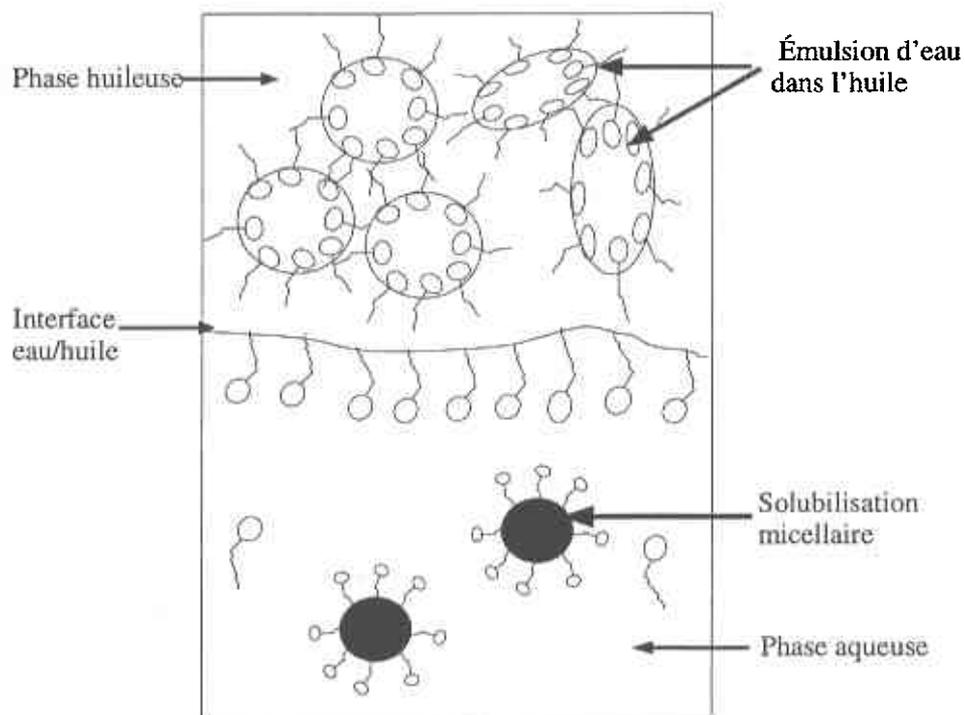


Figure 30: Mobilisation des huiles avec Aérosol OT et Hostapur SAS 60

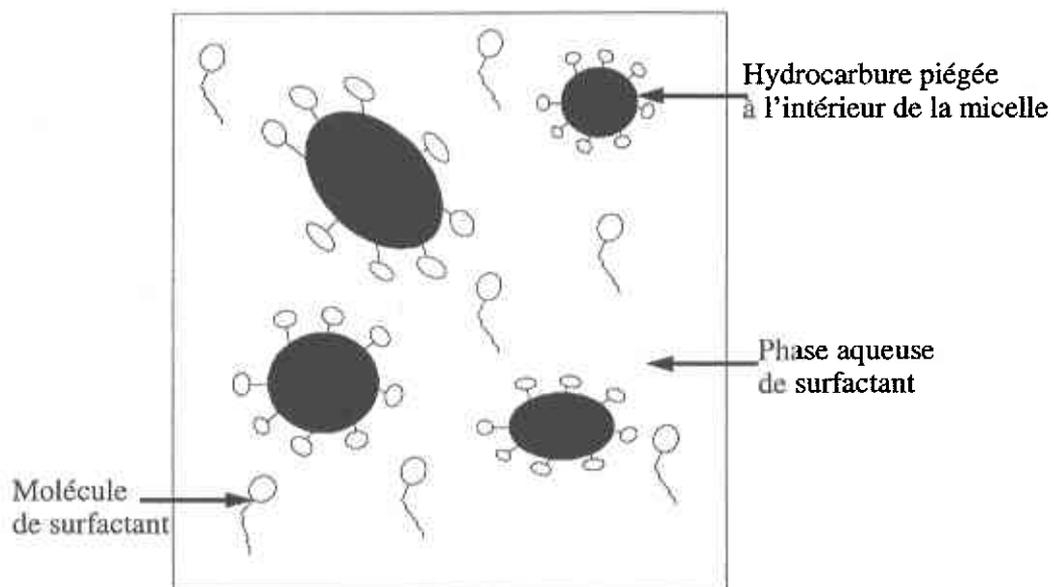


Figure 31: Solubilisation des huiles avec Triton X114

Tableau 27: Comparaison des taux d'enlèvement dans les conditions optimales et non optimales

Surfactants	Taux d'enlèvement dans les conditions non optimales (%)	Taux d'enlèvement dans les conditions optimales (%)
Aérosol OT	74	90
Hostapur SAS 60	71	86
Triton X114	73	83

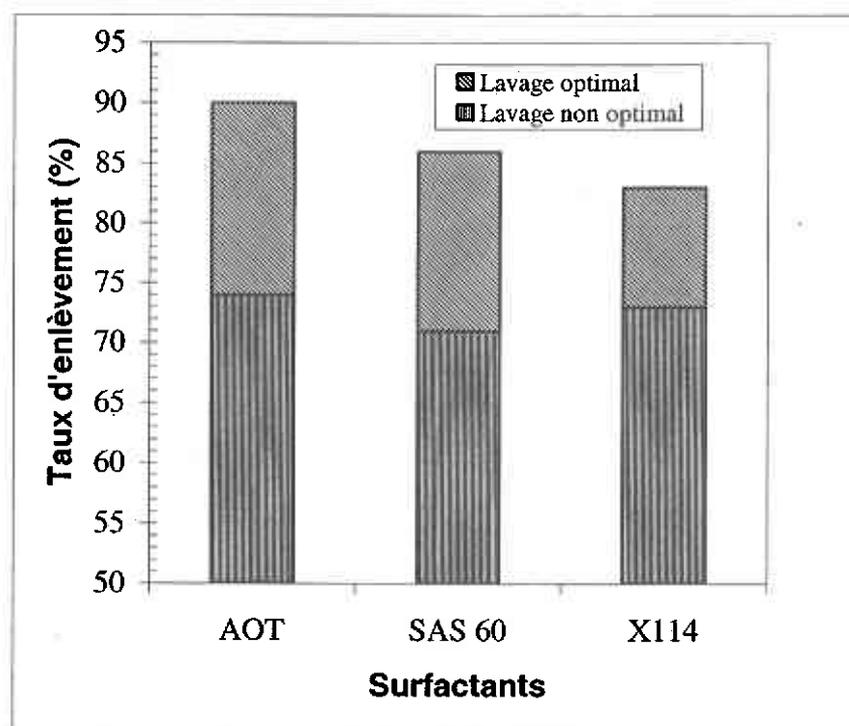


Figure 32: Efficacité des surfactants dans les conditions de lavage

5.4 CONCLUSIONS SUR L'OPTIMISATION

1. Le système de lavage développé permet d'extraire efficacement l'huile à moteur et l'huile lubrifiante contenues dans les sédiments et d'abaisser leur taux de contamination largement en dessous de 3500 mg/kg. De plus, la méthode est reproductible car les expériences réalisées au moins en duplicata donnent des résultats similaires.
2. Parmi les surfactants testés, l'Aérosol OT est le plus efficace pour extraire les hydrocarbures des sédiments avec un taux d'enlèvement de 90 %. Il est suivi par Hostapur SAS 60 et du Triton X114 avec des taux d'enlèvement respectifs de 86 et 83 %.
3. Pour améliorer l'efficacité du lavage, l'emphase devrait être mise principalement sur la concentration de surfactant mais une prise en compte des autres paramètres (temps et la vitesse d'agitation, pourcentage de solides de la pulpe, type de surfactants) est vivement conseillée.

5.5 ORIGINALITÉ DU LAVAGE

Le système de lavage développé est original parce qu'il a permis de:

1. Déterminer la contribution réelle des paramètres et de montrer comment agir sur ceux-ci pour optimiser le lavage.
2. Déterminer les conditions qui favorisent un meilleur enlèvement des hydrocarbures et de prédire à l'aide d'un modèle mathématique le taux d'enlèvement à obtenir.

3. Décontaminer efficacement des sédiments fins fortement contaminés par des hydrocarbures pétroliers et d'abaisser leur teneur en dessous de 3500 mg/kg en utilisant seulement 1 % de surfactant.

Toutes les méthodes semblables de lavage publiées dans la littérature et connues de l'auteur n'ont auparavant pas obtenu une telle performance. De plus, les particules sédimentaires fines n'étaient pas traitées et la contribution des paramètres n'était pas quantifiée de façon précise et spécifique.

Une fois les sédiments lavés avec succès dans les conditions dictées par l'optimisation réalisée, il s'agira dans le prochain chapitre d'évaluer l'efficacité des cellules de flottation à récupérer au concentré, les hydrocarbures délogés et dispersés dans l'effluent de lavage.

CHAPITRE 6

RÉSULTATS ET DISCUSSION DE LA FLOTTATION

L'objectif principal visé dans ce chapitre est d'étudier l'efficacité des cellules mécaniques de flottation à récupérer au concentré, les hydrocarbures délogés des sédiments et dispersés dans l'effluent de lavage. Après la flottation, ces hydrocarbures seront détruits thermiquement ou chimiquement dans des usines spécialisées. Il est donc important de réaliser une flottation sélective c'est à dire de récupérer les hydrocarbures délogés tout en minimisant l'entraînement de particules sédimentaires fines au concentré malgré leur forte présence dans les sédiments.

Ce chapitre est divisé en six parties. La première partie évalue de façon préliminaire l'influence de quelques paramètres sur la flottation en vue de sélectionner les niveaux les plus influents pour une optimisation future. La seconde partie traite de la récupération des hydrocarbures. Les conditions qui permettent de récupérer efficacement les hydrocarbures dans un concentré qui minimise l'entraînement sont déterminées. La troisième partie détermine les bilans de matière et évalue l'efficacité des cellules mécaniques de flottation à récupérer les hydrocarbures délogés lors du lavage. La quatrième partie est consacrée à la discussion des résultats. Elle démontre l'efficacité et la sélectivité de la flottation réalisée en mettant l'emphase sur le taux de récupération, la teneur en hydrocarbures du concentré, etc. La cinquième partie présente les conclusions obtenues et la sixième et dernière partie montre la spécificité de la flottation réalisée.

6.1 INFLUENCE ET CHOIX DES PARAMÈTRES

Comme dans le cas du lavage, les paramètres à optimiser lors de la flottation sont sélectionnés en se basant sur leur influence certaine sur la récupération ou sur la concentration des hydrocarbures. Ici, les paramètres tels que le type et la concentration de surfactant (1 % de Aérosol OT), le pourcentage de solides (10 %) ne sont plus considérés car la flottation suit immédiatement le lavage (réalisé dans les conditions optimales telles qu'indiquées au chapitre 5) et elle commence au moment où de l'air est introduit dans la cellule. Ainsi, seuls la vitesse de l'agitateur (permettant de régler et connaître le flux d'air ajouté) et le temps de flottation seront évalués. Cette évaluation permettra de sélectionner les niveaux de chaque paramètre à optimiser.

En principe, il aurait été intéressant de procéder à une séparation solide-liquide et ne flotter que le liquide dans lequel sont dispersés les hydrocarbures. Ceci aurait grandement réduit voire éliminé l'entraînement de particules sédimentaires fines dans le concentré de flottation. Malheureusement les opérations de sédimentation et de filtration de la pulpe se sont avérées ardues et très complexes à cause de la quantité importante de particules fines dans les sédiments échantillonnés et aussi du nombre élevé d'expériences à réaliser. D'ailleurs, la seule séparation solide-liquide réalisée a permis de constater que le liquide séparé contenait encore une quantité non négligeable de particules sédimentaires fines ce qui nous a contraint à réaliser la flottation directement à partir de la pulpe, évitant ainsi une opération supplémentaire qui s'avérait de toutes façons inefficace. Mentionnons que le surfactant utilisé est bien l'Aérosol OT puisque c'est lui qui permet de déloger efficacement les hydrocarbures des sédiments.

6.1.1 Influence de la vitesse de l'agitateur

Les expériences ont été réalisées avec des alimentations contenant en moyenne 20 000 mg/kg d'hydrocarbures. La flottation a duré 10 minutes et la vitesse de l'agitateur a varié entre 3200 et 1200 rpm. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 28. Mentionnons que le taux de récupération des hydrocarbures ont été calculés à l'aide des équations 19 et 21 présentées respectivement dans les sections 3.4.3.1 et 3.4.4 du

chapitre 3.

Dans ce tableau, nous constatons que lorsque la vitesse de l'agitateur augmente, de 1200 à 3200 rpm, la teneur en hydrocarbures du concentré diminue de 90212 à 32781 mg/kg (Figure 33). Cette diminution de la teneur en hydrocarbures des concentrés recueillis conséquemment à une augmentation de la vitesse de l'agitateur serait certainement due au type de cellule mécanique utilisée pour la flottation. En effet, la cellule utilisée est du type Denver sub-aérée. Pour ce type de cellule, la quantité d'air admise dans la cellule lors de la flottation, est proportionnelle à la vitesse de l'agitateur. Alors, plus celle-ci est élevée, plus la quantité d'air qui rentre dans la cellule est importante mais une plus faible est la teneur en hydrocarbures des concentrés car, une vitesse élevée provoque une sur-agitation de la pulpe qui brise les agrégats bulle-hydrocarbures formés. De la même manière, avec ce type de cellule, une diminution de la vitesse de l'agitateur entraîne automatiquement une diminution de la quantité d'air admise dans la cellule et ceci diminue par conséquent le taux de récupération des hydrocarbures (Figure 34).

Par ailleurs, mentionnons que les taux de récupération élevés enregistrés aux fortes vitesses d'agitation (Tableau 28 et Figure 34) ont certainement été influencés par les fortes quantités de solides entraînés au concentré car, le calcul de celui-ci implique le produit de la masse de concentré par la concentration d'hydrocarbures du concentré. Comme nous pouvons le constater dans le tableau 28, les fortes quantités de concentré obtenues sont dues aux quantités importantes de solides qui y ont été entraînés (entraînement parasite). D'ailleurs, nous constatons dans notre cas que la courbe de récupération versus teneur d'hydrocarbures est décroissante (Figure 35).

Dans ce même tableau, nous constatons que la quantité d'hydrocarbures recueillie dans les différents concentrés est à quelques exceptions près la même partout indépendamment de la vitesse de l'agitateur utilisée lors de la flottation. Par contre, la masse de sédiment entraînée augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. À cause de cette contrainte, nous choisissons la vitesse de 1200 rpm comme vitesse idéale et maximale d'agitation car l'un de nos objectifs est de minimiser l'entraînement parasite afin de réduire les coûts de destruction des concentrés.

Tableau 28: Influence de la vitesse de l'agitateur sur la récupération des hydrocarbures

	Vitesse de l'agitateur (rpm)				
	3200	2700	2200	1700	1200
Teneur de l'alimentation (mg/kg)	20643	19072	20447	20201	21064
Masse de sédiments dans l'alimentation (g)	100	100	100	150	100
Masse d'hydrocarbures dans l'alimentation (g)	2,0643	1,9072	2,0447	2,0201	2,1064
Masse d'hydrocarbures délogés (g)*	1,8579	1,7165	1,8402	1,8181	1,8957
Teneur en hydrocarbures du concentré (mg/kg)	32781	35877	45012	58149	90212
Masse totale du concentré (g)	35,94	30,18	24,04	16,33	9,75
Masse d'hydrocarbures dans le concentré (g)	1,178	1,083	1,082	0,949	0,879
Masse de sédiments entraînée (g)	34,76	29,1	22,96	15,38	8,87
Taux de récupération des hydrocarbures alimentés (%)	57,07	56,77	52,92	47,00	41,75
Taux de récupération des hydrocarbures délogés (%)**	63,40	63,09	58,80	52,20	46,37

* = a été calculé en admettant que 90 % des hydrocarbures alimentés ont été délogés avec le système de lavage développé; ** = calculé à partir des hydrocarbures délogés.

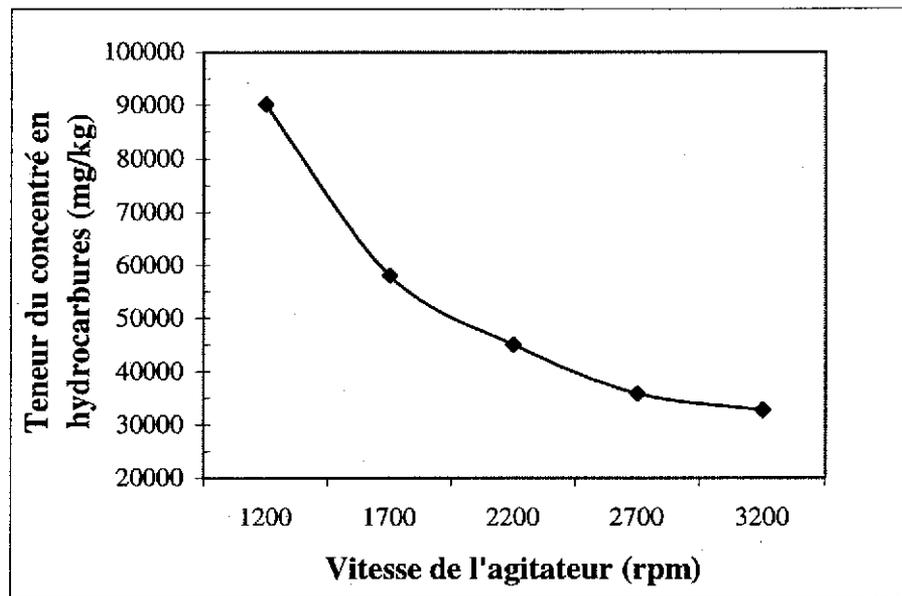


Figure 33: Teneur du concentré en hydrocarbures versus vitesse de l'agitateur

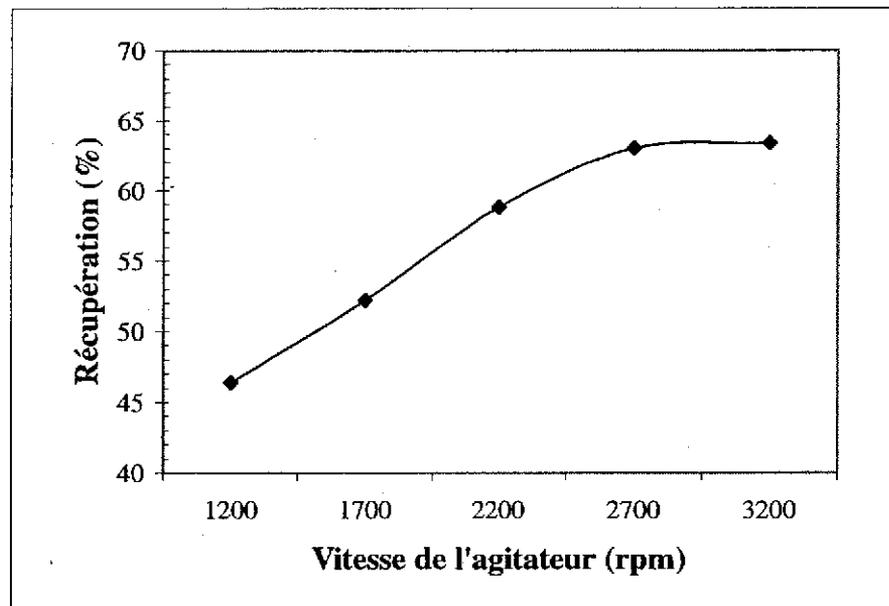


Figure 34: Taux de récupération des hydrocarbures versus vitesse de l'agitateur

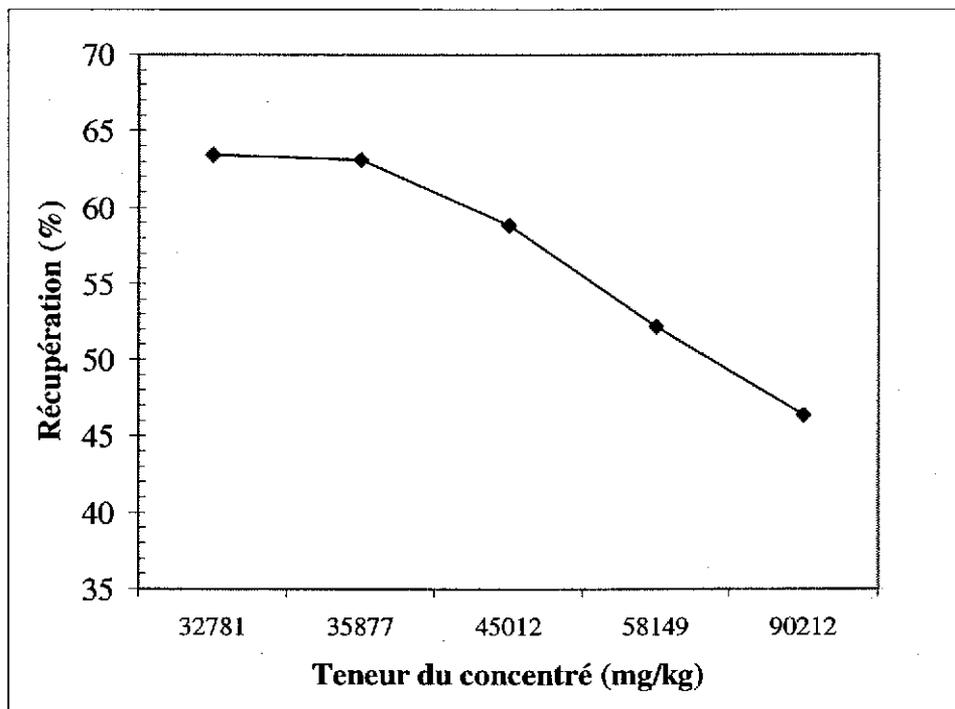


Figure 35: Récupération versus teneur en hydrocarbures du concentré

6.1.2 Influence du temps de flottation

Les expériences ont été réalisées en fixant la vitesse de l'agitateur à 1200 rpm et en faisant varier le temps de flottation de 10 à 40 minutes. Les concentrés obtenus ont été recueillis à des intervalles de 10 minutes et les analyses ont été réalisées à l'aide de la méthode gravimétrique présentée au chapitre 3. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 29. Comme dans le paragraphe précédent, les taux de récupération et les rapports de concentration ont été calculés à l'aide des équations 19 et 21 respectivement présentées dans les sections 3.4.3.1 et 3.4.4 du chapitre 3.

Lorsque nous comparons les résultats de la deuxième colonne du tableau 29 à ceux de la dernière colonne du tableau 28, c'est à dire après 10 minutes de flottation, nous obtenons les mêmes récupérations et les mêmes teneurs. La différence enregistrée au niveau de la quantité d'hydrocarbures recueillie au concentré serait liée à la quantité de sédiments alimentée, donc à la quantité d'hydrocarbures alimentée à chaque fois. En effet, nous recueillons 1,7 grammes d'hydrocarbures au concentré pour 4 grammes d'hydrocarbures alimentés (Tableau 29) contre environ 1,2 grammes au concentré pour 2 grammes d'hydrocarbures alimentés (Tableau 28). Quant à la différence observée au niveau des masses de concentré recueillies, il nous est difficile de l'expliquer.

Dans le tableau 29, nous constatons aussi que plus la flottation dure, meilleure est la récupération des hydrocarbures délogés (Figure 36). Elle passe de 46,47 à 83,79 après 40 minutes de flottation.

Dans ce même tableau, nous constatons également que les concentrés recueillis en premier (après 10 minutes de flottation) contiennent plus d'hydrocarbures que ceux recueillis en dernier (après 40 minutes de flottation). La quantité d'hydrocarbures dans ces concentrés diminue ainsi de 1,74 grammes à 0,15 grammes. La diminution de la teneur en hydrocarbures des concentrés recueillis respectivement à ces différents moments serait liée à la baisse de la quantité d'hydrocarbures dans la pulpe au fur et à mesure que la flottation dure (Tableau 29 et Figure 37).

Tableau 29: Influence du temps de flottation sur la récupération des hydrocarbures

	Temps de flottation (minutes)				
	0	0-10	10-20	20-30	30-40
Teneur de l'alimentation (mg/kg)	20794	-	-	-	-
Masse de sédiments dans l'alimentation (g)	200	nd	nd	nd	nd
Masse d'hydrocarbures dans l'alimentation (g)	4,158	nd	nd	nd	nd
Masse d'hydrocarbures délogés (g)*	3,7422				
Teneur en hydrocarbures du concentré (mg/kg)	0	87993	56101	33740	20366
Masse totale du concentré (g)	0	19,77	15,65	10,96	7,03
Masse d'hydrocarbures dans le concentré (g)	0	1,739	0,878	0,370	0,149
Masse de sédiments entraînée (g)	0	18,03	14,77	10,59	6,88
Taux de récupération des hydrocarbures alimentés (%)	0	41,83	21,11	8,9	3,4
Récupération cumulée (%)	0	41,83	62,94	71,84	75,24
Taux de récupération des hydrocarbures délogés (%)**	0	46,47	23,46	9,88	3,98
Récupération cumulée d'hydrocarbures délogés (%)	0	46,47	69,93	79,81	83,79

nd = non déterminé; * = a été calculé en admettant que 90 % des hydrocarbures alimentés ont été délogés avec le système de lavage développé; ** = calculé à partir des hydrocarbures délogés.

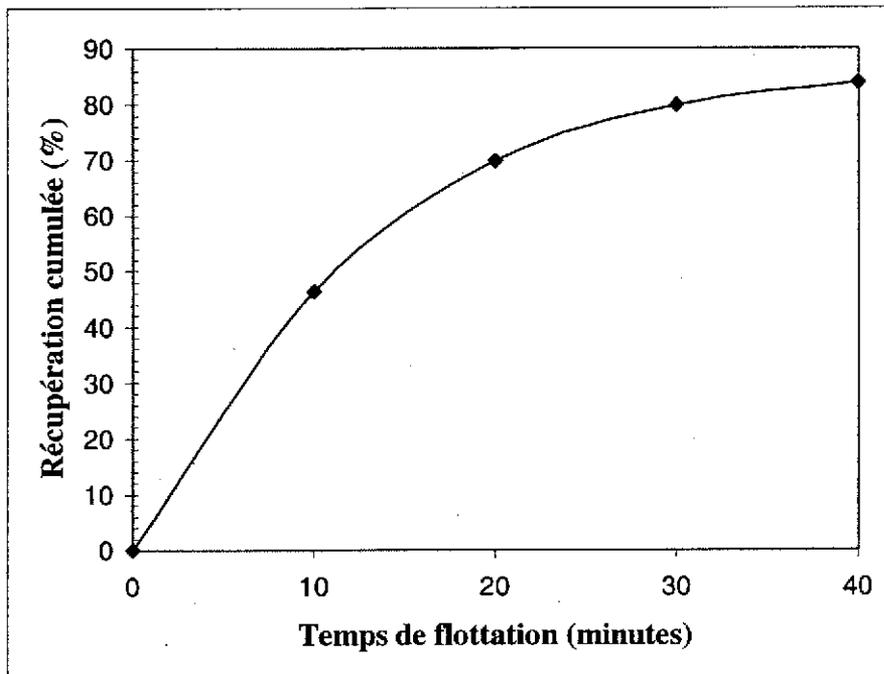


Figure 36: Récupération cumulée versus temps de flottation

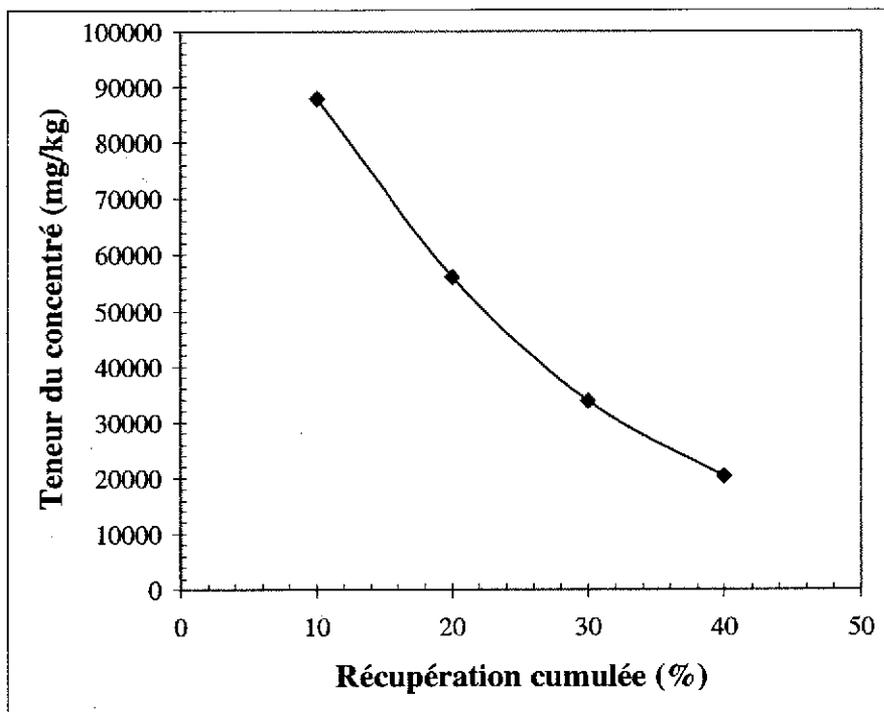


Figure 37: Récupération cumulée versus teneur d'hydrocarbures

Par ailleurs, ces résultats montrent qu'un temps de 20 minutes ou de 30 minutes de flottation serait adéquat et bénéfique pour nous car au-delà de cette limite, aucune récupération importante d'hydrocarbures n'est observée (Tableau 29) à part d'augmenter l'entraînement parasite qui contribuerait à augmenter indûment les coûts de destruction des concentrés. En effet, après 30 minutes de flottation, nous obtenons une récupération d'environ 80 % (par rapport aux hydrocarbures délogés) et une masse de concentré qui fait 46,38 grammes soit plus de 23 % de la masse alimentée. Cette quantité ne nous permet pas d'obtenir une flottation sélective parce que la quantité de matériel entraîné serait très élevée (Clifford, 1993; USEPA, 1994). Selon ces chercheurs, une flottation est qualifiée de sélective (d'un point de vue environnemental bien entendu), si le concentré recueilli représente 10 ou maximum 20 % de la masse alimentée et contient le maximum de composés à récupérer. Dans notre cas, il aurait été intéressant de flotter aussi longtemps que possible de sorte à récupérer le maximum d'hydrocarbures mais nous sommes contraint de limiter la flottation à 20 minutes à cause de l'entraînement parasite qui augmente au fur et à mesure que la flottation dure. Il est certain qu'une séparation préalable des solides de l'effluent de lavage, nous aurait aidé à réduire énormément sinon à éliminer totalement cet entraînement mais comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre (section 6.1), cette opération n'a pas été très réussie. Ceci dit, il nous apparaît plus avantageux de limiter la flottation à 20 minutes.

6.2 RÉCUPÉRATION DES HYDROCARBURES

Les résultats préliminaires obtenus dans la section 6.1 ont permis de sélectionner certains paramètres dont l'influence est supposée significative sur la récupération et sur la concentration des hydrocarbures. Ces paramètres sont consignés dans le tableau 30.

Tableau 30: Paramètres et niveaux retenus pour la flottation des hydrocarbures

Paramètres	Niveaux
Vitesse de l'agitateur (rpm)	1200
	1700
Temps de flottation (minutes)	10
	20

Ces niveaux et paramètres ont permis de bâtir la matrice orthogonale du type $L_4(2^2)$ présentée à la section 3.4.3 du chapitre 3. La matrice réelle est présentée dans le tableau 31.

Tableau 31: Matrice orthogonale $L_4(2^2)$

Expériences	A	B
1	10	1200
2	10	1700
3	20	1200
4	20	1700

Comme mentionné à la section 3.4.3 du chapitre 3, les paramètres A et B correspondent respectivement au temps de flottation et à la vitesse de l'agitateur. Cette matrice permet de réaliser au total quatre expériences de flottation dans les conditions y indiquées afin de maximiser l'information retirée de ces tests. Le résultat de ces expériences est consigné dans le tableau 32.

Mentionnons que pour être plus logique dans le traitement des données, l'interprétation des résultats de la flottation se fera à partir des hydrocarbures délogés par le système de lavage développé au chapitre 5. La récupération sera dorénavant donnée en tenant compte des hydrocarbures délogés et non à partir des hydrocarbures alimentés. Rappelons que le système de lavage développé permet de déloger avec l'Aérosol OT, 90 % des hydrocarbures contenus dans les sédiments.

Tableau 32: Taux de Récupération des hydrocarbures

Essais	Temps (min)	Vitesse e (rpm)	C_{HCA} (mg/kg)	C_{HCC} (mg/kg)	C_{HCR} (mg/kg)	M_A (g)	M_{HCA} (g)	M_{HCD} (g)	M_C (g)	M_{HCC} (g)	M_{SE} (g)	R (%)	R^* (%)
1	10	1200	15691	83542	1628	200	3,138	2,824	24,27	2,03	22,24	64,61	71,79
2	10	1700	15896	64093	1382	200	3,179	2,864	37,01	2,37	34,64	74,61	82,90
3	20	1200	16354	90369	1822	200	3,27	2,943	28,55	2,58	25,97	78,88	87,64
4	20	1700	15704	64908	1820	200	3,140	2,826	42,95	2,79	40,16	88,76	98,62

C_{HCA} = concentration d'hydrocarbures dans l'alimentation; C_{HCC} = concentration d'hydrocarbures dans le concentré; C_{HCR} = concentration d'hydrocarbures dans le concentré; C_{HCC} = concentration d'hydrocarbures dans le concentré; C_{HCR} = concentration d'hydrocarbures

dans le rejet; M_A = masse alimentée; M_C = masse du concentré; M_{HCA} = masse d'hydrocarbures dans l'alimentation; M_{HCC} = masse d'hydrocarbures dans le concentré; M_{HCD} = masse d'hydrocarbures délogés; M_{SE} = Masse de sédiments entraînée; R = taux de récupération; R^* = taux de récupération des hydrocarbures délogés;

Dans ce tableau, nous constatons d'une manière générale que plus la flottation dure meilleure est la récupération. Les flottations réalisées pendant 20 minutes sont celles qui enregistrent les taux de récupération les plus élevés soient 88 % et 99 % (expériences n° 3 et n° 4 respectivement). Ces expériences sont aussi celles qui obtiennent au concentré, les masses les plus élevées en hydrocarbures et en solides (entraînement parasite). Parmi ces deux expériences, celle réalisée à une vitesse de 1700 rpm semble la plus efficace. En effet, sur 2,83 grammes d'hydrocarbures délogés par le système de lavage développé, elle récupère par flottation 2,79 grammes au concentré soit un taux de récupération de plus de 98 % tandis que celle réalisée à une vitesse de 1200 rpm, récupère seulement 88 % des hydrocarbures délogés. La vitesse de 1700 rpm est donc celle qui permet de récupérer le maximum des hydrocarbures délogés. Ceci est tout à fait normal car, pour le type de cellule de flottation utilisée (cellule Denver sub-aérée), la quantité d'air introduite dans la cellule dépend de la vitesse de l'agitateur. Plus celle-ci est élevée, plus la quantité d'air introduite dans la cellule est importante et meilleure est la récupération. Sauf que l'inconvénient avec ce type de cellule est qu'une vitesse trop élevée provoque non seulement le bris d'agrégats bulle-gouttelettes d'hydrocarbures et donc réduit la teneur en hydrocarbures du concentré mais, favorise aussi l'entraînement intense de sédiments au concentré. C'est d'ailleurs ce que nous constatons dans le tableau 32 où l'expérience n° 4 enregistre une teneur de 64908 milligrammes d'hydrocarbures par kilogramme de sédiment contre une teneur de 90369 mg/kg pour l'expérience n°3 réalisée à une vitesse de 1200 rpm. Dans ce même tableau, l'expérience n°4 est celle qui enregistre la masse d'entraînement la plus élevée soit 40,16 grammes c'est à dire 20 % de la masse alimentée contre seulement 25,97 grammes pour l'expérience n°3. Ces résultats préliminaires montrent que les conditions dans lesquelles se sont déroulées les expériences n°3 et 4 pourraient être celles qui favorisent une récupération optimale des hydrocarbures délogés. L'analyse de la variance nous permettra de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses.

6.2.1 Analyse de la variance

Cette analyse permet de déterminer les paramètres influents, leur contribution sur la récupération et les conditions qui permettent une récupération optimale des hydrocarbures. Elle permet de prédire également la récupération optimale et de la valider en réalisant des expériences de flottation dans les conditions optimales ainsi définies.

6.2.2 Contribution des paramètres

L'analyse de la variance (Annexe K) a permis de déterminer la contribution des paramètres étudiés à l'aide des équations consignées dans la section 3.4.2 du chapitre 3. Les résultats sont présentés dans le tableau 33.

Tableau 33: Contribution des paramètres sur la récupération d'hydrocarbures

Paramètres	Degré de liberté f	Variation S	Variation nette S'	Contribution ρ (%)
A: Temps de flottation (min.)	1	249	249	67
B: Vitesse de l'agitateur (rpm)	1	122	122	33
e: paramètres non considérés	1	0	0	0
Total	3	371	371	100

Dans ce tableau, nous constatons que les paramètres sélectionnés ont une influence certaine sur la récupération parce que S_T est différent de zéro. Parmi les paramètres évalués, le temps de flottation est celui qui influence le plus la récupération avec une contribution d'environ 67 %. Ces résultats indiquent que pour récupérer le maximum d'hydrocarbures au concentré, il est nécessaire de flotter pendant un long moment car plus la flottation dure, meilleure est la récupération. La récupération est aussi fonction de la vitesse de l'agitateur (débit d'air introduit dans la cellule utilisée lors de la

flottation) et sa contribution est de 33 %. Mentionnons qu'à cause du type de cellule utilisée (Denver sub-aérée), il est très difficile de dire laquelle des deux variables (vitesse de l'agitateur ou débit d'air) influence vraiment la flottation réalisée puisque seulement la vitesse de l'agitateur est manipulable. D'une manière générale et sur la plupart des cellules mécaniques de flottation, ces deux variables sont manipulables individuellement et indépendantes l'une de l'autre..

Ces résultats montrent également que la contribution des paramètres non considérés est nulle (Figure 38).

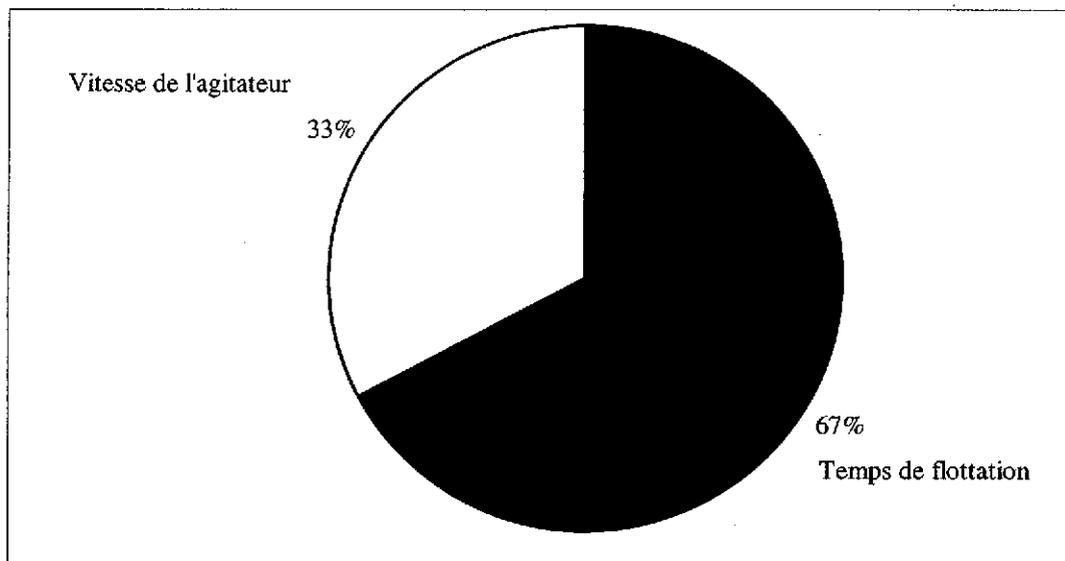


Figure 38: Contribution des paramètres sur la récupération

6.2.3 Effet factoriel

L'évaluation de l'effet factoriel consiste à déterminer mathématiquement la récupération moyenne des paramètres à chaque niveau. Cette évaluation permet de déterminer selon les objectifs que nous nous sommes fixés, les conditions qui permettent de récupérer le maximum d'hydrocarbures dans un concentré qui minimise l'entraînement parasite. Les résultats de cette évaluation sont présentés dans le tableau 34 et aux figures 39a et 39b. Notons que les effets ont été calculés à l'aide des équations présentées dans la section 3.4.2.6 du chapitre 3.

Tableau 34: Effet factoriel et conditions optimales de récupération

Paramètres et niveaux	Effet factoriel ou récupération moyenne (%)
Temps de flottation (minutes)	
10	77,34
20	93,13
Vitesse de l'agitateur (rpm)	
1200	79,71
1700	90,76

En principe, selon les résultats bruts de l'effet factoriel (Tableau 34), un temps de flottation de 20 minutes et une vitesse de l'agitateur (indiquant implicitement la quantité d'air introduite dans la cellule) de 1700 rpm sont les niveaux qui favoriseraient une récupération optimale des hydrocarbures. Toutefois, comme nous l'avons vu antérieurement, cette vitesse occasionne un entraînement intense de sédiment au concentré ce qui ne rencontre pas nos objectifs. En effet, un entraînement intense de sédiment signifierait une masse importante de concentré ce qui augmenterait les coûts de destruction.

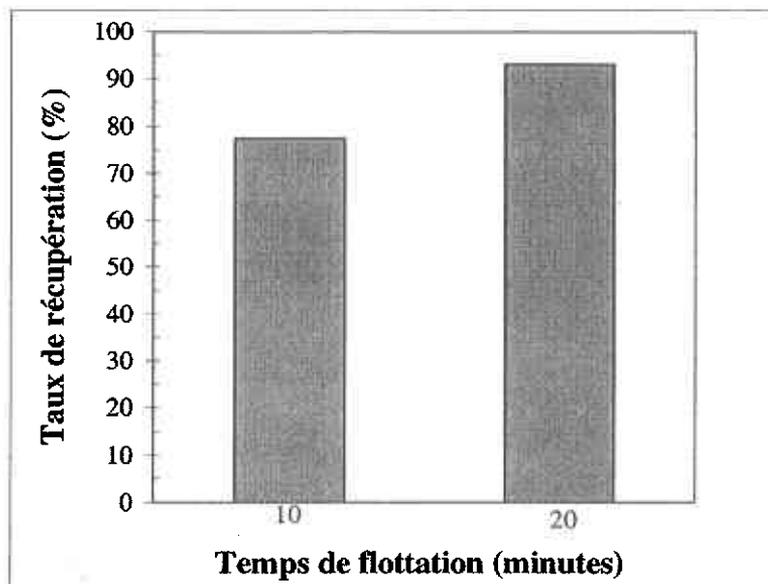


Figure 39a: Effet factoriel du temps de flottation

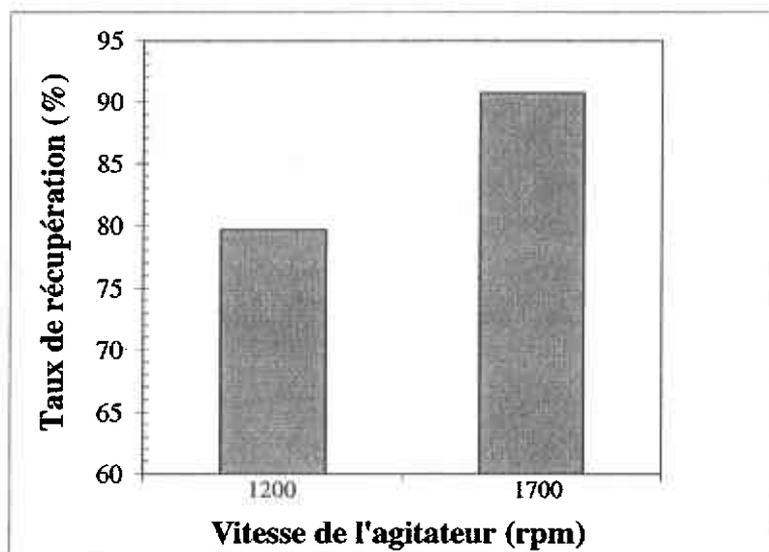


Figure 39b: Effet factoriel de la vitesse de l'agitateur

6.2.4 Conditions optimales

Selon les objectifs que nous nous sommes fixés, les conditions qui permettent de récupérer le maximum d'hydrocarbures dans un concentré qui minimise l'entraînement parasite sont:

- 20 minutes comme temps maximal de flottation
- 1200 rpm comme vitesse de l'agitateur (débit d'air ajouté)

6.2.5 Prédiction du taux de récupération

La prédiction permet de déterminer approximativement ce que vaudra la récupération dans les conditions optimales définies ci-dessus. Cette prédiction a été calculée à l'aide de l'équation mathématique présentée dans la section 3.4.1.7 du chapitre 3. Les résultats sont consignés dans l'annexe K et nous indiquent que dans les conditions optimales déterminées, la récupération maximale à obtenir serait d'environ 88 %. Des expériences ont été réalisées dans les conditions optimales retenues afin de valider cette donnée.

6.2.6 Évaluation dans les conditions optimales

Comme mentionné ci-dessus, des expériences de flottations ont été réalisées dans les conditions optimales retenues. Les résultats sont consignés dans le tableau 35. Dans ce tableau, nous obtenons des taux de récupération de 89 et 92 %. Ceux-ci sont très proches de la prédiction théorique calculée (Annexe K) et indiqueraient une fiabilité de la méthode utilisée. Les conditions retenues sont effectivement celles qui permettent de récupérer le maximum d'hydrocarbures tout en minimisant l'entraînement parasite. En effet, lorsque nous comparons ces données à celles obtenues lorsque les flottations sont réalisées dans les conditions optimales dictées par les effets (Tableau 34), nous enregistrons les mêmes récupérations mais les masses de sédiment entraînées sont plus importantes (Tableau 36). Elles représentent en moyenne environ 40 grammes et sont responsables des quantités importantes de sédiment obtenues au concentré

Tableau 35: Taux de Récupération des hydrocarbures dans les conditions optimales privilégiées

Essais	Temps (min)	Vitesse (rpm)	C_{HCA} (mg/kg)	C_{HCC} (mg/kg)	C_{HCR} (mg/kg)	M_A (g)	M_{HCA} (g)	M_{HCD} (g)	M_C (g)	M_{HCC} (g)	M_{SE} (g)	R (%)	R^* (%)
1	20	1200	16214	93573	1609	200	3,243	2,918	27,85	2,61	25,24	80,36	89,29
2	20	1200	15141	89581	1531	200	3,028	2,725	28,06	2,51	25,55	83,00	92,23

C_{HCA} = concentration d'hydrocarbures dans l'alimentation; C_{HCC} = concentration d'hydrocarbures dans le concentré; C_{HCR} = concentration d'hydrocarbures dans le rejet; M_A = masse alimentée; M_C = masse du concentré; M_{HCA} = masse d'hydrocarbures dans l'alimentation; M_{HCC} = masse d'hydrocarbures dans le concentré; M_{HCD} = masse d'hydrocarbures délogés; M_{SE} = Masse de sédiments entraînée; = taux de récupération; R^* = taux de récupération des hydrocarbures délogés

Tableau 36: Taux de Récupération des hydrocarbures dans les conditions optimales dictées par l'effet factoriel

Essais	Temps (min)	Vitesse (rpm)	C_{HCA} (mg/kg)	C_{HCC} (mg/kg)	C_{HCR} (mg/kg)	M_A (g)	M_{HCA} (g)	M_{HCD} (g)	M_C (g)	M_{HCC} (g)	M_{SE} (g)	R (%)	R^* (%)
1	20	1700	17223	64908	1734	200	3,444	3,100	43,0	2,876	40,12	83,51	92,78
2	20	1700	16841	66898	1679	200	3,368	3,031	41,5	2,700	38,8	81,13	89,06

C_{HCA} = concentration d'hydrocarbures dans l'alimentation; C_{HCC} = concentration d'hydrocarbures dans le concentré; C_{HCR} = concentration d'hydrocarbures dans le rejet; M_A = masse alimentée; M_C = masse du concentré; M_{HCA} = masse d'hydrocarbures dans l'alimentation; M_{HCC} = masse d'hydrocarbures dans le concentré; M_{HCD} = masse d'hydrocarbures délogés; M_{SE} = Masse de sédiments entraînée; = taux de récupération; R^* = taux de récupération des hydrocarbures délogés.

Ces concentrés représentent plus de 20 % de la masse alimentée contre seulement 14 % pour les conditions retenues et ils occasionneraient des coûts de destruction élevés ce qui n'est économiquement pas très avantageux pour nous.

6.3 BILANS DE MATIÈRE

Dans le but de valider la qualité des flottations, quelques bilans de matière ont été calculés. Il s'agit du « bilan de masse » ou indice de déviation ou de balancement par rapport au bilan de masse et du « bilan d'hydrocarbures » ou écart du bilan d'hydrocarbures. Ces bilans se définissent comme suit:

6.3.1 Bilan de masse

Soit M_C la masse de concentré, M_R la masse du rejet et M_A la masse de l'alimentation. À l'équilibre, $M_A = M_C + M_R$ et le « bilan de masse » ou indice de déviation par rapport au bilan de masse (BM) s'écrirait comme ceci:

$$BM = \left[\frac{M_C + M_R}{M_A} \right] \times 100 \quad (28)$$

6.3.2 Bilan d'hydrocarbures

Soit C_{HCC} la concentration du concentré, C_{HCR} la concentration du rejet et C_{HCA} la concentration de l'alimentation. À l'équilibre, $M_{HCA} = M_{HCC} + M_{HCR}$ et le « bilan d'hydrocarbures » ou écart du bilan d'hydrocarbures (BHC) s'écrirait comme ceci:

$$BHC = \left[\frac{(M_C \times C_{HCC}) + (M_R \times C_{HCR})}{(M_A \times C_{HCA})} \right] \times 100 \quad (29)$$

Tableau 37: Bilans de matière

Essais	M_A (g)	C_{HCA} (mg/kg)	M_{HCA} (g)	M_C (g)	C_{HCC} (mg/kg)	M_{HCC} (g)	M_R (g)	C_{HCR} (mg/kg)	M_{HCD} (g)	R_{HCD} (%)	BM (%)	BHC (%)
1	200	16214	3,243	27,85	93573	2,606	162,45	1609	2,918	89,29	95,1	88,42
2	200	15141	3,028	28,06	89581	2,513	161,77	1531	2,725	92,23	94,9	91,19

M_A = masse alimentée; C_{HCA} = concentration d'hydrocarbures dans l'alimentation; M_C = masse du concentré; C_{HCC} = concentration d'hydrocarbures dans le concentré; C_{HCR} = concentration d'hydrocarbures dans le rejet; M_R = masse du rejet; R^* = taux de récupération des hydrocarbures délogés; BM = indice de déviation par rapport au bilan de masse; BHC = écart du bilan d'hydrocarbures.

Les résultats du tableau 37 donnent des indices de balancement de 95 % soit une perte sédimentaire de 5 % par rapport à la masse alimentée. Ces résultats sont très significatifs et démontrent la délicatesse avec laquelle ces expériences ont été menées étant donné l'abondance de particules fines dans le du matériel étudié. En effet, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 4, la majorité des sédiments étudiés est constituée de particules sédimentaires de taille inférieure à 25 μm et la manipulation d'un tel matériel nécessite beaucoup de précautions pour arriver à un tel résultat. Le déficit de 5 % par rapport à la masse alimentée pourrait être dû aux différentes manipulations qui entourent la flottation. Ces sédiments ont probablement été emportés soit par l'effluent de lavage rejeté après la flottation ou sont attachés aux différents équipements utilisés (chicanes, bêche, récipients etc.,).

Quant aux « bilans d'hydrocarbures » ou écart du bilan d'hydrocarbures, des taux de 88 % et 91 % ont été obtenus. Ces résultats montrent que les hydrocarbures délogés ont presque tous été récupérés par flottation. Toutefois, une infime quantité est encore contenue dans l'effluent de lavage. En effet, si nous nous référons aux résultats du tableau 37, nous constatons que sur 3,2 et 3 grammes d'hydrocarbures contenus dans l'alimentation (expériences n°1 et n°2), respectivement 2,91 et 2,72 ont été délogés par le système de lavage développé. Sur ces quantités délogées, 2,61 et 2,51 grammes soit 88 et 91 % ont été respectivement récupérés au concentré. Les hydrocarbures contenus dans l'effluent de lavage représenteraient alors entre 11 et 8 % et le déficit de 1 % serait certainement attaché aux équipements utilisés.

6.4 DISCUSSION

Les résultats obtenus ont permis de montrer que plusieurs paramètres influencent l'efficacité de la flottation. Il s'agit par exemple du temps de flottation et de la vitesse de l'agitateur (débit d'air). L'influence de ces paramètres sur l'efficacité de la flottation a déjà été rapportée par des chercheurs tels que Clifford, 1993, Brunning et Visser, 1995, Brunning, 1995, Somasundaran et al., 1997, Wilichowski et al., 1998 toutefois, aucune de ces études n'a quantifié de façon spécifique la contribution réelle de ces paramètres

sur la récupération ou sur la concentration des hydrocarbures en employant une approche expérimentale telle que nous l'avons fait.

Comme nous pouvons le constater, cette approche a permis de démontrer que le temps de flottation est le paramètre qui influence le plus la récupération des hydrocarbures avec une contribution de 67 % tandis que la vitesse de l'agitateur (débit d'air ajouté) ne contribue que pour 33 %. L'avantage d'une telle évaluation est qu'il permet de choisir les conditions optimales appropriées selon les objectifs visés. Ainsi, dans notre cas, où une destruction des concentrés est envisagée, il a été jugé intéressant et avantageux d'opter pour les conditions qui favorisent une récupération optimale des hydrocarbures tout en minimisant l'entraînement parasite afin de réduire les coûts de destruction. Ces conditions optimales correspondent à un temps maximal de flottation de 20 minutes et à une vitesse d'agitation de 1200 rpm.

Les expériences réalisées dans les conditions optimales retenues montrent que la flottation est capable de concentrer efficacement les hydrocarbures délogés. Des taux de récupération de 92 % ont été obtenus (Tableau 37). Ces résultats ont aussi permis d'obtenir un concentré d'une teneur de plus de 89 000 mg/kg. Une contre-expertise de ce concentré a été réalisée au MENV par chromatographie en phase gazeuse (Annexe L). Une compilation de ces données est présentée au tableau 38. Nous y constatons que les résultats de la chromatographie en phase gazeuse sont similaires à ceux de la méthode gravimétrique parce que nous enregistrons une teneur de 91 000 mg/kg pour la chromatographie contre 89 000 mg/kg pour la gravimétrie (Tableau 38). Ces résultats montrent que les concentrés recueillis sont effectivement riches en hydrocarbures.

Tableau 38: Comparaison de la teneur en hydrocarbures des concentrés recueillis

	Résultats de la gravimétrie (INRS-ETE)	Résultats de la chromatographie (MENV)
Teneur du concentré (mg/kg)	89581 93573	91000
Teneur moyenne du concentré (mg/kg)	91577	91000

La flottation réalisée peut être considérée comme efficace et sélective si nous tenons compte de la quantité de surfactant contenue dans la pulpe flottée. En effet, il est reconnu que l'utilisation d'une forte quantité de surfactant est nuisible pour la flottation car celle-ci favorise l'entraînement intense de particules indésirables (particules sédimentaires dans notre cas) au concentré. En principe, la flottation des hydrocarbures ne devrait pas nécessiter l'utilisation de surfactants parce qu'ils sont naturellement hydrophobes et pourraient être récupérés par l'introduction d'air dans la cellule mécanique de flottation. Mentionnons que dans la présente étude, nous avons eu recours à ces agents à surface active pour pouvoir déloger par lavage, les hydrocarbures de la surface des sédiments. Le lavage ayant donc précédé la flottation, l'effluent de lavage dans lequel sont dispersés les hydrocarbures délogés contient 1 % de surfactant (quantité ayant servi à déloger les hydrocarbures des sédiments contaminés). Cette quantité n'a aucunement affecté la sélectivité de la flottation car nous avons recueilli 92 % des hydrocarbures dans un concentré représentant environ 14 % de la masse alimentée. Cette performance rencontre les exigences du USEPA qui qualifie de sélective (dans le domaine environnemental), une flottation lorsque celle-ci est capable de recueillir au moins 80 % des hydrocarbures dans un concentré représentant 10 ou maximum 20 % de la masse alimentée (USEPA, 1994).

Par ailleurs, mentionnons que les résultats obtenus ont été difficiles à comparer avec des données de la littérature parce que des travaux de ce genre basés sur la récupération ou la concentration d'hydrocarbures préalablement délogés et dispersés dans l'effluent de lavage sont quasiment inexistantes. Seuls ceux de Wilichowski et al., 1998 en font mention. Tous les travaux sur la flottation des hydrocarbures publiés dans la littérature, et connues de l'auteur, mettent principalement l'accent sur le rejet c'est à dire la capacité de la flottation à déloger et enlever les hydrocarbures de la matrice contaminée et non sur leur capacité à les récupérer au concentré (Van Rijt, 1993, Brunning, 1995, Brunning et al., 1995, Varadaraj, 1995, Szeja et al., 1996, Somasundaran et al., 1997). Cette rareté d'articles scientifiques sur le sujet, explique pourquoi les résultats obtenus sont seulement comparés avec ceux de Wilichowski et al., 1998. Ces chercheurs rappelons-le, ont travaillé sur des sédiments dont la granulométrie est

comprise entre 355 et 40 μm donc nettement supérieure à celle des sédiments utilisés dans la présente étude.

Par exemple, sur les sédiments NMS faiblement contaminés (4400 mg/kg) par rapport aux nôtres (plus de 15 000 mg/kg), Wilichowski a obtenu un taux de récupération de 85 % et un concentré représentant au total 16 % de la masse alimentée (Tableau 39). Si nous comparons ces résultats à ceux que nous avons obtenus, nous constatons que malgré la forte quantité de surfactant contenue dans l'effluent de lavage et malgré l'abondance de particules sédimentaires fines dans les sédiments étudiés, nous obtenons une récupération plus élevée soit 92 % et un concentré relativement plus faible (14 %). Ces résultats pourraient signifier une flottation plus sélective dans notre cas.

Le même constat est fait lorsque nous comparons nos résultats à ceux de Wilichowski sur les sédiments CND (Tableau 39). Ces sédiments comme nous pouvons le constater, sont fortement contaminés par des huiles minérales (52200 mg/kg) et relativement moins fins que les nôtres. Même s'il apparaît normal d'obtenir une récupération moins élevée lorsque l'alimentation est plus contaminée, il demeure tout de même que la masse de matériel qu'ils ont recueillie au concentré (37,6 %) paraît assez élevée comparée à la nôtre (14 % sur des sédiments plus fins et favorisant généralement un entraînement plus intense). D'ailleurs dans ces 376 grammes de concentré, la quantité d'hydrocarbures ne représente que 40,55 grammes et la masse de sédiments entraînée compte pour plus de 335 grammes soit plus de 33,5 % d'entraînement. Par contre, pour les sédiments étudiés, le concentré fait 28 grammes (14 % de la masse alimentée) dans lequel sont contenus 2,51 grammes d'hydrocarbures et 25,5 grammes de sédiments soit 12,77 % d'entraînement.

Tableau 39: Étude comparative

	Sédiments NMS (Wilichowski et al., 1998)	Sédiments CND (Wilichowski et al., 1998)	Sédiments quai 104 (zone portuaire de Montréal)
Taille des sédiments	Sable (355-62,5 µm)	Silts (62,5-40 µm)	Silts et argiles (60 % est < 25 µm)
C_{HCA} (mg/kg)	4433	52200	15141
C_{HCC} (mg/kg)	23470	107840	89581
C_{HCR} (mg/kg)	790	10300	1531
M_A (g)	1000	1000	200
M_C (g)	160	376	28
M_C (%)	16	37,6	14
M_R (g)	840	624	162
E (%)	82,2	80,26	90
R^* (%)	85	78	92
M_{HCA} (g)	4,433	52,200	3,028
M_{HCC} (g)	3,755	40,548	2,514
M_{HCD} (g)	-	-	2,725
M_{SE} (g)	156,24	335,452	25,54
M_{SE} (%)	15,62	33,54	12,77

M_A = masse alimentée; C_{HCA} = concentration d'hydrocarbures dans l'alimentation; M_C = masse du concentré; C_{HCC} = concentration d'hydrocarbures dans le concentré; C_{HCR} = concentration d'hydrocarbures dans le rejet; M_R = masse du rejet; R^* = taux de récupération des hydrocarbures délogés; E = taux d'enlèvement des hydrocarbures; M_{HCA} = masse d'hydrocarbures dans l'alimentation; M_{HCC} = masse d'hydrocarbures dans le concentré; M_{HCD} = masse d'hydrocarbures délogés; M_{SE} = masse des sédiments ou solides entraînés.

6.5 CONCLUSIONS SUR LA FLOTTATION

1. Le système de flottation développé permet de récupérer efficacement les hydrocarbures délogés et contenus dans l'effluent de lavage. Des taux de récupération de 92 % ont été obtenus dans un concentré représentant 14 % de la masse alimentée.
2. Les conditions qui favorisent une telle performance sont une vitesse d'agitateur de 1200 rpm et un temps de flottation de 20 minutes. Pour le type de cellule mécanique utilisée, le temps de flottation est le paramètre qui influence le plus la récupération des hydrocarbures avec une contribution de 67 % tandis que la vitesse de l'agitateur (débit d'air ajouté) contribue pour 33 %.

6.6 ORIGINALITÉ DE LA FLOTTATION

La flottation réalisée est originale parce qu'elle a permis de:

1. Montrer que les cellules mécaniques de flottation du type Denver sub-aérées sont capables de récupérer efficacement les hydrocarbures délogés et dispersés dans l'effluent de lavage tout en minimisant l'entraînement de solides au concentré malgré l'abondance de particules fines dans les sédiments.
2. Déterminer la contribution réelle des paramètres qui influencent la récupération des hydrocarbures et de prédire à l'aide d'un modèle mathématique, le taux de récupération à obtenir sans effectuer d'expériences supplémentaires.

Aucune étude antérieure publiée dans la littérature et connue de l'auteure n'a auparavant réalisé une flottation pareille sur du matériel aussi fin que 25 μm . De plus, dans ces travaux, aucune évaluation quantitative de l'influence des paramètres sur la récupération des hydrocarbures n'a été faite de façon précise.

CHAPITRE 7

DISCUSSION GÉNÉRALE

La discussion générale présente le procédé de traitement utilisé et fait la synthèse des résultats obtenus.

Elle présente aussi les particularités du lavage et de la flottation réalisés. Mentionnons que la flottation permet de récupérer les hydrocarbures délogés lors du lavage et n'influence en rien le taux d'enlèvement des hydrocarbures. Ce chapitre discute également de la présence dans le concentré de particules dites «indésirables » et tente d'expliquer les causes responsables de leur entraînement dans celui-ci. Cette discussion fait aussi mention de la teneur des métaux dans le concentré et indique la non-nuisance de ceux-ci sur la récupération des hydrocarbures.

Le procédé de délogement et de récupération des hydrocarbures tel qu'utilisé dans les travaux se présente comme suit (Figure 40).

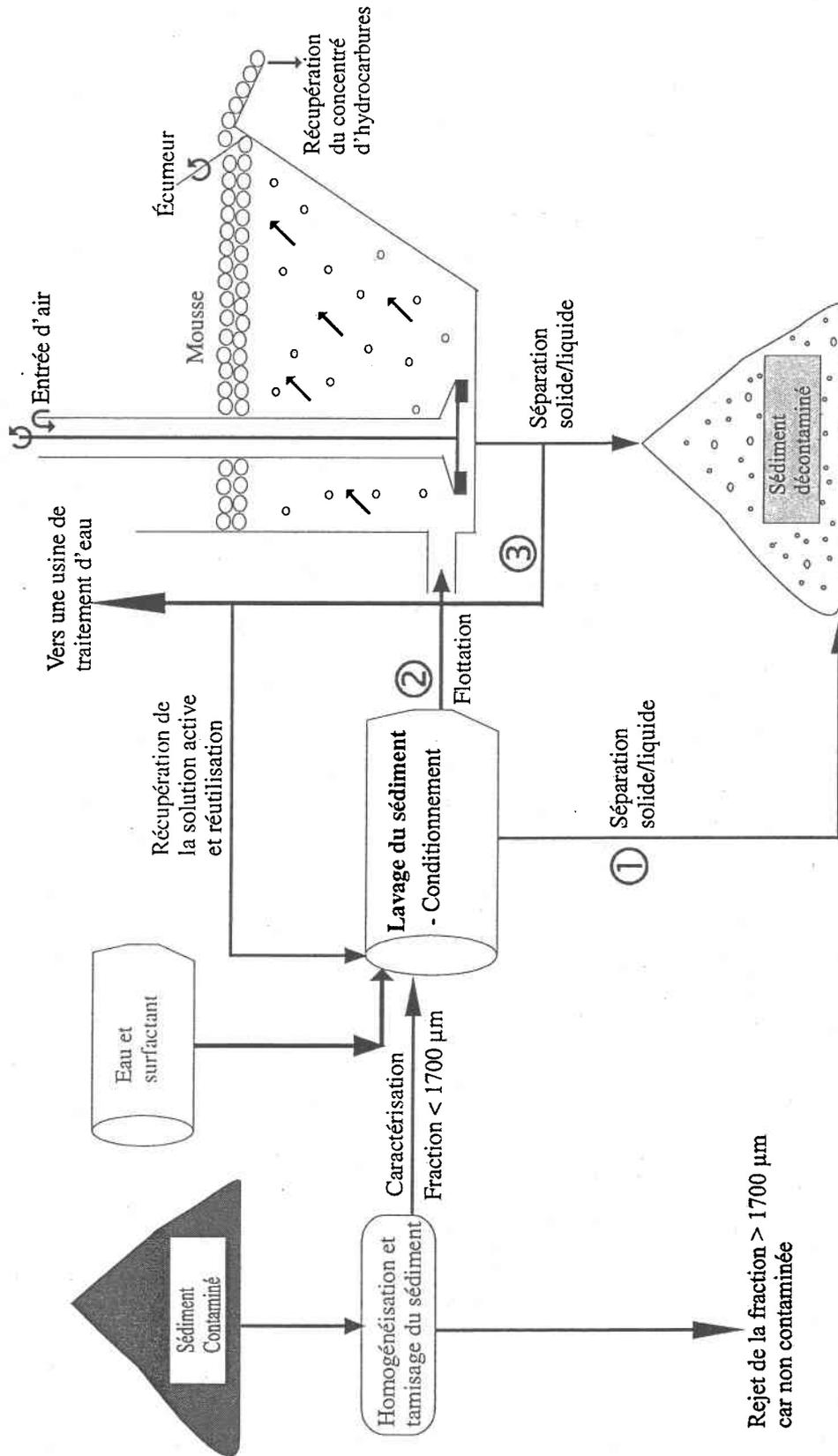


Figure 40: Schéma simplifié du procédé général de traitement des sédiments

Après la caractérisation physico-chimique des sédiments qui a permis de déterminer la nature, la distribution granulochimique et la teneur des contaminants présents dans les sédiments étudiés (chapitre 4), ceux-ci ont été lavés de façon optimale avec une solution active de surfactant à l'aide de la méthode développée (chapitre 5). Les hydrocarbures délogés et dispersés dans le liquide de lavage sont par la suite récupérés par flottation en cellule. Les concentrés mixtes obtenus sont déshydratés et pourraient éventuellement être dirigés vers des usines spécialisées en vue de leur destruction ou flottés en cellule pour séparer les métaux des hydrocarbures. Les métaux seraient dans les solides et les hydrocarbures dans le concentré majoritairement liquide. Les concentrés d'hydrocarbures obtenus pourraient par la suite être revalorisés et utilisés comme source d'énergie (carburant pour cimenterie).

Quant au sédiment lavé et débarrassé de 90 % des hydrocarbures qui le contaminaient, il ne pourrait être éventuellement re-utilisé comme matériaux de remblayage ou à d'autres fins lorsque les métaux y seraient retirés.

Comme nous l'avons mentionné dans la revue de littérature, des lavages réalisés (in situ pour la plupart) avec plus de 1 % de surfactant n'ont pas permis de déloger ou retirer efficacement les contaminants de la matrice sédimentaire surtout lorsque la contamination concernait les sédiments fins (API, 1979 et 1985, Abdul et al., 1990a et 1990b, Abdul et Gibson, 1991, Ang et Abdul, 1991, Abdul et al., 1992, Clarke et al., 1991, USEPA, 1989, 1990 et 1997, Hurtig et al., 1988, McDermott et al., 1989, Nash et Traver, 1986 et 1987, Pennell et al., 1992, Peters et al., 1992). Des quantités importantes d'hydrocarbures restaient encore piégées dans les sédiments lavés, de sorte que les normes de décontamination étaient difficiles à atteindre. Or, le système de lavage développé dans le cadre de la présente étude a permis avec seulement 1 % de surfactant de déloger jusqu'à 90 % des hydrocarbures contenus dans les sédiments fins de taille inférieure à 25 μm et d'abaisser leur taux de contamination en dessous du critère C du MENV. Cette performance a été obtenue grâce à une optimisation des conditions d'opération basée sur des plans d'expériences orthogonaux ou méthode de Taguchi.

La spécificité de la méthode développée est qu'elle permet de réaliser les lavages dans les conditions optimales déterminées et permet ainsi d'optimiser l'enlèvement des

hydrocarbures. Cette méthode est différente des lavages conventionnels présentés dans la littérature par la rationalité et la rigueur de la démarche expérimentale utilisée. En effet, même si les paramètres (concentration de surfactant, type de surfactant, pourcentage de solides, vitesse d'agitation, temps d'agitation) évalués et utilisés lors des lavages sont pratiquement identiques que ceux utilisés par d'autres chercheurs, il demeure que le choix des niveaux et de leur influence sur le lavage représente l'opération la plus délicate et la plus importante à faire car l'efficacité de la méthode en dépend grandement. Or, contrairement aux méthodes conventionnelles, la méthode ex-situ développée a l'avantage à travers l'analyse de la variance, de dresser la liste des paramètres qui influencent le système, de donner pour chacun d'eux, l'intensité de leur effet ou de leur action et de montrer sur quel paramètre agir et comment le faire pour améliorer le résultat. C'est ainsi que la concentration de surfactant, bien qu'ayant démontré qu'il est le paramètre le plus important a toutefois besoin d'être utilisée dans certaines conditions appelées conditions optimales afin d'atteindre son efficacité optimale. À la différence de la démarche classique (variation du niveau d'un seul facteur à la fois), cette méthode développée doit sa spécificité à la variation de plusieurs facteurs à des niveaux différents à la fois.

La flottation réalisée a permis de récupérer la presque totalité des hydrocarbures délogés et dispersés dans le liquide de lavage tout en minimisant l'entraînement de solides au concentré. De plus, il a été constaté que la flottation n'améliore pas forcément le taux de délogement ou d'enlèvement des hydrocarbures comme le soutiennent Wilichowski et al., 1998 car, des rejets issus des essais de lavage et de flottation ont été analysés et ont permis d'obtenir des taux d'enlèvement similaires (Tableau 40). Nous avons donc du mal à comprendre ces chercheurs lorsqu'ils affirment que l'augmentation supplémentaire de 23 % du taux d'enlèvement est l'effet de la flottation. Nous pensons qu'elle serait surtout due à l'utilisation de surfactant (800 mg) lors de la flottation et de bien d'autres paramètres comme nous l'avons démontré au chapitre 5. Il est probable que si du surfactant n'avait pas été ajouté lors de la flottation, ces chercheurs n'auraient certainement pas obtenu ce taux d'enlèvement supplémentaire. En effet, rappelons que c'est l'action détergente du surfactant qui déloge d'abord les hydrocarbures de la surface

des sédiments avant leur attachement aux bulles lors de la flottation. D'ailleurs, si nous nous référons au principe même de la flottation tel que décrit au chapitre 2 (section 2.6.2), il nous semble que le rôle de la flottation est de favoriser l'attachement des hydrocarbures (déjà délogés) aux bulles et de faciliter leur transport à la surface de l'écume où ils sont récupérés sous forme de concentré. Le taux d'enlèvement supplémentaire obtenu par ces chercheurs serait certainement dû à l'action détergente du surfactant et de bien d'autres paramètres et non à la flottation car, si les hydrocarbures n'avaient pas été au préalable délogés, ils n'auraient certainement pas flotté. D'ailleurs si nous nous référons aux résultats du tableau 40, nous constatons qu'après la flottation le taux d'enlèvement est resté le même. En effet, si nous admettons que le système de lavage développé (chapitre 5) permet de déloger avec l'Aérosol OT 90 % des hydrocarbures, la flottation réalisée par la suite n'a pas amélioré ce taux car nous obtenons le même résultat soit 90 % d'enlèvement (Tableau 40).

Tableau 40: Comparaison de l'efficacité du lavage et de la flottation à déloger les Hydrocarbures

Méthodes	Teneur de l'alimentation (mg/kg)	Teneur du rejet (mg/kg)	Taux d'enlèvement (%)
Lavage	20726	2115	90
Flottation*	15114	1531	90

* Flottation des hydrocarbures délogés par le système de lavage développé

Ces résultats montrent d'une part que la flottation n'a pas délogé les hydrocarbures qui ne l'ont pas été lors du lavage. D'autres part, ils montrent aussi qu'il n'est pas forcément nécessaire d'ajouter une étape de flottation au lavage conventionnel pour décontaminer de façon optimale les sédiments. Une optimisation du lavage conventionnel comme nous l'avons réalisé suffit car elle permet à elle seule, de déloger 90 % des hydrocarbures qui contaminent les sédiments. Cette méthode développée a l'avantage d'être pratique parce qu'elle nécessite moins d'équipements que celle utilisée

par Wilichowski et al. (lavage et flottation). En plus, elle semble plus efficace et plus économique que les méthodes conventionnelles à cause non seulement de la faible quantité de surfactant qu'elle utilise mais aussi et surtout à cause des économies de temps et de main-d'œuvre qu'elle permet de faire car les coûts exorbitants des projets sont souvent liés à ces facteurs.

Mentionnons également que le taux d'enlèvement de 90 % obtenu dans la présente étude constitue un résultat très satisfaisant car il est souvent difficile d'obtenir un tel rendement avec une faible quantité de surfactant. D'ailleurs selon Agar, 1985, quelle que soit la méthode de lavage utilisée, une quantité aussi minime soit elle (quantité résiduelle), reste toujours attachée aux sédiments.

Les résultats de la flottation ont aussi montré que 28 grammes de sédiments (soit 14 % de la masse alimentée) ont été recueillis au concentré. Dans cette quantité, 25,55 grammes représentent la masse d'entraînement. Cette quantité quoique relativement élevée d'un certain point de vue, apparaît tout de même comme un bon résultat à cause de l'abondance de particules fines dans les sédiments. En effet, pour ce type de matériel, l'entraînement sédimentaire au concentré est très souvent intense (Klassen et Mokrousov, 1963, Lynch et al., 1981, Trahar, 1981, Smith et Warren, 1989; USEPA, 1994). Ces particules sédimentaires fines ont été entraînées au concentré par l'eau. Selon Smith et Warren (1989); Polat et al. (1998), elles restent très souvent piégées entre l'agrégat formé par la bulle d'air et la gouttelette d'hydrocarbures et sont transportées à la surface de l'écume par les bulles.

Les minéraux présents dans le concentré (Tableau 41 et Annexe M) n'ont certainement pas flottés car le surfactant utilisé dans ces travaux n'est pas approprié pour réaliser une telle tâche. En effet, l'Aérosol OT dont le nom chimique est le dioctyl sulfosuccinate est un sulfonate et fait partie du groupe oxyhydrile (chapitre 2). Ce groupe qui comporte des anions organiques et sulfo-acides est reconnu pour son inefficacité à concentrer les sulfures (Wills, 1992). Or les principaux minéraux identifiés (chalcopryrite, sphalérite etc., dans lesquels sont présents les métaux (Cu, Zn etc.) sont sous forme sulfurée. Ce sont entre autres, la chalcopryrite (CuFeS_2); la sphalérite (ZnS) etc. Pour flotter par exemple la chalcopryrite, il aurait fallu utiliser des sulphydriles (xanthates) et

pour la sphalérite, en plus du xanthate, utiliser un activant tel que le CuSO_4 . L'Aérosol OT qui a été trouvé très efficace pour récupérer les hydrocarbures est donc inefficace à récupérer ces minéraux. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle, nous les retrouvons en très faible quantité dans les concentrés de flottation recueillis (Tableau 41 et Annexe N). Ces minéraux retrouvés dans le concentré y ont été transportés par entraînement.

Tableau 41: Teneur des métaux dans le concentré de flottation

Métaux	Teneur dans l'alimentation (mg/kg)	Teneur dans le concentré (mg/kg)	Rapport de concentration (α)
Arsenic (As)	73	91	1,25
Barium (Ba)	2085	908	0,43
Cadmium (Cd)	20	20	1
Cobalt (Co)	18	17	0,9
Chrome (Cr)	842	1398	1,66
Cuivre (Cu)	5533	8600	1,55
Nickel (Ni)	230	311	1,32
Zinc (Zn)	771	1053	1,36
Scandium (Sc)	9	9	1
Strontium (Sr)	390	228	0,6
Vanadium (V)	95	105	1,1

Par ailleurs la présence simultanée d'hydrocarbures et de métaux dans le concentré recueilli révèle que la présence de ces derniers dans les sédiments ne nuit pas à la récupération des hydrocarbures. Les concentrés recueillis pourraient être détruits dans des sites spécialisés ou valorisés. Si la première option est envisagée, il serait nécessaire de réduire davantage la masse du concentré afin de réduire les coûts de destruction. Cette réduction passera nécessairement par une réduction de l'entraînement parasite en séparant soit les solides du liquide et ne flotter que celui-ci ou en utilisant une colonne de flottation avec ajout d'eau de lavage. Les fines gouttelettes d'eau dispersées à la surface

de l'écume, vont nettoyer les agrégats bulles-hydrocarbures des particules sédimentaires qui y sont attachées et les entraîner dans le rejet. Par contre, si la revalorisation des hydrocarbures est envisagée, il faudra s'assurer que leur quantité le permet et qu'elle est rentable. De plus, il faudra également vérifier que les concentrés de flottation obtenus présentent une pureté suffisamment élevée pour être valorisés. Sinon, ceux-ci pourraient être flottés afin de les purifier. Ces concentrés d'hydrocarbures pourraient par la suite être transformés en énergie ou être utilisés à d'autres fins.

À la fin de l'étape de flottation, la pulpe contenue dans la cellule de flottation pourrait être soumise à une séparation solide/liquide et le liquide pourrait être réutilisé pour laver des sédiments contaminés. En effet, des expériences réalisées avec ce liquide ont permis de déloger jusqu'à 70 % des hydrocarbures qui y sont concentrés en employant les mêmes conditions expérimentales. Cette approche serait intéressante en industrie parce qu'elle contribuerait à réduire énormément la consommation de surfactant et entraînerait par conséquent la réduction notable des coûts de traitement.

CHAPITRE 8

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

8.1 PRÉSENTATION

Ce travail de recherche avait pour objectif principal, de développer à l'échelle laboratoire, les bases d'une méthode capable de déloger adéquatement les hydrocarbures fortement concentrés dans les sédiments fins et de les récupérer par la suite de l'effluent de lavage à l'aide des cellules mécaniques de flottation. Pour réaliser cela, des objectifs secondaires ont été envisagés. Il s'agissait de: (1) réaliser une caractérisation physico-chimique dans le but d'identifier les contaminants présents dans les sédiments et de déterminer leur teneur; (2) sélectionner des surfactants capables de déloger efficacement les hydrocarbures; (3) déterminer et sélectionner des paramètres qui ont une influence significative sur le délogement et sur la récupération des hydrocarbures; (4) optimiser l'influence de ces paramètres et déterminer les conditions qui permettent de déloger et récupérer efficacement les hydrocarbures.

8.2 CONCLUSIONS

8.2.1 Caractérisation des sédiments

La caractérisation réalisée sur les sédiments échantillonnés à proximité du quai 104 de la zone portuaire de Montréal a permis d'arriver aux conclusions suivantes:

Plus de 58 % des sédiments échantillonnés sont constitués de particules fines de taille inférieure à 25 μm . Seule cette fraction fine est fortement contaminée par l'huile à moteur et l'huile lubrifiante qui sont des hydrocarbures pétroliers du type $\text{C}_{10}\text{-C}_{50}$. La teneur de ces composés organiques dans cette fraction fine est supérieure à 28 000 mg/kg, soit plus de 8 fois supérieure à la norme de contamination fixée par le MENV.

Des HAP et BPC sont aussi présents dans les sédiments mais en quantité minimale. Certains métaux tels que le Cu, Cr, Cd, Ni, Ba et As, contaminent aussi fortement les sédiments.

8.2.2 Délogement des hydrocarbures à l'aide de surfactants

Plus d'une cinquantaine d'expériences ont été réalisées avec sept surfactants anioniques, sept surfactants non ioniques et un surfactant cationique dans le but d'évaluer leur capacité à déloger les hydrocarbures fortement concentrés dans des sédiments fins. Ces essais ont permis de démontrer que parmi la gamme de surfactants testés seuls les cationiques sont inefficaces à extraire ou à déloger les hydrocarbures pétroliers présents dans les sédiments étudiés. Par contre, l'utilisation des surfactants anioniques et non ioniques est recommandée parce qu'ils sont adéquats pour déloger efficacement l'huile à moteur et l'huile lubrifiante contenues dans les sédiments fins. De ces quinze surfactants testés, les quatre meilleurs à savoir Aérosol OT et Hostapur SAS 60 (surfactants anioniques), Triton X114 et Armak 1586 (surfactants non ioniques) ont été retenus et optimisés.

Plusieurs expériences ont aussi permis de sélectionner des paramètres qui ont une influence significative sur le délogement des hydrocarbures. Les niveaux des paramètres retenus ont été par la suite optimisés à l'aide de la méthode de Taguchi en réalisant plus

d'une cinquantaine d'expériences. Cette optimisation a permis de démontrer que l'Aérosol OT est le surfactant le plus efficace parmi la gamme de surfactants testés. La quantité de 1 % est la concentration qui permet un délogement optimal des hydrocarbures. Toutefois, pour assurer une bonne dispersion du surfactant dans la pulpe et lui permettre d'atteindre son efficacité maximale, le lavage devrait être réalisé dans des conditions optimales déterminées qui prennent en compte, la quantité de solides dans la pulpe et le conditionnement de celle-ci.

Les lavages réalisés suivant la méthode ex-situ développée ont permis de déloger jusqu'à 90 % des hydrocarbures qui contaminaient les sédiments fins et d'abaisser le taux de contamination largement en dessous de 3500 mg/kg (critère C) qui est la norme de décontamination fixée par le MENV.

8.2.3 Récupération des hydrocarbures par flottation

Comme dans le cas du lavage, une série d'expériences a permis de sélectionner des paramètres qui ont une influence significative sur la flottation des hydrocarbures. L'optimisation réalisée à l'aide de la méthode de Taguchi a permis de montrer que le temps de flottation est le paramètre qui influence le plus la récupération avec une contribution de 67 %; vient ensuite la vitesse de l'agitateur (débit d'air) avec une contribution de 33 %. Ainsi, pour une récupération optimale des hydrocarbures dans un concentré qui minimise l'entraînement parasite, la flottation devrait être réalisée dans des conditions optimales qui sont: (1) 1200 rpm pour la vitesse de l'agitateur et (2) de 20 minutes pour le temps de flottation.

Les flottations réalisées dans ces conditions optimales ont permis de démontrer que la cellule mécanique de type Denver sub-aérée est capable de récupérer la presque totalité (92 %) des hydrocarbures délogés et dispersés dans l'effluent de lavage tout en minimisant l'entraînement de particules sédimentaires fines dans le concentré, et ce malgré leur abondance dans l'effluent flotté.

Mentionnons que l'utilisation de la méthode de Taguchi a permis de réduire de façon considérable le nombre d'expériences à réaliser. En contrepartie, elle a exigé un

travail de préparation sérieux avant de débiter les expériences. La rationalité et la rigueur appliquée dans la démarche expérimentale ont permis d'obtenir des résultats satisfaisants en plus de faire des gains considérables de temps, d'énergie et de réactifs.

8.3 ORIGINALITÉ ET INNOVATION DE LA RECHERCHE

La thèse est originale parce qu'elle s'est intéressée au traitement ex-situ de la fraction fine des sédiments fortement contaminés par des hydrocarbures. Cette fraction a été très peu abordée dans les publications et les chercheurs qui ont tenté l'expérience ont obtenu des rendements médiocres. Or, les travaux réalisés dans la présente thèse ont permis de développer un système ex-situ de lavage qui est capable de déloger efficacement les hydrocarbures des sédiments fins. Le procédé développé est aussi accompagné d'un système de récupération des hydrocarbures de l'effluent de lavage et il démontre également un excellent rendement.

De plus, l'optimisation réalisée dans le cas du lavage et de la flottation fait partie des rares méthodes qui permettent de déterminer les paramètres influents, d'évaluer leur contribution, de montrer comment agir sur ceux-ci pour améliorer le rendement et même de prédire le résultat à obtenir. Les quelques méthodes semblables de lavage et de récupération publiées dans la littérature et connues de l'auteur n'ont auparavant pas réalisé de telles choses. Elles se limitaient à déterminer uniquement les paramètres influents sans toutefois indiquer leur contribution ni proposer comment agir sur ceux-ci pour améliorer le résultat

Quant à la contribution scientifique de ces travaux à l'avancement de la science, elle se situe au niveau de la démarche méthodologique employée pour optimiser le système de lavage et de flottation en utilisant la méthode de Taguchi.

Ces travaux, une fois adaptés aux échelles pilote et industrielle permettront d'une manière générale, de traiter des sédiments, des sols voire des boues fortement contaminées par des hydrocarbures. Ces matériaux fortement contaminés, pour lesquels le confinement dans des cellules sécuritaires et l'enfouissement est strictement interdit, pourront éventuellement être traités efficacement à partir d'une application industrielle de l'approche développée.

8.4 RECOMMANDATIONS

Les résultats obtenus au cours de ces travaux nous ont permis de conclure que les méthodes proposées dans la présente thèse ont un potentiel de décontamination et de récupération très intéressant. Toutefois, des travaux supplémentaires restent à faire et c'est le but de ces recommandations.

Pour connaître les mécanismes (solubilisation ou mobilisation) réellement responsables de l'enlèvement ou du délogement de l'huile à moteur et de l'huile lubrifiante contenues dans les sédiments étudiés et bien les interpréter, il serait intéressant de: (1) mesurer et caractériser les propriétés physiques des phases aqueuses et huileuses à l'équilibre telles que la densité, la viscosité, et les propriétés d'interface comme la tension interfaciale ou l'angle de contact entre les hydrocarbures et la surface des solides en présence d'eau (mouillabilité); (2) mieux comprendre les modifications apportées à ces propriétés par l'ajout de surfactant; (3) construire des diagrammes de phases ternaires.

Pour maximiser davantage la récupération des hydrocarbures lors de la flottation, il serait plus approprié d'utiliser une cellule avec de l'air sous pression à la place d'une cellule sub-aérée parce qu'elle minimise l'effet de l'agitation tout en maximisant celui du débit d'air. Or, le désavantage principal de la cellule sub-aérée est que la quantité d'air introduite dans la cellule dépend de l'intensité de la vitesse de l'agitateur et lorsque celle-ci est élevée, une sur-agitation de la pulpe se produit et ceci provoque le bris des agrégats bulles-gouttelettes d'hydrocarbures formés.

Pour rendre la flottation davantage plus sélective et réduire l'entraînement sédimentaire au concentré, il serait intéressant d'envisager: (1) une séparation solide-liquide et ne flotter que le liquide dans lequel sont dispersées les gouttelettes d'hydrocarbures; (2) l'utilisation d'une colonne de flottation avec ajout d'eau de lavage. Cette eau va laver la mousse des sédiments et empêcher ceux-ci de se retrouver au concentré. Après la flottation, le liquide résiduel de lavage pourrait aussi être re-utilisé pour laver de nouveaux sédiments contaminés. Ceci pourrait constituer un gain

considérable car, il pourrait contribuer à réduire la consommation de surfactant et par conséquent, réduire les coûts de traitement.

Il serait également intéressant d'évaluer les coûts à l'échelle industrielle de la méthode développée. Ceci permettra de les comparer aux coûts des méthodes existantes et par conséquent de confirmer son avantage économique.

Pour élargir le champ d'application du procédé développé et rendre son utilisation plus efficace en industrie (où le mode opératoire est du type continu), une modélisation pourrait être réalisée afin d'obtenir une récupération qui soit équivalente à celle obtenue au laboratoire (mode discontinu). Différents paramètres tels que le temps de lavage et de flottation seront influencés à cause du changement de mode opératoire. Afin de déterminer adéquatement ces paramètres, les constantes cinétiques des vitesses de réaction propres aux étapes de lavage et de flottation devront être mesurées et introduites dans des modèles appropriés. Par la suite, les résultats de modélisation devront être vérifiés par des essais en mode continu.

Par ailleurs, compte tenu de la contamination mixte des sédiments étudiés, il serait également intéressant de développer une méthode capable de traiter à la fois les hydrocarbures et les métaux contenus dans ces sédiments.

RÉFÉRENCES

- ABDUL, A.S., GIBSON, T.L., 1991. Laboratory studies of surfactants-enhanced washing of polychlorinated biphenyls from sandy materials. *Environmental Science and Technology*, Vol. 25, No. 4, pp. 665-671.
- ABDUL, A.S., GIBSON, T.L., ANG, C.C., SMITH, J.C., and SOBCHYNSKI, R.E., 1992. In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site. *Ground Water* Vol. 30, No. 2, pp. 219-232.
- ABDUL, A.S., GIBSON, T.L and RAI, D.N., 1987. Statistical correlations for predicting the partition coefficient for nonpolar organic contaminants between aquifer organic carbon and water. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol. 4, No. 3, p 211.
- ABDUL, A.S., GIBSON, T.L and RAI, D.N., 1990. Selection of surfactants for removal of petroleum products from shallow aquifers. *Ground Water* Vol. 28, No. 6, pp. 920-926.
- ABDUL, A.S., GIBSON, T.L and RAI, D.N., 1990. Use of humic acid solutions to remove contaminants from hydrogeologic systems. *Environmental Science and Technology*, Vol. 24, No. 4, pp. 328-333.
- AGAR, G.E., 1985. The optimization of flotation circuit design from laboratory data. Dans *Proceeding, XVth International Mineral Processing Congress*, Vol. 2, pp.119-125.
- ANFRUNS, J.F. and KITCHENER, J.A., 1977. Rate of capture of small particles in Flotation. *Transaction Institution of Mining and Metallurgy*, Vol. 86, pp. 9-15.
- ANG, C.A. and ABDUL, A.S., 1991. Aqueous surfactant washing of residual oil contamination from sandy soil. *Ground Water Monitoring Review*, Vol. 11, No. 2, pp
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 1979. Underground movement of gasoline on groundwater and enhanced recovery by surfactant. API Publication No. 4317.
- API, 1985. Test results of surfactant enhanced gasoline recovery in large-scale model aquifer. API Publication No. 4390.
- ALTERNATIVE REMEDIAL TECHNOLOGY (ART) and CINTEC ENVIRONMENT, 1997. Pilot Project Report for the Treatment of Contaminated Properties in the City of Montreal, Final Report.
- ATESOK, G. and CELIK, M.S., 2000. A new flotation scheme for a difficult to float coal using pitch additive in dry grinding. *Science and Technology of Fuel and Energy*, Vol.79, pp. 1509-1513.

AVERETT, D. E., 1990. Review of removal, contaminant and treatment technologies for remediation of contaminated sediment in the Great Lakes. "Miscellaneous Paper EL90-25, US Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS.

BERGERON, M., ST-LAURENT, H., BLACKBURN, D. et GOSSELIN, A., 1997. Développement d'un procédé de traitement de sédiments contaminés par utilisation de technologies minéralurgiques. Document présenté par l'INRS-Géoresources et le Centre de Recherches Minérales pour Environnement Canada. 118p.

BERGERON, M., BLACKBURN, D., 2001. Développement d'un procédé de traitement des contaminants mixtes applicable aux sols et aux sédiments: Rapport n°4, pilotage essai longue durée:Sédiments. Document confidentiel présenté à Verreault Navigation Inc., au FPGST-E et au CEMRS. 88p.

BERG, L.G., YIANATOS, J.B., ACURA, C.A., PEREZ, H. and LOPEZ, F., 1999. Supervisory Control at Salvador Flotation Column. Minerals Engineering, Vol. 12, No. 7, pp. 733-744.

BISWAL, S.K. and BHAUMIK, S.K., 1992. Performance comparison between flotation cell and flotation column. Indian Chemical Engineering, Vol. 34, No. 2-3, pp.127-131.

BOYD, D. R. and FARLEY, K. J., 1990. Alcohol can be used to flush residual NAPLS from groundwater. Abstract published in: The Groundwater Newsletter, Vol. 19, No. 9.

BOYD, D. R. and FARLEY, K. J., 1992. Removal from ground waters by alcohol flooding: Laboratory studies and applications in Hydrocarbon Contaminated Soils and Ground waters: Analysis fate, environmental and public health effect, and remediation, edition P. Kostechi, E. Calabrese, and C. Belle. Ann Arbor, Michigan: Lewis Publishers.

BRADNER, C.F. and SLOTBOOM, R.A., 1975. Vertical immiscible displacement experiments in a non homogenous flow cell. The Journal of Canadian Petroleum Technology, Vol. 14, No. 1, pp. 27-33.

BRANDES, D. and FARLEY, K., 1993. Importance of phase behavior on the removal of residual DNAPLs from porous media by alcohol flooding. Water Environment Research Vol. 65, pp. 860-878.

BRUNING, H., 1995. Flotation in contaminated soil treatment. Dans Contaminated Soil'95, Boston: Kluwer Academic Publishers, pp.1169-1170.

BRUNING, H., VISSER, J. et RULKENS, W., 1995. Flotation and surfactants in the remediation of polluted soil and related applications. Dans Contaminated Soil'95, Boston: Kluwer Academic Publishers, pp.1171-1172.

CHATZIZ, I., MORROW, N.R. and LIM, H.T., 1983., Magnitude and detailed structure of residual oil saturation. SPE Journal. No. 23, pp. 311-326.

CHENG, H. SABATINI, D.A. and KIBBEY, C.G., 2001. Solvent Extraction for Separating Micellar-Solubilized Contaminants and Anionic Surfactants. *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, No. 14, pp. 2995-3001.

CLARKE, A.N., PLUMB, P.D., SUBRAMANYAN, T.K. and WILSON, D.J., 1991. Soil clean-up by surfactant washing. 1. Laboratory results and mathematical modeling. *Separation Science and Technology*, Vol. 26, No. 3, pp.301-343.

CLIFFORD, S.R., 1993. Removal of organic contamination from Buffalo River sediment by froth flotation. *Mineral and Metallurgical Processing*, November, pp.195-199.

DAI, Q. and CHUNG, K.H., 1995. Bitumen-sand interaction in oil sand processing. *Fuel*, Vol. 74, No. 12, pp. 1858-1864.

DAI, Q. and CHUNG, K.H., 1996. Hot Water extraction process mechanism using model oil sands. *Fuel*, Vol. 75, No. 2, pp. 220-226.

DAI, Z., FORNASIERO, D. and RALTON, J., 2000. Particle-bubble collision models-a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 85, pp. 231-256.

DESNOYERS, J.E., QUIRION, F., HÉTU, D. and PERRON, G., 1983a. Tar sand extractions with microemulsions: 1- The dissolution of light hydrocarbons by microemulsions using 2-butoxyethanol and diethylmethylamine as cosurfactant. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 61, pp.672-679.

DESNOYERS, J.E., SARBAR, M. and LEMIEUX, A., 1983b. Tar sand extractions with microemulsions: 2- The dispersion of bitumen in microemulsions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 61, pp.680-688.

DEL VILLAR, R., FINCH, J.A., YIANATOS, J.B. and LAPLANTE, A.R., 1988. Column Flotation Simulation. *Computer Applications in the Mineral Industry*. Collins et Singhal (Edition). Balkema, Rotterdam, pp. 233-239.

DEL VILLAR, R., GOMEZ, C., FINCH, J.A. and ESPINOSA, R., 1990. Études de faisabilité et conception préliminaire des colonnes de flottation. *Industrie Minérale-Mines et Carrières-Les techniques*, Vol. 2-3, pp. 41-48.

DEVELOPMENT IN PETROLEUM SCIENCE 17B, 1989. Enhanced Oil Recovery, II: Processes and Operations. Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., and Yen, T.F., editors, Elsevier Science Publishing Co., New York.

DOBBY, G.S. and FINCH, J.A., 1989. Column Flotation, New York, Pergamon Press, 180p.

ELJARRAT, E., CAIXACH, J., RIVIERA, J., DE TORRES, M. and GINEBREDA, A., 2001. Toxic Potency Assessment of Non- and Mono-ortho PCBs, PCDDs, PCDFs and PAHs in Northwest Mediterranean Sediments. *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, No. 18, pp.3589-3594.

ENVIRONNEMENT CANADA et CENTRE SAINT-LAURENT, 1992. Guide Méthodologique de Caractérisation des sédiments. Ministère des Approvisionnements et Services Canada, En40-412/1991F.

FALTA, R.W., 1998. Using phase diagram to predict the performance of cosolvent floods for NAPL remediation, *Groundwater Monitoring and Remediation*, Vol.18, No. 3, pp. 94-102.

FLINT, L.R. and HOWARTH, W.J., 1971. The collision efficiency of small particle with spherical air bubbles. *Chemical Engineering Science*, 26, pp. 1155-1168.

FLOTHMANN, D., HURTIG, H-W., KOHL, E.-G., RIPPEN, G. and SCHÖNBORN, W., 1985. Characterization and remediation of a waste site in Northern Germany. In: Assink, J.W. and Van Den Brink, W.J. (edition): *Contaminated Soil*. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht.

FRANÇOIS, J.-P and MOLYNEUX, H., 1995. Hydrocarbon fuels in Urban Ground Waters and Soils. *Environment Geology of Urban Areas*, pp. 129-143.

GOSSELIN, A., BLACKBURN, D. et BERGERON, M., 1997. Protocole d'évaluation de La traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques, 133p.

GOVERNEMENT DU QUÉBEC, 1997. Méthode d'analyse: sols, dosage des hydrocarbures pétroliers (C₁₀-C₅₀) (MA. 410-HYD.1.0). Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, 11p.

GOVERNEMENT DU QUÉBEC, 1999. Politique de protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. 124p.

HEPLER, L.G. and SMITH, R.G., 1994. The Alberta Oil Sands: Industrial Procedures for Extraction and some Recent Fundamental Research, AOSTRA, Technical Publication Series, 14, Alberta Oil Sands Technology and Research Authority

HERMANN, C.-U., WUERZ, U. and KAHLWEIT, M., 1978. The influence of ampholitic substances on the mutual solubilities in binary liquid systems (microemulsions). *Ber. Bunsenges, Physical chemistry*, Vol. 82. 560 p.

HEWITT, D., FORNASIERO, D. and RALTON, J., 1995. Bubble-particle attachment. *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions*, Vol. 91, No. 13, pp. 1997-2001.

HURTIG, H. W., KNACKER, H., SCHALLNASS, and ARENDT, G., 1988. In situ mobilization of residual oil in contaminated soil. Development of a method for selecting oil-mobilizing-surfactants. Contaminated Soil 88. K. Wolf, W.J. Van de Brink, and F.J. Colon. (Editions). Kluwer Academic Publishers, Vol. 1, pp. 921-928.

IMHOFF, P.T., GLEYZER, S.N. MCBRIDE, J.F., VANCHO, L.A. OKUDA, I. And MILLER, C.T., 1995. Cosolvent-enhanced remediation of residual dense nonaqueous phase liquids: Experimental investigation. Environmental Science and Technology, Vol. 29, No. 8, pp. 1966-1076.

JOHN, W.W., BAO, G., JOHNSON, W.P. and STAUFFER, T.B, 2000. Sorption of Nonionic Surfactant Oligomers to Sediment and PCE DNAPL: Effects on PCE Distribution between Water and Sediment. Environmental Science and Technology, Vol. 34, No. 4, pp. 672-679.

KAN, A. T., MCRAE, T. A. and TOMSON, M. B., 1992. Enhanced mobilization of residual aviation gasoline in sandy aquifer material by surfactant and co-solvent flush. Preprint extended abstracts. American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, Vol. 32, No. 1, pp. 939-943

KLASSEN, V.I. and MOKROUSOV, V.A., 1963. An Introduction to the Theory of Flotation, Butterworth, London.

KNICKERBOCKER, B.M., PESHECK, C.V., SCRIVEN, L.E. and DAVIS, H.T., 1979. Phase behavior of alcohol-hydrocarbon-brine mixtures. Journal of Physical Chemistry, Vol. 83, No. 15, pp. 1984-1990.

LAKE, L.W., 1989. Enhanced Oil Recovery. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 550p.

LUNN, S.R.D., KUEPER, D.H., 1996. Removal of DNAPL pools using upward ethanol floods. In Non-aqueous phase liquids (NAPLs) in subsurface environmental, proceedings of specialty conference held in conjunction with the ASCE National Convention, Washington, D.C., November 12-14, 1996, 345-256. New York: ASCE

LUNN, S.R.D., KUEPER, D.H., 1997. Removal of pooled dense, non-aqueous phase liquid from saturated porous media using upward gradient alcohol floods. Water Resources Research Institute.

LUTHY, R.G., DZOMBAK, D.A. PETERS, D. A., ALI, M. A. and ROY, S. B., 1992. Solvent extraction for coal tar. Report N° EPRITR-101845. Palo Alto, California: Electric Power Research Institute.

LYMAN, W. J., REEHL, W.F., ROSENBLATT, D.H., 1990. Handbook of chemical property Estimation Methods, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 9-2-9-63.

LYNCH, A.J., JOHNSON, N.W., MANLAPIG, E.V. and THORNE, C.G., 1981. Mineral and Coal Flotation Circuits, Their Simulation and Control and Development in Mineral Processing, D.W. Fuerstenau, Editor, Elsevier Science Publishers, Netherlands.

MARTEL, R. et GÉLINAS, P.J., 1996. Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers. *Ground Water*, Vol. 34, No. 1, pp. 143-154.

MARTEL, R., GÉLINAS, P.J., DESNOYERS, J.E. and MASSON, A., 1993. Phase diagrams to optimize surfactant solutions for oil and DNAPL recovery in aquifers. *Ground Water*, Vol. 5, No. 5, pp. 789-800.

MARTEL, R., GÉLINAS, P.J. and DESNOYERS, J.E., 1998a. Aquifers washing by micellar solutions: 1- Optimization of alcohol-surfactant-solvent solutions. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 29, pp. 319-346.

MARTEL, R., LEFEBVRE R. and GÉLINAS, P.J., 1998b. Aquifers washing by micellar solutions: 2- DNAPL recovery mechanisms for an optimized alcohol-surfactant-solvent solutions. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 30, pp. 1-31.

MARTEL, R., GÉLINAS, P.J., SAUMURE, L., 1998c. Aquifers washing by micellar solutions: 3-Field test at the Thouin Sand Pit (L'Assomption, Québec, Canada). *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 30, pp. 33-48.

MCDERMOTT, J.B., UNTERMAN, R., BRENNAN, M.J., BROOKS, R.E., MOBLEY, D.P., SCHWARTZ, C.C. and DIETRICH, D.K., 1989. Two strategies for PCB soil remediation: Biodegradation and surfactant extraction. *Environmental Progress*, Vol. 8, No. 1, pp. 46-51.

MILAZZO, J.T., 1993. Remediation of DNAPL-contaminated groundwater using alcohol flooding: Separate phase displacement vs. enhanced dissolution. M.S. thesis, Department of Environmental Systems Engineering, Clemson University, Clemson, South Carolina.

MYERS, D., 1992. *Surfactant Science and Technology*. 2nd Edition, New York, VCH Publishers, 333p.

NASH, J. and TRAVER, R.P., 1986. Field evaluation of in situ washing of contaminated soils with water/surfactants. Proceedings of the Twelfth Annual Research Symposium. EPA/600/9-86/022.

NASH, J. TRAVER, R.P. and DOWNEY, D.C., 1987. Surfactant enhanced in situ soil washing. USEPA/HWERL, Edison, NJ. September.

NASH, J.H., 1988. Field studies of in situ soil washing. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Edison, NJ. September.

NGUYEN, AV., RALSTON, J. and SCULZE, H.J., 1998. On modeling of bubble particle attachment probability in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 53, pp. 225-249.

NIEWIADOMSKI, M., HUPKA, J. BOKOTKO, R. and MILLER, J.D., 1999. Recovery of coke fine from fly ash by air sparged hydrocyclone flotation. *Fuel*, Vol. 78, pp.161-168.

PENNELL, K.D, ABRIOLA, L.M., DEKKER, T.J. and WEBER, W.J., 1992. Surfactant enhanced solubilization of entrapped dodecane in soil columns. Preprint extended abstracts. American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, Vol.32, No. 1, pp. 945-947.

PETERS, R.W., MONTEMAGNO, C.D., SHEM, L. and LEWIS, B.A., 1992. Surfactant screening of diesel-contaminated soil. *Hazardous Waste and Materials*, Vol. 9. No. 2, pp. 113-136.

PETERS, C.A., LUTHY, R.G., 1993. Coal tar dissolution in water miscible solvent: Experimental evaluation. *Environmental Science and Technology*, Vol. 27, pp. 2831-2843.

PETERS, C.A., LUTJY, R.G., 1994. Semi-empirical thermodynamic modeling of liquid-liquid phase equilibria: Coal tar dissolution in water-miscible solvents. *Environmental Sciences and Technology*, Vol. 28, No. 7, pp. 1661-1340.

POLAT, H. POLAT, M. and CHANDER, S., 1994. "Deep cleaning of hvA bituminous coal using a polyethylene oxide/polypropylene oxide block co-polymer," American Science Publishers, pp. 161-170.

PITTER, P., CHUDOBA, J., 1990. Biodegradability of organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press, Boca Raton, 306p.

POLAT, M. and CHANDER, S., 1998. Interaction between physical and Chemical variables in the flotation of low rank coals. *Mineral and Metallurgical Processing*, pp. 41-47.

QUIRION, F. and DESNOYERS, J.E., 1984. Effect of alcohols and surfactants on the Lowering of the interfacial tension water and benzene: a correlation with phase diagrams. *Aostr Journal of Research*. Vol. 1, No. 2. pp. 121-126.

REAY, D. and RATACLIFF, G.A., 1975. Experimental resting of the hydrodynamic collision model of fine particle flotation. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 53, pp. 481-486.

RAO, P.S.C, ANNABLE, M.D., SILLAN, R.K., DAI, D., HATFIELD, K, GRAHAM, W.D., WOOD, A.L. and ENFIELD, C.G., 1997. Field-scale evaluation of in situ cosolvent flushing for enhanced aquifer remediation. *Water Resources Research*, Vol. 33, No.12, pp. 2678-2686.

ROSEN, M.J., 1975. Adsorption at Interface: Electrical Double Layer. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 52, pp. 431 p.

ROSEN, M.J., 1989. *Surfactant and Interfacial Phenomena*. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY. 431 p.

ROUX-DESRANGES, G., ROUX, A.H., GROLIER, J.-P. and VIALLARD, A., 1981. Apparent molal heat capacities of microemulsions. *Journal of Colloid Interface Science*, Vol.84, pp.536.

ROY, S.B., DZOMBAK, D.A. and ALI, M.A., 1995. Assessment of in situ solvent extraction for remediation of coal tar sites: Column studies. *Water Environment Research* Vol. 67, No. 1, pp. 4-14.

SALE, T., PIONTEK, K. and MALCOM. P., 1989. Chemical enhanced in situ soil washing. *Proceedings of the Conference on In: Petroleum Hydrocarbons and Organics Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration*. NWWA/API, Houston, TX, November 1989. pp. 486-502.

SCHRAMM, L.L., SMITH, R.G. and STONE, J.A., 1985. The Influence of Natural Surfactants Concentration on the Hot Water Process for Recovering Bitumen from Athabasca Oil Sands. *AOSTRA, Journal of Research*, Vol. 1, pp. 5-13.

SCHRAMM, L.L. and KWAK, J.C.T., 1988. The Rheological Properties of an Athabasca Bitumen and some Bituminos Mixtures and Dispersion. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, Vol. 27, No. 1, pp. 26-35.

SARBAR, M., BROCHU, C., BOISVERT, M. and DESNOYERS, J.E., 1984. Tar sand extractions with microemulsions and emulsions. microemulsions: 2- The dispersion of bitumen in microemulsions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 62, pp.267-277.

SCHOLZ, R. and MILANOWSKI, J., 1983. Mobile system for extracting spilled hazardous materials from excavated soil, EPA-600/2-83-100.

SHERGOLD, H.L., 1976. "Two-Liquid Flotation for the treatment of Mineral Slimes," *Industrie Minérale-Minéralurgie*, Vol.3, pp. 192-205.

SHERGOLD, H.L. et STRATTON-CRAWLEY, R., 1981. Extraction of titanium dioxide into oil from anionic surfactant solutions. *Colloids Surfaces*, Vol.3, pp. 253-265.

SITAR, N., HUNT, J.R., and UDELL, K.S., 1987. Movement of nonaqueous liquids in groundwater Proceeding in Geotechnical practice Waste Dispersion. 87/GT Division. ASCE/Ann Arbor, MI.

SMITH, P.G. and WARREN, L.J., 1989. "Entrainment of particles into flotation froths," Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol.5, pp. 123-145.

SOCIETY OF MINING ENGINEERS (SME), 1985. Flotation. In: SME Mineral Processing Handbook, section 5. Arbiter, N (edition), Society of Mining Engineers, New York.

SOMASUNDARAN, P., ZHANG, L., ZHENG, J., OSOSKOV, V. and CHOU, C.C., 1997. Removal of nonvolatile hydrophobic compounds from soil by flotation. I. Laboratory investigation using a mechanical agitated machine. Advances in Environmental Research, Vol. 1, No. 2, pp.157-165.

STINSON, M.K., SKOVRONEK, H.S. and ELLIS, W.D., 1992. EPA SITE demonstration of the Bio Trol soil washing process. Journal of Air Waste Management Association, 42p.

SURRY, K.N., 1993. Recovery of hydrocarbons from hydrocarbon contaminated sludge. US Patent, No 5. 242/580.

SWISHER, R.D., 1987. Surfactant biodegradation, second edition, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, pp. 7-8.

SZEJA, W., WASILEWSKI, P., SWARYCZEWSKI, Z. and HEHLMANN, J., 1996. Remediation of soil contaminated by hydrocarbons. Polish Journal of Applied Chemistry, Vol. 40, No. 3, pp. 289-294.

TAGUCHI, G., 1988. System of Experimental Design. White Plains, UNIPUB/Kraus, International Publications, 2 Vol.,1189p.

TEXAS RESEARCH INSTITUT (TRI), 1985. Test Results of Surfactant Enhanced Gasoline Recovery in a Large-Scale Model Aquifer. American Petroleum Institute, Washington, DC. API Publication 4390.

TORONTO HARBOUR COMMISSIONERS (THC), 1993. Soil Recycle Treatment Train: Applications Analysis Report, 51p.

TRAHAR, W.J., 1981. "A rational interpretation of the role of particle size in flotation," International Journal of Mineral Processing, Vol. 8, pp.289-327.

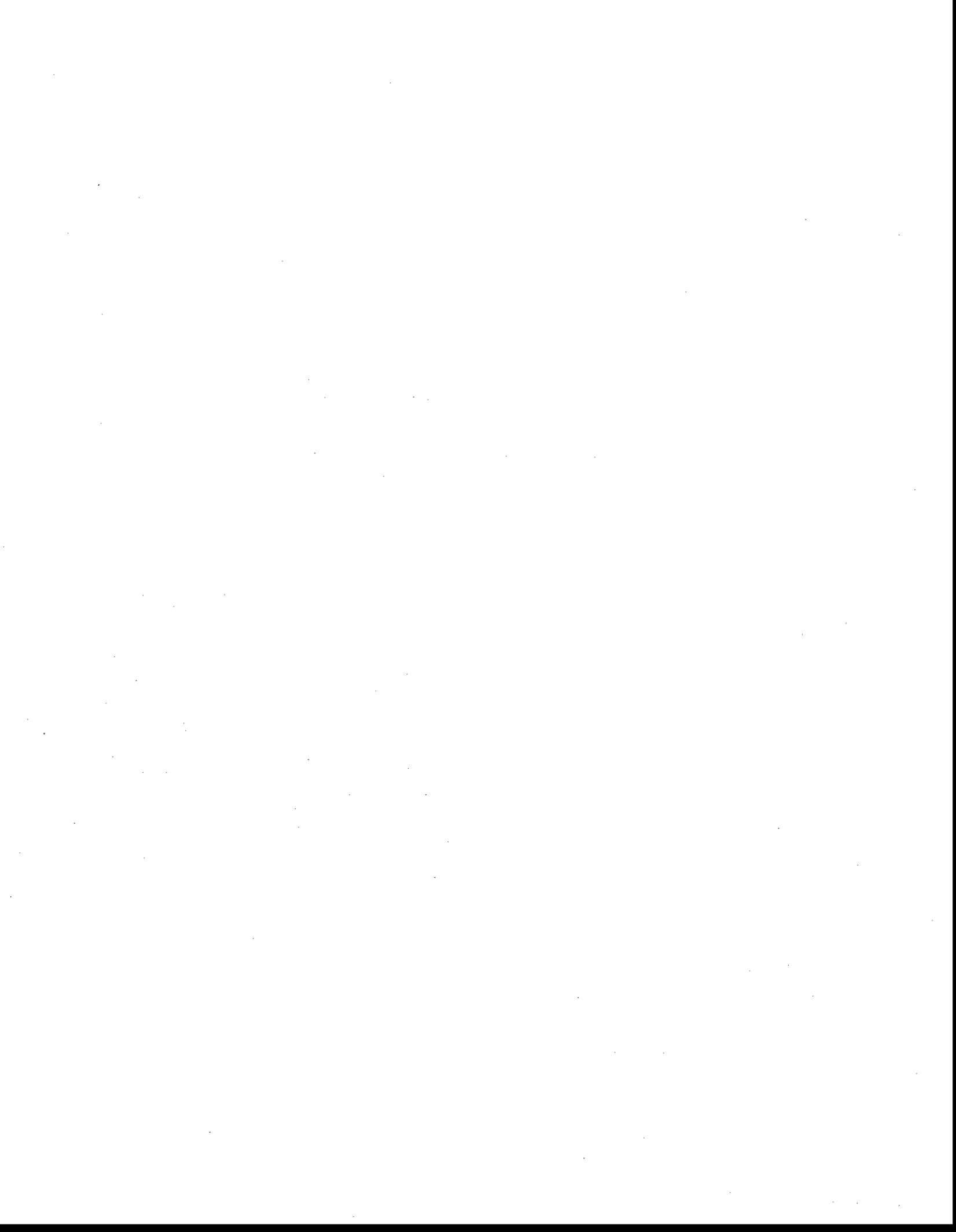
UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 1987. Field studies of in situ soil washing. EPA 600/2-87-110, 56p.

- USEPA, 1989. "Innovative Technology: Soil Washing," USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, PB90-274184, Fact Sheet Number 9200.5-250FS.
- USEPA, 1990. "Status of state involvement in the Superfund program FY 80 to FY 89," EPA/540/8-90/055.
- USEPA, 1993a. Selecting Remediation Techniques for Contaminated Sediment. EPA 832/B93/001.
- USEPA, 1994. Superfund Innovative Technology Evaluation Program. Technology Profiles Seventh Edition, SITE, EPA 540-R94-526.
- USEPA, 1995. Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment and Clean up of Contaminated Land and Groundwater (Phase II). NATO/CCMS Pilot Study, Interim Status Report Number 203, EPA 542-R95-006.
- USEPA, 1997. National Conference on Management and Treatment of contaminated Sediments, Proceedings Cincinnati, OH, EPA 625-R-98-001, 144p.
- USEPA, 1998. EPA's Contaminated Sediment management Strategy. EPA-823-R-98-001, 105p.
- USEPA, 2001. The Citizen's Guide Series "A Citizen's Guide to Solidification/Stabilization", 5p.
- VAN RIJT, C., 1993. Cleaning contaminated sediment by separation on the basis of particle size. *Water Science and Technology*, Vol.28, No. 8-9, pp. 283-295.
- VARADARAJ, R., 1995. Decontamination of hydrocarbon containing substrates, US Patent # 5, 417, 864 (Cl. 210-703).
- WARDLAW, N.C, and MCKELLAR, M., 1985. Oil blob populations and mobilization of trapped oil in unconsolidated packs. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 63, pp. 525-332.
- WILLS, B.A., 1992. *Mineral Processing Technology*, Oxford: Pergamon Press 855 p.
- WEBER, M.E., 1981. Collision efficiencies for small particles with a spherical collector at intermediate Reynolds numbers. *Journal of Separation Process*, Vol. 2, pp. 29-33.
- WEBWE, M.E. and PADDOCK, D., 1983. Interceptional and gravitational collision efficiencies for single collectors at intermediate Reynolds numbers. *Journal collection of International Science*, Vol. 94, pp. 328-335.

WILICHOWSKI, M, VENGHAUS, T. and WERTHER, J., 1998. Flotation as a process step in the treatment of soil contaminated with mineral oils. *Environmental Technology*, Vol.19, pp.801-810.

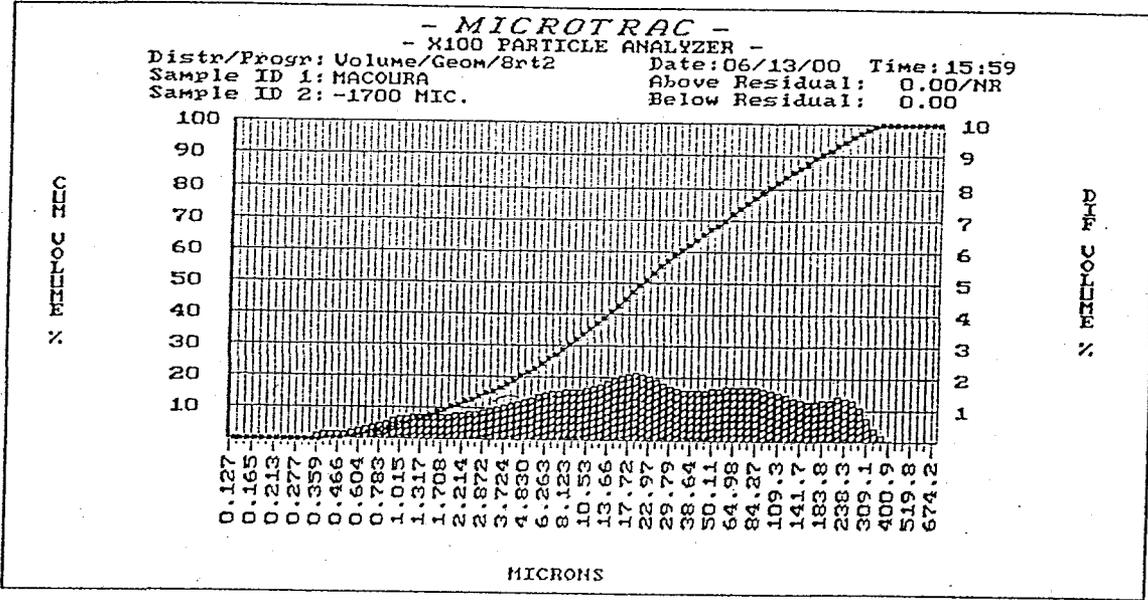
ZHOU M. and RHUE, D.R., 2000. Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization. *Environmental Science and Technology*, Vol. 34, No. 10, pp. 1985-1990.

ZHOU, Z., XU, Z. and MASLIYAH, J., 2000. Effect of natural surfactant released from Athabasca oil sand on air holdup in a water column. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 78. No. 4, pp. 617-624.



ANNEXE A

Résultats de la granulométrie au laser (COREM)



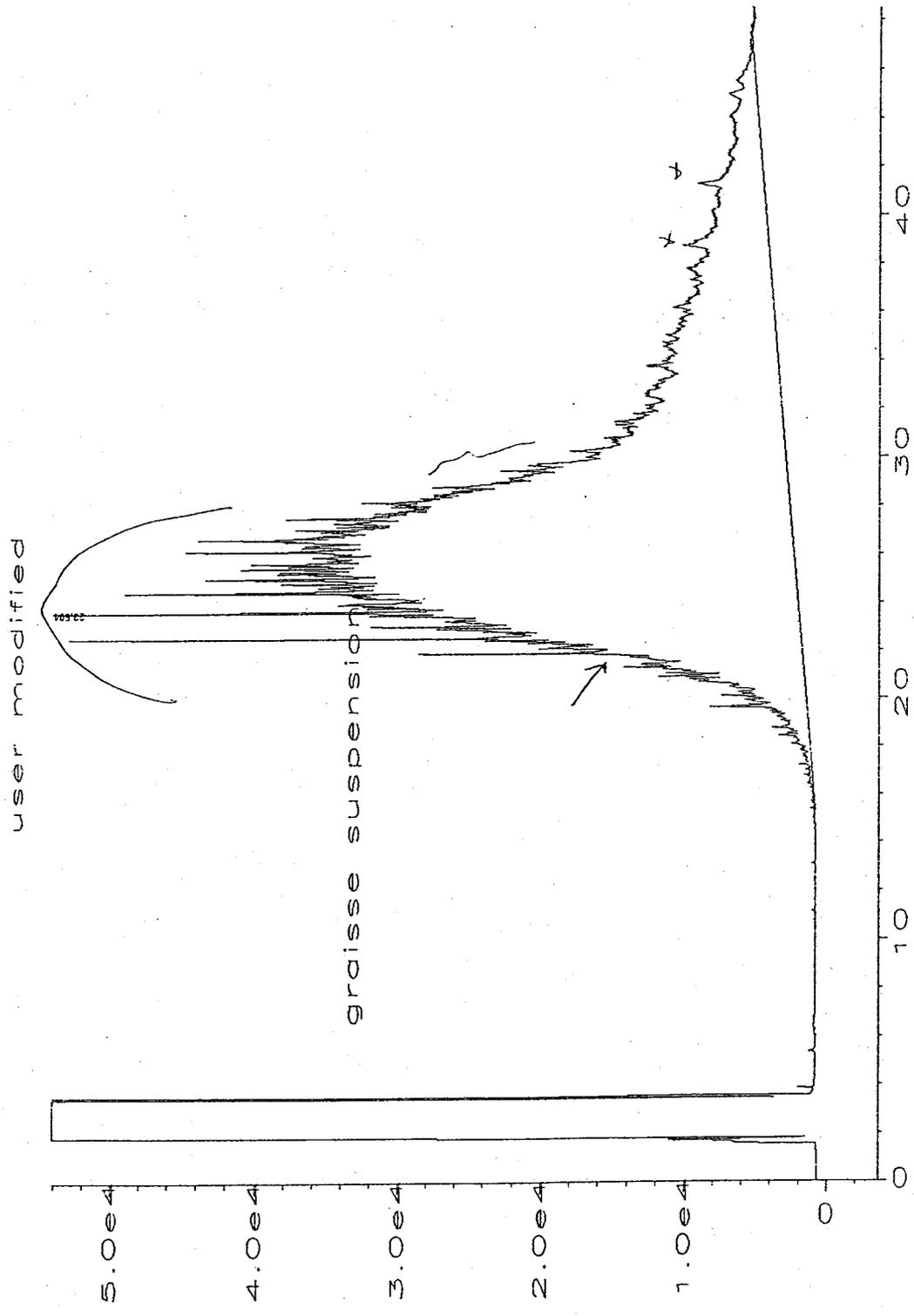
- MICROTRAC X100 PARTICLE ANALYZER -
Percent Passing Data
Version 6.13

- COREM -		ASVR Parameters	
		Flow Rate: n/a	
		Ultrasonic Power: n/a watts	
		Ultrasonic Time: n/a seconds	
Meas/Pres #: 188 - 1		Param #2: 0.000	Lot code: BF/MM
Param #1: 0.000		Param #3: 0.000	Account#: 982M054
Id #1: MACOURA		Summary Data	
Distrib. Format: Volume		dv = 0.1215	
Filter: On		10% = 1.862	
Run Time: 30 seconds		50% = 20.79	
Run Number: Avg of 3 runs		90% = 168.8	
Transmission: 0.89		nv = 54.65	
Laser Int: 1.002/1.001/1.009		mw = 0.655	
Residuals: Disabled		ma = 5.378	
Above Residual: 0.00		ca = 1.116	
Below Residual: 0.00		sd = 56.03	
Id #2: -1700 MIC.		Date: 06/13/00 Time: 15:59	
		Chan. Progression: Geom/Srt2	
		Upper Channel Edge: 704.0	
		Lower Channel Edge: 0.122	
		Number of Channels: 100	
		Fluid Refractive Index: n/a	
		Particle Transparency: Absorb	
		Spherical Particles: n/a	
		Part. Refractive Index: n/a	

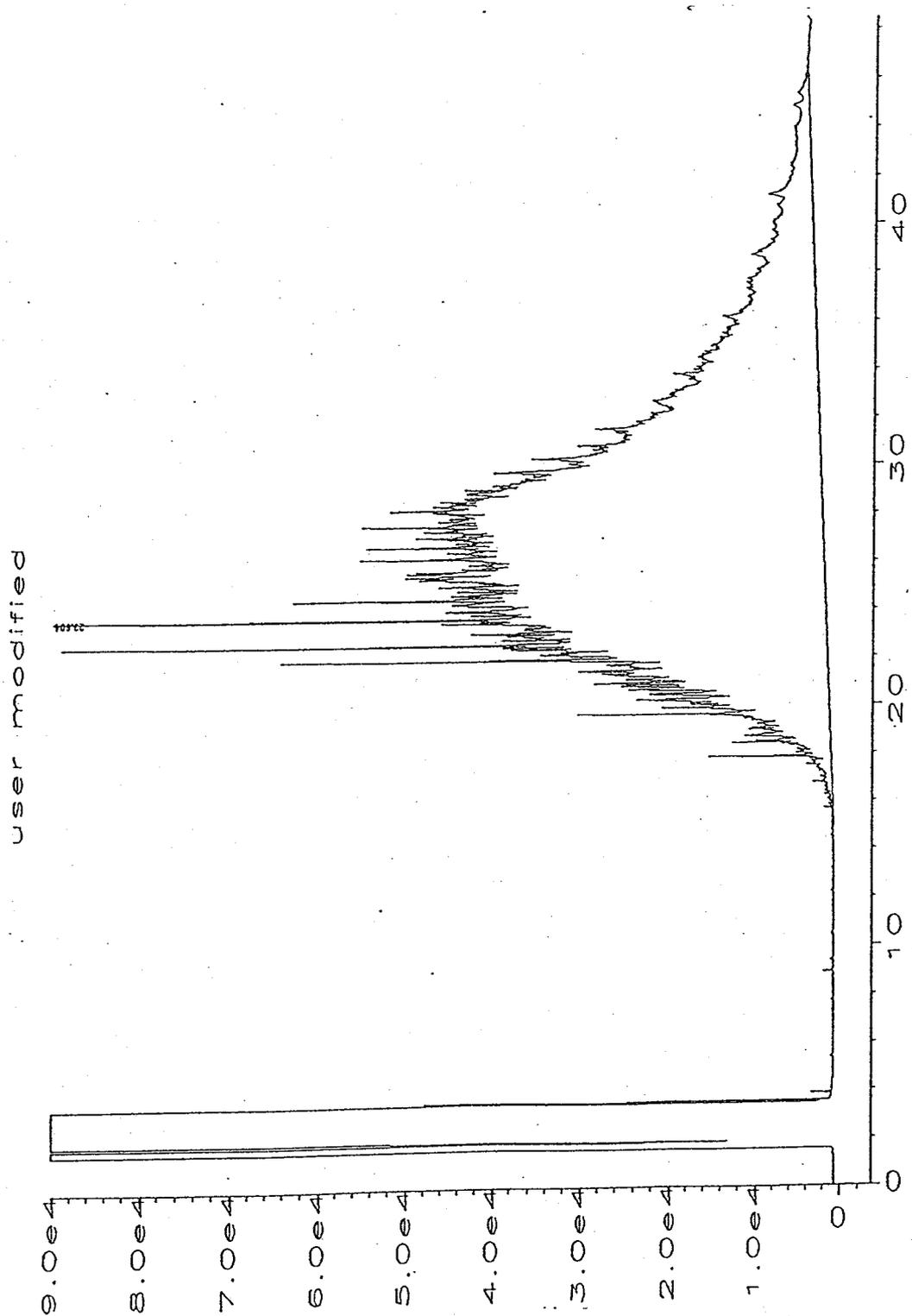
ch top	%pass	%-chn	ch top	%pass	%-chn	ch top	%pass	%-chn	ch top	%pass	%-chn
704.0	100.00	0.00	80.70	77.22	1.75	9.250	32.23	1.62	1.060	4.92	0.70
645.6	100.00	0.00	74.00	75.47	1.75	8.482	30.61	1.60	0.972	4.22	0.64
592.0	100.00	0.00	67.86	73.72	1.74	7.778	29.01	1.58	0.892	3.58	0.58
542.9	100.00	0.00	62.23	71.98	1.71	7.133	27.43	1.55	0.818	3.00	0.50
497.8	100.00	0.00	57.06	70.27	1.67	6.541	25.88	1.50	0.750	2.50	0.44
456.5	100.00	0.00	52.33	68.60	1.64	5.998	24.38	1.43	0.688	2.06	0.38
418.6	100.00	0.06	47.98	66.96	1.61	5.500	22.95	1.36	0.630	1.68	0.32
383.9	99.94	0.20	44.00	65.35	1.59	5.044	21.59	1.28	0.578	1.36	0.29
352.0	99.74	0.46	40.35	63.76	1.59	4.625	20.31	1.21	0.530	1.07	0.25
322.8	99.28	0.76	37.00	62.17	1.62	4.241	19.10	1.15	0.486	0.82	0.23
296.0	98.52	1.10	33.93	60.55	1.66	3.889	17.95	1.09	0.446	0.59	0.21
271.4	97.42	1.31	31.11	58.89	1.73	3.566	16.86	1.05	0.409	0.38	0.22
248.9	96.11	1.40	28.53	57.16	1.82	3.270	15.81	1.00	0.375	0.16	0.16
228.2	94.71	1.42	26.16	55.34	1.93	2.999	14.81	0.96	0.344	0.00	0.00
209.3	93.29	1.36	23.99	53.41	2.03	2.750	13.85	0.91	0.315	0.00	0.00
191.9	91.93	1.31	22.00	51.38	2.11	2.522	12.94	0.88	0.289	0.00	0.00
176.0	90.62	1.29	20.17	49.27	2.15	2.312	12.06	0.84	0.265	0.00	0.00
161.4	89.33	1.29	18.50	47.12	2.13	2.121	11.22	0.82	0.243	0.00	0.00
148.0	88.04	1.34	16.95	44.99	2.07	1.945	10.40	0.80	0.223	0.00	0.00
135.7	86.70	1.41	15.55	42.92	1.99	1.783	9.60	0.79	0.204	0.00	0.00
124.5	85.29	1.46	14.27	40.93	1.89	1.635	8.81	0.79	0.187	0.00	0.00
114.1	83.81	1.55	13.08	39.04	1.79	1.499	8.02	0.79	0.172	0.00	0.00
104.7	82.26	1.63	12.00	37.25	1.72	1.375	7.23	0.79	0.158	0.00	0.00
95.96	80.63	1.69	11.00	35.53	1.67	1.261	6.44	0.77	0.145	0.00	0.00
88.00	78.94	1.72	10.09	33.86	1.63	1.156	5.67	0.75	0.133	0.00	0.00

ANNEXE B

**Profils chromatographiques des principaux produits pétroliers contaminant les
sédiments (MENV)**



Sig. 1 in C:\HP\CHEM\1\DATA\NONH17800\016F0701.D



Sig. 1 in C:\HPCHEM\1\DATA\NONH17800\002F0201.D

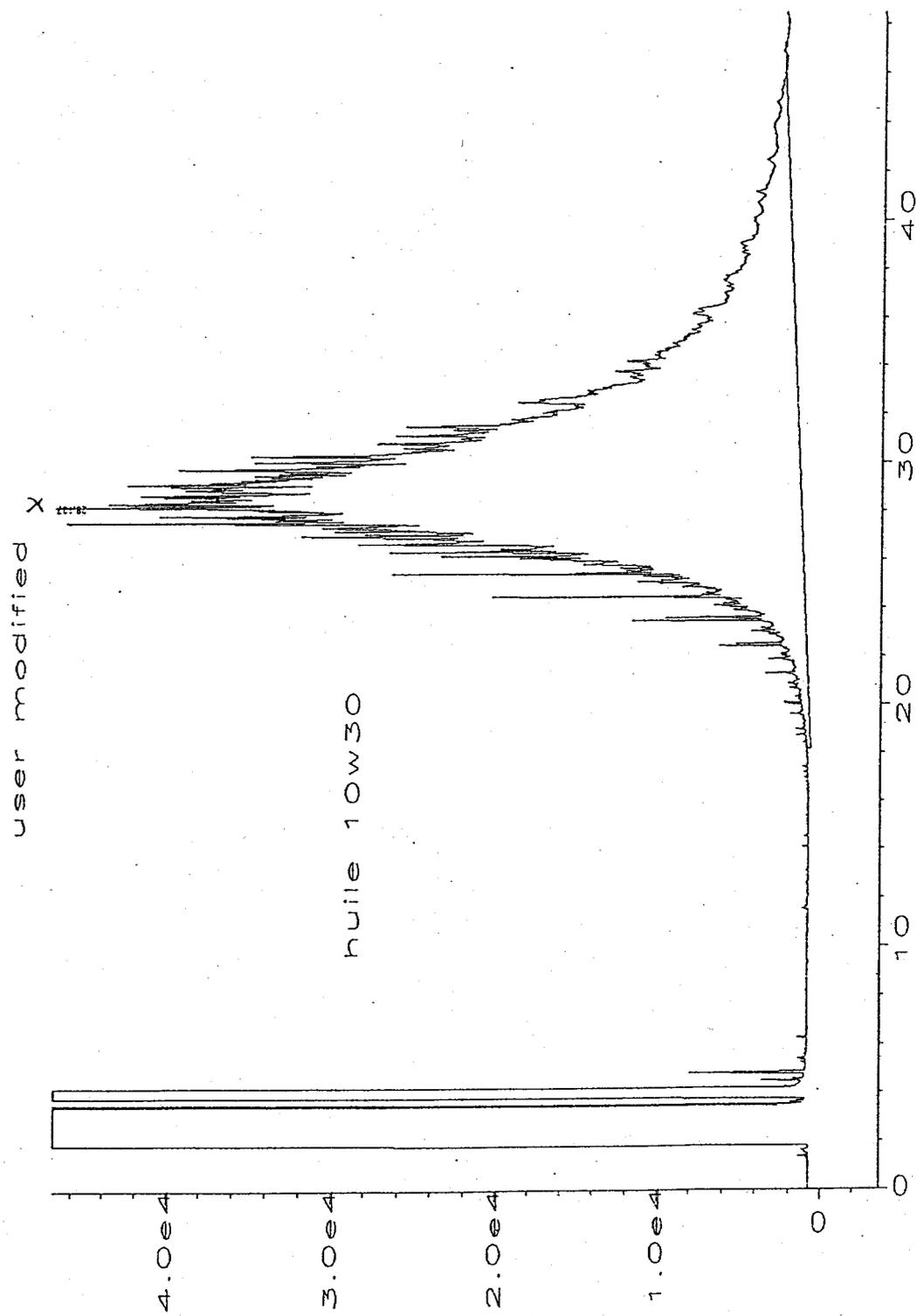


Fig. 1 in C:\HIPCHEM\1\DATA\ONH17800\021F0601.D

ANNEXE C

Certificat d'identification des produits pétroliers (MENV)



CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE
ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC

LABORATOIRS DE LA QUALITÉ DU MILIEU
2700, Einstein, Ste-Foy (Qué) G1P 3W8
TÉL: (418) 643-8225 FAX: (418) 643-9023

CERTIFICAT D'ANALYSE
CHIMIE ORGANIQUE

NUMÉRO DE LABORATOIRE: 74656

CLIENT: I.N.R.S. (Géoressources)
2700 Einstein, Ste-Foy, G1P 3W8
PROJET: 2000-9925-001 I.N.R.S. (ident. prod. pétr.)
RESPONSABLE: Mario Bergeron
PRÉLEVEUR: Macoura Koné
DATE DE PRÉLEVEMENT: 2000/05/22
DATE DE RÉCEPTION: 2000/05/23
ENDROIT: INRS-GEO RESSOURCES
NATURE: Sol
TEMPS (hre): 5,83

BOUTEILLE NO.:

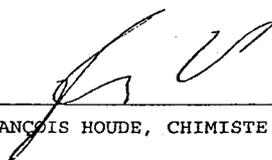
PARAMETRE (S)	Méthode:	RÉSULTAT (S)	UNITÉ DE MESURE
Identification de produits pétroliers			
Diésel ou huile à fournaise		<10	mg/Kg
Décapant pour peinture (type Varsol)		<10	mg/Kg
Essence		<10	mg/Kg
Huile ou graisse lubrifiante ou isolante		VR	
Kérosène		<10	mg/Kg
Naphte		<10	mg/Kg

Le chromatogramme présente des similitudes à la graisse à suspension et à l'huile à moteur. Il s'agit probablement d'un des deux lubrifiant ou du mélange des deux. Le résultat semi-quantitatif est d'environ 10 000 mg/kg.

VR: Voir remarque

CERTIFICAT EMIS LE : 2000/06/27

J'atteste avoir formellement constaté ces faits


FRANÇOIS HOUDE, CHIMISTE

Ce certificat ne doit être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Page 1 de 1

ANNEXE D

Certificat d'analyse des HAP et BPC dans les sédiments (MENV)

CERTIFICAT D'ANALYSE
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Sainte-Foy, le 05-04-01

PROJET : 2000-9925-002 INRS (sédiments HAP et BPC)
 ÉCHANTILLON PRÉLEVÉ LE : 30-01-01
 DATE DE RÉCEPTION : 30-01-01
 NATURE DE L'ÉCHANTILLON : Sédiment
 NOM DU PRÉLEVEUR : Macoura Koné
 ENDROIT DE PRÉLÈVEMENT : Sédiments
 DIRECTION : Centre d'expertise en analyse environnementale
 RESPONSABLE : Clientèle externe
 NUMÉRO DE L'ÉCHANTILLON : 91566
 NUMÉRO DU CONTENANT :

<u>COMPOSÉ</u>	<u>RÉSULTAT</u>	<u>LDM</u>
naphtalène	210 µg/kg	20 µg/kg
acénaphylène	70 µg/kg	20 µg/kg
acénaphène	290 µg/kg	20 µg/kg
fluorène	490 µg/kg	20 µg/kg
phénanthrène	1900 µg/kg	20 µg/kg
anthracène	520 µg/kg	20 µg/kg
fluoranthène	2100 µg/kg	20 µg/kg
pyrène	3800 µg/kg	20 µg/kg
benzo(c)phénanthrène	270 µg/kg	20 µg/kg
benzo(a)anthracène	1200 µg/kg	20 µg/kg
chrysène	2300 µg/kg	20 µg/kg
benzo(b)+benzo(j) fluoranthène	1400 µg/kg	20 µg/kg
benzo(k)fluoranthène	1100 µg/kg	20 µg/kg
7,12-diméthylbenz(a)anthracène	RND µg/kg	20 µg/kg
benzo(e)pyrène	1700 µg/kg	20 µg/kg
benzo(a)pyrène	1100 µg/kg	20 µg/kg
pérylène	410 µg/kg	20 µg/kg
3-méthylcholanthrène	RND µg/kg	20 µg/kg
indeno(1,2,3-cd)pyrène	1600 µg/kg	20 µg/kg
dibenzo(a,h)anthracène	300 µg/kg	20 µg/kg
benzo(g,h,i)pérylène	890 µg/kg	20 µg/kg
dibenzo(a,i)pyrène	260 µg/kg	40 µg/kg
dibenzo(a,e)pyrène	110 µg/kg	40 µg/kg
dibenzo(a,t)pyrène	81 µg/kg	40 µg/kg
dibenzo(a,h)pyrène	RND µg/kg	40 µg/kg

Commentaires:

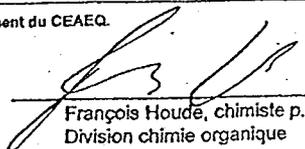
RND: Résultat non-disponible, difficulté technique

ND: non-déecté

LDM: Limite de détection de la méthode.

La reproduction de certificat d'analyses est interdite sans le consentement du CEAÉQ.

J'atteste avoir formellement constaté ces faits,


 François Houde, chimiste p.
 Division chimie organique

CERTIFICAT D'ANALYSE
Biphényles polychlorés (par congénères)

Sainte-Foy, le 5 avril 2001

PROJET : 2000-9925-002 INRS (sédiments HAP et BPC)
 ÉCHANTILLON PRÉLEVÉ LE : 30 janvier 2001
 DATE DE RÉCEPTION : 30 janvier 2001
 NATURE DE L'ÉCHANTILLON : Sédiment
 NOM DU PRÉLEVEUR : Macoura Koné
 ENDROIT DE PRÉLÈVEMENT : Sédiments
 DIRECTION : Centre d'expertise en analyse environnementale
 RESPONSABLE : Clientèle externe
 NUMÉRO DE L'ÉCHANTILLON : 91566
 NUMÉRO DU CONTENANT :

<u>COMPOSÉS</u>	<u>CONCENTRATION</u>	<u>LIMITE DE DÉTECTION, LDM</u>
IUPAC # 8	< 10 µg/kg	< 10 µg/kg
IUPAC # 15	< 10 µg/kg	< 10 µg/kg
IUPAC # 18	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 17	< 10 µg/kg	< 10 µg/kg
IUPAC # 16+32	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 28+31	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 33	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 22	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 52	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 49	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 44	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 74	< 10 µg/kg	< 10 µg/kg
IUPAC # 70	< 10 µg/kg	< 10 µg/kg
IUPAC # 66	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 95	130 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 101	160 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 99	39 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 87	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 110	110 µg/kg	< 10 µg/kg
IUPAC # 82	< 10 µg/kg	< 10 µg/kg
IUPAC # 118	43 µg/kg	< 10 µg/kg
IUPAC # 105	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 151	82 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 149	220 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 153	290 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 132	66 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 138	260 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 158	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 128	< 30 µg/kg	< 30 µg/kg
IUPAC # 156	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg

Service d'analyse et d'étude de la qualité du milieu
2700 Einstein, Sainte-Foy, G1P 3W8
(418) 643-8225

IUPAC # 169	< 10 µg/kg	< 10 µg/kg
IUPAC # 187	93 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 183	39 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 177	57 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 171	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 180	140 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 191	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 170	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 189	< 30 µg/kg	< 30 µg/kg
IUPAC # 195	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 194	< 30 µg/kg	< 30 µg/kg
IUPAC # 205	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 208	< 20 µg/kg	< 20 µg/kg
IUPAC # 206	< 40 µg/kg	< 40 µg/kg
IUPAC # 209	< 30 µg/kg	< 30 µg/kg
TOTAL DES CONGÉNÈRES IDENTIFIÉS	1729 µg/kg	

POURCENTAGE DE RECOUVREMENT DES ÉTALONS D'EXTRACTION	
IUPAC # 34	72 %
IUPAC # 109	76 %
IUPAC # 207	63 %

NUMÉRO DE L'ÉCHANTILLON : 91566

Commentaires:

La reproduction de certificat d'analyses est interdite sans le consentement du CEAEQ.

J'atteste avoir formellement constaté ces faits,

François Houde, chimiste p.
Division chimie organique

ANNEXE E

Certificat d'analyse des composés inorganiques des sédiments (INRS-ETE)

Service des Laboratoires

Nom du client	Macoura	Préparations	I. Bélanger	APPAREIL UTILISÉ
Projet	Majeurs et traces	Analyses	I. Bélanger	Fusion métaborate
Nom du lot		Rapport	R. Gosselin	ICP-AES
Numéro laboratoire		Vérification	R. Gosselin	
Type échantillons	Sédiment	Date de remise	11-févr-02	
Remarques	Valeurs soulignées dépasse les standards de calibration			
Element-oxyde	Raie analytique	Unité	Limite acceptée(dilution 500x)	
	Dilution	Dil/1000	Sédiment nature	
	Total	%	0,5118	
	Loi	%	97,8	
Al2O3	Al_396.153	%	0,015	17,2
CaO	Ca_317.933	%	0,0015	10,4
Fe2O3T	Fe_238.204	%	0,02	8,79
K2O	K_766.490	%	0,005	5,54
MgO	Mg_280.271	%	0,0005	2,07
MnO	Mn_257.610	%	0,0005	2,42
Na2O	Na_589.592	%	0,0025	,0863
P2O5	P_213.617	%	0,025	1,60
S	S_180.669	%	0,005	,618
SiO2	Si_212.412	%	0,005	,460
TiO2	Ti_334.940	%	0,005	46,8
As	As_193.696	ppm	60	,579
Ba	Ba_455.403	ppm	1	73,3
Cd	Cd_226.502	ppm	20	<u>2085,</u>
Co	Co_230.786	ppm	10	< 20,5
Cr	Cr_205.560	ppm	10	18,0
Cu	Cu_324.752	ppm	5	842,
Ni	Ni_231.604	ppm	25	5533,
Sc	Sc_361.383	ppm	0,25	230,
Sr	Sr_421.552	ppm	1	9,42
V	V_292.402	ppm	3	390,
Zn	Zn_213.857	ppm	3	95,0
				771,

ANNEXE F

**Certificat d'analyse de l'évaluation de la teneur des produits pétroliers dans les
sédiments échantillonnés (MENV)**

NUMÉRO DE LABORATOIRE: 53353

CLIENT: I.N.R.S.
2700 Einstein
Ste-Foy, Qc
G1P 3W8, Tél.: (418) 654-2548

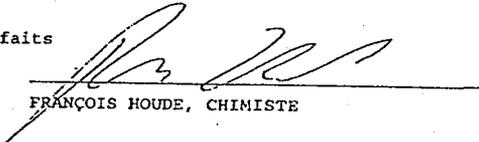
PROJET: 2001-9925-003 INRS
RESPONSABLE: Clientèle externe
PRÉLEVEUR: Macouna Koné
DATE DE PRÉLEVEMENT: 2001/11/19
DATE DE RÉCEPTION: 2001/11/20
ENDROIT PRÉLEVEMENT: Echantillons de sol
NATURE: Sol
TEMPS (hre): 5,00

BOUTEILLE NO.: COTL2

PARAMÈTRE (S)	Méthode: MA. 400-HYD. 1.0	RÉSULTAT (S)	UNITÉ DE MESURE
Hydrocarbures pétroliers (C10 à C50)		15000	mg/Kg

CERTIFICAT EMIS LE : 2002/01/08

J'atteste avoir formellement constaté ces faits


FRANÇOIS HOUDE, CHIMISTE

ANNEXE G

**Résultats complets de l'optimisation du lavage réalisée à l'aide de la méthode de
Taguchi, 1988**

	taux enl.	conc. Sur.		type sur.	
1	7,95	0,1	9,2875	OT	47,9775
2	13,55	0,3	41,2025	SAS	48,335
3	7,46	0,5	69,3925	X-114	53,1575
4	8,19	1	74,165	1586	44,5775
5	41,84				
6	63,47	temps d'ag.		cdt. Opt.	96,4325
7	26,07				
8	33,43	10	48,4175		
9	72,21	20	50,2775		
10	65,57	30	47,0625		
11	69,76	40	48,29		
12	70,03				
13	71,67	ratio s/l			
14	58,52				
15	84,96	10	55,6725		
16	81,51	20	52,595		
moyenne	48,511875	30	42,905		
st	11998,96524	40	42,875		
sconc.sur	10744,24752				
st.a.	21,10501875	vit. Ag.			
s ratio s/l	524,6314688				
s vit. Agitation	559,4693188	1700	40,6425		
s type sur.	115,1371532	2200	47,1025		
somme si	11964,59048	2700	49,095		
se	34,37476553	3200	57,2075		
Ve	0				
sconc.sur'	10744,24752				
st.a.'	21,10501875				
s ratio s/l '	524,6314688				
s vit. Agitation '	559,4693188				
s type sur. '	115,1371532				
rconc.sur	89,54311726				
rt.a.	0				
rratio s/l	4,372305929				
rvit.ag.	4,662646381				
rtype.sur	0				
re	1,421930425				
s'e	34,37476553				

ANNEXE H

Résultats complémentaires sur l'optimisation du lavage

	taux enl.	conc. Sur.		type sur.	
	1	7.95	0.1	9.2875	OT 47.9775
	2	13.55	0.3	39.545	SAS 48.335
	3	7.46	0.5	69.3925	X-114 51.5
	4	8.19	1	74.165	1586 44.5775
	5	41.84			
	6	56.84	temps d'ag.		cdt. Opt. 91.46
	7	26.07			
	8	33.43	10	48.4175	
	9	72.21	20	48.62	
	10	65.57	30	47.0625	
	11	69.76	40	48.29	
	12	70.03			
	13	71.67	ratio s/l		
	14	58.52			
	15	84.96	10	54.015	
	16	81.51	20	52.595	
moyenne		48.0975	30	42.905	
st		11841.8301	40	42.875	
sconc.sur		10849.41175			
st.a.		5.93475	vit. Ag.		
s ratio s/l		437.9235			
s vit. Agitation		452.40725	1700	40.6425	
s type sur.		147.8795766	2200	47.1025	
somme si		11893.55683	2700	49.095	
se		-51.72672656	3200	55.55	
Ve		0			
sconc.sur'		10849.41175			
st.a.'		5.93475			
s ratio s/l'		437.9235			
s vit. Agitation'		452.40725			
s type sur. '		147.8795766			
rconc.sur		91.61938365			
rt.a.		0			
r ratio s/l		3.698106596			
rvit.ag.		3.82041666			
r type sur		0			
re		0.862093098			
s'e		-51.72672656			

ANNEXE I

Résultats complémentaires sur l'optimisation du lavage

	taux enl.	conc. Sur.		type sur.	
1	7.95	0.1	9.2875	OT	47.9775
2	13.55	0.3	39.84	SAS	48.335
3	7.46	0.5	69.3925	X-114	51.795
4	8.19	1	74.165	1586	44.5775
5	41.84				
6	58.02	temps d'ag.		cdt. Opt.	92.345
7	26.07				
8	33.43	10	48.4175		
9	72.21	20	48.915		
10	65.57	30	47.0625		
11	69.76	40	48.29		
12	70.03				
13	71.67	ratio s/l			
14	58.52				
15	84.96	10	54.31		
16	81.51	20	52.595		
moyenne	48.17125	30	42.905		
st	11863.76778	40	42.875		
sconc.sur	10829.48893				
st.a.	7.428925	vit. Ag.			
s ratio s/l	452.149875				
s vit. Agitation	470.256225	1700	40.6425		
s type sur.	140.6892973	2200	47.1025		
somme si	11900.01325	2700	49.095		
se	-36.24547227	3200	55.845		
Ve	0				
sconc.sur'	10829.48893				
st.a.'	7.428925				
s ratio s/l'	452.149875				
s vit. Agitation'	470.256225				
s type sur.'	140.6892973				
rconc.sur	91.2820373				
rt.a.	0				
rratio s/l	3.811182784				
rvit.ag.	3.963801668				
rtype.sur	0				
re	0.942978252				
s'e	-36.24547227				

ANNEXE J

Certificat d'analyse de l'évaluation de la teneur en hydrocarbures du rejet de lavage

(MENV)

**CERTIFICAT D'ANALYSE
 CHIMIE ORGANIQUE**

LABORATOIRE DE LA QUALITÉ DU MILIEU
 2700, Einstein, Ste-Foy (Qué) G1P 3W8
 TÉL: (418) 643-8225 FAX: (418) 643-9023

NUMÉRO DE LABORATOIRE: 53352

CLIENT: I.N.R.S.
 2700 Einstein
 Ste-Foy, Qc
 G1P 3W8, Tél.: (418) 654-2548

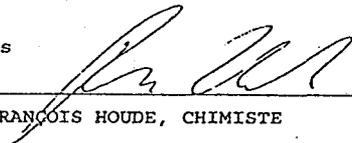
PROJET: 2001-9925-003 INRS
 RESPONSABLE: Clientèle externe
 PRÉLEVEUR: Macouna Koné
 DATE DE PRÉLEVEMENT: 2001/11/19
 DATE DE RÉCEPTION: 2001/11/20
 ENDROIT PRÉLEVEMENT: Echantillons de sol
 NATURE: Sol
 TEMPS (hre): 5,00

BOUTEILLE NO.: EVAL OT

PARAMETRE (S)	Méthode: MA. 400-HYD. 1.0	RÉSULTAT (S)	UNITÉ DE MESURE
Hydrocarbures pétroliers (C10 à C50)		1200	mg/Kg

CERTIFICAT EMIS LE : 2002/01/08

J'atteste avoir formellement constaté ces faits


 FRANÇOIS HOUDE, CHIMISTE

ANNEXE K

Résultats complets de l'optimisation de la récupération des hydrocarbures réalisée à l'aide de la méthode de Taguchi, 1988

	HC. délogés (%)	cdt. Opt.	98,6525
1	71,79		
2	82,9	cdt. Opt. Privi	87,6075
3	87,64		
4	98,62		
5			
6		temps flot.	
7			
8		10	77,345
9		20	93,13
10			
11			
12			
13		vit.flot.	
14			
15		1200	79,715
16		1700	90,76
moyenne	85,2375		
s_t	371,162475		
$s_{tps.flot.}$	249,166225		
$s_{vit.flot.}$	121,992025		
somme s_i	371,15825		
s_e	0,004225		
V_e	0,004225		
$s_{tps.flot.}'$	249,162		
$s_{vit.flot.}'$	121,9878		
$r_{tps.flot.}$	67,13016988		
$r_{vit.flot.}$	32,86641517		
r_e	0,003414947		

ANNEXE L

**Certificat d'analyse de l'évaluation de la teneur en hydrocarbures des concentrés
obtenus par flottation (MENV)**

CERTIFICAT D'ANALYSE
CHIMIE ORGANIQUE

NUMÉRO DE LABORATOIRE: 56885

CLIENT: I.N.R.S.
 2700 Einstein
 Ste-Foy, Qc
 G1P 3W8, Tél.: (418) 654-2548

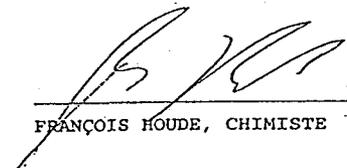
PROJET: 2001-9925-003 INRS
 RESPONSABLE: Marc Amyot
 PRÉLEVEUR: Macoura Koné
 DATE DE PRÉLEVEMENT: 2002/01/15
 DATE DE RÉCEPTION: 2002/01/15
 ENDROIT PRÉLEVEMENT: OPTI
 NATURE: Sol
 TEMPS (hre): 4.16

BOUTEILLE NO.: OPTI

PARAMETRE (S)	Méthode: MA. 400-HYD. 1.0	RÉSULTAT (S)	UNITÉ DE MESURE
Hydrocarbures pétroliers (C10 à C50)		91000	mg/Kg

CERTIFICAT ÉMIS LE : 2002/04/12

J'atteste avoir formellement constaté ces faits


 FRANÇOIS HOUDE, CHIMISTE

Ce certificat ne doit être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Page 1 de 1

ANNEXE M

**Certificat d'analyse de l'évaluation de la teneur en métaux des concentrés obtenus
par flottation (INRS-ETE)**

Service des Laboratoires

Nom du client	Macoura	Préparations	I. Bélanger	APPAREIL UTILISÉ
Projet	Majeurs et traces	Analyses	I. Bélanger	Fusion métaborate
Nom du lot		Rapport	R. Gosselin	ICP-AES
Numéro laboratoire		Vérification	R. Gosselin	
Type échantillons	Roche	Date de remise	11-févr-02	
Remarques	Valeurs soulignées dépassent les standards de calibration			
Element-oxyde	Rate analytique	Unite	Limite acceptée(dilution 500x)	Concentré de flottation
	Dilution	Dil/1000		
	Total	%		99,4
	Loi	%		38,2
Al2O3	Al_396.153	%	0,015	9,33
CaO	Ca_317.933	%	0,0015	5,26
Fe2O3T	Fe_238.204	%	0,02	5,17
K2O	K_766.490	%	0,005	1,90
MgO	Mg_280.271	%	0,0005	2,17
MnO	Mn_257.610	%	0,0005	,0768
Na2O	Na_589.592	%	0,0025	2,29
P2O5	P_213.617	%	0,025	,772
S	S_180.669	%	0,005	,385
SiO2	Si_212.412	%	0,005	31,8
TiO2	Ti_334.940	%	0,0005	,477
As	As_193.696	ppm	60	91,2
Ba	Ba_455.403	ppm	1	908.
Cd	Cd_226.502	ppm	20	< 19,7
Co	Co_230.786	ppm	10	16,9
Cr	Cr_205.560	ppm	10	1398,
Cu	Cu_324.752	ppm	5	<u>8600.</u>
Ni	Ni_231.604	ppm	25	311,
Sc	Sc_361.383	ppm	0,25	9,10
Sr	Sr_421.552	ppm	1	228,
V	V_292.402	ppm		105,
Zn	Zn_213.857	ppm	3	1053,