

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**

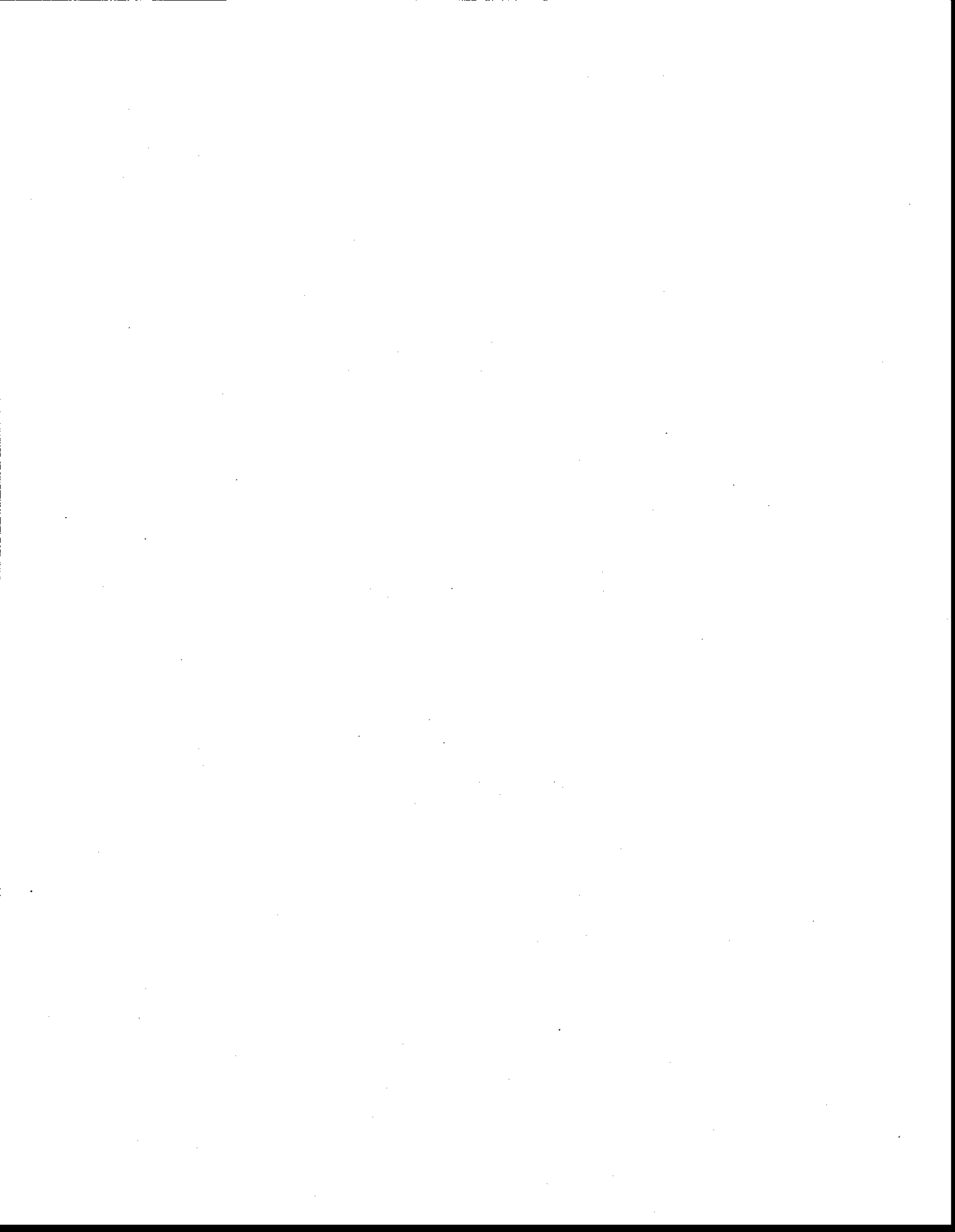
**Thèse
présentée
pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.)
en Sciences de la Terre**

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

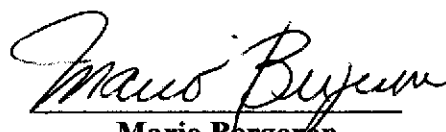
optimales déterminées qui prennent aussi en compte, la quantité de solides dans la pulpe et le conditionnement de celle-ci (temps et vitesse d'agitation). Les lavages réalisés suivant la méthode ex-situ développée a permis de déloger jusqu'à 90 % des hydrocarbures qui contaminaient les sédiments et d'abaisser 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 vœu 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.

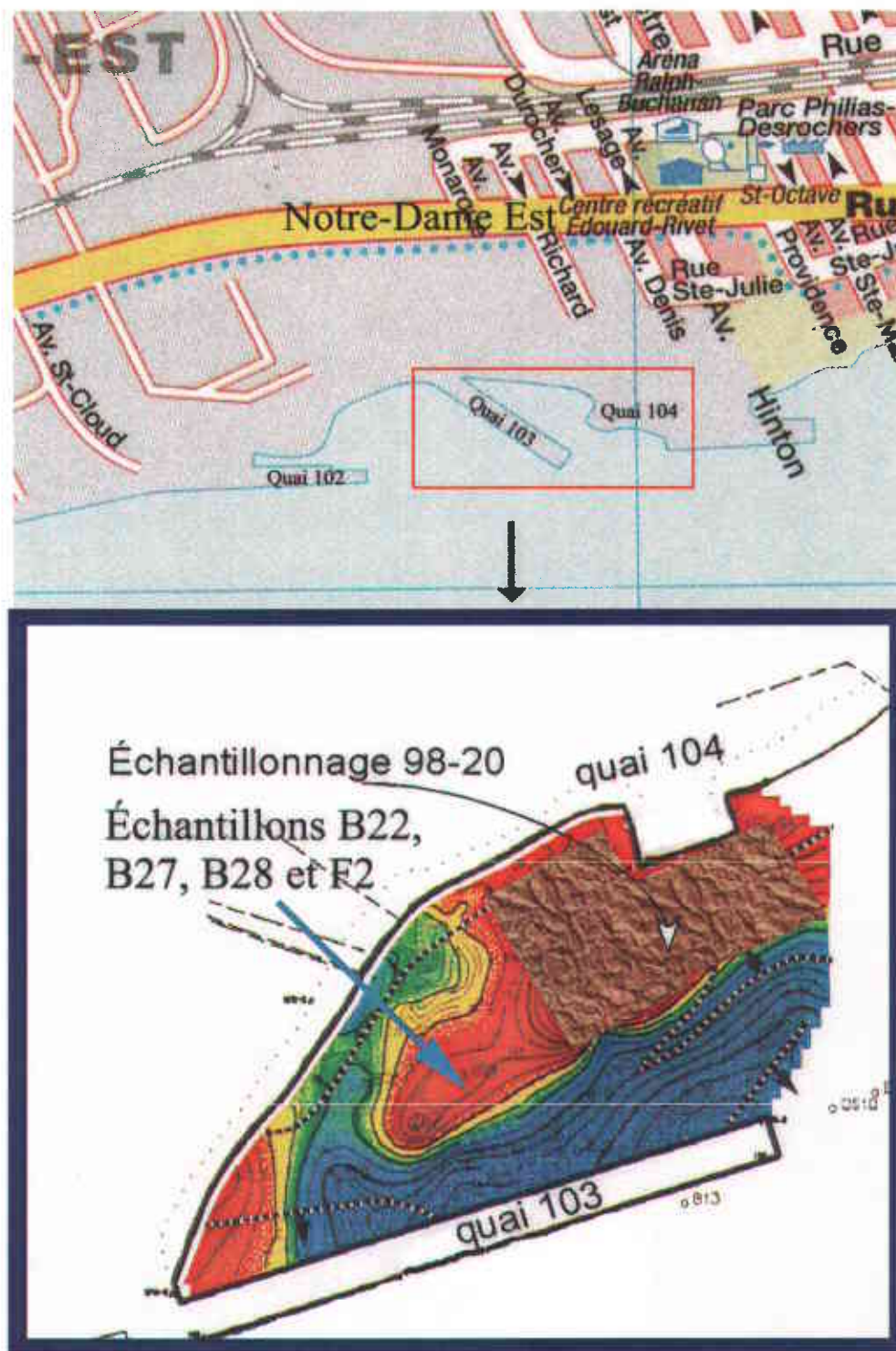


Figure 1: Site d'échantillonnage des sédiments étudiés (modifié de Bergeron et Blackburn, 2001).



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).

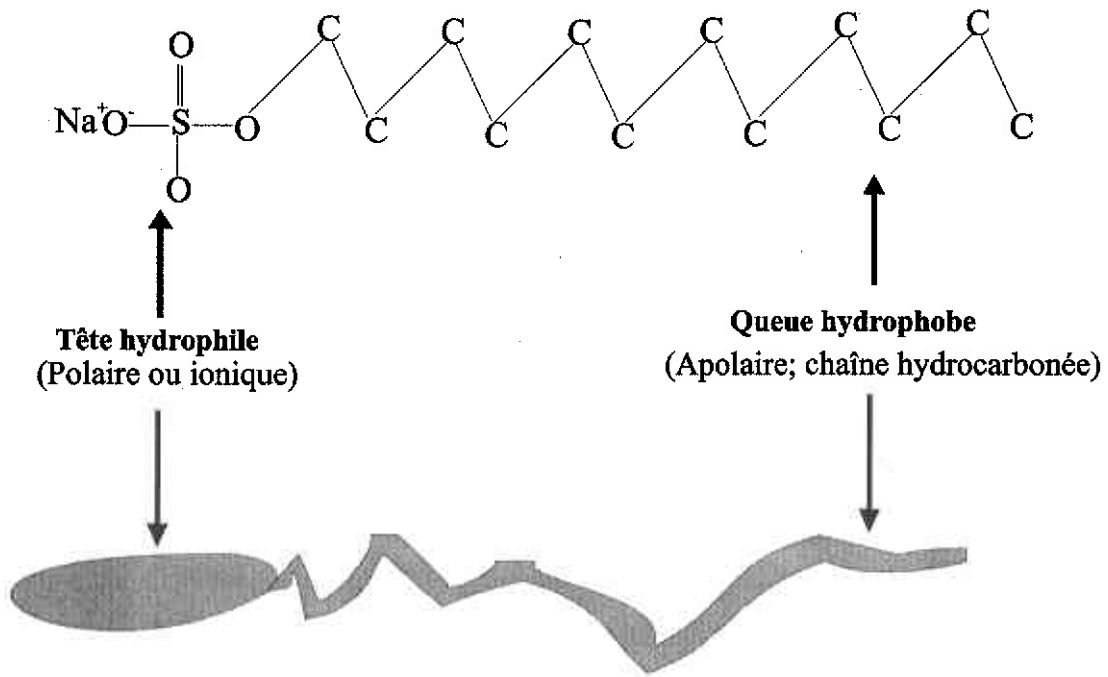


Figure 4: Molécule de surfactant; Sodium dodecyl sulfate

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.

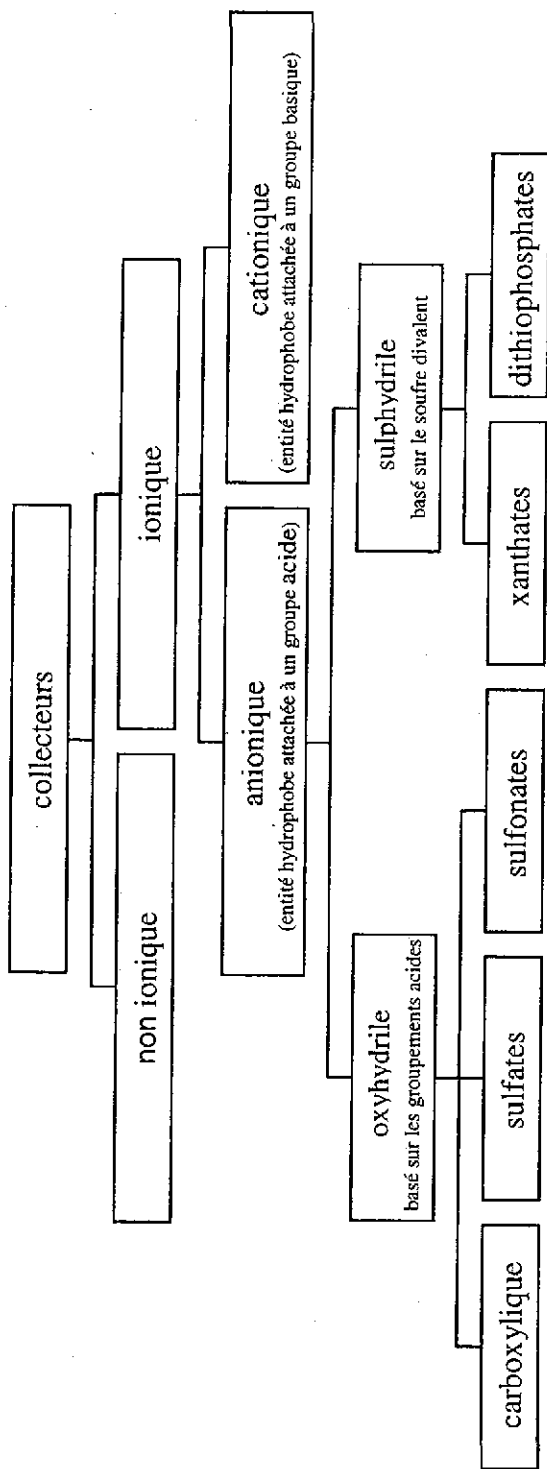


Figure 5: Classification des surfactants (Wills, 1992)

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.

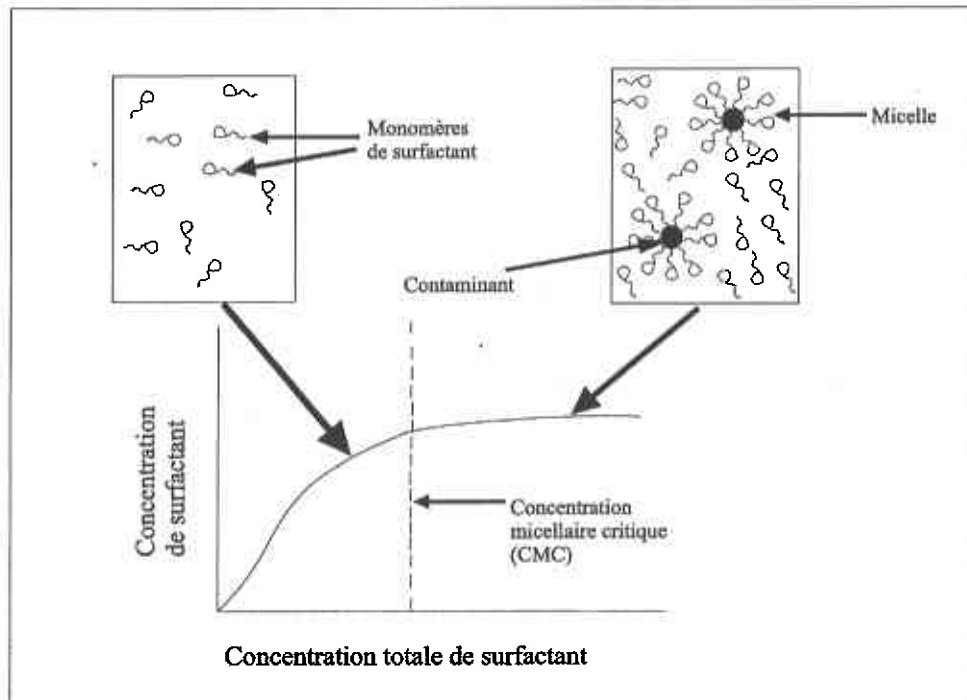
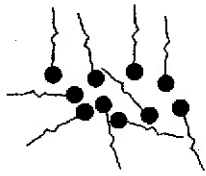
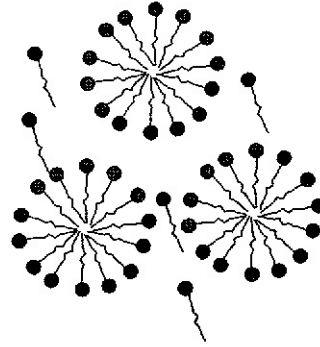


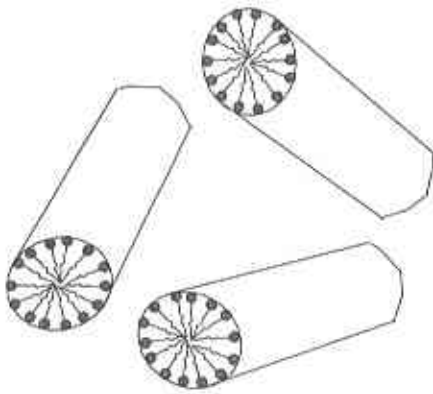
Figure 6: Formation des micelles à la concentration micellaire critique (modifié de Lake, 1989)



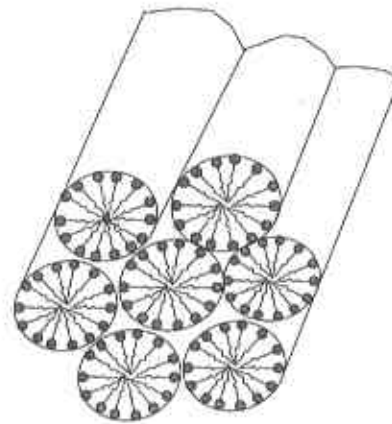
Molécules de surfactant



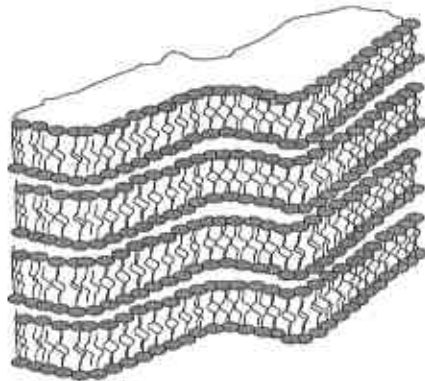
Micelles sphériques



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).

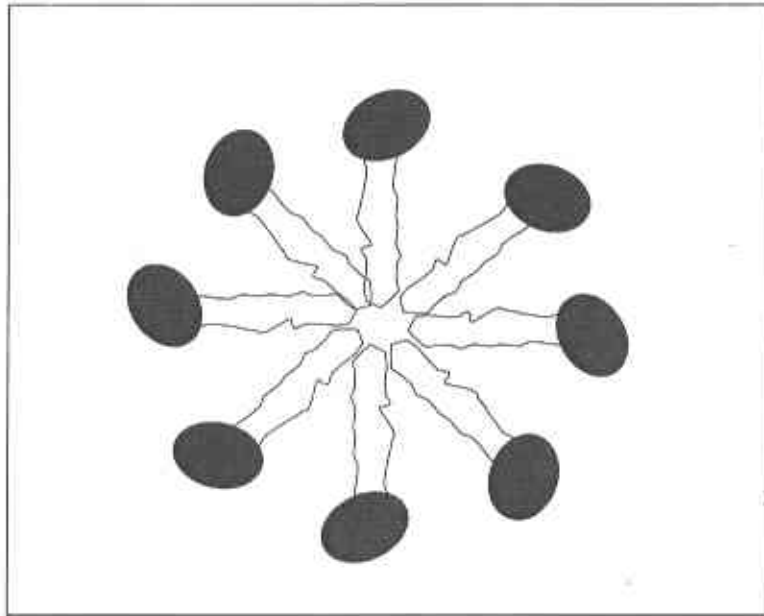


Figure 8: Micelle normale

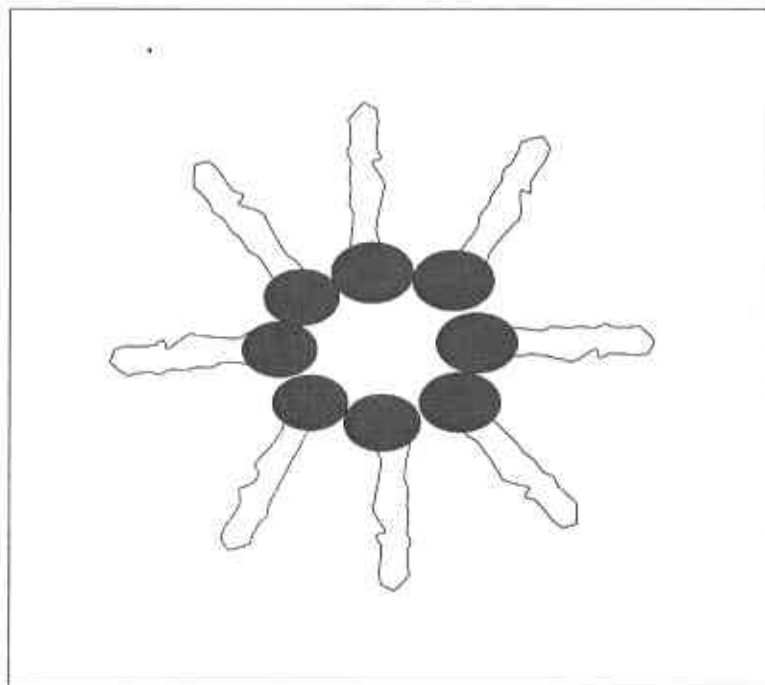


Figure 9: Micelle inversée

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

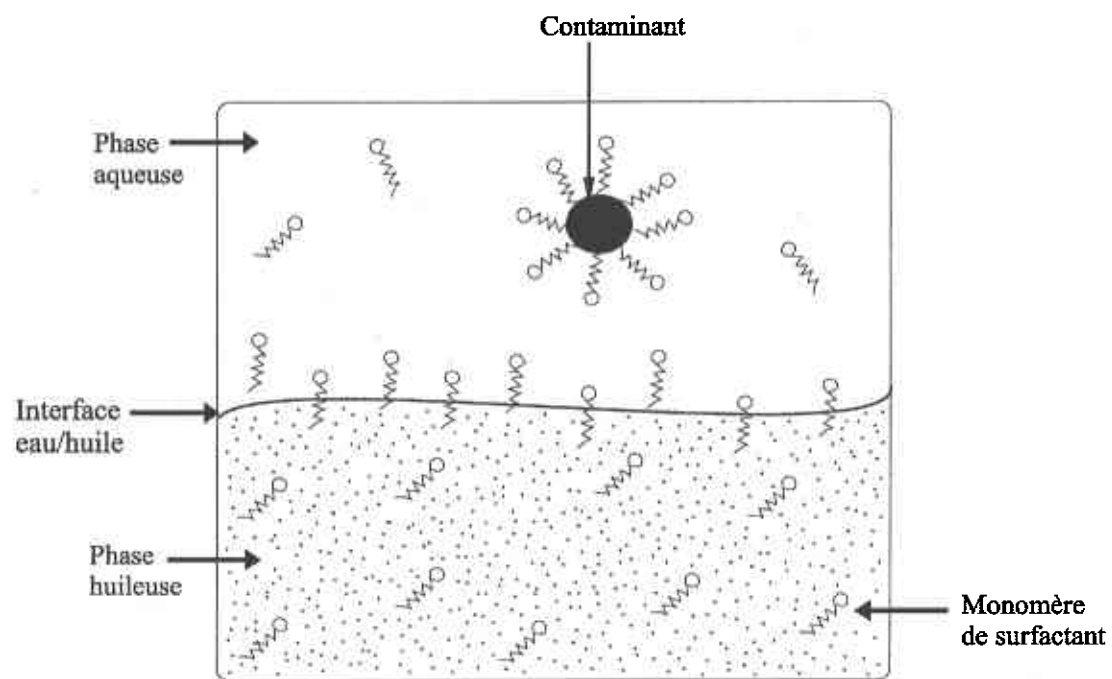


Figure 10: Comportement des monomères de surfactant à l'interface eau-huile

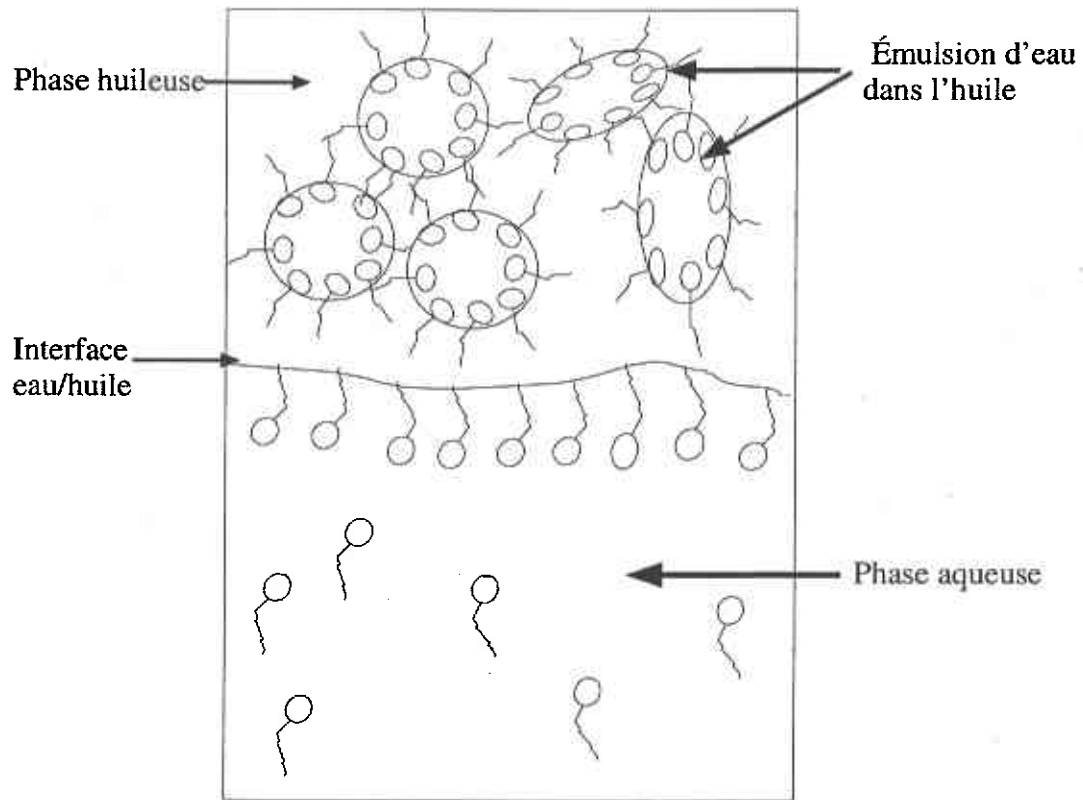


Figure 11: Mobilisation des huiles

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.

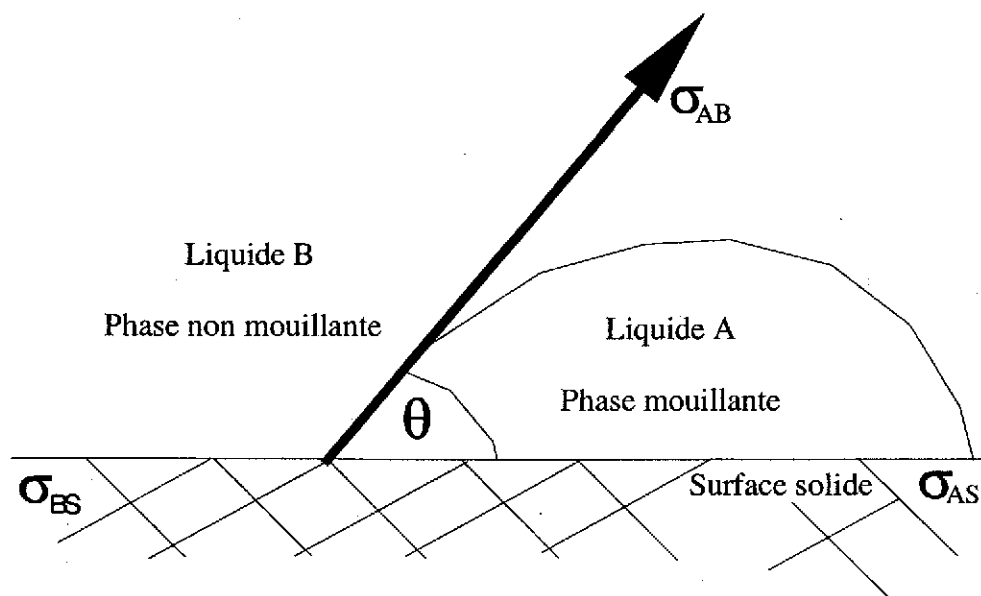


Figure 12: Mouillabilité

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.

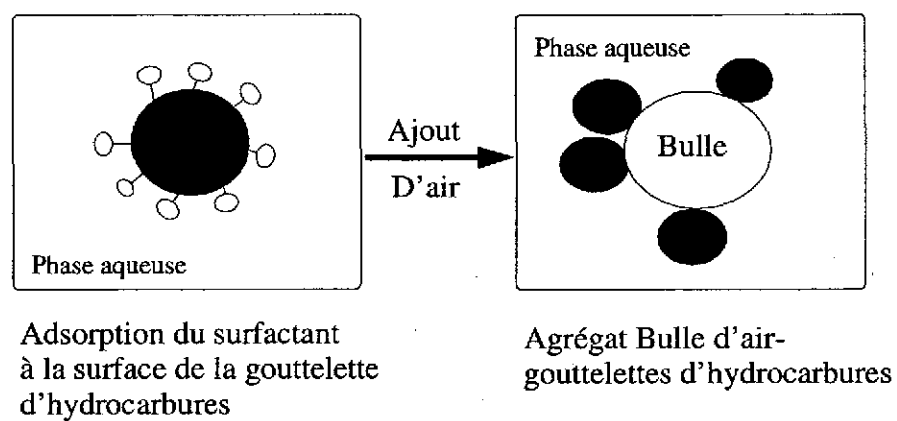


Figure 13: Mécanisme de flottation, formation agrégat bulle -hydrocarbures

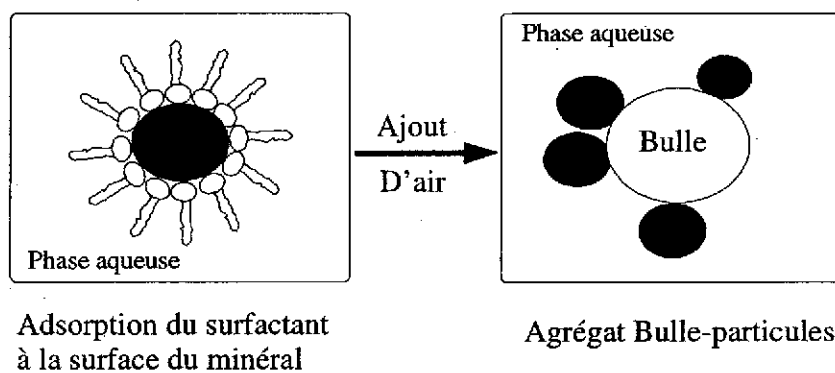


Figure 14: Mécanisme de flottation, formation agrégat bulle- particules minérales

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.

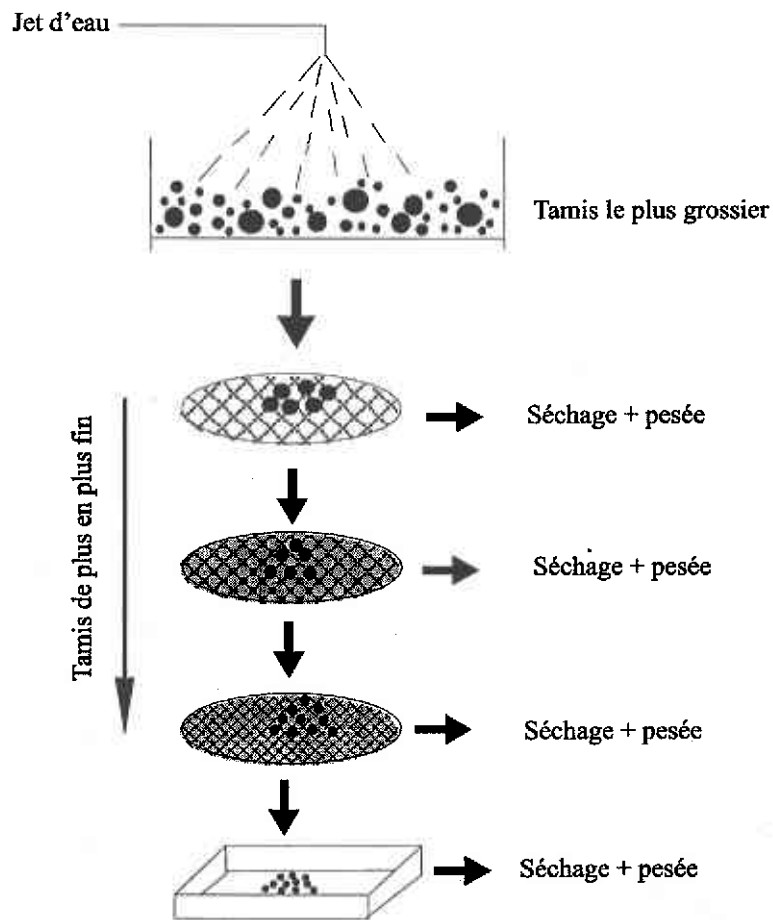
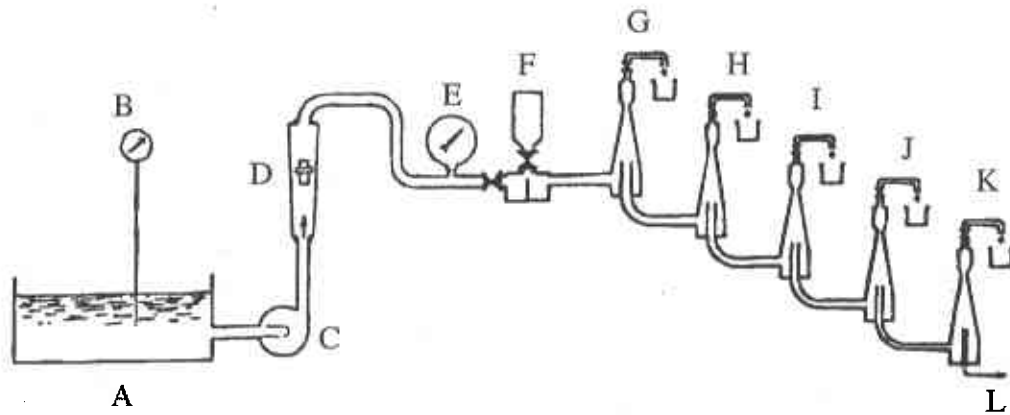


Figure 15: Procédure de séparation des sédiments par tamisage
(modifié de Gosselin et al., 1997)



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-C₁₀ et n-C₅₀ 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

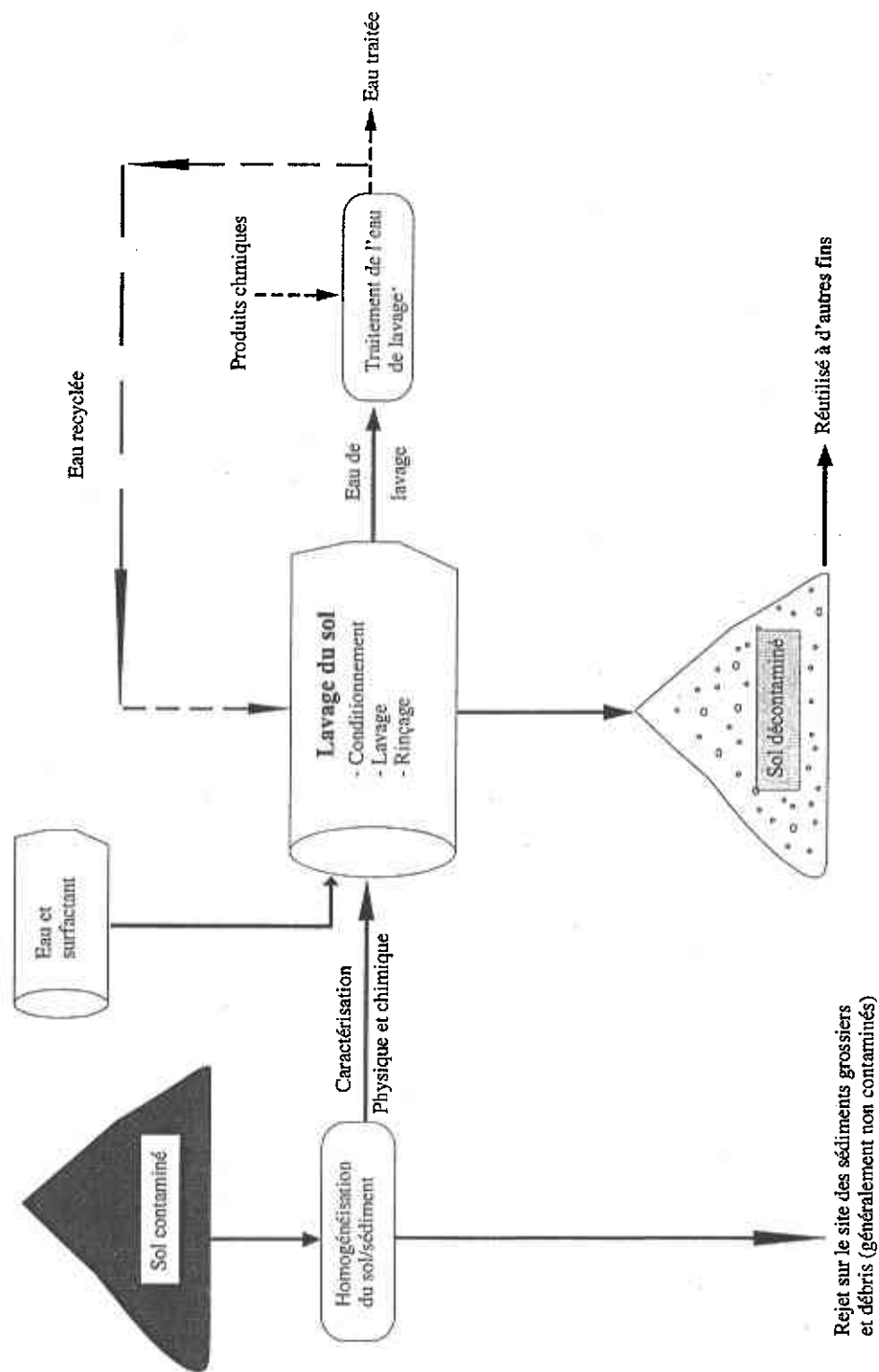
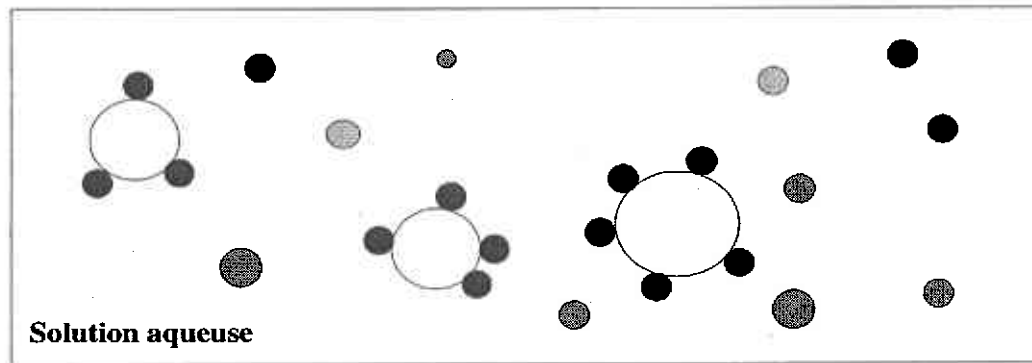


Figure 17: Schéma du lavage des sédiments à l'aide de surfactant






-  **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.

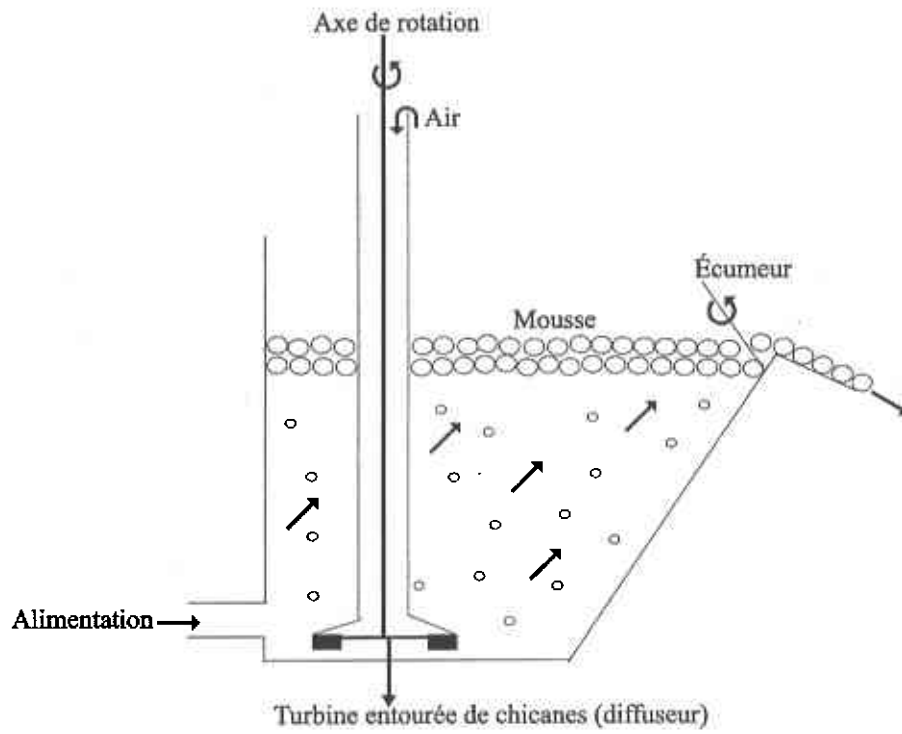


Figure 19: Cellule de flottation

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			

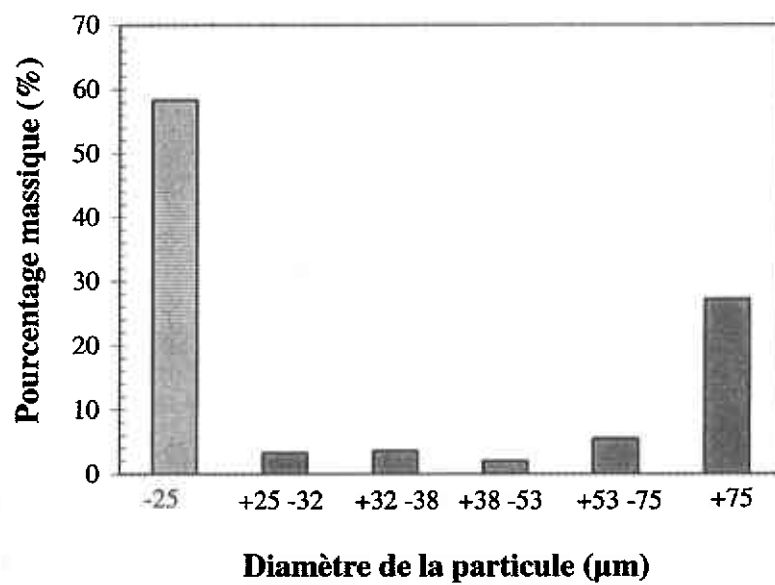


Figure 20: Distribution granulométrique des sédiments

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

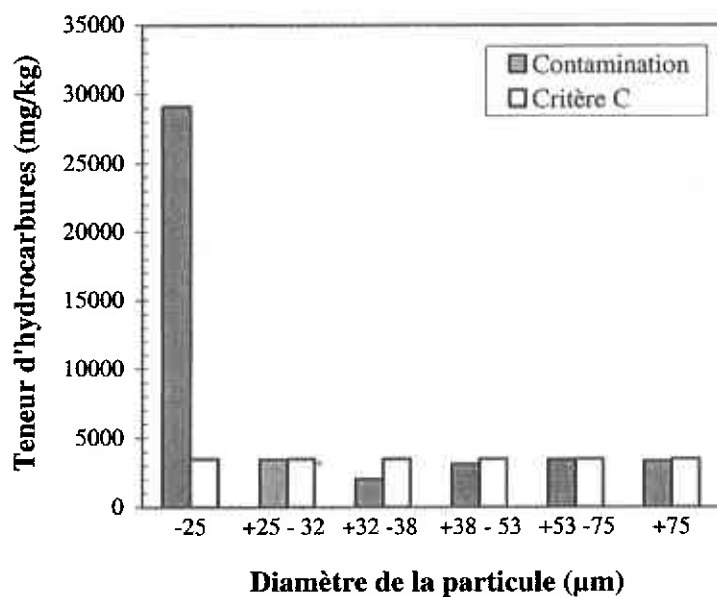


Figure 21: Teneur en hydrocarbures des fractions granulométriques

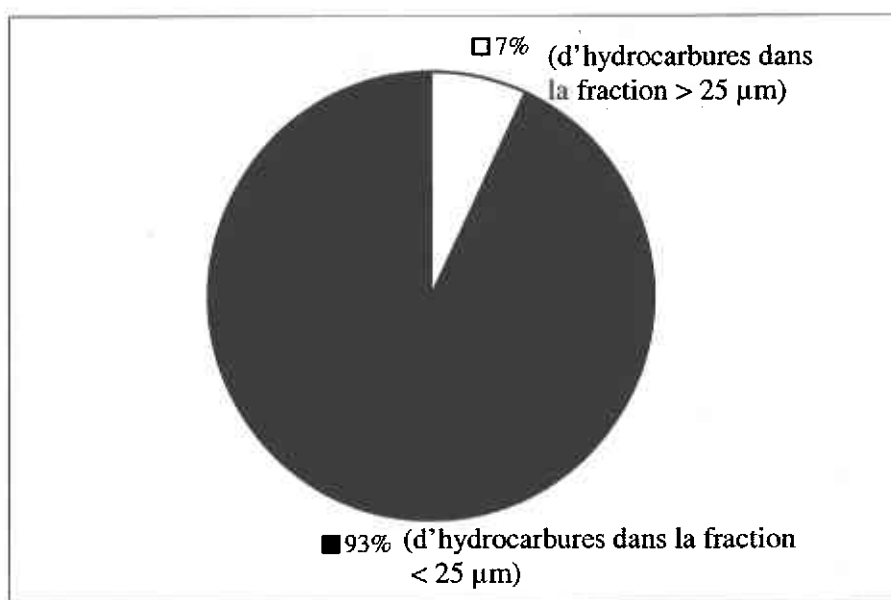


Figure 22: Pourcentage d'hydrocarbures dans les fractions granulométriques

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).

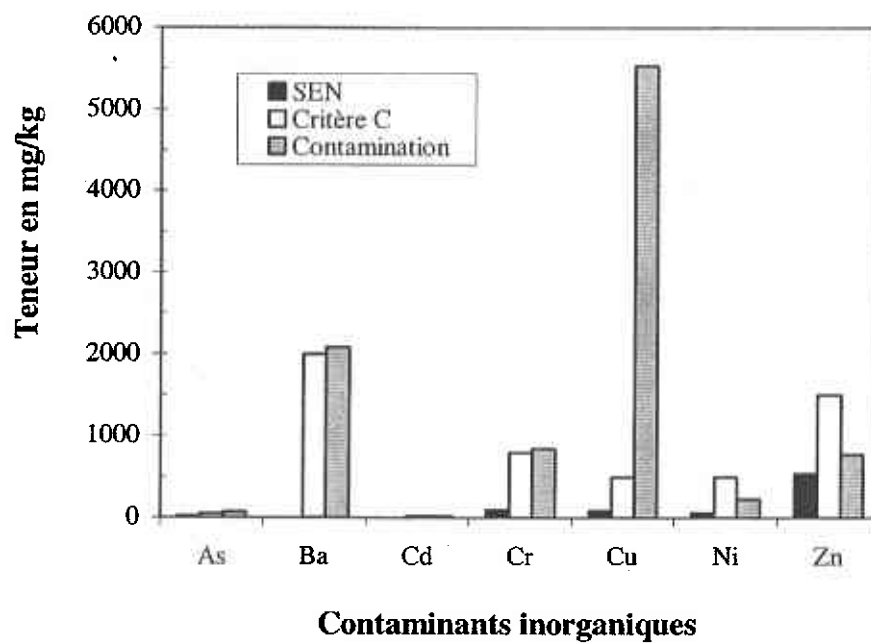


Figure 23: Teneur des composés inorganiques dans les sédiments

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

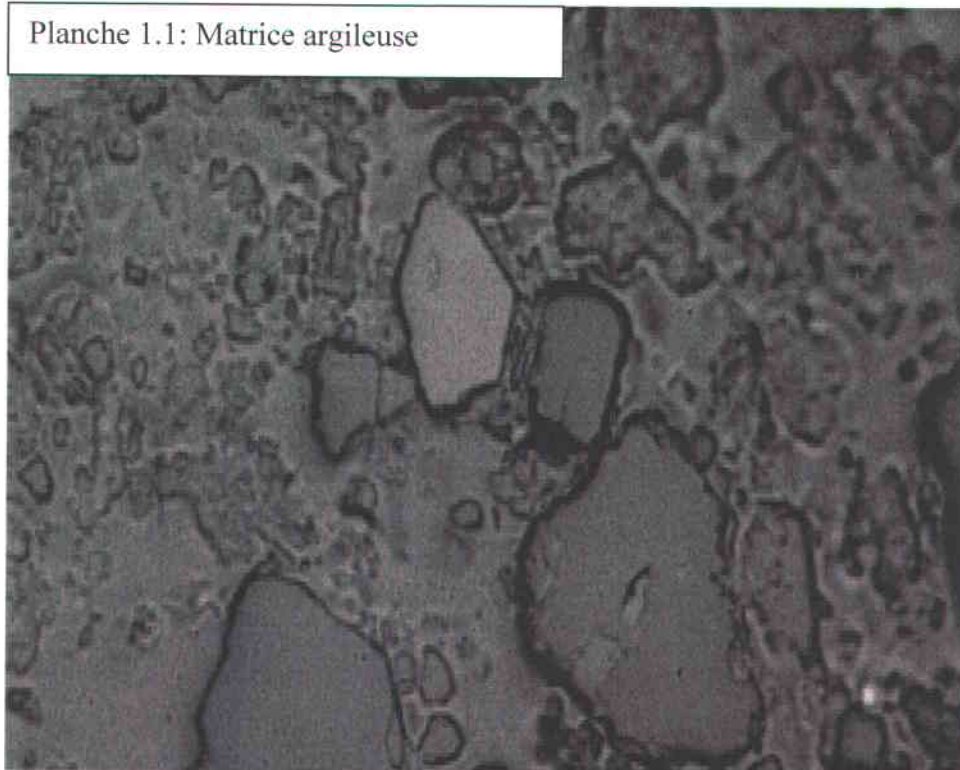


Planche 1.2: Fragment de cuivre oxydé

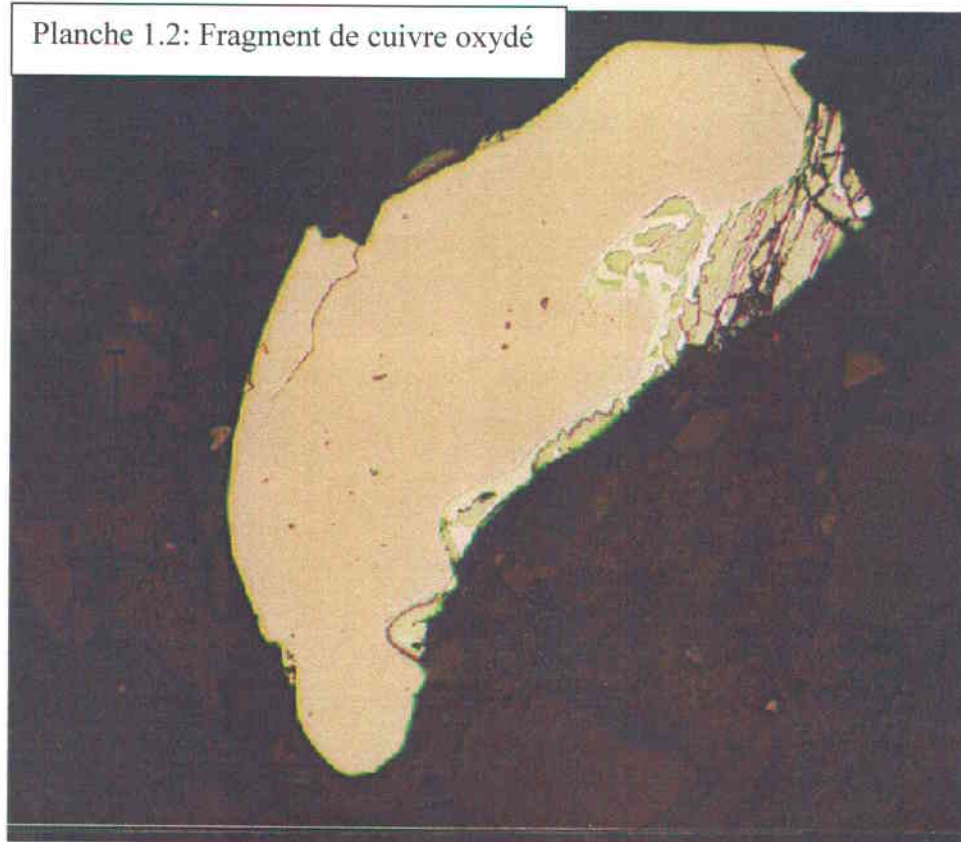


Planche 2.1: Chalcopyrite altérée

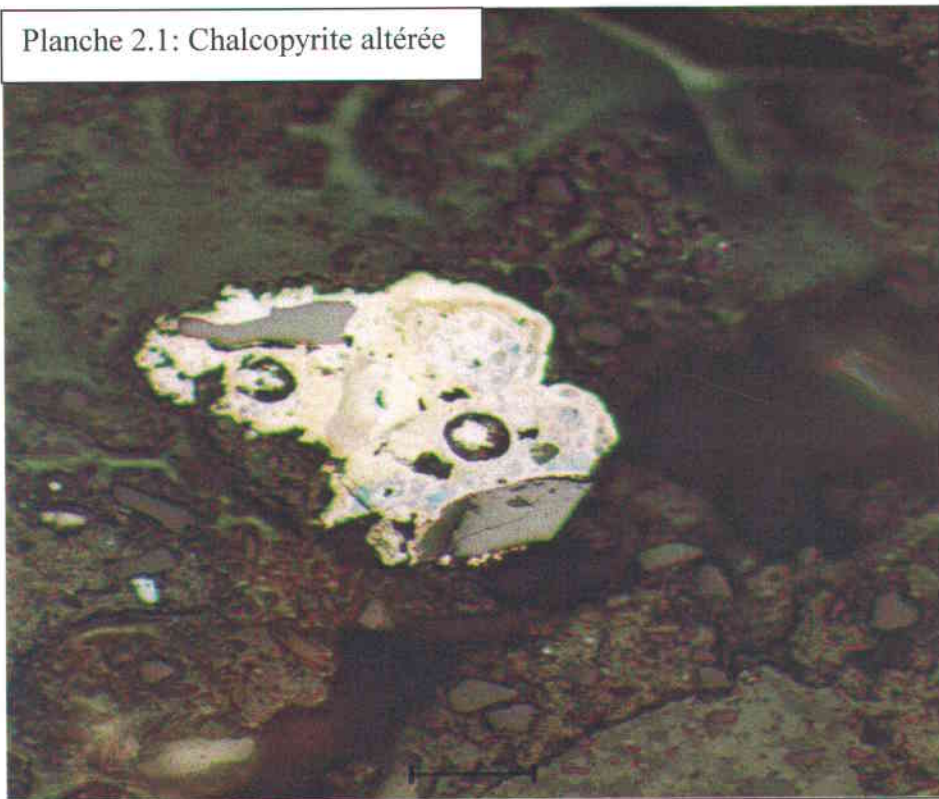


Planche 2.2: Sphalérite

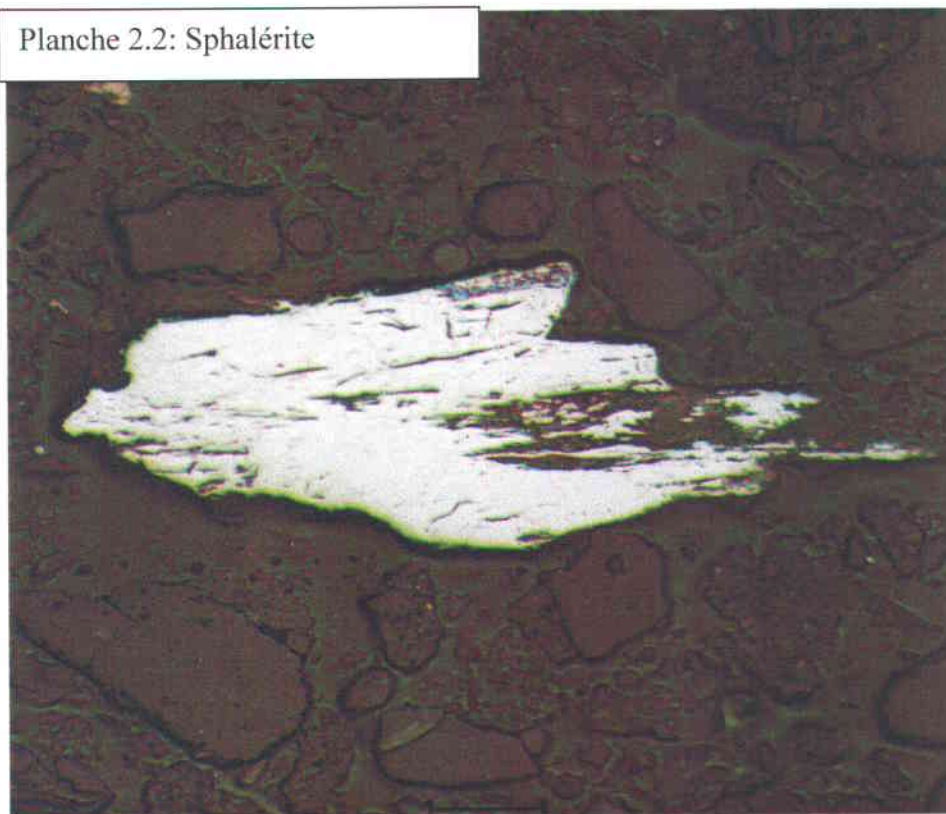


Planche 3.1: Baryte

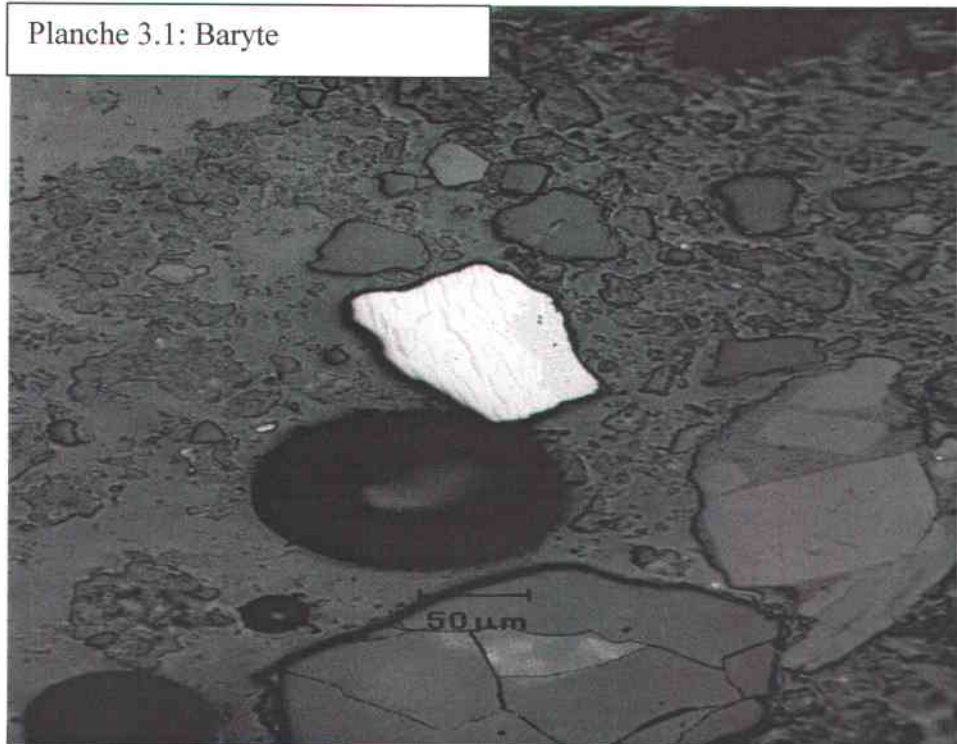
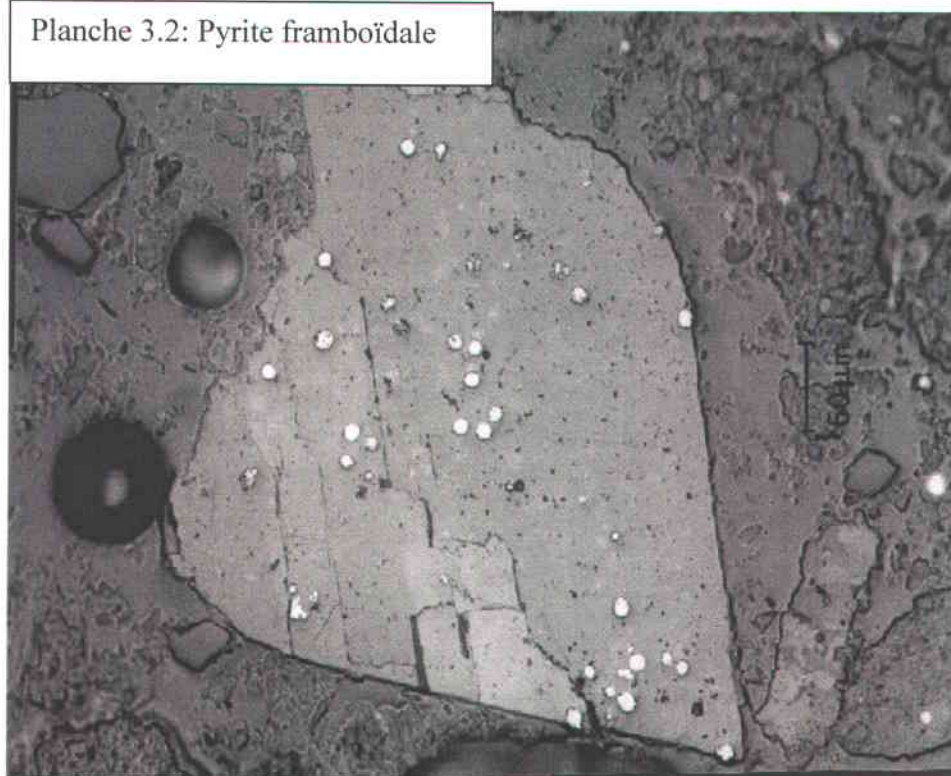


Planche 3.2: Pyrite framboïdale



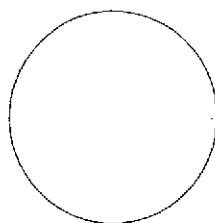
4.2 DISCUSSION DES RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION

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.

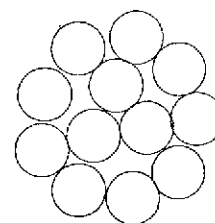
L'analyse granulo-chimique a aussi permis de démontrer que l'huile à moteur et/ou la graisse lubrifiante qui constituent l'essentiel de la contamination organique, sont fortement contenus dans les particules sédimentaires fines de taille inférieure à 25 μm . Cette fraction représente environ 60 % de 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 ($\frac{4}{3}\pi R^3$) 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 $V_A = \frac{4}{3} \pi R^3 = 73,62 \text{ cm}^3$ 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 anaérobies, 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.