

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Eau, Terre et Environnement

**Répartition et comportement d'un surfactant amphotérique utilisé
dans un procédé de décontamination de sols pollués par du plomb
et des hydrocarbures aromatiques polycycliques**

par

Pascal Castellazzi
Ingénieur environnement

Mémoire présenté
pour l'obtention du grade de
Maître ès science (M.Sc.) en sciences de la terre

Jury d'évaluation

| | |
|--------------------------|--|
| Examineur externe | Catherine Mulligan Concordia University |
| Examineur interne | Richard Martel INRS-ETE |
| Codirecteur de recherche | Guy Mercier INRS-ETE |
| Directeur de recherche | Jean-François Blais INRS-ETE |



REMERCIEMENTS

Je tiens particulièrement à remercier mes directeurs de recherche, Jean-François Blais et Guy Mercier, pour le temps, l'aide, et les conseils. Je remercie également les personnes ayant contribué à la réussite de ce projet pour leur aide et leur bonne humeur: Myriam Chartier, Vincent Taillard, Yannis Ferro, sans oublier Guillaume Nielsen (dit « Yom des bois »). Trois personnes ont aussi contribué à la bonne réussite de ce projet, sans pour autant y participer, et je tiens également à les remercier: François Zaviska, pour son aide au laboratoire, Charles Brouard, pour son aide avec Matlab, et Jean-Baptiste Torterotot (dit « pikeman ») pour sa bonne humeur.

Je remercie également des personnes externes à l'INRS, tout d'abord mes parents et frères, pour le soutien inestimable qu'ils m'apportent. Un grand merci aussi à Louise Du Breuil (dite « Louison »), pour son inébranlable bonne humeur.



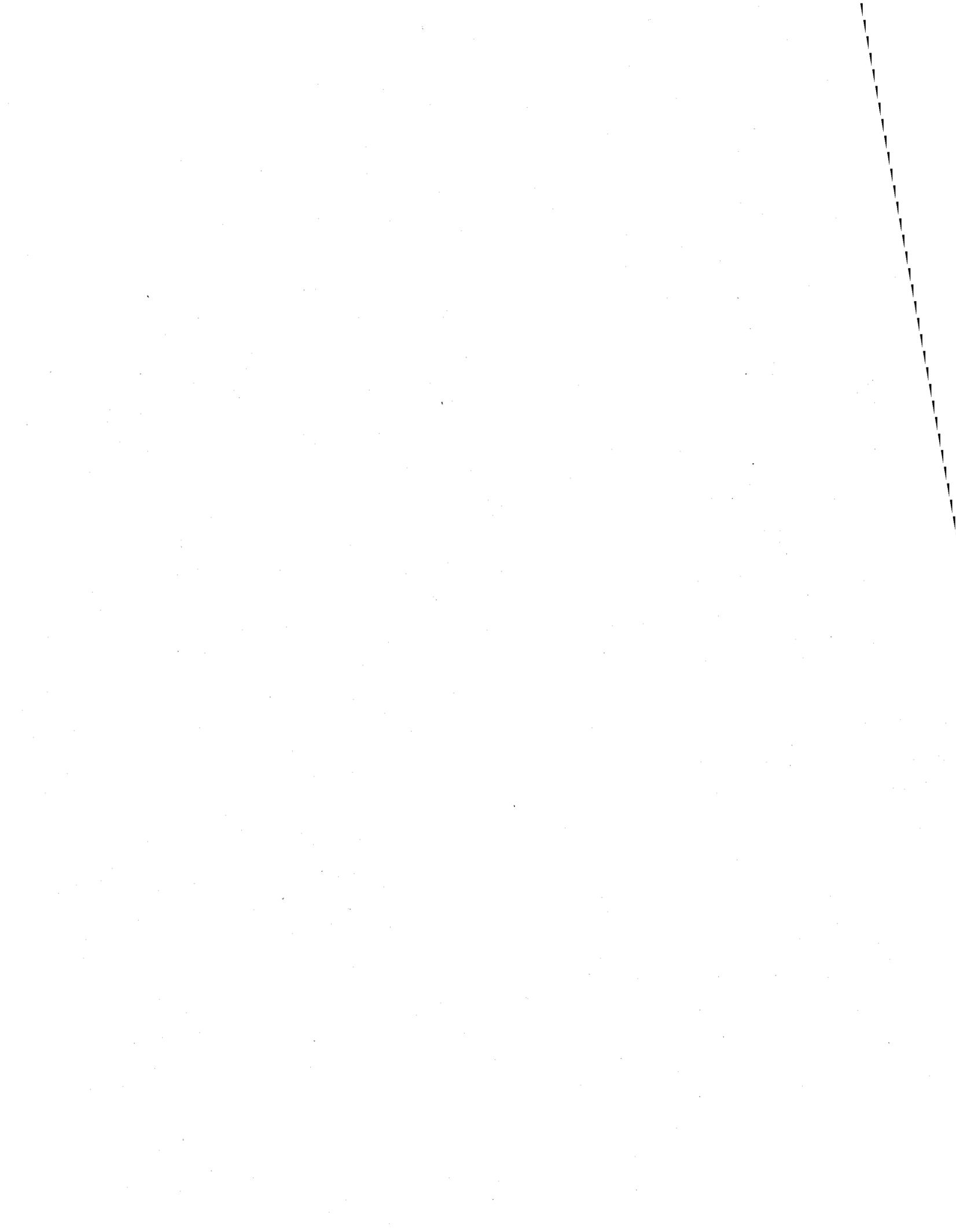
AVANT-PROPOS

Ce mémoire par article compte d'abord, dans le chapitre I, une synthèse qui fait état de la problématique et de la pertinence du sujet de recherche, ainsi que de la contribution que j'ai apportée par ce travail de recherche. Le chapitre II présente les différentes méthodes qui ont été approchées pour répondre à la problématique posée et ce, sous forme d'un article scientifique à publier. Les détails concernant ces travaux de recherche sont présentés dans le manuscrit soumis à la revue *Water Air & Soil Pollution*. La version de l'article présente dans ce document n'est probablement pas la version finale, étant donné que la route est encore longue avant la publication finale de l'article.

Le titre et les auteurs de l'article soumis sont les suivants:

Titre: Study of an amphoteric surfactant in a soil decontamination process using ANS enhanced fluorescence: micellar behavior and dosing in synthetic and soil solutions

Auteurs: Pascal Castellazzi, Guy Mercier, Jean-François Blais.



RÉSUMÉ

Dans ce mémoire, nous présentons une méthode de suivi de deux réactifs utilisés dans un procédé de décontamination de sol breveté. Le procédé de décontamination de sol dont il s'agit permet un enlèvement efficace des teneurs en plomb (Pb) et en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Des procédés issus de l'industrie minière ont été adaptés au traitement et à la séparation de tels contaminants. Le principal réactif utilisé et étudié, est un surfactant amphotère choisi pour sa biodégradabilité et son efficacité dans les conditions très particulières du procédé (solutions de sol acides et salines). Il est particulièrement utilisé lors de phases d'attrition et de flottation.

L'utilisation de surfactant dans des procédés de décontamination est maintenant bien connue. Ils sont maintenant très largement utilisés dans les procédés miniers, les procédés de décontamination, les formules cosmétiques, les produits d'entretien, etc. Cependant, alors que beaucoup d'études traitent de leur rendement ou de leurs atteintes à l'environnement, aucune ne fait état de leur devenir dans les procédés les utilisant. Aucune étude sur le suivi d'un surfactant dans un procédé, quel qu'il soit, n'a pu être répertorié dans la littérature. La mise à échelle pilote du procédé ORGAMETOX a permis l'analyse du surfactant entre chaque étape, et donc, pour la première fois, d'établir un suivi du surfactant au travers les étapes d'un procédé à l'échelle pilote.

À cette occasion, le problème lié au dosage des surfactants amphotères, ayant des propriétés changeantes selon les conditions de pH, a été résolu. En effet, le développement de la méthodologie de dosage par spectroscopie de fluorescence à l'ANS (1-8 anilino-naphtalène sulfonate) a permis le dosage facile du surfactant amphotère utilisé dans l'étude. Indirectement, l'étude a donc permis le développement de cette technique récente de dosage.

La technique de dosage a été élaborée à partir d'une propriété simple de l'ANS: être détectable par spectroscopie de fluorescence uniquement en milieu hydrophobe. Il peut donc être détecté indirectement lorsqu'il est en concentration supérieure à la concentration micellaire critique. L'utilisation de cette technique sur des solutions pose des problèmes, par la présence d'une matrice dans la solution. Ce problème a été contourné, notamment par utilisation d'ajouts dosés.

Les principaux résultats ont montré que le surfactant est consommé dans le procédé. Il n'est pas présent dans les eaux recirculées du procédé. Cette conclusion a amené à élargir la problématique en étudiant l'adsorption du surfactant sur les particules de sols. Cette dernière étude a confirmé la première conclusion: il faut des concentrations en sol inférieures à 0.3% (p/p) à 5 g L^{-1} de surfactant pour commencer à retrouver du surfactant dans l'eau de recirculation, soit des concentrations en sol bien inférieures à la concentration de 20 % (p/p) utilisée dans le procédé ORGAMETOX. Il est donc confirmé qu'il n'est pas possible de recirculer le surfactant dans le procédé, et qu'il est nécessaire, à chaque boucle de recirculation, de rajouter la concentration établie en surfactant.

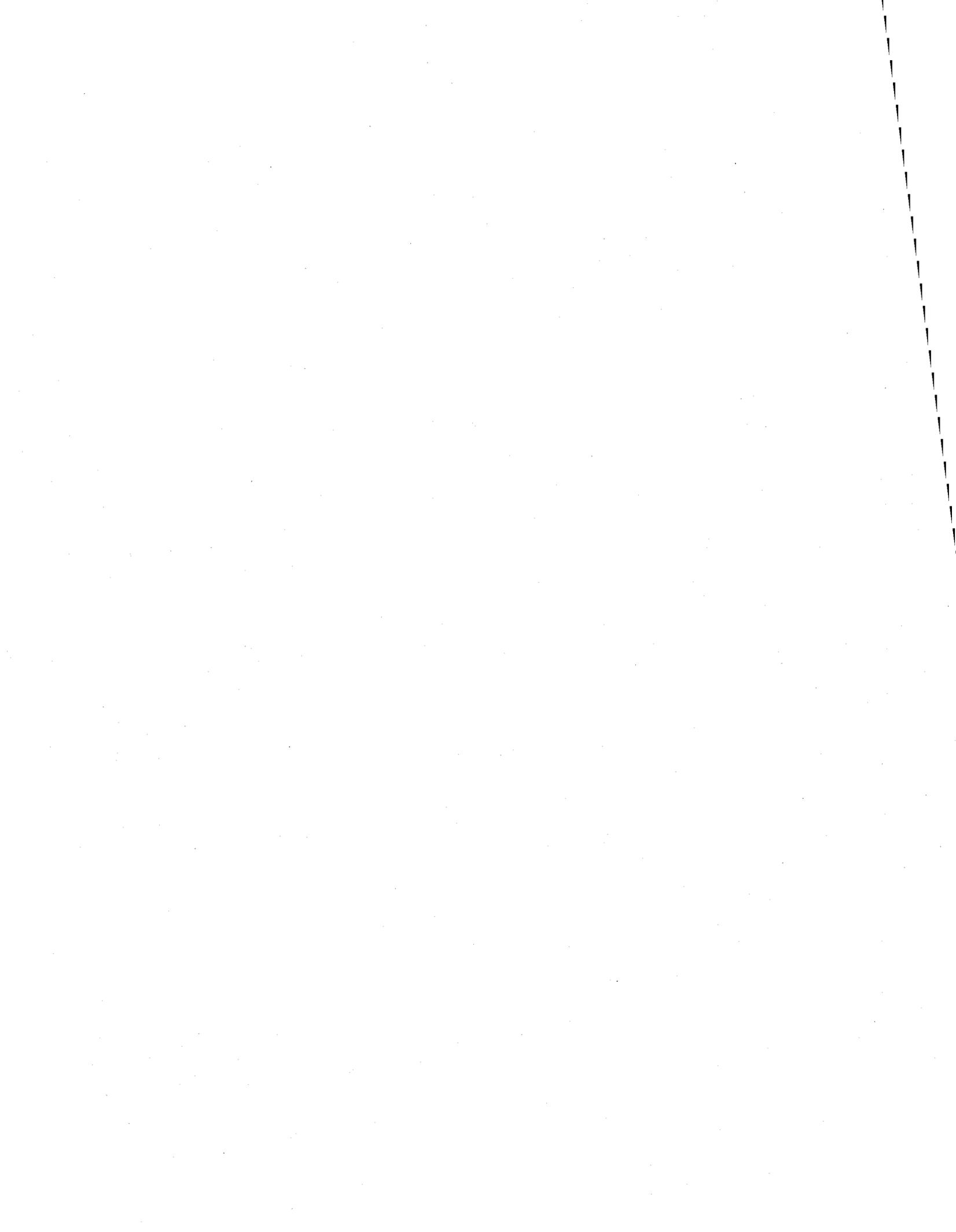
TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| REMERCIEMENTS | i |
| AVANT-PROPOS | iii |
| RÉSUMÉ..... | v |
| TABLE DES MATIÈRES | vii |
| LISTE DES TABLEAUX | ix |
| LISTE DES FIGURES | xi |
| LISTE DES ÉQUATIONS..... | xiii |
| ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES..... | xv |
| INTRODUCTION..... | 1 |
| 1. REVUE DE LITTÉRATURE | 7 |
| 1.1 HAP et PB: Caractéristiques et traitements usuels..... | 7 |
| 1.1.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) | 7 |
| 1.1.2 Métaux..... | 13 |
| 1.2 Contamination des sols: Réglementation et situation actuelle..... | 19 |
| 1.2.1 Réglementation | 19 |
| 1.2.2 Situation actuelle | 22 |
| 1.3 Introduction au procédé Orgametox | 25 |
| 1.3.1 Définition | 25 |
| 1.3.2 Principe de création du procédé..... | 25 |
| 1.3.3 Principes de fonctionnement..... | 26 |
| 1.3.4 Performances du procédé | 28 |
| 1.4 Flottation | 31 |
| 1.4.1 Généralités: Composés hydrophobes et hydrophiles..... | 31 |
| 1.4.2 Principes | 32 |
| 1.4.3 Utilisation..... | 33 |
| 1.4.4 Discussion | 34 |
| 1.5 Réactifs utilisés..... | 35 |
| 1.5.1 CAS..... | 35 |
| 1.5.2 Chlorure de sodium | 36 |
| 1.5.3 Acide sulfurique..... | 37 |
| 1.6 Surfactants | 39 |
| 1.6.1 Définition | 39 |
| 1.6.2 Propriétés | 40 |

| | | |
|----------------------------|--|------------|
| 1.6.3 | Utilisation des surfactants | 43 |
| 1.6.4 | Recherches récentes sur les surfactants..... | 43 |
| 1.7 | Méthodes de dosage des surfactants | 45 |
| 1.7.1 | Méthode titrimétrique..... | 45 |
| 1.7.2 | Fluorescence à l'ANS..... | 46 |
| 1.7.3 | Méthode tensiométrique | 50 |
| 1.7.4 | Discussion sur les méthodes de suivi des surfactants | 52 |
| 1.8 | Objectif et originalité du projet de recherche | 55 |
| 2. | STUDY OF AN AMPHOTERIC SURFACTANT IN A SOIL DECONTAMINATION PROCESS USING ANS ENHANCED FLUORESCENCE: MICELLAR BEHAVIOR AND DOSING IN SYNTHETIC AND SOIL SOLUTIONS | 59 |
| 2.1 | Abstract..... | 59 |
| 2.2 | Keywords | 61 |
| 2.3 | Introduction | 61 |
| 2.4 | Methodology..... | 65 |
| 2.4.1 | Soil samples | 65 |
| 2.4.2 | ANS solution | 66 |
| 2.4.3 | CAS solution | 67 |
| 2.4.4 | CAS measurement in synthetic solutions | 67 |
| 2.4.5 | CAS measurement in soil solutions..... | 70 |
| 2.4.6 | Soil decontamination process at pilot scale | 75 |
| 2.4.7 | Analytical techniques..... | 75 |
| 2.5 | Results and discussion | 79 |
| 2.5.1 | Attrition | 79 |
| 2.5.2 | Conditioning and flotation..... | 80 |
| 2.5.3 | Rinsing..... | 81 |
| 2.5.4 | CAS concentration along the process | 81 |
| 2.5.5 | Salt concentration along the process | 85 |
| 2.6 | Conclusions | 89 |
| 2.7 | Acknowledgments..... | 91 |
| 2.8 | References..... | 93 |
| 3. | SYNTHÈSE | 99 |
| 3.1 | Présentation du problème | 99 |
| 3.2 | Méthodologie..... | 101 |
| 3.3 | Principaux résultats | 103 |
| 3.4 | Contribution..... | 105 |
| 3.5 | Limites et perspectives de recherche..... | 107 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 111 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-------------|--|----|
| Tableau 1.1 | Techniques et coûts des traitements ex situ pour la décontamination aux HAP (Vik et Bardos 2002)..... | 10 |
| Tableau 1.2 | Caractéristiques physico-chimiques des trois métaux les plus toxiques (Bliefert et Perraud 2001)..... | 15 |
| Tableau 1.3 | Comparaison des seuils réglementaires (mg kg^{-1}) de quelques métaux courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels (Mouton 2008)..... | 21 |
| Tableau 1.4 | Comparaison des seuils réglementaires (mg kg^{-1}) de quelques HAP courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels..... | 21 |
| Tableau 1.5 | Résultats analytiques en mg kg^{-1} lors du traitement des sols TR 23A et TR 29A..... | 30 |
| Tableau 1.6 | Classes de tensioactif..... | 40 |
| Table 2.1 | Physical and chemical characteristics of the soils..... | 65 |
| Table 2.2 | Organic and inorganic pollutants concentrations in the fraction of soils (mg kg^{-1} of dry soil)..... | 66 |
| Table 2.3 | Fluorescence values at different pH and NaCl concentrations in synthetic solutions..... | 68 |
| Table 2.4 | Dosing results at four concentrations using different dose additions values..... | 74 |
| Table 2.5 | CAS and NaCl Dosing results..... | 74 |
| Table 2.6 | Characteristics of the two tested soils and slopes of the calibration curves obtained adding 8 CAS concentrations from 0.05 to 0.40 g L^{-1} | 85 |



LISTE DES FIGURES

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 1.1 | Structures de quelques HAP courants (Mouton 2008) | 8 |
| Figure 1.2 | Nombre de terrains (inscrits au Système GTC) où une catégorie de contaminants est présente (MDDEP 2002) | 23 |
| Figure 1.3 | Distribution géographique des 5 125 terrains contaminés référencé par le système GTC en 2001 (MDDEP 2002) | 24 |
| Figure 1.4 | Représentation schématique de la première étape du procédé ORGAMETOX: attrition | 27 |
| Figure 1.5 | Représentation schématique des deuxième et troisième étapes du procédé ORGAMETOX: flottation et rinçage | 28 |
| Figure 1.6 | Schéma général d'une cellule de flottation (source: Gosselin <i>et al.</i> 1999) | 33 |
| Figure 1.7 | Formule semi-developpée du CAS | 35 |
| Figure 1.8 | Schéma simplifié d'un surfactant | 41 |
| Figure 1.9 | Principe d'action des surfactants | 42 |
| Figure 1.10 | Représentation spatiale de la molécule d'ANS | 46 |
| Figure 1.11 | Principe de la spectroscopie de fluorescence à l'ANS | 49 |
| Figure 1.12 | Ménisque sur une plaque retirée d'un milieu aqueux | 51 |
| Figure 2.1 | Three-dimensional model | 69 |
| Figure 2.2 | Dose addition dosing technique. (X1 represents the tested sample. X1 is calculated by a simple equation linking the proportions of the A and B triangles) | 72 |
| Figure 2.3 | Soil decontamination process for Pb and PAH removal, step 1: attrition | 83 |

| | | |
|------------|---|----|
| Figure 2.4 | Soil decontamination process for Pb and PAH removal, steps 2 and 3: conditioning, flotation and NaCl rinsing | 84 |
| Figure 2.5 | CAS adsorption on soil particles..... | 85 |
| Figure 2.6 | Calibration curve: dosing NaCl in soil solution with conductivity | 86 |

LISTE DES ÉQUATIONS

| | | |
|--------------|---|----|
| Equation 2.1 | $Z = f(x,y) = a.y^2 + b.x.y + c.y$ | 69 |
| Equation 2.2 | $(y_1 - B) \cdot ((x_3 - x_2)/(y_3 - y_2)) = x_1$ | 73 |
| Equation 2.3 | $y = a \cdot \exp(b \cdot X)$ | 86 |

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

| | |
|--------------------|--|
| ANS | 1-8 anilino-naphtalène sulfonate |
| CAS | cocamidopropyl hydroxysultaine |
| CMC | concentration micellaire critique |
| CMC _{eff} | concentration micellaire critique effective |
| COD | carbone organique dissout |
| GERLED | groupe d'étude et de restauration des lieux d'élimination de déchets |
| HAP | hydrocarbures aromatiques polycycliques |
| HLB | balance hydrophile – lipophile |
| MDDEP | ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs |
| MES | matières en suspension |
| MS | matière sèche |
| POR | potentiel d'oxydo-réduction |
| S/L | solide/liquide |
| ST | solides totaux |

INTRODUCTION

La contamination des sols est un sujet d'actualité, à l'heure où la préservation de l'environnement actuel va de paire avec l'étude des dégradations historiquement effectuées. Ces dernières décennies, ces sujets ont été intégrés dans le droit et l'économie des pays développés. On a donc assisté à la création de seuils réglementaires régissant la contamination des sols en termes juridiques. Ceux-ci s'appuient, théoriquement, sur des données toxicologiques.

Suivant les cas, il est possible qu'une utilisation ultérieure d'un sol oblige une décontamination. Les contraintes de réutilisation de sites pollués sont donc un des moteurs du besoin de dépollution. Ces facteurs ont conduit à la création d'un marché de la dépollution, avec la création de sociétés spécialisées dans cette activité, pour la détection des pollutions, l'analyse et la dépollution.

Des techniques de réhabilitation des sols sont éprouvées, du moins en ce qui concerne certains types de contaminants. Le coût de traitement de certains métaux, par exemple, peut être élevé. Pour palier à ce problème, les développements industriels de ces dernières années visent à réduire les coûts de traitement. Cependant, certains types de contaminations restent difficiles à traiter, c'est le cas des contaminations mixtes.

Les contaminations mixtes représentent les cas où le sol est contaminé par des composés organiques et à des composés inorganiques (métaux). Le problème posé par ce type de contamination est évident : les techniques utilisées pour décontaminer les sols

aux composés organiques sont radicalement différentes de celles utilisées pour les composés inorganiques. Cela vient des caractéristiques chimiques très différentes que ces composés possèdent, et qui sont à la base des principes de fonctionnement des techniques de décontamination.

Pour ces cas problématiques, la recherche est en phase de trouver des solutions réalistes, c'est-à-dire dont le coût n'est pas exorbitant. La solution la plus évidente consiste à utiliser deux procédés différents et d'adapter chacun à une famille de composés différents.

Ce mémoire traite de l'optimisation d'un procédé crée dans les laboratoires de l'INRS-ETE, adapté au traitement des composés organiques et des composés inorganiques, dans un procédé d'enlèvement simultané. Les principes de ce procédé ne sont pas des innovations en tant que telles, mais la nouveauté vient du fait que les deux principes de séparation des contaminants sont utilisés simultanément (flottation et lixiviation sont effectués en une seule étape). Cette innovation a engendré un certain nombre de questions sur les effets que les réactifs de flottation avaient sur les réactifs de lixiviation, et inversement.

Les essais menés lors de la réalisation du procédé confirment que les réactifs de flottation (surfactant) ont un effet positif sur le rendement de la lixiviation (Mouton 2008). Cependant, aucune étude existante ne permet de prévoir la réaction du surfactant par rapport aux teneurs en sels et au pH utilisés pour lixivier les métaux. Pour vérifier cela, un certain nombre d'expériences ont été menés et une généralisation des résultats a été effectuée.

Par la même occasion, l'étude de l'utilisation de ce surfactant a permis de comprendre son devenir dans le procédé, ce qui n'avait jamais été effectué précédemment. En effet, les surfactants sont très répandus dans de nombreux procédés industriels, mais aucune étude ne mentionne leur devenir au fur et à mesure de leur utilisation lors de l'opération du procédé.

La première partie de ce mémoire présente une revue de littérature, dans laquelle les principales recherches appuyant la création du procédé et l'utilisation des réactifs sont présentées. La revue de littérature est présentée sous formes de sept thèmes distincts. Cette approche méthodique permet une certaine exhaustivité de la revue de littérature.

La seconde partie de ce mémoire est un article scientifique soumis au journal *Water Air & Soil Pollution*. Il consiste en une synthèse de la revue de littérature précédemment présentée, une explication méthodologique des essais, et une présentation des résultats.

La troisième et dernière partie présente une reformulation du problème, la méthodologie utilisée, les principaux résultats, ainsi qu'une réflexion générale critique en deux parties : contribution à la recherche, et limites et perspectives de la recherche.

PARTIE I: REVUE DE LITTÉRATURE

1. REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 HAP et Pb: Caractéristiques et traitements usuels

1.1.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les problèmes de contamination par les HAP sont souvent réglés de façon prioritaire. Ils peuvent induire des nuisances évidentes (odeur, couleur, inflammabilité). Ce sont des composés organiques, ils sont donc constitués en majeure partie de carbone et d'hydrogène et, éventuellement, de soufre, azote et oxygène. Les HAP sont générés lors d'une combustion incomplète de matière organique. Si quelques phénomènes naturels peuvent être à l'origine de l'apparition de HAP, la majeure partie de leur émission est issue de l'activité humaine.

1.1.1.1 Définition

Les HAP sont une famille de composés organiques neutres, constitués exclusivement de carbone et d'hydrogène et dont la structure des molécules comprend au moins deux noyaux benzéniques fusionnés dans un arrangement linéaire, angulaire, ou en grappe.

De façon générale, on considère les HAP comme des molécules hydrophobes (ou liposolubles) et pour la plupart non-volatiles. Ces propriétés font en sorte que les HAP tendent à s'adsorber sur la matière organique, ainsi qu'aux particules du sol (De Pontevès *et al.* 2005).

Comme le montre la Figure 1.1, les HAP sont des composés essentiellement constitués de carbone et d'hydrogène, sous forme de cycles. Ces cycles sont au moins au nombre de deux.

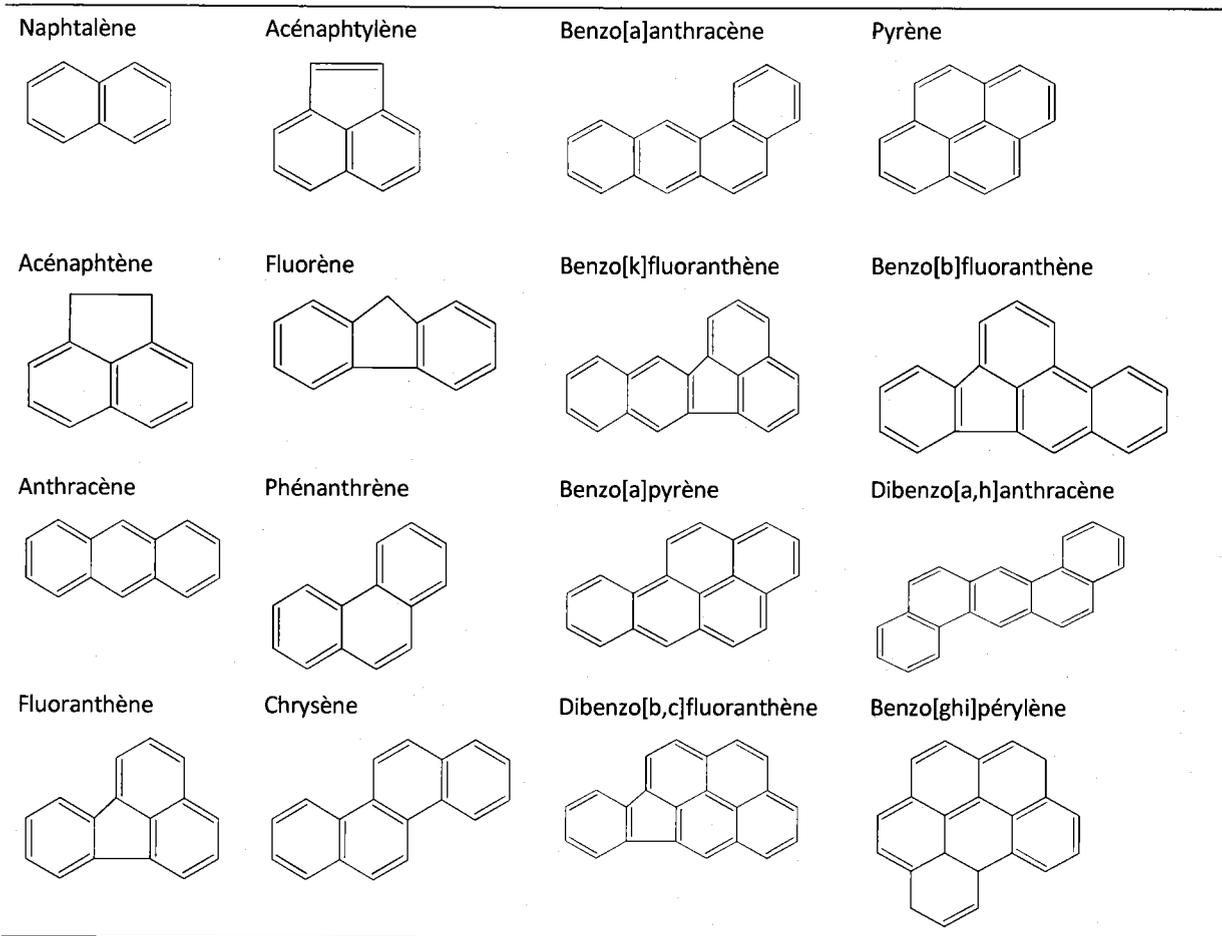


Figure 1.1 Structures de quelques HAP courants (Mouton 2008)

1.1.1.2 Source

Les HAP proviennent de sources naturelles (feux de forêt, processus géochimiques, activité volcanique etc.) et anthropiques. Certaines activités anthropiques peuvent être à l'origine de la formation de HAP, notamment la pyrolyse ou la combustion incomplète de matière organique. Par exemple, l'incinération des déchets agricoles, la combustion du bois, du charbon ou des ordures ménagères, le fonctionnement des moteurs à essence ou des moteurs diesel peuvent être des sources d'émissions de HAP (Yadav *et al.* 2010).

Bien souvent, la contamination des sols et des eaux souterraines par les HAP résulte de l'exploitation des industries pétrolières ou d'industries utilisant des produits pétroliers, entre la fin du XIX^{ième} siècle et le début du XX^{ième} siècle. Certains de ces HAP sont toujours présents sous forme inchangée dans les sols depuis leurs émissions (Khodadoust *et al.* 2000). Les origines et les émissions de HAP ont pu être retracées à travers, notamment, les glaces alpines (Gabrieli *et al.* 2010).

1.1.1.3 Toxicité

Les sols pollués peuvent représenter une menace selon divers modes de contamination: inhalation, ingestion directe, ingestion indirecte et contact dermique.

Actuellement, les effets toxicologiques des HAP sont peu connus. Toutefois, ils ont été reconnus comme ayant des effets sur la santé, tels que des effets systémiques (effets hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athérosclérose), des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes

(Doornaert et Pichard 2003; Leoz-Garziandia *et al.* 2000). Certains HAP, comme le benzo(a)pyrène, sont connus depuis plusieurs années pour leurs potentiels cancérigènes et mutagènes (Leoz-Garziandia *et al.* 2000). Bien que les études toxicologiques concernant les HAP se multiplient et que des valeurs toxicologiques se définissent, il existe une multitude de référentiels quant à l'estimation de ces données, telles que le mode d'exposition, la durée d'exposition, la dose d'exposition, etc. Les individus ne sont, bien souvent, pas exposés à un seul HAP, mais à un mélange complexe de nombreux HAP, ce qui rend toute généralisation sur l'effet des HAP assez complexe.

1.1.1.4 Traitement usuels des sols

De nombreux travaux de recherche ont été effectués afin de développer diverses méthodes biologiques, physico-chimiques et thermiques d'élimination des HAP retrouvés dans divers types de matrices (sols, effluents, déchets, etc.). Parmi les options de traitement *ex situ*, les techniques prédominantes en Europe sont présentées au Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Techniques et coûts des traitements *ex situ* pour la décontamination des sols aux HAP (Vik et Bardos 2002)

| Techniques | Coût (Euros t ⁻¹) |
|--|-------------------------------|
| Biorémédiation | 20-40 |
| Lavage de sol & autres techniques associées <i>ex situ</i> | 20-200 |
| Solidification et stabilisation | 80-150 |
| Traitements thermiques | 30-100 |

La biorémediation consiste à utiliser des organismes vivants, comme des bactéries ou des champignons, pour dégrader les composés. En effet, certains organismes, souvent présents naturellement dans le sol, possèdent des enzymes capables de métaboliser ces polluants. Dans certains cas, il est possible d'ajouter des nutriments dans le sol contaminé pour favoriser le développement des organismes dégradant la pollution, on parle de biostimulation. Pour un bon fonctionnement du procédé, il est nécessaire de contrôler certains paramètres du sol, comme le pH, l'humidité ou l'oxygène gazeux présent dans les zones interstitielles. La bioremediation peut être adaptée de plusieurs manières: in situ ou ex-situ, sous forme de « biopile » (Coulon *et al.* 2010).

Le lavage de sol est une technique *ex-situ*, consistant à laver le sol par extraction du contaminant. Les méthodes d'extraction sont nombreuses et souvent dérivées des procédés miniers. Bien souvent, dans le cas des HAP, c'est leur hydrophobicité ou leur densité qui est utilisée pour les séparer de la matrice de sol. C'est donc souvent par flottation ou par des procédés gravitaires qu'ils sont séparés. Dans le cas de la flottation, on utilise un collecteur, ou surfactant pour améliorer le rendement d'extraction (Abdul *et al.* 1990).

Des techniques biologiques tels que la phytoremédiation sont à l'étude pour résoudre des problèmes de contamination par les HAP (Singer *et al.* 2007). Il s'agit d'utiliser des plantes permettant la dégradation ou l'accumulation du contaminant. La décontamination par phytoextraction est maintenant une méthode prouvée, mais la pression foncière qui existe sur de nombreux terrains contaminés exclue les méthodes de décontamination nécessitant des nombreuses années. De plus, les délais de traitement associés à la culture de végétaux sur

des terrains pollués, ne permet pas souvent d'envisager ces techniques pour le cas de terrains revalorisés à des fins commerciales ou résidentielles.

La solidification et la stabilisation sont des techniques permettant d'isoler le contaminant ou d'empêcher sa dispersion. Ils ne permettent pas une dégradation du composé. La solidification/stabilisation est un traitement largement utilisé dans la gestion ou l'élimination d'une vaste gamme de matières et sols. Le procédé consiste à incorporer un liant réactif à la substance contaminée (EPA 2000). Il protège la santé humaine et l'environnement en immobilisant les contaminants dans le matériau traité, empêchant leur migration par la voie de particules aériennes ou de la nappe phréatique vers les plantes, les animaux et les êtres humains.

La désorption thermique est très utilisée. Il s'agit d'une méthode de décontamination des terres polluées qui consiste à les chauffer entre 400 et 600°C, afin que les polluants organiques se volatilisent, les gaz émis étant dépoussiérés et épurés par des filtres (ITRC, 1997). La désorption thermique décontamine presque intégralement les terres: elle est bien adaptée aux hydrocarbures lourds (fioul lourd, goudrons, HAP) et légers (solvants: benzène, toluène, xylène). Les terres traitées sont facilement valorisables comme matériel de remblais et le procédé ne génère ni odeur, ni déchet. Cependant, il nécessite tout de même beaucoup d'énergie pour chauffer les sols à la température voulue.

L'incinération, la solidification/stabilisation, l'extraction par vapeur et la désorption thermique sont les techniques les plus utilisées aux États-Unis (USEPA 2004). Les coûts varient avec les technologies, les sols, les contaminants présents (Vik et Bardos 2002). Si différentes

technologies sont disponibles pour le traitement des sols, le lavage de sol (comprenant la flottation) reste une des technologies les plus prometteuses en raison de son coût généralement acceptable et sa relative facilité de mise en œuvre (Grasso *et al.* 1997).

1.1.2 Métaux

Les métaux constituent des polluants silencieux mais préoccupants et, contrairement aux polluants organiques, ils ne se dégradent pas avec le temps. La pollution des sols par les métaux est un problème majeur dans les pays industrialisés ou de très nombreux sites sont contaminés (Petruzzelli *et al.* 2004). Les plus fréquemment rencontrés sont le plomb (Pb), l'arsenic (As), le chrome (Cr) et le zinc (Zn).

1.1.2.1 Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

On en trouve dans l'eau, l'air et le sol dans des concentrations variant énormément. Ces métaux ne sont pas tous nécessaires à la vie et peuvent perturber le cours normal des processus métaboliques, même à l'état de traces. La solubilité de l'élément joue un rôle important pour son activité toxique et sa dispersion dans l'environnement (Bliefert et Perraud 2001). Les métaux existent dans la nature sous différentes formes: ions, complexes organiques ou inorganiques, en solution, absorbés sur des métalloïdes ou des

aérosols (Stumm et Morgan 1996). Dans l'organisme, les métaux lourds se trouvent le plus souvent dans la structure des protéines et servent de co-enzymes (Lehninger 1975).

1.1.2.2 Source

L'activité humaine a permis la dispersion des métaux à partir de certaines sources naturelles, le minerai. Il existe plusieurs formes de dispersion des métaux dans l'environnement: effluents industriels (liquides, solides ou gazeux), automobiles, produits de consommation, etc. Si une partie des métaux contamine directement le sol et les eaux, une autre partie est émise dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres éléments. Les principales sources anthropogéniques d'émission sont l'industrie métallurgique et minière, les déchets et leurs méthodes de traitement, les automobiles, les peintures, les procédés industriels (USDA 2000).

1.1.2.3 Toxicité

Parmi les métaux toxiques, on distingue principalement le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd). Ces métaux présentent des caractéristiques physico-chimiques communes (Tableau 1.2). Premièrement, ils se transportent, changent de forme mais ne se détruisent pas. Deuxièmement, ils présentent une conductivité électrique élevée expliquant leur utilisation industrielle. Enfin, ils sont toxiques pour l'homme, générant des lésions neurologiques plus ou moins graves, par exemple. De tels troubles ont effectivement pu être relatifs à l'exposition à des sols contaminés (Aelion *et al.* 2009). D'autres métaux ont une utilité dans le processus biologique humain. Certains sont même indispensables au fonctionnement de l'organisme. Par exemple, le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) sont des oligo-éléments pour l'humain, mais ils sont

phytotoxiques et/ou zootoxiques au-delà d'une concentration limite dans les sols pour des espèces spécifiques (MDDEP, 1999).

Tableau 1.2 Caractéristiques physico-chimiques des trois métaux les plus toxiques (Bliefert et Perraud 2001)

| Paramètres | Pb | Cd | Hg |
|---------------------------------------|--------|---------------|---------|
| Masse atomique (g mol ⁻¹) | 270 | 112 | 200 |
| Masse volumique (g cm ⁻³) | 11.4 | 8.6 | 13.6 |
| Temp. de fusion (°C) | 327 | 321 | -38 |
| Temp. d'ébullition (°C) | 1 740 | 765 | 357 |
| Minerai d'origine | galène | scories du Zn | cinabre |

La toxicité aiguë d'un métal dépend de plusieurs facteurs: la forme chimique, la concentration, le mode d'absorption, le type, l'âge et l'état de l'organisme impacté. La plupart des métaux sont des toxiques cumulatifs. En ce qui concerne le Pb, plusieurs formes sont connues dans l'environnement, comme potentiellement accessibles pour l'organisme par inhalation, ingestion ou contact dermique: Pb, PbCl₂, PbCrO₄, PbCO₃, PbO₂, PbO, Pb(NO₃)₂, PbSO₄, PbS, Pb₃O₄ (Bonnard *et al.* 1998). Le Pb est connu pour avoir des effets hématologiques, rénaux, cardiaques, vasculaires, osseux, cancérigènes, sur le système nerveux, ainsi que des effets sur la reproduction chez l'homme (De Rosa *et al.* 2003). Cet élément est très réglementé pour les milieux professionnels exposés. En France, selon l'article R. 231-58 du Code du travail, ce seuil d'exposition dans l'air est fixé à 0.10 mg Pb m⁻³ pour une durée d'exposition de 8 h. Ce même seuil est fixé à 0.15 mg Pb m⁻³ pour l'Union Européenne, et 0.05 mg Pb m⁻³ pour les États-Unis (Bonnard *et al.* 1998).

1.1.2.4 Traitements usuels des sols

Il existe un nombre restreint de techniques de restauration de sols pollués par les métaux qui soient éprouvées et viables (Blais *et al.* 2010; Galvez-Cloutier et Dubé 1998; Masscheleyn *et al.* 1999). Mise à part l'excavation, les seules méthodes de remediation utilisées pour traiter les sols contaminés par les métaux sont la phytoremediation et le lavage de sol (lixiviation), l'électrocinétique et la solidification/stabilisation (USEPA 1997).

La phytoremédiation est surtout utilisée pour traiter des sols contaminés en surface (USEPA 2001). Cette technique est peu coûteuse car elle ne nécessite pas de transporter les sols. Par contre, la technique nécessite d'être employée durant plusieurs années et le processus de remediation prend du temps. La technique consiste à végétaliser le terrain avec des plantes hyperaccumulatrices des métaux contaminants. Ces plantes doivent être coupées régulièrement pour permettre une extraction des métaux.

La lixiviation (ou lavage de sol) consiste en une mise en solution des métaux. Une solution de sol est créée par ajout d'eau dans un réacteur (Mercier *et al.* 2007a). Des conditions favorables à la solubilisation des métaux sont créées. Il s'agit souvent d'un abaissement du pH et d'une augmentation de la force ionique dans les solutions de sols, par ajout de sels (Djedidi *et al.* 2005). Les sels doivent permettre la formation de complexes avec les métaux à traiter. La solution est ensuite séparée du sol et les métaux solubilisés sont isolés par différentes techniques hydrométallurgiques, telles que la précipitation (Djedidi *et al.* 2009), l'échange ionique (AlEnezi *et al.* 2004), l'électrocoagulation (Meunier *et al.* 2009),

l'électrodéposition (Djedidi *et al.* 2005; Mouton *et al.* 2009b), l'adsorption (Meunier *et al.* 2004) et la séparation membranaire (Ortega *et al.* 2008).

Le lavage de sol est un procédé chimique toujours associé à des procédés minéralurgiques de séparation et d'extraction, ainsi qu'à des procédés de traitement d'effluents contaminés (Blais *et al.* 2008; Kuhlman et Greenfield 1999).

Il existe aussi d'autres méthodes, telles que l'extraction électrique (ou électrocinétique) ou la vitrification. L'électrocinétique est effectuée à l'aide d'électrodes disposées sur un sol ayant une forte teneur en eau. Un courant va forcer la migration des ions métalliques vers une des électrodes. Le courant peut être émis de manière intermittente pour réduire la consommation énergétique (Ryu *et al.* 2009). Cette méthode est peu utilisée, car elle reste coûteuse pour des utilisations à grande échelle.

La vitrification consiste à faire fondre la matrice à haute température à l'aide d'un courant électrique, ce qui provoque la destruction des contaminants ou leur immobilisation dans le solide vitreux qui en résulte après le refroidissement. La vitrification n'est quasiment jamais utilisée, car elle est extrêmement coûteuse, et ne s'applique alors qu'à des petits volumes et des contaminations très toxiques (très fortes concentrations, éléments radioactifs).

La vitrification peut également libérer des gaz toxiques (Mulligan *et al.* 2001c).

1.2 Contamination des sols: Réglementation et situation actuelle

1.2.1 Réglementation

Le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) se préoccupe activement de la problématique des terrains contaminés sur le territoire québécois depuis 1983, date de création du programme GERLED (Groupe d'étude et de restauration des lieux d'élimination de déchets), qui a permis au Ministère de réaliser un inventaire exhaustif des dépôts de résidus industriels au Québec.

Le système de gestion des terrains contaminés (Système GTC) est maintenant la méthode de référence et de classement des terrains contaminés au Québec. En 2005, le système GTC listait 5 125 terrains contaminés au Québec.

C'est en 1988 qu'est publiée la Politique de réhabilitation des terrains contaminés, fournissant au Ministère chargé de l'Environnement des mécanismes administratifs permettant l'encadrement des interventions sur les terrains contaminés par des activités industrielles ou commerciales et des déversements accidentels. Cette politique est réactualisée en 1998 par la publication de la nouvelle Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés.

Elle est basée sur quatre principes fondamentaux: prévention, réhabilitation/revalorisation, pollueur/payeur, et principe d'équité.

En termes de qualité des sols, le Ministère de l'Environnement du Québec définit quatre critères:

- Niveau A: Teneurs de fond pour les paramètres inorganiques et limite de quantification pour les paramètres organiques;
- Niveau B: Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Sont également inclus les terrains à vocation commerciale, situés dans un secteur résidentiel;
- Niveau C: Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel, et pour des terrains à usage industriel;
- Niveau D: Limites de pollution des sols acceptables en centre d'enfouissement (valeurs non exhaustives).

Le Tableau 1.3 présente les seuils réglementaires de quelques métaux courants dans les sols, en mg.kg^{-1} . Le Tableau 1.4 compare les seuils réglementaires en vigueur en France et au Québec pour quelques HAP. Les valeurs sont très variables, malgré le fait qu'elles devraient s'appuyer sur des données toxicologiques et scientifiques. Le tableau présentant les seuils réglementaires des HAP montre une sévérité clairement plus élevée au Québec qu'en France, ce constat est d'ailleurs valable pour les métaux également.

Tableau 1.3 Comparaison des seuils réglementaires (mg kg⁻¹) de quelques métaux courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels (Mouton 2008)

| Métaux | Pays-Bas ^c | Grande-Bretagne ^c | Allemagne ^c | France ^a | Québec ^b | Australie ^c |
|--------|-----------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| Pb | 600 | 600 | 1 000 | 2 000 | 1 000 | 300 |
| Cd | 20 | 3 | 10 | 60 | 20 | 20 |
| As | 50 | 10 | 50 | 120 | 50 | 100 |
| Cr | 800 | 600 | 250 | 7 000 | 800 | - |

a Référence (BRGM 2000) - VCI usage non sensible

b Référence (MDDEP 1999) - Critère C

c Référence (Lecomte 1998)

Tableau 1.4 Comparaison des seuils réglementaires (mg kg⁻¹) de quelques HAP courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels (Mouton 2008)

| HAP | France ^a | Québec ^b |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| Anthracène (ANT) | pvl | 100 |
| Benzo[a]anthracène (BAN) | 252 | 10 |
| Benzo[k]fluoranthène (K) | 2 520 | 10 |
| Chrysène (CRY) | 25 200 | 10 |
| Benzo[a]pyrène (BAP) | 25 | 10 |
| Fluoranthène (FLR) | pvl | 100 |
| Indéno[1.2.3,c-d]pyrène (INP) | 252 | 10 |
| Naphtalène (NPN) | pvl | 50 |

a Référence (BRGM 2000) - VCI usage non sensible

b Référence (MDDEP 1999) - Critère C

1.2.2 Situation actuelle

Globalement, les métaux constituent des polluants silencieux mais très préoccupants car, contrairement aux polluants organiques, ils ne se dégradent pas avec le temps. Par exemple, la situation est très préoccupante aux États-Unis, où 22.9 millions de m³ de sols, de sédiments et de boues présents sur 523 sites, 6.5 millions de m³ étaient exclusivement contaminées par des métaux, 5.7 millions de m³ par des métaux et des produits organiques volatils et 3,4 millions de m³ par des métaux et des organiques semi-volatils (Mercier 2000; Pollution Engineering 1993). Les métaux étaient présents dans deux tiers des cas.

La pollution des sols par les métaux est un problème majeur dans les pays industrialisés où environ 70% des sites industriels sont contaminés par des métaux (Petruzzelli *et al.* 2004). Les plus fréquemment rencontrés sont Pb, As, Cr et Zn.

Au Québec, la situation est différente: des études du MDDEP, il ressort que la catégorie des hydrocarbures pétroliers C₁₀-C₅₀ est fortement représentée avec 66% des 5 125 terrains inscrits qui en indiquent la présence (Figure 1.2).

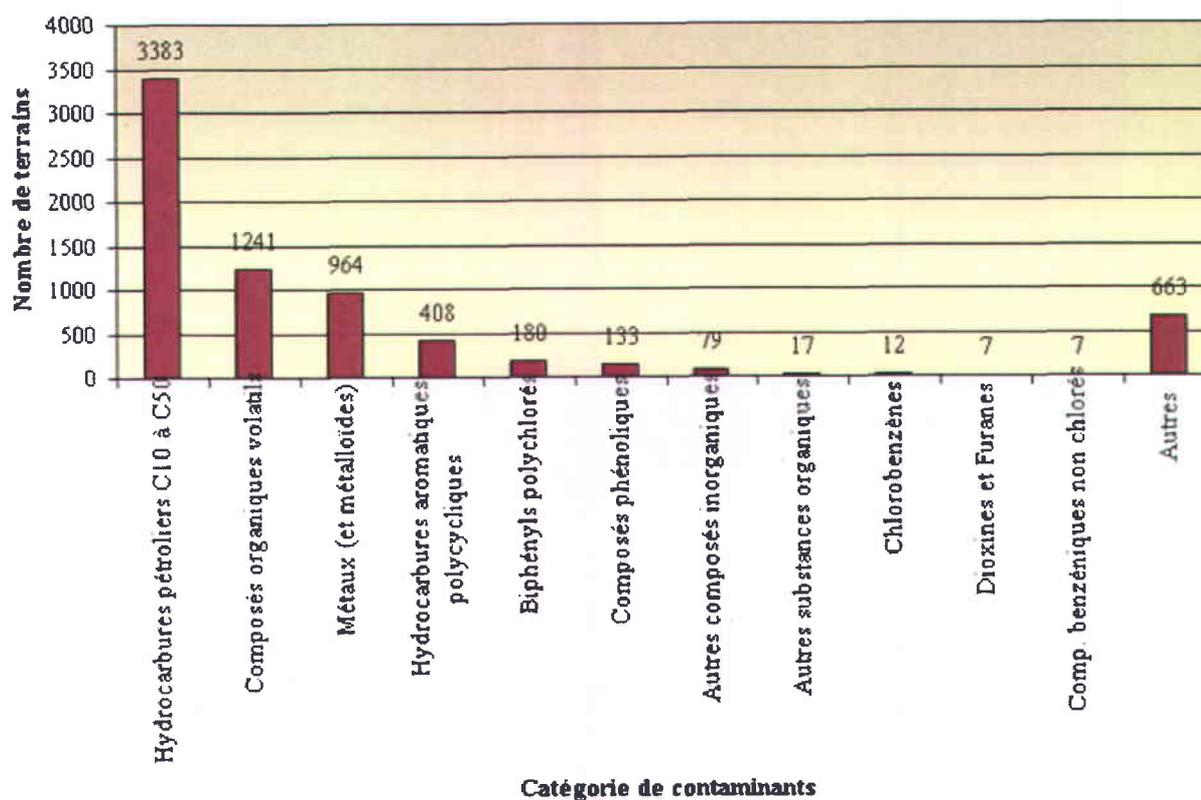


Figure 1.2 Nombre de terrains (inscrits au système GTC) où une catégorie de contaminants est présente (MDDEP 2002)

La distribution régionale correspond bien avec les origines des contaminations (Figure 1.3). En effet, 77% des sites contaminés référencés étaient d'origine industrielle. Les régions industrielles de Montréal (06) et de la Montérégie (16) comptent, à elles seules, près de la moitié de l'ensemble des dossiers inscrits.

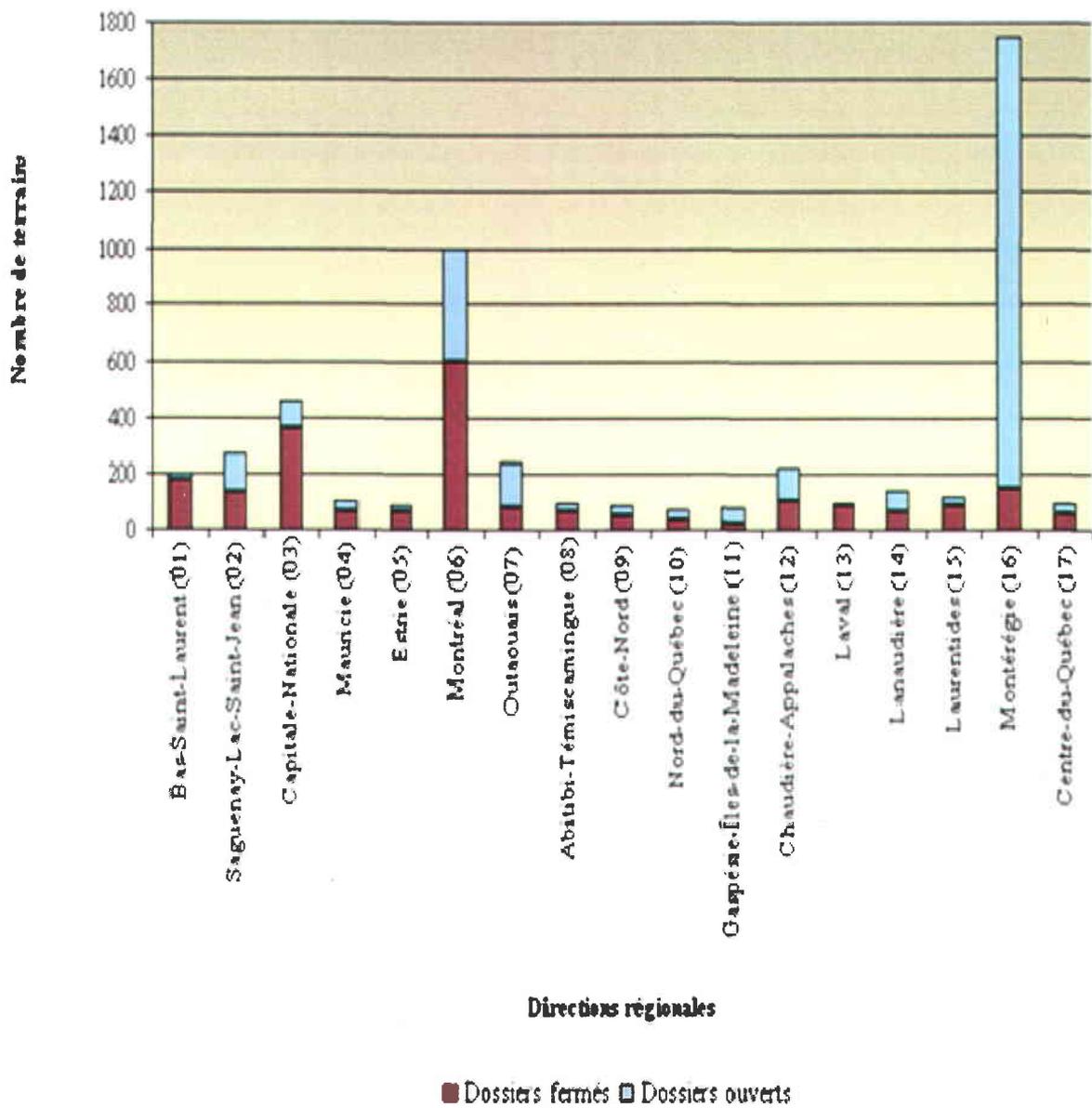


Figure 1.3 Distribution géographique des 5 125 terrains contaminés référencés par le système GTC en 2001 (MDDEP 2002)

1.3 Introduction au procédé Orgametox

L'étude du procédé en lui-même n'étant pas l'objet de ce mémoire, il est conseillé, pour avoir plus d'information sur le sujet, de se référer au mémoire de Vincent Taillard (Taillard 2010).

1.3.1 Définition

Le procédé ORGAMETOX est la combinaison, dans un même réacteur et en même temps (simultané), de l'extraction des métaux (principalement le Pb) par lixiviation chimique et des HAP par un surfactant non-toxique et biodégradable. Le développement d'un procédé simultané présente l'avantage de pouvoir traiter des contaminations mixtes (organiques/inorganiques) à faible coût, en plus d'avoir l'avantage de pouvoir s'appliquer à des cas où la contamination est simple (métaux ou HAP). Cette opportunité élargie considérablement le marché potentiel d'une telle technologie.

1.3.2 Principe de création du procédé

D'après Mulligan *et al.* (2001b), le processus d'extraction des contaminants organiques et/ou inorganiques du sol peut se faire d'une des deux manières suivantes:

- En les dissolvant ou en les transférant à la solution de lavage;
- En les concentrant dans un plus petit volume de sol par séparation particulières, gravimétrique, flottation et/ou attrition.

On se propose donc, de part le procédé ORGAMETOX, d'utiliser les deux méthodes pour séparer, respectivement, le Pb et les HAP d'un sol sujet à une contamination mixte.

En préparation à la création du procédé, des analyses ont permis de comprendre la répartition de la contamination selon différentes fractions granulométriques. Les différentes étapes du procédé ont été testées pour décontaminer ces fractions le plus efficacement possible. En effet, la réussite d'un procédé basé sur le lavage de sol dépend des caractéristiques du sol et de la compréhension des interactions polluants/sol (Mann 1999). Puisque les polluants se retrouvent dans la solution de lavage, le lavage de sol est un procédé chimique impliquant des étapes de séparation et d'extraction, ainsi que des étapes de traitement des effluents contaminés (Kuhlman et Greenfield 1999).

1.3.3 Principes de fonctionnement

Lors de l'opération du procédé, les fractions grossières du sol sont d'abord tamisées et lavées pour déloger les particules fines et les contaminants (Figure 1.4). Le sol grossier, ne contient alors plus de contaminants. L'eau de cette première phase est décantée et l'eau recyclée. La fraction du sol à traiter est par la suite transférée dans le réacteur principal qui est une cellule de flottation (Figure 1.5). C'est là que se produit la séparation simultanée du Pb et des HAP grâce à un contrôle précis d'ajout de produits chimiques qui permet la flottation des HAP et la solubilisation du Pb. Les mousses qui débordent par la surverse sont accumulées avant d'être concentrées sur une centrifugeuse industrielle pour minimiser la teneur en eau du concentré de HAP. Ce résidu est géré comme une matière résiduelle dangereuse. Des alternatives de valorisation sont à l'étude.

Le sol traité est rincé avec de l'eau pour minimiser la présence de produits chimiques. Le liquide contenant le Pb subit une précipitation du Pb par ajustement du pH. Ce précipité est décanté, puis la boue de ce résidu est déshydratée sur un filtre-presse à plateaux industriel. Le résidu de Pb est géré comme matière résiduelle dangereuse. L'eau de procédé est recyclée en grande majorité. L'eau excédentaire subit un traitement avant rejet dans le réseau d'égout.

La revalorisation énergétique des concentrés de HAP est à l'étude. Le concentré de métaux est, pour l'instant, géré comme matière résiduelle dangereuse mais son recyclage est envisageable dans certains cas.

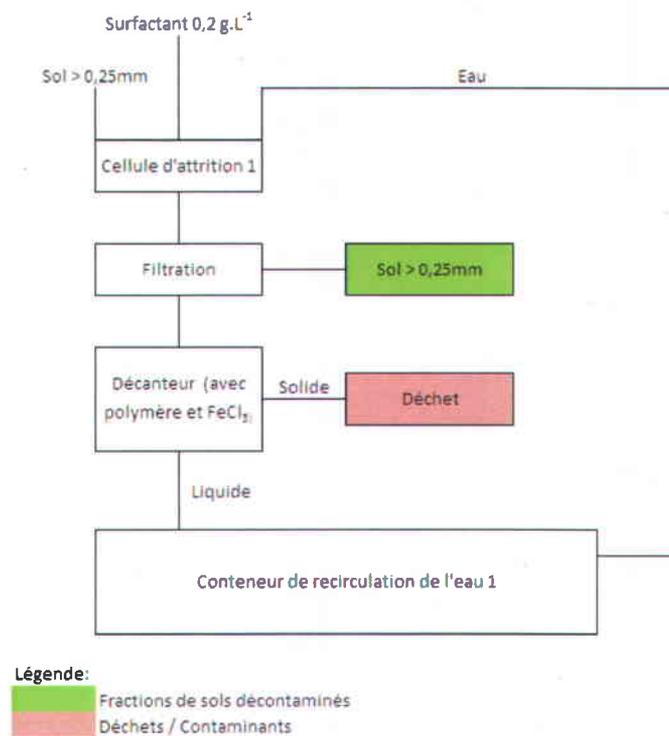


Figure 1.4 Représentation schématique de la première étape du procédé ORGAMETOX: attrition

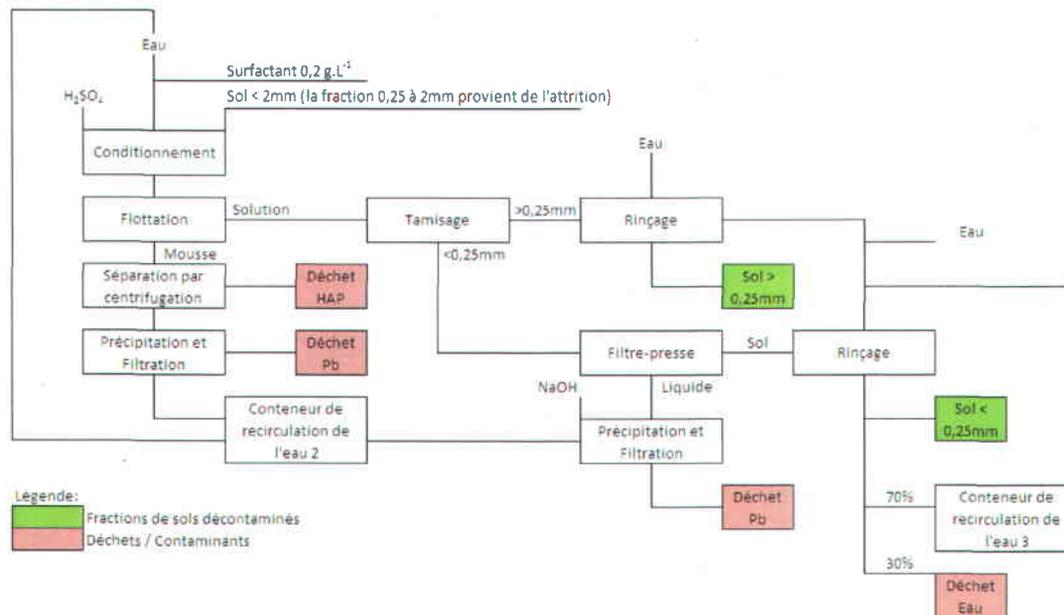


Figure 1.5 Représentation schématique des deuxième et troisième étapes du procédé ORGAMETOX: flottation et rinçage

1.3.4 Performance du procédé

Le [Tableau 1.5](#) montre l'efficacité du procédé sur deux sols (TR23A et TR29A). Les sols ont été échantillonnés en novembre 2008 sur le site de la base militaire de la Garnison de Montréal (Longue Pointe, Qc, Canada) à l'est de Montréal. Les deux sols ont été échantillonnés en surface (0-20 cm environ). Il est possible de comparer les résultats d'analyse pour le sol non traité aux deux critères du MDDEP régissant la contamination des sols. On observe d'importants dépassements des critères pour le plomb ainsi que certains autres HAP.

Les concentrations analysées après traitement des sols permettent de juger de l'efficacité du procédé. Les sols respectent, après traitement les critères C du MDDEP et les critères pour utilisation Commerciale et Industrielle du CCME. L'indication « NC » signifie que la valeur ne dépasse pas le critère B. Les termes « Agri », « Res », « Com » et « Indus » correspondent respectivement aux futurs usages des sols : Agricole, Résidentiel, Commercial et Industriel.

Tableau 1.5 Résultats analytiques en mg kg⁻¹ lors du traitement des sols TR 23A et TR 29A par rapport aux critères du MDDEP et du CCME

| Paramètres | Critères MDDEP | | | Critères du CCME - Sol | | | | TR29A | | TR23A | |
|-------------------------------|----------------|-----|------|------------------------|-----|-----|-------|------------|--------|------------|--------|
| | A | B | C | Agri | Rés | Com | Indus | Non traité | Traité | Non traité | Traité |
| Plomb (Pb) | 50 | 500 | 1000 | 70 | 140 | 260 | 600 | 751 | 31 | 1695 | 251 |
| Naphtalène | < 0,1 | 5 | 50 | 0,1 | 0,6 | 22 | 22 | <B | <B | <B | <B |
| 2-méthylnaphtalène | < 0,1 | 1 | 10 | - | - | - | - | <B | <B | <B | <B |
| 1-méthylnaphtalène | < 0,1 | 1 | 10 | - | - | - | - | <B | <B | <B | <B |
| 1,3-méthyl naphtalène | < 0,1 | 1 | 10 | - | - | - | - | <B | <B | <B | <B |
| Acénaphtylène | < 0,1 | 10 | 100 | - | - | - | - | <B | <B | <B | <B |
| Acénaphène | < 0,1 | 10 | 100 | - | - | - | - | <B | <B | <B | <B |
| Triméthyl-2,3,5 naphtalène | 0,2 | 5 | 50 | - | - | - | - | <B | <B | <B | <B |
| Fluorène | < 0,1 | 10 | 100 | - | - | - | - | <B | <B | <B | <B |
| Phénanthrène | < 0,1 | 5 | 50 | 0,5 | 5 | 50 | 50 | 980 | 7 | 210 | 33 |
| Anthracène | < 0,1 | 10 | 100 | - | - | - | - | <B | <B | <B | <B |
| Fluoranthène | < 0,1 | 10 | 100 | - | - | - | - | 934 | 8 | 223 | 22 |
| Pyrène | < 0,1 | 10 | 100 | 0,1 | 10 | 100 | 100 | 628 | 5 | 163 | 16 |
| Benzo(a)anthracène | < 0,1 | 1 | 10 | 0,1 | 1 | 10 | 10 | 366 | 2 | 31 | 7 |
| Chrysène | < 0,1 | 1 | 10 | - | - | - | - | 316 | 2 | 87 | 9 |
| Benzo(b,j,k) fluoranthène | < 0,1 | 1 | 10 | 0,1 | 1 | 10 | 10 | 868 | 3 | 46 | 5 |
| Benzo(a)pyène | < 0,1 | 1 | 10 | 0,1 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 481 | 2 | 88 | 8 |
| Indéno(1,2,3- c,d)pyrène | < 0,1 | 1 | 10 | 0,1 | 1 | 10 | 10 | 527 | 2 | 76 | 6 |
| Dibenzo(a,h) anthracène | < 0,1 | 1 | 10 | - | - | - | - | - | - | 34 | 4 |
| Benzo(g,h,i)perilène | < 0,1 | 1 | 10 | - | - | - | - | 464 | 1 | 67 | 6 |
| Sommation des HAP | | | | | | | | 5563 | 31 | 1025 | 106 |

1.4 Flottation

Plusieurs méthodes sont connues pour l'enlèvement des composés organiques: la solubilisation à l'aide de surfactants (Lopez *et al.* 2005), ou de solvants (Lee et Hosomi 1999), l'oxydation chimique (Flotron *et al.* 2004; Rivas 2006) et l'oxydation biologique (Mulligan 2005). Plusieurs de ces techniques ont été testées dans les laboratoires ces dernières années. Lors du projet ORGAMETOX, le procédé de séparation retenu pour récupérer les HAP utilise leur hydrophobicité, il s'agit de la flottation. Cette partie décrit ce procédé et fait état de son application.

1.4.1 Généralités: Composés hydrophobes et hydrophiles

La flottation sépare (flotte) les matériaux hydrophobes des matériaux hydrophiles (qui ne flotte pas). Un composé hydrophobe est non polaire, il n'est pas mouillé par l'eau et des bulles d'air s'y attachent lorsqu'il est immergé (Figure 1.6).

Un composé hydrophobe est composé d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes ou partiellement covalentes ou par des interactions moléculaires créant des dipôles faibles (moments dipolaires).

Un composé hydrophile est l'opposé d'un composé hydrophobe, il est donc mouillé par l'eau, les bulles d'air ne s'attachent pas aux matériaux lorsqu'il est immergé dans l'eau. Sa structure est maintenue par des liaisons ioniques, partiellement ioniques ou par des moments dipolaires forts.

L'air de par sa composition chimique (N_2 et O_2) est formé de molécule non polaire, donc hydrophobe. Pour obtenir une flottation, une bulle d'air doit s'adsorber sur une surface hydrophobe. Les matériaux hydrophobes vont donc, a priori, pouvoir être extraits par flottation naturellement.

En principe, la flottation est appropriée pour le traitement de particules dont la taille est comprise entre 5 et 200 μm . Pour certains matériaux légers, la limite supérieure peut être augmentée jusqu'à 1.70 mm (Gill 1991). Globalement, à cause de la friction, la flottation de grosses particules nécessite des bulles plus volumineuses que pour de petites particules (Jones et Woodcock 1984).

1.4.2 Principes

Les particules ayant une surface hydrophile ne se lient pas aux bulles d'air et restent en suspension dans la pulpe (Blazy 1970). Les produits de la flottation sont le concentré et le rejet. La couche de mousse qui flotte sur le dessus du liquide et qui est chargée de substances contaminantes constitue le concentré. La pulpe restante constitue le rejet qui est composé de la matrice décontaminée de ses composés hydrophobes.

L'activité des réactifs de flottation dépend beaucoup du pH. Dans l'industrie minière, les réactifs de flottation utilisés pour séparer certaines particules minérales (appelés collecteurs) sont fournis avec les informations relatives aux conditions de bon fonctionnement.

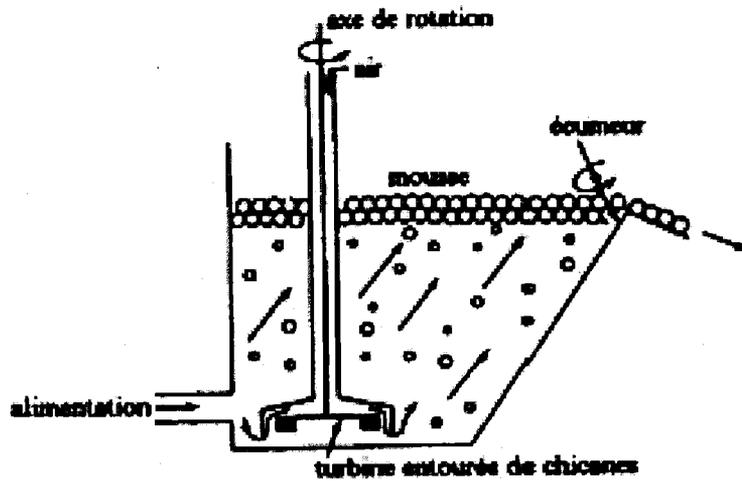


Figure 1.6 Schéma général d'une cellule de flottation (source: Gosselin *et al.* 1999)

1.4.3 Utilisation

La flottation est très largement utilisée pour le traitement du minerai depuis de nombreuses années. Récemment, des applications environnementales ont été testées et prouvées. En métallurgie, elle permet notamment le traitement de plusieurs minerais complexes (plomb-zinc, cuivre-zinc), de sulfures (cuivre, plomb, zinc), d'oxydes (hématite (Fe), cassitérite (Zn)), de minéraux oxydés (malachite (Cu), cérusite (Pb)) et de minerais non métalliques (fluorite, phosphates, charbon). La flottation permet de concentrer de manière rentable des minerais pauvres pour lesquels la concentration par gravimétrie ne serait pas économique (Wills 1988).

1.4.4 Discussion

La flottation est une méthode pour enlever les composés organiques et inorganiques des sols pollués (Vanthuyne *et al.* 2003; Zhang *et al.* 2001) et son efficacité a été prouvée et quantifiée lors des essais pilotes du procédé ORGAMETOX.

La flottation est une technique relativement complexe et plusieurs paramètres influencent son rendement dont, entre autres, le type et le dosage du réactif, le temps de conditionnement, la vitesse d'agitation, le taux d'aération, le temps de flottation, la densité de la pulpe, le pH, la température et l'ajout d'additifs. Ce mémoire ne traite pas de ces paramètres, il est néanmoins nécessaire de comprendre le fonctionnement global de la flottation pour pouvoir étudier le comportement du surfactant utilisé.

1.5 Réactifs utilisés

1.5.1 CAS

Le surfactant utilisé dans le procédé ORGAMETOX est le cocamidopropyl hydroxysultaine (CAS).

La Figure 1.7 est la représentation semi-développée de cette molécule.

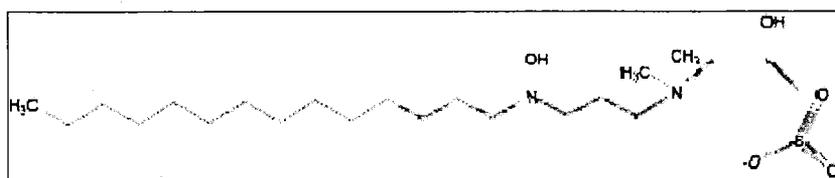


Figure 1.7 Formule semi-développée du CAS

Le CAS se présente sous forme d'un liquide jaune visqueux, facilement miscible à l'eau. Sa masse molaire est 452 g mol^{-1} et sa densité est de 1.11 g cm^{-3} (Mouton 2008). Le CAS est un dérivé de l'huile de noix de coco et aucun effet sur l'environnement n'est pour l'instant reconnu. Il est biodégradable à 96% (Swisher 1987). En effet, il ne semble pas, contrairement à d'autres surfactants couramment utilisés comme le Tween 80 (monooléate de sorbitane du polyoxyéthylène (20)), poser des problèmes s'il est libéré dans l'environnement (Auriol *et al.* 2006). Il est utilisé dans des formules cosmétiques, notamment des shampoings et des conditionneurs (Guin 2000), depuis de nombreuses années. Il n'avait, avant les essais effectués à l'INRS il y a quelques années, jamais été utilisé pour des applications environnementales.

Parmi les surfactants disponibles industriellement, les non ioniques ou les cationiques sont les plus efficaces pour récupérer les hydrocarbures (Lopez *et al.* 2005) mais ceux-ci ont parfois posé des problèmes environnementaux (Auriol *et al.* 2006). Le CAS, un surfactant amphotère, n'a été utilisé que récemment comme surfactant pour la décontamination (Mouton 2008). La littérature disponible traitant de son utilisation dans ce domaine est donc très restreinte. La particularité des surfactants amphotères est que la charge dépend du pH : ils sont anioniques à pH élevé (milieu alcalin) et ils sont cationiques à pH faible (milieu acide). La première étude traitant de l'utilisation de CAS en tant que surfactant pour la solubilisation des HAP a été conduite dans les laboratoires de l'INRS-ETE dans le cadre des travaux de doctorat de Julia Mouton (Mouton 2008). L'efficacité de certains biosurfactants sur la solubilisation des métaux a déjà été étudiée et prouvée (Mulligan *et al.* 1999). La CMC, la CMC_{eff} , et l'efficacité (c'est-à-dire le pouvoir solubilisant) du surfactant ont été étudiées en priorité. La CMC_{eff} du CAS est de 31 à 63 fois supérieure à la CMC. La CMC du CAS est de 5×10^{-5} M. Les notions de CMC et de CMC_{eff} sont expliquées dans la partie 1.6.2.2.

1.5.2 Chlorure de sodium

Un traitement en lavage de sol à l'aide de NaCl et sous des conditions acides a été développé à l'INRS-ETE (Djedidi *et al.* 2005). L'utilisation de chlorure de sodium et d'acide sulfurique dans le procédé provient directement de l'expérience acquise dans le domaine à l'INRS-ETE.

Le NaCl est utilisé dans le procédé, notamment dans l'étape de flottation. Des concentrations entre 2 et 5 M ont été testées. Il a été conclu qu'une concentration de 3 M était suffisante pour obtenir une bonne solubilisation du Pb. Il est probable que des concentrations inférieures

puissent être utilisées si le procédé devait être adapté pour la décontamination de métaux plus facilement solubilisables.

La présence de sel dans le réacteur permet d'agir parallèlement à l'ajout d'acide sulfurique, dans le sens de la solubilisation des métaux. Les chlorures permettent la formation de chloro-complexes solubles: (PbCl^+ , PbCl_2 , PbCl_3^- , PbCl_4^{2-}). Ces chloro-complexes peuvent être ensuite récupérés par précipitation en augmentant brutalement le pH des solutions par l'ajout de NaOH.

1.5.3 Acide sulfurique

L'acidification du sol provoque sous certaines conditions la libération des métaux, de leur matrice vers une phase aqueuse. Ce processus chimique est couramment utilisé en assainissement des sols et sédiments et permet la libération des métaux de la matrice. Une étude effectuée par Legiec a comparé l'efficacité des acides acétique, chlorhydrique, citrique et de la soude caustique, ainsi que du chlorure de Na comme agent lixiviant (Legiec 1997). Il a prouvé que l'utilisation du HCl avec du NaCl 0.5 ou 1.0 M donnait la meilleure efficacité pour enlever le Pb. Nedwed et Clifford ont aussi testé l'utilisation du HCl avec une solution concentrée de NaCl (4 à 6 M) pour décontaminer un sol contaminé au Pb (Nedwed et Clifford 1997).

1.6 Surfactants

L'utilisation d'agents de surface est considérée comme une démarche efficace pour le traitement des sols contaminés par des composés hydrophobes comme les HAP (Abdul *et al.* 1990). Bien que le type, l'utilisation et la quantité de surfactant ne soit pas directement le thème de ce mémoire, il convient de rappeler les notions de bases et de faire état des avancés récentes dans le domaine. Les études sur l'utilisation du surfactant dans le procédé ont été conduite ces dernières années à l'INRS-ETE lors de l'étape de pilotage (Mouton 2008; Mouton *et al.* 2007, 2008; Mercier *et al.* 2007b).

1.6.1 Définition

Le mot surfactant fait référence à « Surface active agent » car ces composés ont une influence importante sur la tension de surface. Ils sont constitués d'une longue chaîne carbonée, avec d'un côté une partie lipophile (queue) et d'un autre côté un groupement polaire (tête) (Figure 1.8). Ils possèdent donc une partie hydrophobe (la chaîne carbonée) et une partie hydrophile (la tête polaire). Ils peuvent être anionique, cationique, non-ionique ou amphotérique (charge négative sur une partie et positive sur une autre). Les agents de surface sont également communément désignés sous les noms de: surfactants, agents tensioactifs, détergents, etc. La tête hydrophile est un groupe ionique ou un groupe fortement polaire.

Le Tableau 1.6 présente un classement des surfactants par Rosen (1989). Les classes de surfactant sont déterminées par la nature du groupe polaire. Comme nous l'avons vu plus haut, il y a quatre principales classes, chacune présentée par un exemple au Tableau 1.6.

Tableau 1.6 Classes de tensioactif

| Types de tensioactif | Anionique | Cationique | Amphotère ou zwitterionique | Non ionique |
|----------------------|---|--|---|--|
| Charge | - | + | +, - | 0 |
| Exemple | RSO ₃ ⁻ Sulfonates | RNH ₃ ⁺ Amines, ammonium quaternaires | RN ⁺ NH ₂ CH ₂ COO ⁻ Bétaïne | RC ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) _x OH Polyoxyéthylène alkyl phénol |

1.6.2 Propriétés

1.6.2.1 HLB

Le HLB, ou balance hydrophile – lipophile, est une caractéristique relative à la structure de la molécule et permet de rendre compte de l'hydrophobicité de la molécule, sa valeur est d'autant plus élevée que le tensioactif est plus hydrophile. Le HLB est utilisé pour la classification des tensioactifs non ioniques, et plus rarement, pour les surfactants ioniques. Elle varie entre 0 et 20, les lipophiles vont de 0 à 10-12 et les hydrophiles entre 10-12 et 20 (Griffin 1949).

1.6.2.2 CMC et CMC_{eff}

Les surfactants sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils se regroupent sur les interfaces solide/liquide ou gaz/liquide. Ils ont alors un effet sur les énergies interfaciales, et donc sur la tension superficielle (Rosen 1989).

La concentration à laquelle les premières micelles se forment est appelée concentration micellaire critique (CMC). Cette association sous forme de micelles génère la création de zones hydrophobes en solutions aqueuses (Edwards *et al.* 1991) et hydrophiles en solutions huileuses. Lorsque l'on ajoute un surfactant à une solution aqueuse, les molécules s'organisent en monomères jusqu'à une concentration appelée CMC (détails dans le paragraphe suivant). Ensuite, après la CMC, les molécules s'organisent en agrégats, appelés micelles (Banat 1994), comprenant de quelques dizaines à quelques centaines de molécules (Edwards *et al.* 1991).

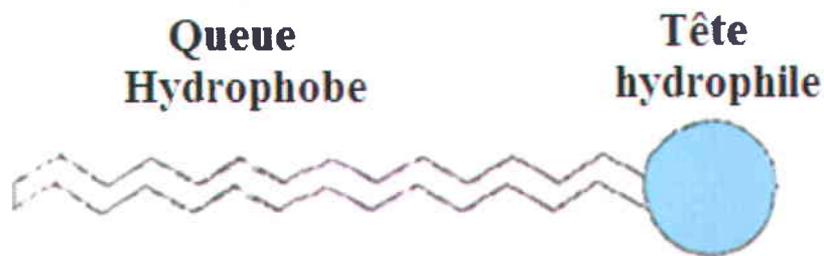


Figure 1.8 Schéma simplifié d'une molécule de surfactant

La zone hydrophobe résulte du rassemblement en micelles des chaînes carbonées des surfactants. Cette propriété permet au tensioactif de solubiliser (transporter en solution aqueuse) des composés hydrophobes (Figure 1.8).

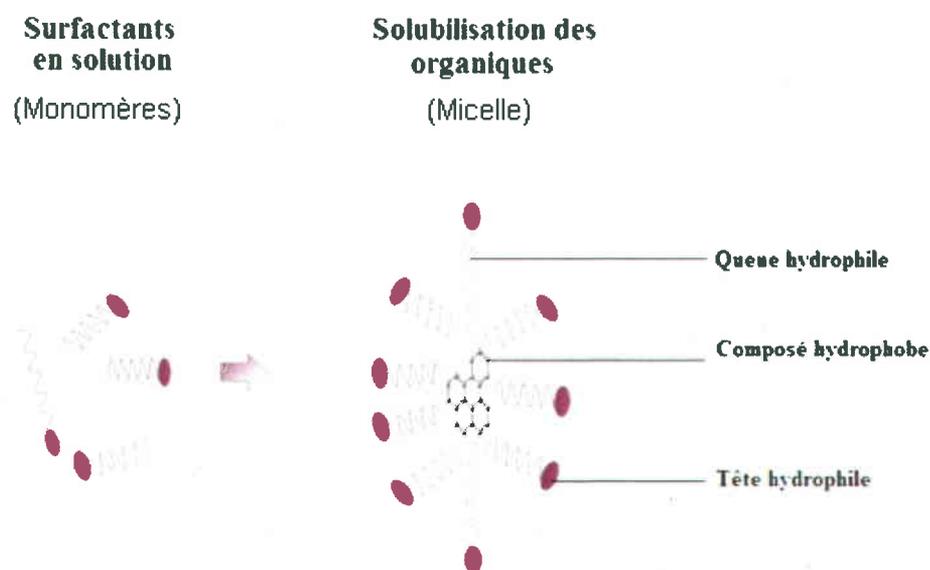


Figure 1.9 Principe d'action des surfactants

Les micelles sont donc capables de dissoudre les HAP (Edwards *et al.* 1991; Guha *et al.* 1998a,b; Prak et Pritchard 2002). L'efficacité de la dissolution dépend de divers paramètres: le type et de la quantité du surfactant utilisé, du temps de brassage, des interactions sols/surfactants et de l'hydrophobicité (Yeom *et al.* 1996).

La CMC est une caractéristique de chaque surfactant et constitue sa caractéristique première. La tension superficielle diminue avec l'ajout de surfactant, jusqu'à atteindre la CMC, concentration à laquelle la tension superficielle ne varie plus. Le pouvoir solubilisant des surfactants apparaît à une concentration voisine de la CMC et augmente avec des ajouts au delà de la CMC (Osipow 1962). Dans la structure, la CMC dépend de la longueur de la chaîne carbonée: plus elle est longue, plus la CMC est faible (Osipow 1962).

1.6.3 Utilisation des surfactants

Les surfactants peuvent aussi être utilisés de manière combinée, c'est-à-dire plusieurs surfactants dans une même solution micellaire. Il a été prouvé que cela pouvait augmenter la taille des micelles et augmenter le rendement obtenu (Zhu et Feng 2003).

1.6.4 Recherches récentes sur les surfactants

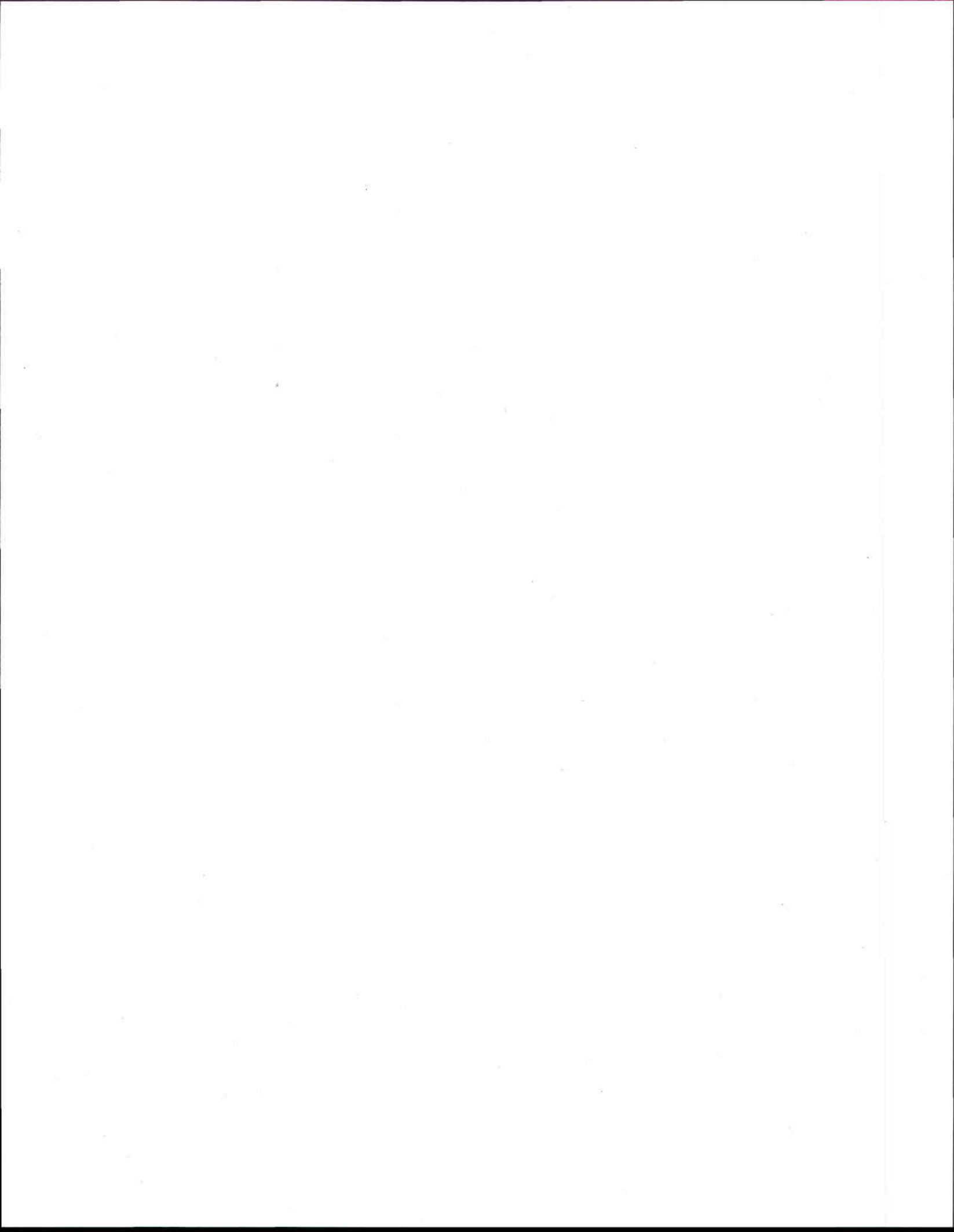
Alors que la formation de micelles est bien connue, les recherches des dernières décennies ont permis de montrer l'impact des caractéristiques de la solution sur la CMC, et sur la solubilisation de composés hydrophobes, introduisant ainsi la notion CMC effective (Zheng et Obbard 2002) (Mouton 2008). La CMC_{eff} se définit comme la concentration de surfactant nécessaire à la formation des premières micelles dans une solution contenant du sol.

En 1989, Rosen a étudié l'adsorption des surfactants et les facteurs qui l'influencent, comme les groupes présents à l'interface, la structure moléculaire du surfactant, les caractéristiques de la solution (pH, électrolyte, température, etc.) (Rosen 1989).

Les recherches récentes sur les surfactants ont beaucoup privilégié la possible utilisation de biosurfactant pour la décontamination des eaux usées (Mulligan *et al.* 2001a,b).

Il existe beaucoup de littérature sur l'utilisation de surfactant pour le traitement des eaux souterraines (Abdul *et al.* 1990; Edwards *et al.* 1991; Martel et Gélinas, 1993, 1996).

La littérature sur le lavage *ex-situ* de sols contaminés est, quant à elle, succincte (Deshpande *et al.* 1999; Iturbe *et al.* 2003).



1.7 Méthodes de dosage des surfactants

Cette partie fait état des différentes possibilités qui ont été envisagées pour doser le surfactant utilisé dans le procédé: le CAS. On distingue deux types de méthodes, les méthodes basées sur des caractéristiques physiques, et celles basées sur des caractéristiques chimiques. L'influence du surfactant sur la physique des solutions est importante, puisqu'il en modifie la tension superficielle. Certaines méthodes utilisent cette particularité. Les méthodes chimiques utilisent, quant à elles, une autre propriété des surfactants. Dans certains cas, on peut les doser par la charge, dans d'autres cas par le fait qu'ils forment des micelles pour extraire les composés hydrophobes.

1.7.1 Méthode titrimétrique

En principe, les méthodes titrimétriques sont les plus couramment utilisées pour doser des surfactants. Elles sont efficaces et peu dispendieuses (Schmitt 1992). Généralement, on utilise des indicateurs colorés tel que le Rouge de crésol, le Bleu de bromophénol, le Pourpre de bromocrésol et le Rouge de phénol. De tels indicateurs ont déjà été utilisés dans des titrages de solution micellaire avec des surfactants cationiques (Kulichenko *et al.* 2001). Les surfactants anioniques sont dosés à l'aide de surfactants cationiques (méthodes D3049–89 (ASTM 1989b) et D4251–89 (ASTM 1989a)). Les surfactants cationiques peuvent être dosés avec un anion hydrophobe et les surfactants non ioniques à base de polyéthers sont dosés grâce à la formation de paires d'ions avec certains cations comme le baryum (Ba^{2+}) (Schmitt 1992).

Il n'existe donc aucune méthode de titrimétrie efficace et reconnue pour l'ensemble des surfactants amphotères, à cause de leur particularité de pouvoir réagir, selon les cas, avec les parties anioniques ou cationiques. La seule méthode couramment employée consiste à orienter le caractère anionique ou cationique du surfactant. Par exemple, un surfactant amphotère peut parfois être dosé comme un surfactant cationique s'il est dans un milieu acide. Dans ce cas, le surfactant aura toutes les caractéristiques d'un surfactant cationique et pourra donc être dosé comme tel (Rosen *et al.* 1987).

1.7.2 Fluorescence à l'ANS

En 2000, une étude (Lucy et Tsang 2000) a montré la possibilité de doser les surfactants comme le CAS à l'aide d'ANS (1-8 anilino-naphtalène sulfonate, [Figure 1.10](#)) et détaillait une méthode applicable industriellement pour doser de manière automatique des solutions provenant d'un procédé.

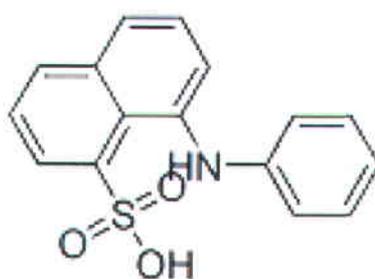


Figure 1.10 Représentation spatiale de la molécule d'ANS

Il s'agit d'une méthode par injection automatisée, c'est-à-dire relié à une pompe programmable permettant le prélèvement instantané de la solution à doser.

L'ANS a été utilisé pendant de nombreuses années en biochimie pour situer et suivre des protéines. C'est un des indicateurs fluorescents les plus utilisés pour déterminer l'hydrophobicité des zones de fixation des protéines et pour détecter les changements dans la structure des protéines lors de leur fixation (Shinoda *et al.* 1963). Il a aussi été utilisé pour étudier les membranes biologiques (Bakas et Disalvo 1991), les structures des protéines (Gibbons et Horowitz 1995) et leurs sites d'attaches (Gasymov *et al.* 2007). Ainsi, la fluorescence hydrophobe de l'ANS a été identifiée et caractérisée (Birdi *et al.* 1979). Il est anionique et non fluorescent dans l'eau. Il montre une relation inverse entre sa réaction de fluorescence et la présence de charge dans le solvant. En effet, un accroissement de son rendement quantique de fluorescence est le résultat du changement de polarité à proximité de la molécule d'ANS. Une forte fluorescence a été mise en relation avec l'attache de l'indicateur à un site hydrophobe, non polaire (Vaillier et Vaillier 1977).

Il a été utilisé pour doser les surfactants (Lucy et Tsang 2000; Moore et Palepu 2006). Il se présente sous forme d'une poudre jaune. L'émission d'onde « d'excitation » sur la molécule lui permet, dans certaines conditions, de passer par plusieurs états excités menant à l'émission de longueur d'ondes « d'émission » détectables (Wong et Angell 1976). L'ANS a la particularité d'être détectable très facilement par spectroscopie de fluorescence, mais uniquement lorsqu'il est en milieu hydrophobe (Lackowicz 1983). Il est donc détectable

lorsqu'il est dans une micelle. Les longueurs d'ondes d'excitation et d'émission ont été étudiées et sont maintenant bien connues: 370 et 490 nm.

Dans les études biochimiques, l'ANS est un indicateur fluorescent qui interagit avec les groupes cationiques des protéines et forme un microenvironnement hydrophobe permettant aux cycles aromatiques de réagir en spectroscopie de fluorescence (Schonbrunn *et al.* 2000) (Figure 1.11).

L'ANS est amphipatique, et la partie non polaire de la molécule s'adsorbe de préférence dans la région non polaire des macromolécules. La partie de l'ANS lié à l'eau ne participe pas à la réaction de fluorescence, le signal observé provient donc directement de la zone d'intérêt, hydrophobe (Lackowicz 1983). En biochimie, cette zone est le site d'attache de l'indicateur sur la macromolécule, dans notre étude cette zone est l'intérieur d'une micelle.

L'ANS est un indicateur fluorescent sensible à son environnement (« Environment sensitive probes »), c'est-à-dire que selon son environnement, la molécule peut, ou ne peut pas, réagir par fluorescence.

Peu de renseignements ont pu être trouvés dans la littérature concernant le mécanisme exact modifiant le rendement de fluorescence selon les conditions de milieu (polaire, ou non-polaire). Cependant, comme d'autres traceurs fluorescents (par exemple la fluorescéine), il semblerait que la polarité du milieu induise des changements dans les orbitales atomiques de certains atomes de la molécule, modifiant ainsi la manière dont la molécule libère l'énergie absorbé lors de l'excitation. Le rendement de fluorescence de la molécule est alors diminué (Tanaka *et al.* 2001) et la longueur d'ondes d'émission change.

Lorsque l'ANS est dans un milieu polaire, les photons émis sont alors moins énergétiques et ne correspondent plus avec la longueur d'onde d'émission en milieu non polaire (Stryer 1968). En effet, le rendement quantique de fluorescence de l'ANS est bien plus bas dans un milieu polaire que dans un milieu non polaire. En pratique, cela signifie que l'ANS dissipera son énergie emmagasiné de manière différente, s'il est en milieu hydrophile. Cela se traduit par l'émission de longueur d'ondes moins énergétiques, allant plus vers le rouge. À la longueur d'onde d'émission recherchée (370 nm), on ne percevra donc quasi-aucune fluorescence, si l'ANS se situe en milieu polaire.

La méthode de l'ANS a été utilisée par de nombreux chercheurs pour déterminer la concentration micellaire critique des surfactants (Birdi *et al.* 1977; Mast et Haynes 1975). Plus récemment, la réponse de l'ANS à différentes longueurs d'ondes a été étudiée (Moore et Palepu 2006).

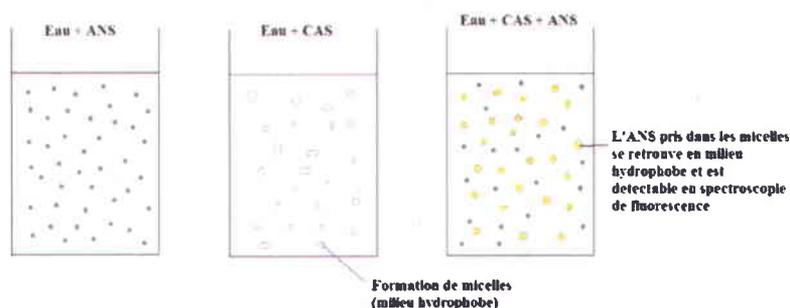


Figure 1.11 Principe de la spectroscopie de fluorescence à l'ANS

1.7.3 Méthode tensiométrique

La tension superficielle diminue avec l'augmentation de la concentration en surfactant et permet un dosage indirect. La principale contrainte posée par ces méthodes est le fait que la concentration en surfactant doit être inférieure ou égale à la CMC.

1.7.3.1 Plaque de Wilhelmy

La tension superficielle a été beaucoup étudiée (Adamson 1990; Hunter 1999; Hiemenz et Rajagopalan 1997) et l'influence des surfactants sur celle-ci a conduit à l'élaboration de méthodes de dosage intéressantes, la méthode de la plaque de Wilhelmy est la plus connue et la plus utilisée.

On affleure délicatement la surface d'un liquide par une lamelle en position verticale. Au moment du contact, un liquide monte brutalement. La force f_w exercée par ce ménisque sur la lamelle (qui correspond d'ailleurs au poids du ménisque) est testée ainsi.

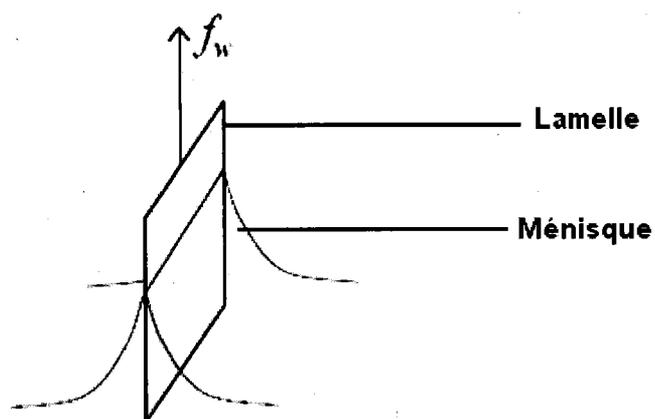


Figure 1.12 Ménisque sur une lamelle retirée d'un milieu aqueux

En principe, dans cette méthode, aucune correction mathématique du résultat n'est nécessaire pour en déduire la tension superficielle (Davies et Rideal 1961).

Le détachement est accompli, soit en abaissant le réservoir, c'est-à-dire en abaissant la surface soit en élevant la lamelle. Une précision d'environ 0,1% sur la mesure de la tension superficielle peut être obtenue par cette méthode. Une autre alternative consiste à soulever le liquide graduellement jusqu'à ce qu'il touche la lamelle suspendue au bras de la balance. L'accroissement de poids est alors mesuré et la tension superficielle est calculée.

Cette méthode est tout à fait préconisée dans l'étude des surfaces d'adsorption ou de monocouches, lorsqu'une variation de la tension superficielle doit être mesurée (Gaines 1966).

1.7.3.2 Méthode de Du Nouy

Une technique proche de la précédente consiste à retirer un anneau d'un bain de liquide (Du Nouy 1919). La force requise par cette opération passe par un maximum f_w que le tensiomètre détermine. La force f_w est proportionnelle à la tension de surface et la géométrie de l'anneau.

Un léger facteur correctif dépendant de la géométrie particulière de l'anneau est de la densité du liquide est nécessaire. Le tensiomètre est calibré pour l'anneau utilisée, cependant, la tension de surface affichée ne tient pas compte du facteur correctif. Pour une mesure absolue de la tension de surface, il conviendra donc de déterminer ce facteur correctif afin de corriger la valeur affichée par l'appareil.

1.7.4 Discussion sur les méthodes de suivi des surfactants

Il est nécessaire de considérer les particularités des solutions à analyser et de voir si ces conditions ne sont pas une contrainte pour chaque méthode. Les solutions à analyser sont des solutions avec du sol, dont la phase aqueuse a été séparée de la phase solide. Ce sont des solutions dans lesquelles certains composants du sol ont été dissous lors de l'attrition, du conditionnement ou de la flottation.

La séparation solide/liquide utilisée dans le procédé est effectuée par centrifugation et décantation et permettent d'obtenir une solution claire parfaitement recyclable dans le procédé.

La méthode tensiométrique s'applique à l'étude de la CMC, puisque la tension superficielle varie jusqu'à ce que la CMC soit atteinte. Il reste possible de doser par la méthode tensiométrique en diluant le surfactant jusqu'à atteindre une valeur inférieure à la CMC. Il en résulte une imprécision qui s'ajoute à celle de la méthode.

La méthode par spectroscopie de fluorescence semble prometteuse. Elle apparaît, malgré le peu de littérature lui faisant référence, être capable de détecter la formation des micelles dans une solution. La détection des micelles est intéressante dans le cas de cette étude, car elle détecte la quantité de surfactant disponible à dissoudre le contaminant hydrophobe. La micellisation et l'isolation des HAP est, justement, ce que l'on cherche à créer lors d'une flottation.

1.8 Objectif et originalité du projet de recherche

Le procédé utilise une grande quantité d'eau afin de permettre la mise en solution du sol nécessaire à son traitement. Une telle consommation en eau oblige un traitement adéquat de celle-ci et une recirculation, pour qu'une eau usée puisse être réinjectée dans le procédé et être réutilisée en boucle. Le traitement de l'eau utilisée est très important, car il conditionne la qualité de l'eau qui sera à l'origine du fonctionnement futur du procédé. Il est notamment important de vérifier la présence résiduelle de réactif afin d'éviter son accumulation au fil des boucles de recirculation. Lors des essais pilotes du procédé ORGAMETOX, un suivi des réactifs, notamment du surfactant, a été effectué à chaque étape importante du procédé.

La principale difficulté réside dans l'optimisation de l'utilisation de surfactant dans les cellules d'attrition et de flottation. Cette étude décrit une méthode de suivi du surfactant amphotère (CAS) utilisé dans le procédé. De nombreuses études décrivent l'utilisation de surfactant pour la décontamination de sol. Cependant, les connaissances actuelles sur son devenir dans un procédé de traitement de sol sont presque inexistantes. Une méthode provenant de la biochimie a été adaptée pour le suivi de la concentration en surfactant. Les résultats obtenus avec les solutions du procédé ont permis de poursuivre l'étude vers une compréhension plus globale du devenir du surfactant dans un tel procédé.

Les résultats obtenus vont permettre une meilleure appréhension de la consommation de surfactant dans un procédé de décontamination de sol utilisant l'attrition ou la flottation.

Lors de prochaines études sur le sujet, il sera également possible d'utiliser la méthode de dosage de manière fiable et efficace, grâce à la méthodologie développée dans cette étude.

Les objectifs de ce travail de recherche sont essentiellement de caractériser la consommation de surfactant à travers les étapes du procédé. À quel niveau agit-il ? Quelle est la quantité de surfactant consommé ? Peut-il s'accumuler au fil des recirculations ? L'autre objectif de ce travail est de confirmer l'efficacité du CAS à des hautes concentrations en sel et à des pH acides. Indirectement, cette étude est aussi le moyen d'adapter une nouvelle méthode novatrice de dosage des surfactants amphotères.

Ce travail de maîtrise est fortement lié à celui d'un autre étudiant (Vincent Taillard) ayant effectué son projet simultanément. Son travail visait à optimiser le procédé et à le tester à une échelle pilote avec différents sols présentant différentes concentrations de contaminants. Lors de l'opération du procédé à l'échelle pilote, la récupération des solutions à différentes étapes du procédé a permis la réalisation de cette étude. Vincent Taillard, à travers un an et demi d'essais pilotes, a pu opérer le procédé et l'adapter à différentes conditions, tout en vérifiant son efficacité. L'étude présentée dans ce mémoire, très ciblée sur l'utilisation du surfactant, est donc complémentaire à l'optimisation effectuée par Vincent Taillard.

**PARTIE II: ÉTUDE DE LA RÉPARTITION ET DU COMPORTEMENT D'UN
SURFACTANT AMPHOTÉRIQUE (CAS) UTILISÉ DANS LE PROCÉDÉ
ORGANOMETOX POUR LA DÉCONTAMINATION DE SOLS POLLUÉS
PAR LE PLOMB ET LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES**

Cette section comprend un manuscrit soumis pour publication à la revue
Water Air & Soil Pollution.

Titre: Study of an amphoteric surfactant in a soil decontamination process using ANS
enhanced fluorescence: micellar behavior and dosing in synthetic and soil solutions

Auteurs: Pascal Castellazzi, Guy Mercier et Jean-François Blais

2. STUDY OF AN AMPHOTERIC SURFACTANT IN A SOIL DECONTAMINATION PROCESS USING ANS ENHANCED FLUORESCENCE: MICELLAR BEHAVIOR AND DOSING IN SYNTHETIC AND SOIL SOLUTIONS

2.1 Abstract

Cocamidopropyl hydroxysultaine (CAS) has been used in a pilot plant study as a biodegradable surfactant for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and lead (Pb) from contaminated soils. The soil treatment has been done in flotation cells with a concentration $0.20 \text{ g CAS L}^{-1}$ in saline conditions (3 M NaCl) and using a pulp density of 20% (w/w). The process integrates the recirculation of the liquid phases separated from the soil by centrifugation or filtration. Thus, it was necessary to understand its micellar behavior and to follow the behavior and fate of the surfactant in the process. ANS enhanced fluorescence technique has been used with 1-8-anilino-naphthalene sulfonate as a fluorophor compound. A three-dimensional model detailing the change in the micellar behavior at high NaCl concentration and at different pH has been established. Fluorescence results of a centrifuged soil matrix containing CAS have been compared to the results from synthetic solutions assays. A method allowing an accurate titration of the CAS has been developed by using the exact same matrix of the soil as the tested samples for the preparation of the calibration curves. The study of the surfactant concentration in the process has been performed allowing to adjust the CAS concentration in the recirculated water.

2.2 Keywords

Amphoteric surfactant, Cocamidopropylhydroxosultaine, ANS enhanced fluorescence, Soil-washing, Contaminated soil, PAH, Flotation, Lead.

2.3 Introduction

The presence of both organic and inorganic pollutants in soil is a major challenge in soil rehabilitation. Ex-situ technologies removing organic compounds can include flotation processes using surfactants (Mouton 2008). Flotation consists in removing hydrophobic compounds in a hydrophilic material, such as soil. In other way, chemical leaching at low pH and high ionic strength, can be used to solubilize metals from polluted soils (Djedidi *et al.* 2005). This study has been conducted at pilot scale using a soil-decontamination technology consisting in cell-flotation steps with CAS as surfactant, at pH 3 and in saline conditions (3 M NaCl).

The use of a surfactant in flotation at industrial scale implies a complete study from where it is added, upstream, to the separation of the different decontaminated or concentrated fractions, downstream. The ultimate aim of the study is to be able to dose the surfactant anywhere in the process, and to follow its consumption along the different stage of the process.

Surfactants consist in molecules containing a hydrophilic head and and hydrophobic tail. They are often used to solubilize non-polar hydrophobic compounds. The main characteristic is the critical micellar concentration (CMC), the concentration of surfactant at which the first micelles is formed in pure water. A Study has been performed recently detailing the changes in the CMC occurring in soil/solution systems (Zheng and Obbard 2002).

It is interesting to note that PAH removal with surfactant is now often considered with anionic surfactant (Huang and Lee 2001), non-ionic (Li and Chen 2002), or a mix of both (Zhou and Zhu 2005; Zhu and Feng 2003). Cationic and amphoteric surfactants have not been commonly used. Among amphoteric surfactants, betainic structures have shown interesting behavior (Kudaibergenov 2002), but sultainic structures have been seldom studied.

CAS is a derivative of coconut oil, which has been used in cosmetic formula for years. Other commonly used non-ionic or anionic surfactants are effective for hydrocarbons removal (Lopez *et al.* 2005), but have shown environmental issues (Auriol *et al.* 2006). CAS has been only recently used as a surfactant for PAH extraction from polluted soils (Mouton *et al.* 2009a). This is the reason why almost no information is present in the literature regarding its functional uses in this domain.

Mouton (2008) set the CMCEff (effective CMC occurring in soil/solution systems) of CAS around 31 to 63 times higher than the CMC in pure water, which is around 5×10^{-5} M.

Titrimetric methods can be used for concentration evaluation of anions and cations using respectively a cationic surfactant and a hydrophobic anion (Schmitt *et al.* 1992). Some zwitterionic surfactants can be dosed as cationic surfactant under acidic conditions (Rosen *et al.* 1987). Very few information exists on the titration of amphoteric surfactants, as they are not used widely.

ANS is widely used in biochemistry, especially to study biological membranes (Bakas *et al.* 1991), protein structures (Gibbons *et al.* 1995) and binding sites (Gasymov *et al.* 2007). It has also been used to study the CMC of surfactants. It is anionic and non-fluorescent in water. Non-polar environment, such as hydrophobic solution or micelles, allows it to strongly fluoresce. Its fluorescence response in micellar solution has already been studied at different wavelengths (Moore 2006). Maximum fluorescence intensity was also determined.

Micelle formation can be affected by many parameters, such as pH, ionic strength, presence of hydrophobic particles, dissolved ions. This is why the tested solutions must have these parameters controlled. Previous work in this field was done using a buffer solution to avoid the effect of the ionic strength (Lucy and Tsang 1999). It is the only method that could be found to obtain effective titration of amphoteric surfactant, such as CAS. This method is only possible when the tested sample ionic force is low. This method was, at first, not applicable in the present study, because some of the samples had a very high ionic strength due to the NaCl concentration up to 5 M. The method was modified and tested at many different NaCl concentrations to remove the influence of NaCl on the dosing results.

Studies on adsorption of amphoteric surfactant on liquid/solid or liquid/air have already been performed and have shown that adsorption of surfactant on solid hydrophobic compounds is approximately the same as at liquid/liquid or liquid/air interfaces (Hines *et al.* 1997).

The use of a surfactant in flotation at industrial scale implies a complete study from where it is added, upstream, to the separation of the different decontaminated or concentrated fractions, downstream. A particularity of the process is the special conditions during flotation (pH and NaCl concentration), as the use of the surfactant determine the efficiency of the process, this study verify the efficiency of the surfactant is such conditions. Finally, the ultimate aim of the study is to be able to dose the surfactant anywhere in the process, and to follow its consumption along the different steps.

2.4 Methodology

2.4.1 Soil samples

Two soils (A and B) coming from confidential origins were used in this study. Physical and chemical characteristics of these soils are given in Table 2.1. The mineralogy of the soil has not been studied, as the PAHs were mainly assembled in particles, there were no interaction between them and the structure of the soil. PAHs and toxic metals concentrations in the soils and the limit regulatory levels (C criteria) in Quebec (Canada) for a commercial or industrial soil are presented in Table 2.2.

Table 2.1 Physical and chemical characteristics of the soils

| Parameters | Units | Soils | |
|--------------------|---------------------|-----------|-----------|
| | | A (TR23C) | B (TR29A) |
| Humidity | % w w ⁻¹ | 9.3 | 7.2 |
| Particle size | % > 5 mm | 40.2 | 21 |
| | 5 <% > 2 mm | 15.3 | 12.6 |
| | 2 <% > 1 mm | 7.9 | 15.3 |
| | 1 <% > 0.5 mm | 5.7 | 26.6 |
| | 0.5 <% > 0.25 mm | 7.9 | 15.4 |
| | 0.25 <% > 0.125 mm | 3.4 | 2.4 |
| | 0.125 <% > 0.020 mm | 5.1 | 2.7 |
| | % < 0.020 mm | 14.5 | 4.0 |
| Total carbon (C) | g kg ⁻¹ | 53 | 42 |
| Total nitrogen (N) | g kg ⁻¹ | 1.0 | 1.4 |
| Sulfur (S) | g kg ⁻¹ | < 0.05 | < 0.05 |
| Phosphorus (P) | g kg ⁻¹ | 0.6 | 0.5 |
| Calcium (Ca) | g kg ⁻¹ | 168.9 | 46.6 |
| Sodium (Na) | g kg ⁻¹ | 4.7 | 16.3 |
| Potassium (K) | g kg ⁻¹ | 7.7 | 16.5 |

Table 2.2 Organic and inorganic pollutants concentrations in the fraction of soils (mg kg⁻¹ of dry soil)

| Pollutants (mg kg ⁻¹) | Soils | | | | Criteria C ^a |
|--------------------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-------------------------|
| | A (TR23C) | A (TR23C) Decontaminated | B (TR29A) | B (TR29A) Decontaminated | |
| PAHs^b | | | | | |
| PHE | 244 | 16 | 980 | 13 | 50 |
| FLR | 281 | 18 | 934 | 13 | 100 |
| PYR | 197 | 14 | 628 | 9 | 100 |
| BAN | 78 | 7 | 366 | 4 | 10 |
| CRY | 92 | 7 | 316 | 4 | 10 |
| BJK | 150 | 15 | 868 | 5 | 30 |
| BAP | 86 | 8 | 481 | 3 | 10 |
| INP | 64 | 5 | 527 | 3 | 10 |
| DBA | 20 | 1 | | 1 | 10 |
| BPR | 53 | 6 | 464 | 2 | 10 |
| Σ PAHs | 1266 | 97 | 5563 | 56 | - |
| Metals | | | | | |
| Cd | 1.9 | - | 1.4 | - | 20 |
| Cr | 31 | - | 13 | - | 800 |
| Cu | 189 | - | 52 | - | 500 |
| Ni | 37 | - | 17 | - | 500 |
| Pb | 1169 | 269 | 751 | 82 | 1 000 |
| Zn | 214 | - | 134 | - | 1500 |

a Regulatory level in force in Quebec (Canada), for commercial or industrial use (Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec 1999)

b Complete names of the PAHs : Phenanthrene (PHE), Fluoranthene (FLR), Pyrene (PYR), Benzo[a]anthracene (BAN), Chrysene (CRY), Benzo[b,j,k]fluoranthene (BJK), Benzo[a]pyrene (BAP), Indeno[1,2,3,c-d]pyrene (INP), Dibenzo[a,h]anthracene (DBA), Benzo[g,h,i]perylene (BPR).

2.4.2 ANS solution

ANS was provided in powder from Sigma Aldrich and solutions at 1×10^{-3} M were prepared every month and kept in a lightproof glass bottle, as photodegradation was observed when stored inappropriately. One tenth of the volume of the sample of ANS solution was added

in each sample approximately 10 min before the spectrofluorimetric analysis. As spectrofluorimetric response vary with time, it is necessary to respect the 10-min time lag between preparation and analysis. The pH was adjusted adding appropriate quantities of sulfuric acid.

2.4.3 CAS solution

CAS solution was obtained from ChemRon. It consists of a long hydrocarbon chain ended respectively with amino-hydroxysultaine (Norton *et al.* 2005) and amino-betaine groups (Stasiuk and Schramm 1996). The density of the CAS solution is 1.11 g mL^{-1} and its molecular weight is 452 g mol^{-1} (Lucy and Tsang 2000).

2.4.4 CAS measurement in standard solution with known concentration

Fluorescence response was studied using synthetic solutions prepared with distilled water and different concentrations of CAS (0 to 0.4 g L^{-1}) and NaCl (0 to 4.5 M), at different pH values (3 to 9) (Table 2.3).

Graphs in 3-D showing the fluorescence values have been constructed at four pH values, nine surfactant concentrations and six NaCl concentrations. Values of 1 000 show that the maximum threshold is reached. Consequently, these values were not taken into account in further studies. The spectrofluorimeter was set at 600 volts. If higher surfactant concentrations have to be studied, the spectrofluorimeter power level can be lowered to 500 or 400 volts, or the ANS concentration can be lowered accordingly.

Table 2.3 Fluorescence values at different pH and NaCl concentrations in synthetic solutions

| pH | NaCl (M) | CAS (g L ⁻¹) | | | | | | | | |
|---|----------|--------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.40 |
| Fluorescence values (arbitrary unit) | | | | | | | | | | |
| 3 | 4.5 | 6 | 176 | 532 | 600 | 812 | 958 | 1 000 | 1 000 | 1 000 |
| | 3.6 | 6 | 157 | 343 | 618 | 688 | 826 | 945 | 990 | 1 000 |
| | 3 | 6 | 181 | 305 | 514 | 805 | 892 | 900 | 1 000 | 1 000 |
| | 2 | 7 | 128 | 257 | 412 | 560 | 675 | 791 | 894 | 940 |
| | 1 | 7 | 110 | 205 | 356 | 483 | 605 | 688 | 810 | 889 |
| | 0 | 8 | 129 | 275 | 436 | 496 | 607 | 680 | 780 | 940 |
| 5 | 3 | 6 | 139 | 330 | 480 | 655 | 795 | 912 | 1 000 | 1 000 |
| | 2 | 6 | 113 | 275 | 395 | 533 | 655 | 795 | 885 | 963 |
| | 1 | 6 | 100 | 212 | 340 | 472 | 591 | 678 | 785 | 890 |
| | 0 | 7 | 127 | 295 | 407 | 520 | 636 | 780 | 894 | 998 |
| 7 | 3 | 6 | 142 | 361 | 567 | 661 | 750 | 869 | 990 | 1 000 |
| | 2 | 8 | 100 | 234 | 380 | 530 | 644 | 760 | 862 | 925 |
| | 1 | 6.5 | 98 | 200 | 331 | 443 | 550 | 674 | 760 | 840 |
| | 0 | 7 | 135 | 295 | 423 | 520 | 585 | 755 | 855 | 990 |
| 9 | 4.5 | 8 | 224 | 498 | 652 | 910 | 1 000 | 1 000 | 1 000 | 1 000 |
| | 3.6 | 6 | 240 | 334 | 475 | 654 | 770 | 943 | 1 000 | 1 000 |
| | 3 | 7 | 140 | 323 | 550 | 665 | 827 | 888 | 1 000 | 1 000 |
| | 2 | 7 | 105 | 255 | 408 | 538 | 640 | 772 | 870 | 990 |
| | 1 | 7 | 85 | 200 | 341 | 430 | 541 | 670 | 825 | 850 |
| | 0 | 7 | 113 | 285 | 422 | 500 | 615 | 737 | 775 | 910 |

The Table 2.3 shows the fluorescence values obtained after analysis of known solutions (CAS concentration, pH, NaCl concentration). The fluorescence values are arbitrary units and reflect the quantity of light emitted by the solution during the fluorescence test.

It has been calculated that, if NaCl is removed as a parameter and replaced by the mean value, the average error (average deviation from the mean value in percentage) would be 15.4%.

If pH is removed, the resulting error is 3.8% in average. Consequently, in our case, pH was less influencing than NaCl concentration. It has been assumed that this parameter could be removed from our model and that this approximation would be acceptable. The Fig. 2.1 shows a 3D model prepared using Matlab 2009a Surface Fitting Tool. As 1 000 represents the maximum threshold, all the values of 1 000 have not been taken into account in the model.

The resulting equation is:

Equation 2.1 $Z = f(x,y) = a.y^2 + b.x.y + c.y$

Where “Z” is the CAS concentration in $g.L^{-1}$, “x” is the NaCl concentration in $mol.L^{-1}$, “y” is the fluorescence value and “a”, “b”, and “c” are coefficients: $a = 8.697e-08$, $b = -4.066e-05$ and $c = 3.854e-04$. The correlation coefficient is 0.9723.

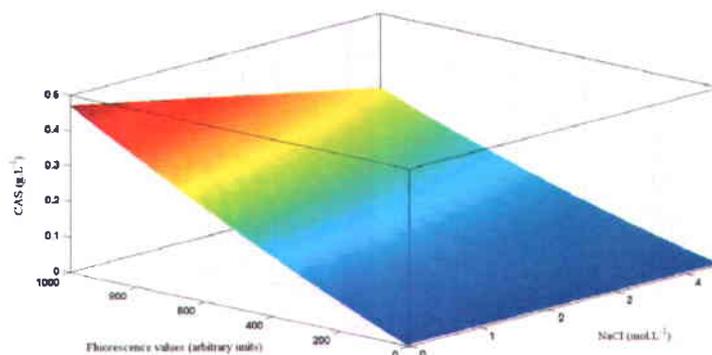


Figure 2.1 Three-dimensional model of the fluorescence response obtained at different CAS and NaCl concentrations

2.4.5 CAS measurement in soil solutions

Spectrofluorescence needs a transparent solution to be usable. Consequently, before CAS measurement, water and soil were separated by centrifugation at 3 500 rpm during 50 min.

2.4.5.1 *Reference matrix*

Standard solutions containing the same matrix of soil solution have been prepared by performing a 5-min period of attrition in cells before adding the surfactant. None of these solutions contained NaCl. Then, calibration curves (3 to 5 points) were prepared by adding different CAS concentrations to the standard soil solutions. Linear slopes ($y=ax+5$, with a between 800 to 1 700) were obtained, depending on the soil properties.

The fluorescence value smaller than 8 has never been detected in the soil samples, it is assumed that value of 8 is the quantification limit, and correspond to a non significant concentration of micelles. For example, any concentration above $0.05 \text{ g CAS L}^{-1}$ will bring the fluorescence value from 35 to 100, depending on the matrices.

Soil mixing in water and separation generates a matrix, but because soil is not an uniform material, two apparently identical soil solutions can generate different matrix.

To verify the accuracy of the titration, eight concentrations of CAS were added in solutions containing a soil matrix, and then analysed like the other samples. The results allowed the establishment of a calibration curves. Each calibration curve was usable for the batch of sample coming for one soil.

2.4.5.2 Dose addition in the same solution

In some cases, no reference matrix could be obtained, because surfactant and salt were already added. First, the possibility to make a calibration curve for each soil at each soil concentration was studied. The problem was that results were extremely variable between different soil solutions. Slopes of calibration curves (fluorescence = $A \times [\text{CAS}]$) were varying from $A = 752$ to $A = 1660$. A value of 6 was here set as the y-intercept point. That example shows that a constant model reliable for one type of soil and concentration is hardly reliable. A long period of mixing of the material can partially increase the homogeneity and thus the constancy of the results.

Preferably, the same matrix as the tested sample will be used to obtain a calibration curve by dose addition. Thus, the deviation of the fluorescence by the matrix will not affect in any way the final result. As well, NaCl concentration and time lag between sample and standards analysis will no longer be a bias.

From the tested sample, three ANS fluorescence tests will be done:

- The raw tested sample (surfactant concentration unknown);
- Two dose additions of the tested sample (at first, one with + 0.05 g CAS L⁻¹ and the other at + 0.1 g CAS L⁻¹).

As said earlier, fluorescence is always smaller than 8 when there is no surfactant. We will consider 6 as the y-intercept point. As shown in the relationship cited above for the synthetic solution, the relationship between fluorescence and the surfactant

concentration is linear at each given NaCl concentration value. Thus, the slope is the same at each point of the curve. The concentration is easily calculated by a simple relationship, as shown in Fig. 2.2.

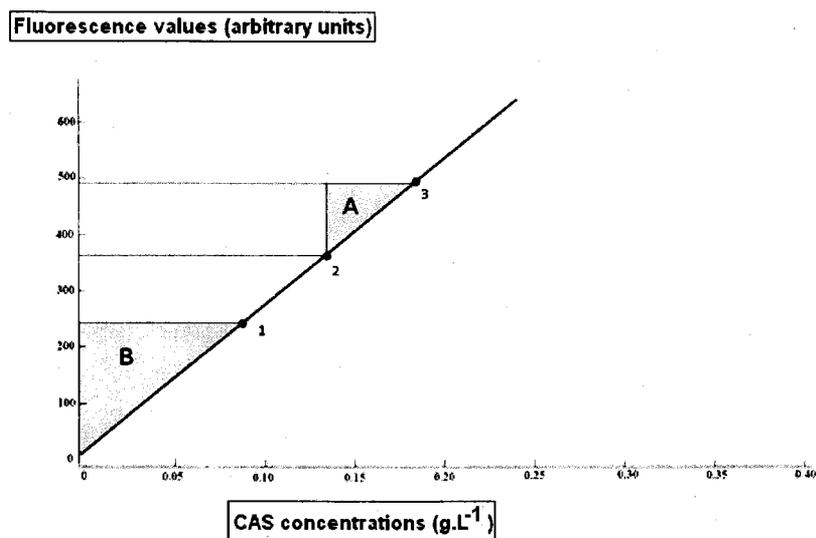


Figure 2.2 CAS dose addition dosing technique. (1 represents the tested sample. 2 and 3 are done using two different doses addition. A simple equation links the proportions of the A and B triangles)

An easy way to calculate the sample concentration is to use the fact that the two triangles formed (A and B on Fig. 2.2) have the same proportions. "x" is used to refer to a CAS concentration and "y" for a fluorescence value:

$$\text{Equation 2.2 } (y_1 - B) \cdot ((x_3 - x_2) / (y_3 - y_2)) = x_1$$

Where "B" is the y-intercept point (here set at 6). On Fig. 2.2, "1" represents the tested sample concentration. The y-intercept point was set at 6 because it was an average fluorescence value of our matrix without CAS. This way the matrix was naturally fluorescent to around 6, any number above would prove and quantify micellisation.

So far in the tests, no matrix fluoresced at more than 8 without CAS. It is recommended to check that before any surfactant dosing with this method: the y-intercept point is be set on the fluorescence value of the matrix without surfactant.

It is recommended that the difference of concentration between the two dose additions concentration ($x_3 - x_2$) is large enough to obtain an accurate slope value. The slope can also be calculated from more than two points (dose addition), as a linear regression.

As said earlier, it is assumed that the fluorescence response is linearly related with the CAS concentration. However, a better R-square has been obtained with the 3D model (Fig. 2.1) shown earlier with a second degree terms of the x terms (NaCl concentration value). Dosing CAS in solution not containing CAS is very accurate, as fluorescence values are very low without surfactant. Table 2.4 shows dosing results from known concentration samples (0.05, 0.1 and 0.2 g CAS L⁻¹), with different dose addition values, in four different matrix. Each matrix

comes from a different soil. It is noticed that, even if the dosing is accurate, lower concentrations are often found. Hypothetically, this can be explained by surfactant adsorption on the test tubes. Even if no real adsorption control has been done, it was noticed that these dosing errors were lowered when using new or very well cleaned tubes.

Table 2.4 Dosing results at four concentrations using different dose addition values

| | CAS concentration (g L ⁻¹) | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.15 | 0.15 | 0.20 | 0.20 | |
| X ₂ | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.30 | 0.25 | 0.30 | |
| X ₃ (g L ⁻¹) | 0.15 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.30 | 0.40 | |
| Matrix 1 | 0.053 | 0.048 | 0.053 | 0.048 | 0.082 | 0.114 | 0.138 | 0.138 | 0.116 | 0.204 | 0.163 | |
| Matrix 2 | 0.028 | 0.032 | 0.040 | 0.040 | 0.096 | 0.135 | 0.113 | 0.193 | 0.166 | 0.244 | 0.217 | |
| Matrix 3 | 0.048 | 0.045 | 0.039 | 0.040 | 0.088 | 0.071 | 0.081 | 0.121 | 0.141 | 0.180 | 0.194 | |
| Matrix 4 | 0.059 | 0.050 | 0.046 | 0.044 | 0.098 | 0.095 | 0.093 | 0.128 | 0.125 | 0.169 | 0.172 | |
| Average | 0.047 | 0.044 | 0.044 | 0.043 | 0.091 | 0.104 | 0.106 | 0.145 | 0.137 | 0.199 | 0.187 | |

2.4.6 Soil decontamination process at pilot scale

The process is protected by the patent PCT/CA2008/001766. It is a method for decontaminating a medium polluted by metals and hydrophobic organic compounds (COH). Though different techniques adapted from mining industry, the process comprises:

- Obtaining an acidic pulp from water, an acid, a chloride salt, a surfactant and the polluted medium;
- Making a flotation on the acidic pulp in order to form a COH-rich foam and a COH-depleted pulp;
- Recovering the foam;
- Separating the depleted foam in order to obtain a processed solid and a liquid effluent rich in metal ions.

The whole process, step to step has been tried at a pilot scale in our labs in Québec, Canada. Efficiency results, costs evaluation and optimizations of reactive quantities (such as CAS and salt, as described in this paper) have been obtained.

2.4.7 Analytical techniques

The fluorescence was monitored using a Carry Eclipse spectrofluorimeter set at 600 V. Emission and excitation wavelengths were set at 370 and 490 nm.

PAH analysis was performed by GC-MS (Perkin Elmer, model Clarus 500, with column type of VF-5MS FS 30 mm * 0.25mm * 0.25 µm), after a Soxhlet extraction of PAHs from 10 g of soil according to a standard protocol (MDDEP 2001) and a solid phase extraction for PAHs from liquid samples (MDDEP 2006).

The PAH extraction and GC-MS operating conditions are the same as described in Zheng *et al.* (2007) and Mouton *et al.* (2009a). Initial temperature was fixed at 80°C. A first ramp of heating was maintained at 15.0°C min⁻¹ up to 220°C, and a second was set at 5.0°C min⁻¹ until 320°C for a total time of analysis in 36.33 min. The injection volume was 1.6 µL. Analyses were controlled using a certified solution Mix64 (obtained from Supelco). Every sample was injected in two dilutions in order to follow every compound present in different ranges of concentrations and to better appreciate data.

Metals (cadmium, chromium, copper, nickel, lead, zinc) and nutrients (phosphorus, calcium, potassium, sodium) analyses were performed by ICP-AES (Varian, model Vista-AX simultaneous ICP-AES) after a complete mineralization of soil according the method 3030I (APHA 1999). Analysis was controlled using reference certified solutions obtained from SCP science.

For every batch of analysis, a certified material reference was used to confirm the extraction method effectiveness: BCR no. 524 (obtained from Institute for Reference Materials and Measurements) for PAHs and PACS2 (obtained from National Research Council of Canada) for metals.

The pH measurement was done using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. Oxidation reduction potential (ORP) was measured with a platinum electrode. A conductivity meter (Oakton Model 510) was used to determine the ionic conductivity of the effluent.

Humidity was determined according to the method 2540B (APHA 1999). Total carbon (C), total nitrogen (N) and sulfur (S) were analyzed by a CHNS Leco analyser. Grain size was analyzed using five sieves sizes as follows: 5-2-1-0.5-0.25-0.125-0.020 mm as described in Mercier *et al.* (2001).

2.5 Results and discussion

The aim of the process is to decontaminate soils subject to both organic/inorganic contaminations. For this purpose, soil is prepared in five different fractions. Depending of the stage in the process, some fractions are concerned by 1, 2 or 3 steps (attrition, flotation and rinsing). Attrition is used for three intermediate fractions (all of them but the finest and the coarse) and flotation for the two finest. Attrition is performed without NaCl while flotation use 0.3 M of NaCl and a pH maintained at 3 by H₂SO₄ addition. Both stages were performed with 0.2 g CAS L⁻¹.

The process includes three main stages: attrition, flotation and rinsing.

2.5.1 Attrition

Attrition is used for three fractions: Fraction 1 from 5 to 25 mm, Fraction 2 from 2 to 5 mm, and Fraction 3 from 0.25 to 2 mm. The consumption of CAS of this stage has been measured using the reference matrix technique. Attrition consists of adding soil, water and surfactant at a determined concentration. 20% of soil and 0.2 g L⁻¹ of CAS were used. These proportions were set after the pilot test and the optimization studies. To obtain the reference matrix, soil and water were added and attrited without CAS during 5 min. A sample was taken, and then the appropriate CAS amount was added. Samples were taken following a precise timing: 20, 40, 60 and 80 min. Both standard (reference) and samples were processed with a 50 min centrifugation at 3 500 rpm to obtain a clear transparent liquid phase separated from soil particles. Dose addition of the reference sample allowed to build a linear calibration

function to interpret results from the samples. Correlation coefficient (R^2) of the linear function were always higher than 0.98.

A tank was used to contain the liquid phase separated from soils and particles by settling or centrifugation, this tank was used to provide water in the attrition cells, this way the water is continuously reused.

2.5.2 Conditioning and flotation

During flotation, hydrophobic materials such as PAHs are linked with the hydrophobic tails of the surfactant, forming micelles where PAHs are trapped inside. As air is also a hydrophobic compound, it tends to be trapped in the micelles as well, allowing the air/PAH/surfactant set to float forming bubbles and foam: HAPs concentrate in the foam allowing their isolation from the contaminated matrix.

Flotation is used for the fraction 4, for particles of 0.25mm and under. Conditioning was performed in the same cell as flotation but turning off the air input during 15 min. Then, air input was turned on and off, performing 4 cycles of 5 min with air (flotation) or without (conditioning). During conditioning, pH was maintained at 3 adding H_2SO_4 accordingly. Pilot tests were performed in five cells representing a volume of 7 L each, with 20% of soil, 0.2 g L^{-1} of CAS and 3 M NaCl.

2.5.3 Rinsing

Rinsing led to a salt-free soil from the decontaminated soil coming from flotation cells. As flotation was performed at 3 M NaCl to increase metal solubilization, the soil needed to be rinsed.

Soil solution coming from flotation cells was filtered through a press filter. The liquid phase was placed in a precipitation tank while the soil rinsed with a mixture of new freshwater (30%) and water from the rinsing recycling water tank (70%).

2.5.4 CAS concentration along the process

Figs 2.3 and 2.4 show the different micellar CAS concentrations found in different stages of the process. There is almost no micellisation in the residual recirculated water of the process.

As the results shown on Figs 2.3 and 2.4 were showing low CAS concentration (relatively to the 0.2 g L^{-1} added upstream in the process) after separation of liquid and soil, we assumed that micelles containing HAP or hydrophobic soil particles were separated from water during centrifugation. Further tests have shown that, even at high CAS concentration (0.5 g L^{-1}), almost no residual surfactant were found after than the soil was added and separated. The residual concentration was probably around the CMC, where surfactant molecules could not create micellar systems (that have been removed by centrifugation). Results at decreasing concentrations are shown in a three-dimensional graph showing the residual micellar CAS concentration as function of the initial CAS concentration and the soil percentage (weight/weight) that was added (Fig. 2.5). This observation confirms and explains why almost

no residual CAS was able to be found in the recirculation water of our process (at 20% of soil).

As micelles are formed at higher concentration than the CMC, the absence of micellar

CAS (Table 2.5) does not mean absence of CAS in the solution.

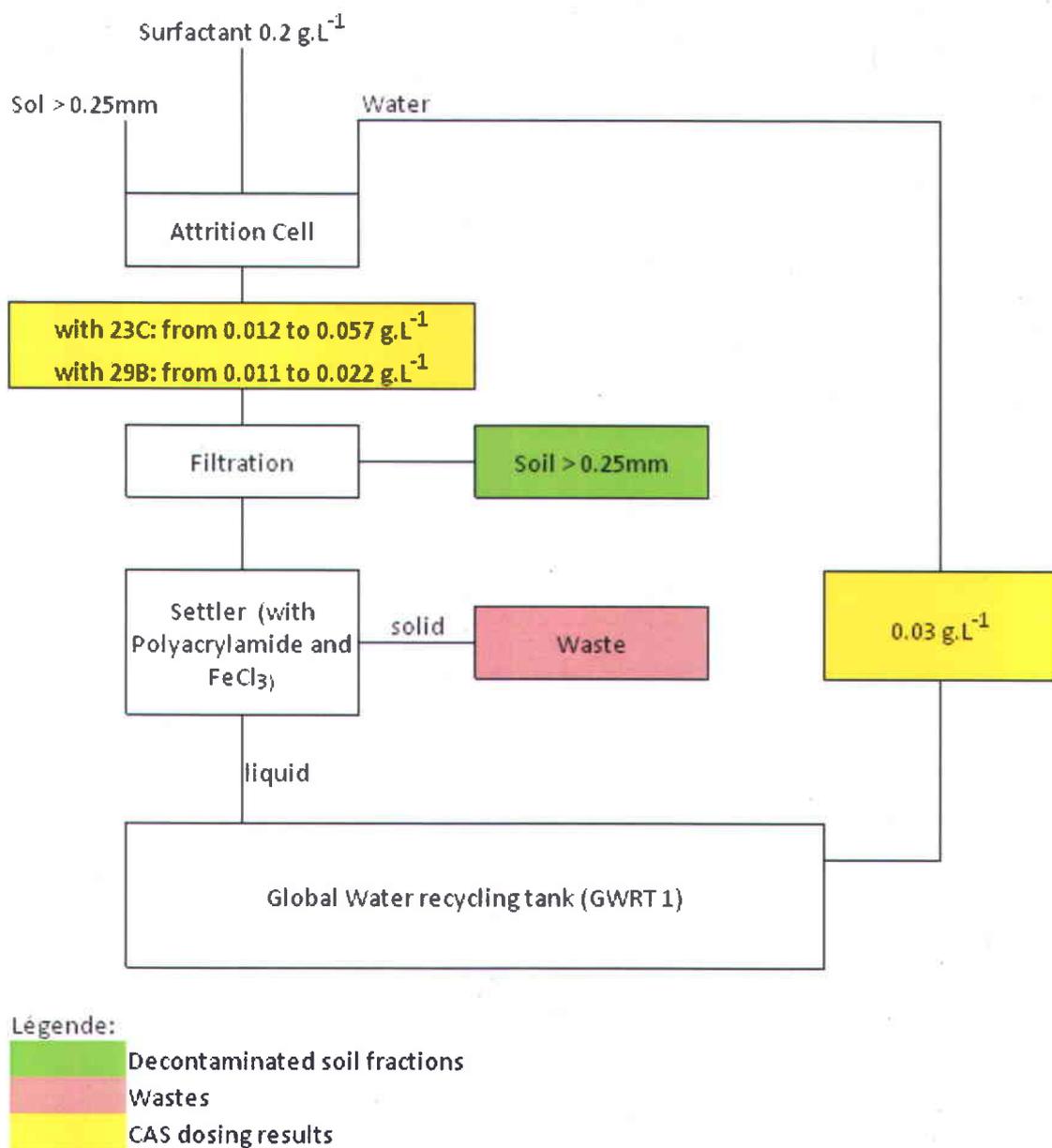


Figure 2.3 Soil decontamination process for Pb and PAH removal, step 1: attrition. Surfactant dosing results are included in the figure

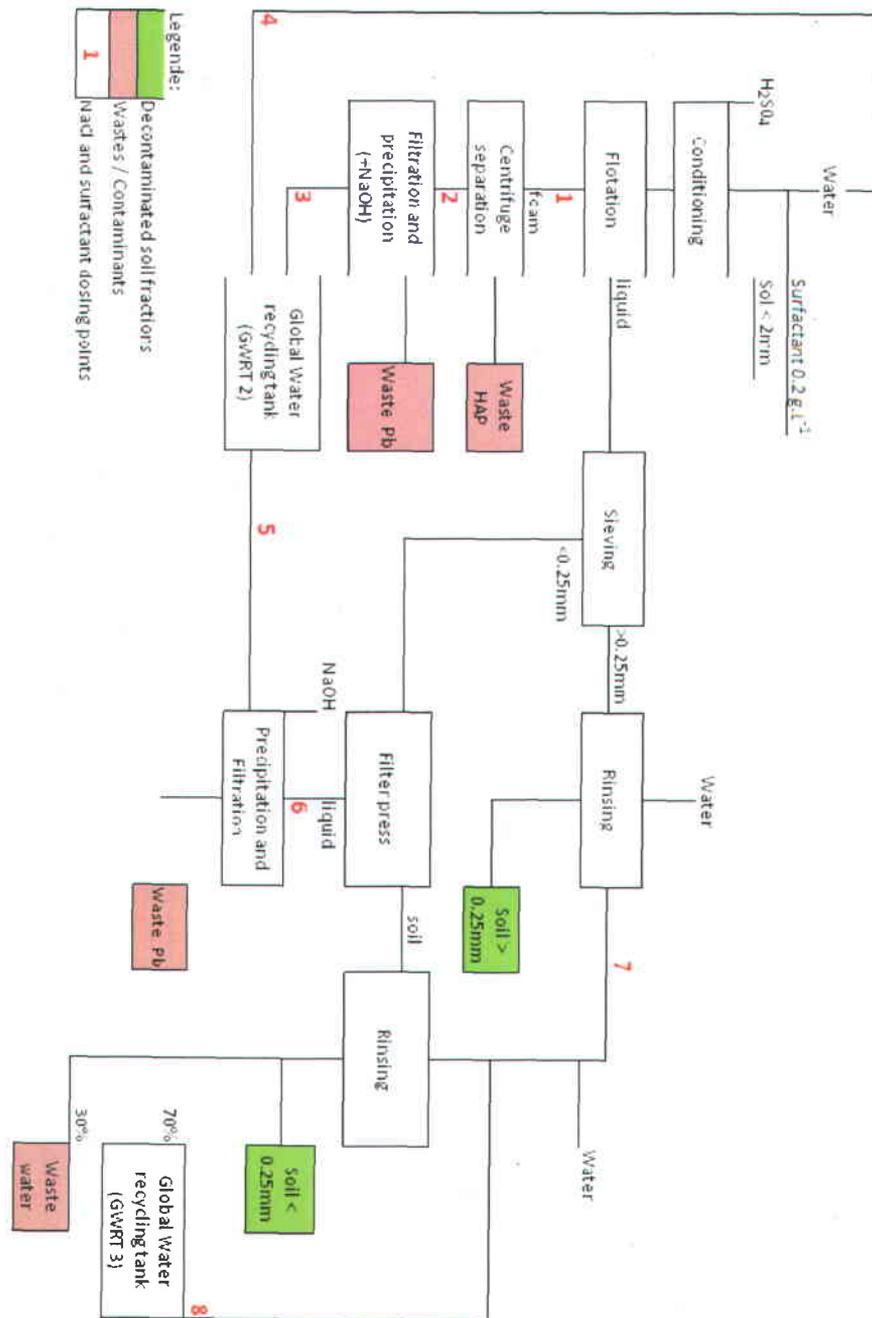


Figure 2.4 Soil decontamination process for Pb and PAH removal, steps 2 and 3: conditioning, flotation and NaCl rinsing

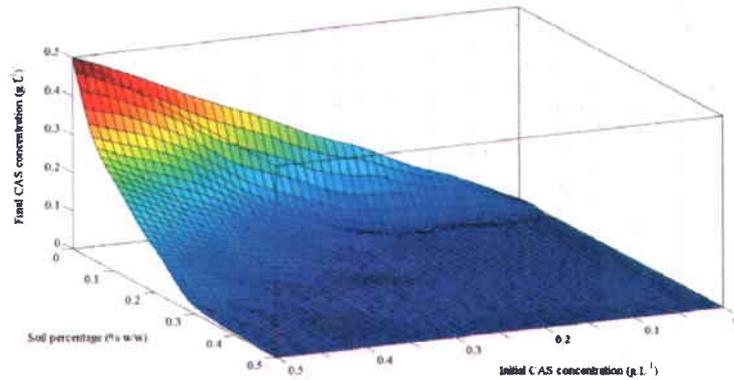


Figure 2.5 CAS adsorption on soil particles when added to a solution an a known soil concentration

Table 2.5 Characteristics of the two tested soils and slopes of the calibration curves obtained by adding 8 CAS concentrations from 0.05 to 0.40 g L⁻¹

| Soils | Pb (mg kg ⁻¹) | PAH (mg kg ⁻¹) | Average slope value | Std dev. | Average R ² |
|-------|---------------------------|----------------------------|---------------------|----------|------------------------|
| 23C | 2 110 | 2 440 | 1 290 | 346 | 0.986 |
| 29A | 1 040 | 4 650 | 1 379 | 370 | 0.957 |

2.5.5 Salt concentration along the process

The NaCl concentration in the recirculation tank has been followed, to assure that the rinsing was effective through recycling circles. NaCl calibration was determined with a conductimeter and a calibration curve (Fig. 2.6), assuming that electrical conductivity was induced by the NaCl concentration, as the NaCl concentration where certainly much higher that any other dissolve

compounds coming from the soil. From the synthetic solution, an equation was empirically found with an exponential regression:

Equation 2.3 $y = a \cdot \exp(b \cdot X)$

“y” represents the NaCl concentration in molar and “x” represents the electrical conductivity in $\mu\text{Siemens}$. a and b constants are: $a = 0.0005501$ and $b = 0.002885$.

As the process uses a high salt concentration, a 400 dilution ratio was used. This way, the concentration ranges implying high conductivity variations (beginning of the curve, Fig. 2.6) were measured, assuring the accuracy of the interpretation.

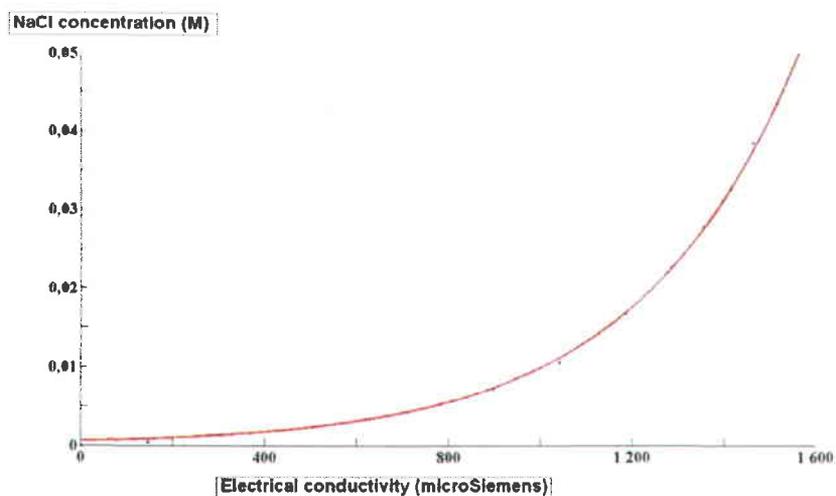


Figure 2.6 Calibration curve: dosing NaCl in soil solution with electrical conductivity

Dosing results showed a first important discovery: even if 3 M of NaCl is added to the process, dosing results only showed around 2.20 M. These results were found and confirmed with sodium atomic absorption as well. This could be caused by insufficient dosing and dilution, or could also be explained by purity of the salt (industrial).

Dosing results shows that phase separations (such as centrifuge separation) have only a small impact on salt concentration. A 0.12 M decrease was found during foam centrifugation. Inputs of the flotation Global Recycling Water Tank (GRWT, Fig. 2.4) have been dosed at 1.78 and 2.08 M. The input remains at 2.20 M as new salted water were regularly added.

Results of the salt dosing in the rinsing step are important, as decreasing the salt concentration in the soil is the aim of this step. As the water added for flotation is at 2.20 M and as foam is at the same concentration, the soil solution coming out of flotation cells after flotation is at 2.20 M. Furthermore, as liquid separated from this soil solution by press filtration is at 1.72 M, we can notice a decrease of 0.48 M: 0.48 M was trapped by the soil during separation. The soil density in the solution was 20% (w/w), which implies that the soil is salty at 2.4 mol kg^{-1} of dry soil, before rinsing.

After numerous recirculation cycles, the salt concentration in the rinsing GWRT have been dosed. The ratio of freshwater and recalculated water has been adjusted to 30% and 70% through pilot tests and adjustment. Thus, a low salt concentration was expected in the rinsing GWRT. Dosing results revealed 0.31 M, which is an acceptable residual concentration, as it is at least five times lower than before rinsing. The effectiveness of this stage is therefore confirmed.

2.6 Conclusions

This paper confirms the possibility of using ANS enhanced fluorescence to dose amphoteric surfactant in both synthetic and soil matrix. The experimental protocol is very easy and it does not require expensive lab equipment. It also shows that there is no recycling of surfactant when, mixed in a soil solution, it is separated from soil by centrifugation or press filtration.

Future studies could allow a better understanding of adsorption on soil. Studies of adsorption of the surfactant on different soil types are needed to observe differences with different adsorption medium. Furthermore, a link between the chemical composition of the soil, its characteristics, the specific surface area and surfactant adsorption can eventually be studied. In fact, even if there is no clear evidence, it seems that surfactant adsorption could be linked with the size, the mineralogy of the soil and its percentage of organic matter. Specific surface area could play an important role as it represents the available surface for adsorption.

2.7 Acknowledgments

This project was funded by NSERC CRD and Tecosol inc. The authors would like to express their gratitude to Vincent Taillard, Myriam Chartier and Charles Brouard for their technical assistance.

2.8 References

- Aelion C.M., Davis H.T., McDermott S., Lawson A.B. (2009). Soil metal concentrations and toxicity: Associations with distances to industrial facilities and implications for human health. *Science of the total environment*. 407(7). 2216-2223
- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R.D., Adams, C.D. & Surampalli, R.Y. (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, 41, 525-539.
- Bakas, L.S. & Disalvo, E.A. (1991). Effect of encapsulated calcium on the surface properties of curved phosphatidylcholine bilayers. *Biochimica Biophysica Acta Biomembranes*, 1065(2), 114-120.
- Djedidi, Z., Drogui, P., Ben Cheikh, R., Mercier, G. & Blais, J.F. (2005). Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 131, 305-314.
- Doornaert, B. & Pichard, A. (2003). *Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)*. INERIS, 03DR177, Paris, France, 64 p.
- Lucy, C.A. & Tsang, J.S.W. (2000). Determination of surfactant concentration using micellar enhanced fluorescence and flow injection titration. *Talanta* 50, 1283–1289.
- Gibbons, D.L. & Horowitz, P.M. (1995). Exposure of hydrophobic surfaces on the chaperonin GroEL oligomer by protonation or modification of His-401. *Journal of Biological Chemistry*, 270(13), 7335-7340.

- Gasymov, O.K., Abduragimov, A.R. & Glasgow, B.J. (2007). Characterization of fluorescence of ANS-tear lipocalin complex: evidence for multiple-binding modes. *Photochemistry and Photobiology*, 83(6), 1405-1414.
- Hines, J.D., Garrett, P.R. & Rennie, G.K. (1997). Structure of an adsorbed layer of n-Dodecyl-N,N-dimethylamino acetate at the air/solution interface as determined by neutron reflection. *Journal of Physical Chemistry*, 101(36), 7121-7126.
- Huang, H.L. & Lee, W.M.G. (2001). Simultaneous absorption of vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbon and carbon dioxide in anionic surfactant solutions. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 36(7), 1187-1204.
- Kudaibergenov, S.K. (2002). *Polyampholites: Synthesis, characterization and applications*. Kluwer Academic/Plenum, New-York, NY, 220 p.
- Li, J.L. & Chen, B.H. (2002). Cloud-point extraction of phenanthrene by nonionic surfactants. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 33(6), 581-589.
- Mercier, G., Mouton, J., Blais, J.F., Drogui, P. & Chartier, M. (2007). Traitement simultané et dans un même réacteur de sols contaminés par des molécules organiques hydrophobes et des métaux. Canada patent pending, No. CA 2.605.053.
- Moore, S.A. & Palepu, R.M. (2006). Spectroscopic investigations on the interaction of an anionic probe with nonionic micelles of Igepal surfactants in aqueous media. *Molecular Physics*, 104(20-21), 3155-3159.

- Mouton, J. (2008). Procédé simultané de traitement de sols contaminés par des HAP et du plomb. Ph.D. thesis, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada 208 p.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J.F. (2009). Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. *Water Air Soil Pollution*, 197, 381-393.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., James, S. & Bennett, H.P.J. (1999). Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin. *Environmental Science and Technology*, 33(21), 3812-3820.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. & Gibbs, B.F. (1999). Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *Journal of Soil Contamination*, 8(2), 231-254.
- Rosen, M.J., Zhao, F. & Murphy, D.S. (1987). Two-phase mixed indicator method for the determination of zwitterionic surfactants. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 64(3), 439-441.
- Schmitt, T.M. (1992). Analysis of surfactants. Chapter 11. Marcel Dekker, New York, NY.
- Zheng, Z.M. & Obbard, J.P. (2002). Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system. *Water Research*, 36, 2667-2672.
- Zhu, L.Z. & Feng, S.L. (2003). Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic/non-ionic surfactants. *Chemosphere*, 53, 459-467.

Zhou, W.J. & Zhu, L.Z. (2005). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by anionic-nonionic mixed surfactant. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 255, 145-152.

PARTIE III: SYNTHÈSE

3. SYNTHÈSE

3.1 Présentation du problème

De nos jours, les surfactants sont très utilisés, aussi bien vendus mélangés à d'autres produits (parfums, additifs) dans des produits cosmétiques, que utilisés dans des procédés industriels. Pour ce qui est de l'utilisation de surfactant dans des procédés, de nombreuses études ont permis d'élargir davantage leur utilisation, et d'exploiter notamment leur capacité à isoler les particules hydrophobes. Parmi les inconvénients rencontrés par l'utilisation de tels produits, on peut citer des problèmes lors de leur libération et de leur dégradation dans l'environnement. En effet, puisque l'impact environnemental de certains surfactants a été prouvé, il convient maintenant de s'assurer de mieux connaître les impacts de chacun d'entre eux, et de diminuer leur dissipation dans l'environnement.

Cette étude porte sur l'utilisation du surfactant CAS reconnu pour sa biodégradabilité et sa non toxicité (Swisher 1987), on s'assure donc ici d'utiliser un produit le moins nocif possible. L'utilisation d'un surfactant dans un procédé de décontamination de sol pose un autre problème simple, celui du devenir du réactif. Puisque le sol lui-même est amené à être remplacé sur son lieu de prélèvement, il convient de savoir ce qui a été ajouté au sol lors de sa décontamination.

Le deuxième problème ayant incité cette étude est lié au fonctionnement du procédé en lui-même.

Puisque la concentration en surfactant utilisée est un paramètre important au bon fonctionnement du procédé, et qu'il convient de maximiser son rendement, il faut s'assurer qu'il n'y a pas d'accumulation du réactif lors du recyclage de l'eau du procédé. Il est donc très important de pouvoir quantifier le réactif résiduel dans les eaux à différents stades du procédé.

3.2 Méthodologie

Afin d'améliorer les connaissances sur le devenir des réactifs, il a été nécessaire de trouver une technique de dosage approprié. En effet, il n'existe pas de méthodes idéales de dosage des surfactants et toutes les techniques ont leurs contraintes: certaines techniques ne s'appliquent qu'à des concentrations inférieures à la CMC, d'autres ne s'appliquent pas aux surfactants amphotères et, enfin, ces techniques ne supportent pas toutes la présence d'une matrice de sol dans la solution à doser. Toutes ces contraintes ont montré qu'il fallait utiliser une méthodologie originale, plus appropriée, pour suivre le comportement des surfactants lors de l'opération d'un procédé de décontamination de sol.

La technique la plus prometteuse a été la détection de micelles à l'ANS, cette technique avait déjà été employée pour déterminer des concentrations en surfactant supérieure à la CMC et est efficace dès l'instant où il y a formation de micelles. Ainsi, elle est indifféremment efficace pour des surfactants amphotères, anioniques, cationiques ou non-ioniques.

En utilisant ce qui était connu de cette technique, il fallait, dans un premier temps, connaître la faisabilité d'une telle méthode sur des solutions contenant une matrice solide. Puisqu'une caractérisation générale de l'effet de la matrice sur le dosage semblait difficile, des méthodes pour contourner le problème ont été utilisées. Finalement, la méthode de dosage adaptée a pu montrer une précision adéquate.

Parallèlement au dosage du surfactant à différentes étapes du procédé, un autre réactif important a pu être facilement dosé: le chlorure de sodium. En effet, l'utilisation du sel dans le procédé est importante et a conduit à l'élaboration d'une étape de rinçage. Le sel a été dosé par conductimétrie puisqu'il est, dans les eaux du procédé, la contribution la plus importante à la force ionique des solutions.

3.3 Principaux résultats

Les principaux résultats montrent que le surfactant est consommé dans le procédé puisqu'il est quasi-absent dans les eaux recirculées. En effet, des concentrations toujours inférieures à 0.057 g L^{-1} et quasi-toujours inférieures à 0.012 g L^{-1} ont été trouvées entre les étapes du procédé, alors que la concentration de surfactant en amont du procédé est de 0.2 g L^{-1} . Ces chiffres reflètent la concentration en surfactant disponible à la micellisation, donc la concentration efficace dans le procédé. Ils montrent qu'une très grande partie du surfactant est consommée et n'est pas présente dans les eaux de recirculation.

Le dosage du sel a, lui-aussi, amené des conclusions intéressantes, notamment sur l'efficacité de la phase de rinçage. Le rinçage s'est avéré efficace puisque la concentration en sel dans le réservoir d'eau de rinçage était égale à 0.31 M et ce, après de nombreux cycles de rinçage, ou l'eau n'est renouvelée qu'à 30% à chaque cycle.

Cette conclusion a amené à élargir la problématique en étudiant l'adsorption du surfactant sur les particules de sols. L'étude de l'adsorption a pu confirmer les premières observations faites lors du dosage du surfactant dans le procédé: il faut des concentrations en sol inférieures à 0.3% (p/p) à 5 g L^{-1} de surfactant pour commencer à trouver du surfactant dans l'eau de recirculation, soit des concentrations en sol bien inférieures à la concentration de 20% (p/p) utilisée lors de l'opération du procédé ORGAMETOX. Le pouvoir adsorbant du sol dans le procédé est donc bien trop important pour permettre la recirculation du surfactant. Il est nécessaire, à chaque boucle de recirculation, de rajouter la concentration établie en surfactant.

3.4 Contribution

À partir des connaissances établies à l'Université de Calgary (Lucy et Tsang 2003), cette étude confirme la possibilité de doser un surfactant amphotère par la méthode de l'ANS. Alors que les méthodes titrimétriques étaient largement utilisées pour les surfactants anioniques, cationiques et non-ioniques, les surfactants amphotères étaient difficilement dosables. Il apparaît donc qu'une méthode générale, permettant de doser n'importe quel type de surfactant, est un apport important pour développer les connaissances sur ces composés. Cela est d'autant plus vrai, lorsqu'on ne connaît pas la nature du surfactant que l'on étudie, puisque la méthode de l'ANS fonctionne indépendamment de la nature du surfactant, mais dépendamment de la formation de micelle.

L'utilisation de surfactant dans des procédés de décontamination est maintenant bien connue. Ils sont maintenant très largement utilisés dans les procédés miniers, les procédés de décontamination, les formules cosmétiques, les produits d'entretien, etc. Cependant, alors que beaucoup d'études traitent de leur rendement ou de leurs effets sur l'environnement, aucune ne fait état de leur devenir dans les procédés les utilisant. Aucune étude sur le suivi d'un surfactant dans un procédé, quel qu'il soit, n'a pu être trouvée. La publication de l'article traitant de cette étude est donc originale et pionnière sur le sujet.

Plus globalement, la mise à l'échelle pilote du procédé de décontamination ORGAMETOX a aussi été l'occasion d'affirmer l'efficacité de l'utilisation d'un surfactant amphotère pour l'enlèvement des HAP, bien que ces résultats ne soient pas présentés dans cette étude.

S'agissant du premier procédé de décontamination des sols utilisant du CAS, cette étude renforce les connaissances sur les conditions d'utilisation du CAS (comportement micellaire, devenir du réactif).

3.5 Limites et perspectives de recherche

Cette recherche est originale en deux points, elle a permis d'affiner une méthode de dosage des surfactants amphotères, et a permis le suivi d'un surfactant dans un procédé de décontamination. Ces deux points originaux ont été deux axes clés de ce projet, avec pour chacun, leurs problématiques et contraintes. Ainsi, il aurait été judicieux de considérer ces deux points séparément, et non de les rassembler en une seule problématique. Il aurait été possible, par exemple, de suivre un surfactant facilement dosable par titrimétrie, puis d'étendre l'étude avec le dosage d'un surfactant amphotère par l'ANS. Dans ce sens, il est judicieux d'identifier, de séparer, et de résoudre chaque problématique.

L'étude de l'adsorption du surfactant sur les particules de sol n'a été évaluée, au cours de cette recherche, qu'à l'aide d'un seul sol. Il est possible que des caractéristiques de ce sol aient de l'influence sur l'adsorption. Cela peut être vérifié, dans un premier temps, en effectuant une étude similaire sur des sols aux caractéristiques différentes. Dans un second temps, les comparaisons des caractéristiques des différents sols étudiés permettront peut être d'émettre des hypothèses sur l'influence de certaines caractéristiques des sols.

Les méthodes de séparation solide/liquide utilisées dans ces études discernent les particules du liquide par leur densité (décantation, centrifugation) ou par leur taille (filtration). Pour ce qui est des séparations utilisant des différences de densité, il serait intéressant de s'intéresser à la densité des micelles formées. Il serait, par exemple, possible de tester la séparation de micelles contenant des composés très peu denses. Des concentrations

résiduelles en surfactant pourront alors être calculées et, éventuellement, des observations intéressantes pourraient être faites. Plus globalement, une étude sur les concentrations résiduelles de surfactant après séparation solide/liquide dans des solutions micellaires contenant du sol pourrait être effectuée, en utilisant diverses techniques de séparation. Il serait alors possible de les comparer entre elles.

On peut également se demander comment il serait possible de désorber le surfactant des particules de sol afin de le récupérer. Même s'il semble que les recherches sur le sujet soient succinctes, voir quasi-inexistantes, cette étude ne comprend aucune réelle recherche bibliographique sur le sujet.

Nous ne connaissons pas bien le mécanisme de micellisation. Aucune étude ne fait état de la micellisation préférentielle de certains composés lorsqu'est ajouté un mélange très hétérogène (comme du sol) à une solution micellaire. Il est évident que le surfactant est utilisé pour la solubilisation des composés hydrophobes présents dans le sol. Par contre, on ne connaît pas ce qui se passe lorsqu'un composé contenant de très nombreuses particules, toutes plus ou moins grandes, certaines hydrophiles, et d'autres hydrophobes est mis en contact avec une solution micellaire. Aucune étude ne fait état de la facilité qu'ont des particules à être solubilisées. Il est fort probable que différents facteurs rentrent en ligne de compte, comme la taille, la composition, l'hydrophobicité, la présence d'une partie polaire dans le composé, etc.

Il serait intéressant de coupler la méthode d'analyse à l'ANS avec des analyses titrimétriques ou tensiométriques. Ces méthodes existent et sont largement reconnues. La présente étude n'a pas permis une comparaison et une confrontation des méthodes. Les méthodes

tensiométriques permettent un dosage du surfactant à des concentrations inférieures à la CMC. Dans le cas de cette étude, les concentrations dosées à l'ANS étant très faible, il aurait été intéressant de les situer par rapport à la CMC et à la CMC_{eff} . À ces concentrations, la méthode de dosage à l'ANS n'est plus efficace, mais les changements de tension superficielle auraient pu être détectés par les méthodes tensiométriques. Reste à savoir si ces méthodes sont vraiment applicables lorsqu'il y a présente d'une matrice de sol dans la solution, et aucun test n'a été fait pour le confirmer.

Les concentrations en ANS ont, lors de cette étude, été adaptées au dosage des concentrations du surfactant dosé. Cependant, aucune étude générale ne permet de prévoir la quantité d'ANS qu'il faudra utiliser pour doser une concentration donnée. Dans ce sens, les paramètres de dosage doivent encore être étudiés pour permettre une utilisation fiable et démontrée de la technique de l'ANS. En effet, mis à part les quelques études déjà effectuées, rien ne permet de choisir la concentration en ANS à utiliser en fonction des concentrations à doser et de la précision nécessaire. Des développements méthodologiques restent encore à faire dans ce sens pour pouvoir généraliser la méthode.

La méthode de dosage à l'ANS a donc été ajustée pour les échelles de concentration présentes dans le procédé. Il a été mis en évidence que la présence d'une matrice de sol dans les solutions analysées posait un réel problème pour le dosage à l'ANS. Cependant, deux méthodes ont été utilisées pour pouvoir déjouer le problème des solutions contenant une matrice. Il serait intéressant de savoir pourquoi le résultat de la fluorescence est dévié par la présence d'une matrice. Les solutions contenant une matrice de sol n'ont pas été analysées, si bien

que l'on ne connaît pas la composition réelle de ces solutions. Il serait possible, par exemple, d'effectuer des tests dans lesquels seraient quantifiés les différents éléments constituant la matrice de la solution. Il est possible que la quantité de matière organique soluble présente dans le sol ait une grande influence sur la teinte finale de la solution après mélange, ce facteur pourrait donc être l'un des plus influant. Éventuellement, il serait possible d'étudier le lien entre la déviation des résultats de dosage et la composition de la matrice. Parfois, la dissolution de composés provenant du sol induit une coloration de la solution restante même après séparation des phases. On peut penser que cela peut être quantifié afin d'appliquer un facteur correcteur aux résultats de fluorescence permettant le dosage.

BIBLIOGRAPHIE

- Abdul, A.S., Gibson, T.L. & Rai, D.N. (1990). Selection of surfactants for the removal of petroleum-products from shallow sandy aquifers. *Ground Water*, 28, 920-926.
- Adamson, A.W. (1990). *Physical chemistry of surfaces*. 5th Edition, John Wiley & Sons, New York, NY.
- AlEnezi, G., Hamoda, M.F. & Fawzi, N. (2004) Ion exchange extraction of heavy metals from wastewater sludges. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39(2), 455-464.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) (1989a). Standard test method for active material in anionic surfactants. Method D4251-89, Philadelphia, PA.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) (1989b). Standard test method for synthetic anionic ingredient by cationic titration. Method D3049-89, Philadelphia, PA.
- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R.D., Adams, C.D. & Surampalli, R.Y. (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, 41, 525-539.
- Bakas, L.S. & Disalvo, E.A. (1991). Effect of encapsulated calcium on the surface properties of curved phosphatidylcholine bilayers. *Biochimica Biophysica Acta Biomembranes*, 1065(2), 114-120.

- Banat, I.M. (1994). Biosurfactant production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation: a review. *Bioresource Technology*, 51, 1-12.
- Birdi, K.S., Krag, T. & Klausen, J. (1977). Determination of critical micelle concentration of anionic micellar systems by anilinonaphthalenesulfonate (ANS) in aqueous solutions *Journal of Colloid and Interface Science*, 62, 562-563.
- Birdi, K.S., Singh, H.N. & Dalsager, S.U. (1979). Interaction of ionic micelles with the hydrophobic fluorescent probe 1-anilino-8-naphthalenesulfonate. *Journal of Physical Chemistry*, 83(21), 2733–2737.
- Blais, J.F., Djedidi, Z., Ben Cheikh, R., Tyagi, R.D. & Mercier, G. (2008). Metals precipitation from effluents – A review. *Practice Periodical Toxic Hazardous Radioactive Waste Management*, 12(3), 135-149.
- Blais, J.F., Meunier, N. & Mercier, G. (2010). Toxic metals removal from contaminated sites. *Recent Patents on Engineering*, 4(1), 1-6.
- Blazy, P. (1970). *La valorisation des minerais*. Presses universitaires de France, Paris, France, 416 p.
- Bliefert, C. & Perraud, R. (2001). *Chimie de l'environnement: Air, eau, sols, déchets*. De Boeck Diffusion, Paris, France, 496 p.
- Bonnard, N., Falcu, M., Hesbert, A., Jargot, D., Pillière, F., Schneider, O. & Serre, P. (1998). *Plomb et composés minéraux*. INRS, Paris, France, 12 p.

BRGM (2000). Gestion des sites (potentiellement) pollués - Diagnostic initial et évaluation simplifiée des risques. Ministère de l'écologie, du développement et de l'aménagement durable, Editions B., Paris, France, 13 p + 5 annexes.

Coulon F., Al Awadi M., Cowie W., Mardlin D., Pollard S., Cunningham C., Risdon G., Arthur P., Semple K.T., Paton G.I. (2010). When is a soil remediated? Comparison of biopiled and windrowed soils contaminated with bunker-fuel in a full-scale trial. *Environmental Pollution*. 158(10), 3032-3040.

Davies, J.T. & Rideal, E.K. (1961). *Interfacial phenomena*. Academic Press, New York, NY.

De Pontevès, C., Moilleron, R., Meybeck, M., Guegen, Y., They, S., Teil, M.J., Garban, B., Ollivon, D., Chevreuil, M., Blanchard, M. & Azimi, S. (2005). Conception d'un système expert dédié à la synthèse des données disponibles en matière de contamination par les polluants organiques (SEQUAPOP). Unité de recherche Structure et fonctionnement des systèmes hydriques continentaux, Université Paris VII, Paris, France, 39 p.

De Rosa, M, Zarrilli, S, Paesano L., Carbone U., Boggia B., Petretta M., Maisto A., Cimmino F., Puca G, Colao A, Lombardi G. (2003). Traffic pollutants affect fertility in men. *Human Reproduction* Vol.18, No.5, 1055-1061

Deshpande, S., Shiao, B.J., Wade, D., Sabatini, D.A. & Harwell, J.H. (1999). Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Research*, 33, 351-360.

- Djedidi, Z., Drogui, P., Ben Cheikh, R., Mercier, G. & Blais, J.F. (2005). Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 131, 305-314.
- Djedidi, Z., Bouda, M., Souissi, M.A., Ben Cheikh, R., Mercier, G., Tyagi, R.D., & Blais, J.F. (2009). Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1372-1382.
- Doornaert, B. & Pichard, A. (2003). *Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)*. INERIS, 03DR177, Paris, France, 64 p.
- Du Nouy P. (1919). A new apparatus for measuring surface tension. *Journal of General Physiology*, 1(5), 521-524.
- Edwards, D.A., Luthy, R.G. & Liu, Z.B. (1991). Solubilization of polycyclic aromatic-hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environmental Science & Technology*, 25, 127-133.
- Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y. & Camel, V. (2004). Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, 59, 1427-1437.
- Gabrieli J., Vallelonga P., Cozzi G., Gabrielli P., Gambaro A., Sigl M., Decet F., Schwikowski M., Gaggeler H., Boutron C., Cescon P., Barbante C. (2010). Post 17th-Century Changes of

European PAH Emissions Recorded in High-Altitude Alpine Snow and Ice. *Environmental Science and technology*, 44(9), 3260-3266.

Gaines, G.L.Jr. (1966). *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*. Interscience, New York, NY.

Galvez-Cloutier, R. & Dubé, J.S. (1998). Approche méthodologique pour la transformation progressive d'un centre de transfert en centre de traitement de substances dangereuses. Partie 2: Étude de faisabilité du lavage chimique des sols contaminés. *Vecteur Environnement*, 31, 30-37.

Gasymov, O.K., Abduragimov, A.R. & Glasgow, B.J. (2007). Characterization of fluorescence of ANS-tear lipocalin complex: evidence for multiple-binding modes. *Photochemistry and Photobiology*, 83(6), 1405-1414.

Gibbons, D.L & Horowitz, P.M. (1995). Exposure of hydrophobic surfaces on the chaperonin GroEL oligomer by protonation or modification of His-401. *Journal of Biological Chemistry*, 270(13), 7335-7340.

Gill, C.B. (1991). *Materials beneficiation*. Springer-Verlag, New York, NY, 245 p.

Gosselin, A., Blackburn, D. & Bergeron, M. (1999). Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques. Ministère des travaux publics et services gouvernementaux du Canada, En 40-542/5-1997F, 134 p.

Grasso, D., Butkus, M.A., O'sullivan, D. & Nikolaidis, N.P. (1997). Soil-washing design methodology for a lead-contaminated sandy-soil. *Water Research*, 31, 3045-3056.

- Griffin, C. (1949). Classification of surface-active agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1, 311-325.
- Guha, S., Jaffe, P.R. & Peters, C.A. (1998a). Bioavailability of mixtures of PAHs partitioned into the micellar phase of a nonionic surfactant. *Environmental Science & Technology*, 32, 2317-2324.
- Guha, S., Jaffe, P.R. & Peters, C.A. (1998b). Solubilization of PAH mixtures by a nonionic surfactant. *Environmental Science & Technology*, 32, 930-935.
- Guin, J.D. (2000). Reaction to cocamidopropyl hydroxysultaine, an amphoteric surfactant and conditioner. *Contact Dermatitis*, 42(5), 284.
- Hiemenz, P.C. & Rajagopalan, R. (1997), *Principles of colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker, New York, NY.
- Hines, J.D., Garrett, P.R. & Rennie, G.K. (1997). Structure of an adsorbed layer of n-Dodecyl-N,N-dimethylamino acetate at the air/solution interface as determined by neutron reflection. *Journal of Physical Chemistry*, 101(36), 7121-7126.
- Huang, H.L. & Lee, W.M.G. (2001). Simultaneous absorption of vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbon and carbon dioxide in anionic surfactant solutions. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 36(7), 1187-1204.
- Hunter, R.J. (1999). *Introduction to modern colloid science*. Science Publications, Oxford, Angleterre.

Iturbe, R., Torres, L.G., Flores, C.R. & Chavez, C. (2003). Remediation of TPH/PAHs contaminated soil using soil washing. IPEC Conferences, Bautista, Guadalupe.

ITRC - The Interstate Technology and Regulatory Council. (1997). Technical Requirements for On-Site Thermal Desorption of Soil Media Contaminated with Hazardous Chlorinated Organics. 44p.

Jones, M.H. & Woodcock, J.T. (1984). Principles of mineral flotation. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, Australia, 320 p.

Khodadoust, A. P., Reddy, K. R. & Maturi, K. (2005) Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *Journal of Hazardous Materials*, 117, 15-24.

Kudaibergenov, S.K. (2002). Polyampholites: Synthesis, characterization and applications. Kluwer Academic/Plenum, New-York, NY, 220 p.

Kuhlman, M.I. & Greenfield, T.M. (1999). Simplified soil washing processes for a variety of soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66, 31-45.

Kulichenko, S.A., Fesenko, S.A. & Fesenko, N.I. (2001). Color indicator system for acid–base titration in aqueous micellar solutions of the cationic surfactant tridecylpyridinium bromide. *Journal of Analytical Chemistry*, 56(11), 1002–1006.

Lackowicz, J.R. (1983). Principles of fluorescence spectroscopy. Plenum Press, New York, NY.

Lecomte, P. (1998). Les sites pollués: Traitement des sols et des eaux souterraines. Technique et Documentation, Paris, France 204 p.

- Lee, B.D. & Hosomi, M. (1999). Ethanol washing of PAH-contaminated soil and a Fenton oxydation of washing solution. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2, 24-30.
- Legiec, I.A. (1997). Pb mobility and extractant optimization for contaminated soils. *Environmental Progress*, 16, 88-92.
- Lehninger, A.L. (1975). *Biochemistry*. Worth Publishers Inc., New-York, NY, 1104 p.
- Leoz-Garziandia, E., Bocquet, N., Marilere, M. & Lacroix, G. (2000). Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. INERIS - Laboratoire centrale de surveillance de la qualité de l'air, INERIS-DRCG – No.°276/00, Verneuil-en-Halatte, France.
- Lopez, J., Iturbe, R. & Torres, L.G. (2005) Washing of soil contaminated with PAHs and heavy petroleum fractions using two anionic and one ionic surfactant: Effect salt addition *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 39, 2293-2004.
- Lucy, C.A. & Tsang, J.S.W. (2000). Determination of surfactant concentration using micellar enhanced fluorescence and flow injection titration. *Talanta*, 50, 1283–1289.
- Mann, M.J. (1999). Full-scale and pilot-scale soil washing. *Journal of Hazardous Materials*, 66, 119-136.
- Martel, R., & Gelinas, P.J. (1996). Residual diesel measurement in sand columns after surfactant alcohol washing. *Ground water*, 31(1), 162-167.
- Martel, R., Gélinas, P.J. & Desnoyers, J.E. (1993). Phase-diagrams to optimize surfactant solutions for oil and DNAPL recovery in aquifers. *Ground water*, 31(5), 789-800.

- Masscheleyn, P.H., Tack, F.M. & Verloo, M.G. (1999). A model for evaluating the feasibility on an extraction procedure for heavy metal removal from contaminated soils. *Water Air & Soil Pollution*, 113, 63-76.
- Mast, R.C. & Haynes, L.V. (1975). The use of the fluorescent probes perylene and magnesium-8-anilinonaphthalene-1-sulfonate to determine the critical micelle concentration of surfactants in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 53, 35-41.
- Mercier, G. (2000). Disponibilité des métaux dans les sols et prévision du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques. Thèse de doctorat, Université Laval (Québec) et INSA Toulouse (France), Québec-Toulouse, 210 p.
- Mercier, G., Blais, J.F. & Chartier, M. (2007a). Décontamination à l'échelle pilote de sols pollués en métaux toxiques par traitement physique et lixiviation chimique. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6, 53-64.
- Mercier, G., Mouton, J., Blais, J.F., Drogui, P. & Chartier, M. (2007b). Traitement simultané et dans un même réacteur de sols contaminés par des molécules organiques hydrophobes et des métaux. Demande de brevet au Canada, No. CA 2,605,053.
- Meunier, N., Blais, J.F. & Tyagi, R.D. (2004). Removal of heavy metals from acid soil leachate using cocoa shells in a counter-current sorption process. *Hydrometallurgy*, 73(3/4), 225-235.
- Meunier, N., Drogui, P., Mercier, G. & Blais, J.F. (2009). Treatment of metal-loaded soil leachates by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 67(1), 110-116.

- Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP) (2002). Bilan sur les terrains contaminés - Statistiques générales en décembre 2001. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada.
- Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP) (1999) Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 132 p.
- Moore, S.A. & Palepu, R.M. (2006). Spectroscopic investigations on the interaction of an anionic probe with nonionic micelles of Igepal surfactants in aqueous media. *Molecular Physics*, 104(20-21), 3155-3159.
- Mouton, J. (2008). Procédé simultané de traitement de sols contaminés par des HAP et du plomb. Thèse de doctorat, INRS-EET, Université du Québec, Québec, QC, Canada 208 p.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J.F. (2007). Procédé ORGAMETOX: Essai de traitabilité d'un sol contaminé par extraction simultanée des HAP et du plomb. Rapport de recherche R-915, INRS-EET, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 69 p.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J.F. (2008). Amélioration du procédé de traitement d'un sol contaminé par extraction simultanée des HAP et du Pb (OrgaMetoX). Rapport de recherche R-975. INRS-EET, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 77 p.
- Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J.F. (2009a). Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. *Water Air & Soil Pollution*, 197, 381-393.

- Mouton, J., Mercier, G., Drogui, P. & Blais, J.F. (2009b). Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Science of the Total Environment*, 407, 5402-5410.
- Mulligan, C.N. (2005). Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution*, 133, 183-198.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. & Gibbs, B.F. (2001a). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193-207.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. & Gibbs, B.F. (2001b). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. *Engineering Geology*, 60, 371-380.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. & Gibbs, B.F. (2001c). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 85, 145-163.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., James, S. & Bennett, H.P.J. (1999). Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin. *Environmental Science & Technology*, 33(21), 3812-3820.
- Nedwed, T. & Clifford, D.A. (1997). A survey of lead battery recycling sites and soil remediation processes. *Waste Management*, 17, 257-269.
- Ortega, L.M., Lebrun, R., Blais, J.F., Hausler, R. & Drogui, P. (2008). Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil. *Water Research*, 42(8-9), 1943-1952.
- Osipow, L.I. (1962). *Surface chemistry*. Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 484 p.

Pollution Engineering. (1993). Numero de mai

Petruzzelli, G., Barbafieri, M., Bonomo, L., Saponaro, S., Milani, A. & Pedron, F. (2004). Bench scale evaluation of soil washing for heavy metal contaminated soil at a former manufactured gas plant site. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 73, 38-44.

Prak, D.J.L. & Pritchard, P.H. (2002). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. *Water Research*, 36, 3463-3472.

Rivas, F. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxydation based treatments. *Journal of Hazardous Materials, B* 138, 234-251.

Rosen, M.J. (1989). *Surfactant and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, New York, NY, 431 p.

Rosen, M.J., Zhao, F. & Murphy, D.S. (1987). Two-phase mixed indicator method for the determination of zwitterionic surfactants. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 64(3), 439-441.

Ryu B.G., Park S.W., Baek K., Yang J.S. (2009). Pulsed Electrokinetic Decontamination of Agricultural Lands around Abandoned Mines Contaminated with Heavy Metals. *Separation Science and Technology*, 44(10), 2421-2436.

Schmitt, T.M. (1992). *Analysis of surfactants*. Chapter 11. Marcel Dekker, New York, NY.

Schonbrunn, D., Eschenburg, S., Luger, K., Kabsch, W. & Amrhein, N. (2000). Structural basis for the interaction of the fluorescence probe 8-anilino-1-naphthalene sulfonate (ANS) with

the antibiotic target MurA. Proceedings of the National Academy of Sciences, 97 6345–6349.

Shinoda, K., Tamamushi, B., Nakagawa, T. & Isemura, T. (1963). Colloidal surfactants. Academic Press, New York, NY.

Singer, A.C., Bell, T., Heywood, C.A., Smith, J.A.C. & Thompson, I.P. (2007). Phytoremediation of mixed-contaminated soil using the hydroaccumulator plant *Alyssum lesbiacum*: Evidence of histidine as a measure of phytoextractable nickel. Environmental Pollution, 147, 74-82.

Stryer, L. (1968). Fluorescence spectroscopy of proteins. Science, 162(3853), 526-533.

Stumm, W. & Morgan, J. (1996). Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons, New York, NY, 1022 p.

Swisher, R.D. (1987). Surfactant biodegradation, surfactant science series. 2nd Edition, Dekker, New York, NY, 965 p.

Taillard, V. (2010) Démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb. Mémoire de maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.

Tanaka K., Miura T., Umezawa N., Urano Y, Kikuchi K., Higuchi T., Nagano T. (2001) Rational Design of Fluorescein-Based Fluorescence Probes. Mechanism-Based Design of a Maximum Fluorescence Probe for Singlet Oxygen. J. Am. Chem. Soc. 123, 2530-2536

USDA – US Department of Agriculture. (2000). Soil quality – Urban technical note no. 3 - Heavy Metal Soil Contamination. Auburn, AL

USEPA - US Environmental Protection Agency (2004). Treatment technologies for site clean-up: Annual status report. EPA-542-R-03-009. Cincinnati, OH. 50 p.

USEPA - US Environmental Protection Agency. (2001). Phytoremediation of Contaminated Soil and Ground Water at Hazardous Waste Sites. Ada, OK. EPA/540/S-01/500

USEPA - US Environmental Protection Agency. (2000). Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites. EPA 542-R-00-010. Cincinnati, OH. 28p

USEPA - US Environmental Protection Agency. (1997). Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils. Washinton DC.

Vaillier, J. & Vaillier, D. (1977). Characterization of cell subpopulations of the thymus by a hydrophobic fluorescent probe: 1-anilino-8-naphthalene sulphonate. Clinical and Experimental Immunology, 30, 283-288.

Vanthuyne, M., Maes, A. & Cauwenberg, P. (2003). The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils: An overview of controlling factors. Minerals Engineering, 16, 1131-1141.

Vik, E.A. & Bardos, P. (2002). Remediation of contaminated land - technology implementation in Europe. Umweltbundesamt - Federal Environment Agency, Clarinet - the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe, Vienne, Autriche, 174 p.

Wills, B.A. (1988). Mineral processing technology. 4th Edition. Pergamon Press, Oxford, Angleterre, 855 p.

- Wong, J. & Angell, C.A. (1976). *Glass structure by spectroscopy*. Marcel Dekker, New York, NY.
- Yadav, V.K., Prasad, S., Patel D.K., Khan A.H., Tripathi M., Shukla Y. (2010). Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in unleaded petrol and diesel exhaust emission. *Environ Monit Assess* 168:173–178
- Yeom, I.T., Ghosh, M.M. & Cox, C.D. (1996). Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 30, 1589-1595.
- Zhang, L., Somasundaran, P., Osokov, P. & Chou, C. (2001). Flotation of hydrophobic contaminants from soil. *Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 235-246.
- Zheng, Z.M. & Obbard, J.P. (2002). Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system. *Water Research*, 36, 2667-2672.
- Zhou, W.J. & Zhu, L.Z. (2005). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by anionic-nonionic mixed surfactant. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 255, 145-152.
- Zhu, L.Z. & Feng, S.L. (2003). Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nomonic surfactants. *Chemosphere*, 53, 459-467.

