UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉQUILIBRE DE SORPTION DU PCP ET DES HAP DANS LES SOLS

par

Cheikh FALL

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)

(GÉNIE CHIMIQUE)

Avril 1995

© Cheikh FALL, 1995

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33000-1

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Cette thèse intitulée :

ÉQUILIBRE DE SORPTION DU PCP ET DES HAP DANS LES SOLS

présentée par : Cheikh FALL

en vue de l'obtention du grade de : Philosophiae Doctor (Ph.D.)

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. SAMSON Réjean, Ph.D. génie chimique, président rapporteur

M. CHAVARIE Claude, Ph.D. génie chimique, membre et directeur

M. CHAOUKI Jamal, Ph.D. génie chimique, membre et co-directeur

M. COMEAU Yves, Ph.D. génie civil, membre

M. JONES J. Peter, Ph.D, Université de Sherbrooke, membre externe

A mon défunt père

A ma mère

A mon oncle

A mes soeurs et frères

A mon fils

REMERCIEMENTS

Ces remerciements s'adressent plus particulièrement:

- à mes directeurs de recherche, M. Claude Chavarie et M. Jamal Chaouki, pour leurs suggestions et critiques positives; toute ma reconnaissance pour eux;
- à mon directeur de projet de maîtrise, M. Raymond Mayer, pour son soutien constant et suivi, pendant et après le temps de sa mission comme directeur,
- au programme de bourse de la Francophonie (ACDI), pour avoir supporté financièrement la majeure partie de mes études à la maîtrise et au doctorat,
- à Serrener Consultation inc., Biocapital inc. et Enviro R-D inc, pour avoir soutenu financièrement mes travaux de recherche.
- au professeur Bernard Clément du département de mathématique appliquée pour ses conseils pertinents sur les analyses statistiques.

Je ne saurais trop remercier ma femme, Diyana Sarr, pour sa patience et sa participation à la saisie des textes, mes collègues de bureau ou compagnons de laboratoire, messieurs François Roberge, Alain Larose, Samuel Rognon, Gino Robin et madame Pascale Picard. Mes remerciements vont également à Mme Alexandra Roy et M. Charles Thiémélé pour leur contribution à la cueillette des données; au personnel de la chaire en eau potable de l'École Polytechnique, pour avoir facilité mon accès à leurs équipements; aux professeurs Robert Chapuis et Richard Darling (génie minéral) pour leurs conseils; aux techniciens Antonio Gatien et Christian Dallaire (génie minéral).

RÉSUMÉ

Le développement et la mise en oeuvre des technologies de biorestauration et de lavage des sols contaminés nécessitent la connaissance des processus de sorption des composés organiques. Ces phénomènes requièrent la compréhension des mécanismes en jeu, la quantification et la modélisation de l'influence des caractéristiques du sol et des conditions en solution sur l'équilibre et la cinétique : ceci constitue l'objet de la présente étude qui s'intéresse en particulier au pentachlorophénol et au phénanthrène, deux des contaminants potentiels au niveau des industries de préservation du bois.

Dans le premier volet, les dix sols choisis sont caractérisés puis soumis à des essais d'adsorption et de désorption pour évaluer l'équilibre et la cinétique d'adsorption, de même que les irréversibilités, en présence d'eau pure. L'objectif de ce volet est d'identifier les caractéristiques influantes du sol. Le second volet de la recherche vise à quantifier l'équilibre et la cinétique d'adsorption du PCP et du phénanthrène en fonction des conditions qui prévalent dans la solution liquide. Les 7 paramètres étudiés sont le pH de la solution, la température, la force ionique, la matière organique dissoute (DOM), l'ajout de dispersant, d'agents tensio-actifs, et enfin la présence d'huile dans le sol. L'étude de ces facteurs utilise un plan de tamisage de Plackett et Burman à 16 essais, 7 paramètres et deux modalités.

La détermination de l'isotherme de désorption d'un sol réel contaminé a permis

de mettre en évidence le rôle majeur à conférer aux phénomènes d'adsorption. L'isotherme est linéaire et révèle la présence d'une ordonnée à l'origine qui prédit que le traitement d'un tel sol par voie biologique ne pourrait réduire la contamination à moins de 65 ppm de PCP dans ce sol qui en contenait initialement 180 ppm, sauf si des mesures sont prises pour améliorer la disponibilité. L'une des autres expériences préliminaires menées propose une méthode de reconstitution des sols contenant de l'huile.

L'étude sur les irréversibilités a montré que la désorption des contaminants peut mener à trois différents types de comportement : la réversibilité totale, la réversibilité partielle et l'irréversibilité totale. La constante de partition K_d joue un rôle de premier plan dans le comportement en désorption des sols, les irréversibilités se manifestant de plus en plus à partir d'un K_d d'environ 50 mL/g. La constante K_d est également importante pour fixer les conditions expérimentales des essais de désorption. Le rapport de la masse de sol par volume de liquide, ρ, doit être choisi de manière à avoir le produit $K_d.\rho$ égale à 1, tel que requis pour satisfaire le critère du "Karo" développé dans l'étude, un outil précieux pour la réussite des expériences de désorptions successives.

L'étude statistique dans le volet 1 montre que la plupart des caractéristiques des sols sont interreliés. La fraction de carbone organique et le pH peuvent cependant, être considérés comme deux facteurs totalement indépendants. Ces deux paramètres sont déterminants pour le PCP. Dans le cas du phénanthrène, la fraction de carbone organique constitue le seul paramètre significatif. La constante K_d en présence d'eau peut

être prédite à l'aide des constantes K_{oc} obtenues pour les sols utilisés, estimés à 17700 pour le phénanthrène, 8000 pour le PCP neutre et 700 pour le PCP sous forme ionique.

Les modèles proposés par type de produit à l'issue des analyses statistiques du volet 2 prédisent la constante K_d en tenant compte à la fois des effets de la fraction de carbone organique, du pH du sol, de l'huile, de l'agent tensio-actif et des interactions pH-Triton et Huile-Triton. Dans le cas du phénanthrène, le modèle retenu est une fonction linéaire multivariable qui permet d'exprimer toutes les interrelations mais ne propose pas de mécanisme. Dans le cas du PCP, le modèle proposé est non linéaire avec seulement 4 constantes dont deux suffisamment connues dans la littérature (K_{ocn} et K_{oci}).

Dans les études cinétiques en présence d'eau pure, la relation entre K_d et la constante cinétique k_2 du modèle à deux sites a permis de montrer que l'atteinte de l'équilibre sera d'autant plus lente que la capacité d'adsorption du sol est grande. Le modèle cinétique de Freundlich, emprunté de la littérature sur les composés inorganiques a permis de modéliser la phase d'adsorption rapide jusque-là laissée pour compte. Contrairement à la constante k_2 du modèle à deux sites, la constante k_a du modèle de Freundlich augmente avec K_d, montrant ainsi que la phase initiale d'adsorption est d'autant plus rapide que la capacité d'adsorption du sol est grande. Dans le cadre des essais avec additifs, la variation sur la constante k_a du modèle de Freundlich utilisé montre que le Triton, l'Huile et l'interaction Triton-Huile sont les seuls facteurs en mesure d'affecter significativement la cinétique d'adsorption du PCP ou du phénanthrène.

ABSTRACT

The design and operation of soil bioremediation and washing technologies need a broad understanding of the sorption processus of organic compounds in soil. This requires to quantify and model the influence of the soil and liquid characteristics on the kinetic and equilibrium sorption; this is the object of the present study which focuses on pentachlorophenol and phenanthrene, two potential contaminants in the wood preserving industries.

All the experiments are conducted in batch (10 mL tubes). The selected soils in the first part of the study are characterized and submitted to adsorption and desorption tests to evaluate the equilibrium and kinetic adsorption and the reversibilities in the presence of pure water. The kinetic and equilibrium constants for each soil are measured and used as dependant variables in the regressions to identify the most influental soil parameters and to quantify the model constants. The objective of the second part is to quantify the effect of the different solution factors on the adsorption and equilibrum of PCP and phenanthrene. The seven parameters studied are the dissolved organic matter (DOM), the ionic strength, the pH of the dilution liquid, the temperature, the addition of surfactant, dispersant, and the oil content in the soil. The study uses a 16 run Plackett Burman design with two modalities for each factor.

The first experiment in the preliminary investigations done by obtaining the

desorption isotherm of PCP from a contaminated soil pointed out the major role played by the sorption phenomena. The linear isotherm revealed an intercept which predicts that bioremediation will not be able to lower the initial contamination (180 ppm PCP) of the soil used below 65 ppm PCP, except if mesures are taken to enhance the disponibility of the pollutant. One of the other preliminary experiments developped a method to similate oily contaminated soil.

The study on the irreversibilies distinguished three types of behaviour for the desorption of contaminants : total reversibility, partial reversibility and total irreversibility. The linear partition constant K_d is of prime importance in the desorption behaviour of the soils, the irreversibilities are more and more evident when K_d is higher than about 50 mL/g. The constant K_d is also important for determining the experimental conditions in the desorption runs. The ratio ρ (mass of soil per volume of liquid) must be chosen to have the product $K_d \cdot \rho$ equal to 1, as required to satisfy the "karo" criterion developped in this study, a precious tool in the conduct of successive desorption experiments.

The statistical analysis in the first part of this study shows that most of the soil parameters charateristics are linked. However, the organic carbon content and the pH of the soil are statistically independant. These two parameters are determinant for PCP. The organic carbon fraction is the significant parameter in the case of phenanthrene. The constant K_d in the presence of pure water can be predicted by using the constants K_{oc}

obtained with the soils in this study, estimated to 17700 for phenanthrene, 8000 for the neutral PCP and 700 for the ionised PCP.

The statistical analysis in the second part of the study proposes two models to predict K_d for each type of product. The models take in account the different effects of the organic carbon fraction, the pH of the soil, the oil, the surfactant and the interactions pH-Triton and oil-Triton. The model proposed for phenanthrene is a multivariable linear fonction which shows all the interrelations but not the mechanisms. In the case of PCP, the model suggested is non linear with only 4 constants including two generally available in the literature (K_{ocn} et K_{oci}).

In the kinetic studies of the first part, the linear free energy relation between the equilibrium constant K_d and the two-sites kinetic constant k_2 reveals that the rate of the adsorption near the equilibium is slower for the higher K_d. The Freundlich kinetic model generally used for the inorganic compounds has allowed to model the initial phase of the PCP and phenanthrene adsorption, until now neglected by researchers. Contrary to the two-site kinetic constant k_2, the Freundlich kinetic constant k_a increases with increasing K_d, showing that the initial rate of adsorption is higher for soils with a large adsorption capacity. In the second part of the kinetic studies (with additives in the liquid), the variability on k_a (Freundlich model) shows that the only factors able to affect significantly the kinetic adsorption of PCP and phenanthrene are Triton, oil and their interaction.

TABLE DES MATIÈRES

PAGE

REMERCIEMENTS v

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT ix

TABLE DES MATIÈRES xii

LISTE DES TABLEAUX xvii

LISTE DES FIGURES xix

LISTE DES ANNEXES xxiii

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS xxiv

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE 6

1.1 RELATIONS ENTRE LA SORPTION ET LA BIODÉGRADATION . 8

1.2 LE PCP ET LES HAP 9

1.3 PROPRIÉTÉS DES SOLS 12

1.4 ÉQUILIBRE DE SORPTION DES COH DANS LES SOLS 18

1.4.1 Définitions et généralités 18

1.4.2 Importance de la fraction de carbone organique des sols 20

1.4.3 Modélisation des isothermes 22

1.4.4 Influence de différents paramètres sur la sorption 24

1.4.5 Réversibilité (adsorption et désorption) 26

1.5 UTILISATION DES AGENTS TENSIO-ACTIFS 29

1.5.1 Généralités sur les agents tensio-actifs. 29

1.5.2 Propriétés des agents tensio-actifs 30

1.5.3 Utilisation des agents tensio-actifs pour les sols contaminés 31

1.5.4 Modélisation de l'effet des agents tensio-actifs sur la sorption . . . 35

1.6 UTILISATION DES DISPERSANTS 37

1.7 UTILISATION DES CO-SOLVANTS 39

1.8 INFLUENCE DE L'HUILE SUR LA SORPTION 42

1.9 MODELE DE PRÉDICTION GÉNÉRALISÉ DE LA CONSTANTE K_d 44

1.10 CINÉTIQUE DE SORPTION DANS LES SOLS 45

1.10.1 Mécanismes de réaction et de diffusion dans les sols. 46

1.10.2 Modélisation de la cinétique 49

1.10.3 Relation entre les constantes cinétiques et d'équilibre. 61

1.10.4 Choix de réacteur pour l'acquisition des données cinétiques . . . 63

1.11 CONCLUSION 66

CHAPITRE 2 : ÉTUDES PRÉLIMINAIRES 69

2.1 CHOIX DES TYPES ET DOSES D'AGENT TENSIO-ACTIF 69

2.1.1 Matériel et méthodes 70

2.1.2 Résultats et discussions 72

2.1.3 Conclusions 76

2.2 RECONSTITUTION DES SOLS AVEC HUILE 77

2.2.1 Matériel et méthodes 78

2.2.1.1 Montage de reconstitution des sols 78

2.2.1.2 Application : Isothermes d'adsorption du PCP pour 4 sols reconstitués 81

2.2.2 Résultats et discussions 83

2.2.2.1 Qualité des sols reconstitués 83

2.2.2.2 Isothermes d'adsorption 85

2.2.3 Conclusions 89

2.3 ESSAIS DE DÉSORPTION D'UN SOL CONTAMINÉ 90

2.3.1 Matériel et méthodes 91

2.3.2 Résultats et discussions 92

2.3.3 Conclusions 96

2.4 DISTRIBUTION DES CONTAMINANTS SELON LA TAILLE DES PARTICULES DE SOLS 96

2.4.1 Matériel et méthodes 98

2.4.2 Résultats et discussions 98

2.4.2.1 Classification et caractérisation du sol 98

2.4.2.2 Granulométrie du sol 99

2.4.2.3 Degré de contamination des fractions de sol 100

2.4.2.4 Diagrammes de Pareto 103

2.4.2.5 Paramètres explicatifs de la distribution 105

2.4.3 Conclusions 108

CHAPITRE 3 : EFFET DES CARACTÉRISTIQUES DU SOL SUR L'ADSORPTION DU PCP ET DU PHÉNANTHRENE 109

3.1 MATÉRIEL ET MÉTHODES 111

3.1.1 Sélection et caractérisation des sols 111

3.1.2 Méthodologie des essais d'adsorption et de désorption. 113

3.2 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS 116

3.2.1 Caractérisation des sols 116

3.2.2 Adsorption du PCP : équilibre 117

3.2.3 Adsorption du Phénanthrène : équilibre 122

3.2.4 Réversibilité des isothermes 125

3.2.5 Modélisation de la constante de partition en fonction des caractéristiques du sol. 142

3.2.6 Cinétique d'adsorption (PCP et phénanthrène) 154

3.3 CONCLUSIONS 174

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES CONDITIONS DE LA SOLUTION SUR L'ADSORPTION DU PCP ET DU PHENANTHRENE 177

4.1 MATÉRIEL ET MÉTHODES 179

4.2 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS 183

4.2.1 Isothermes d'équilibre 183

4.2.2 Identification des facteurs influents et modélisation de K_d 192

4.2.2.1 Facteurs influents de la solution 192

4.2.2.2 Influence des caractéristiques du sol sur l'effet des conditions en solution 201

Méthodologie expérimentale 201

Résultats 202

4.2.2.3 Modèle de prédiction généralisé 210

4.2.3 Cinétique d'adsorption 223

4.3 CONCLUSIONS 237

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 240

BIBLIOGRAPHIE 247

ANNEXES 259

LISTE DES TABLEAUX

PAGE

Tableau 1.1 : Modèles cinétiques. 52

Tableau 2.1 : Grille expérimentale pour le choix des types et doses de "surfactant". 70

Tableau 2.2 : Données sur la reconstitution et sur les essais de lavage 84

Tableau 2.3 : Comparaison des valeurs expérimentales de K_d et des valeurs prédites par le modèle de Boyd et Sun (équation 1.17,chapitre 1) 88

Tableau 2.4 : Classification et caractérisation du sol 99

Tableau 3.1 : Caractéristiques des sols utilisés. 116

Tableau 3.2 : Constantes d'équilibre pour l'adsorption du PCP. 119

Tableau 3.3 : Constantes d'équilibre pour l'adsorption du phénanthrène. 124

Tableau 3.4 : Sol Till-1 : constantes d'adsorption et de désorption (phénanthrène). 134

Tableau 3.5 : Sortie produite par SAS pour l'option "Rsquare", cas du PCP. . . . 145

Tableau 3.6 : Sortie de SAS pour l'option "Rsquare", cas du phénanthrène. . . . 146

Tableau 3.7 : Modèle linéaire de K_d pour le PCP (ordonnée à l'origine non nulle). 147

Tableau 3.8 : Modèle linéaire de K_d pour le PCP (ordonnée à l'origine nulle). . . 148

Tableau 3.9 : Modèle linéaire de K_d pour le phénanthrène (ordonnée à l'origine nulle). 150

Tableau 3.10 : Régression non linéaire selon le modèle de Lee et al (1990), (PCP) 151

Tableau 3.11 : Constantes k_2 et F du modèle cinétique à deux sites (PCP) 159

Tableau 3.12 : Constantes des modèles d'Elovich et de Freundlich (PCP) 170

Tableau 4.1 : Organisation des essais en 4 blocs. 179

Tableau 4.2: Modalités et assignation des paramètres 181

Tableau 4.3 : Isothermes d'équilibre : Résumé des constantes de régression. . . 188

Tableau 4.4 : Matrice des essais et réponses (expérience à pH forcé). 203

Tableau 4.5 : Sortie produite par SAS pour l'option "Rsquare", cas du PCP. . . 212

Tableau 4.6 : Sortie de SAS pour l'option "Rsquare", cas du phénanthrène. . . . 212

Tableau 4.7 : Coefficients de régression et probabilités associées (PCP). 214

Tableau 4.8 : Coefficients de régression et probabilités associées (phénanthrène). 214

Tableau 4.9 : Constantes du modèle de Freundlich pour les blocs A et C (PCP) 229

Tableau 4.10 : Constantes du modèle de Freundlich pour les blocs B et D (Phénanthrène) 230

Tableau 4.11 : Statistiques sur la constante m par bloc 231

Tableau 4.12 : Coefficients de régressions (Modèles cinétiques) 234

LISTE DES FIGURES

PAGE

Figure 1.1 : Diagramme de Ishikawa sur le devenir des polluants 7

Figure 1.2 : Limites hydrophobes et hydrophiles selon la valeur de K_{ow} 11

Figure 1.3 : Triangle textural de la classification USDA 15

Figure 1.4 : Schéma d'un même sol avant et après destruction des agrégats 16

Figure 1.5 : Classification des isothermes. 22

Figure 2.1 : Désorption du PCP avec différents types d'agents tensio-actifs. . . . 74

Figure 2.2 : Désorption du phénanthrène avec différents types d'agents tensio-actifs. 74

Figure 2.3 : Montage pour la reconstitution des sols. 79

Figure 2.4 : Équilibre du PCP avec le sol poly-1 à différentes doses d'huile. . . . 86

Figure 2.5 : Variation de K_d en fonction de la dose d'huile. 86

Figure 2.6 : Modèle conceptuel du système triphasique sol, huile, eau. 89

Figure 2.7: Isotherme de désorption du PCP 94

Figure 2.8 : Composition massique du sol. 99

Figure 2.9 : Degré de contamination des différentes fractions de sol.

a) pour le PCP b) pour l'huile 101

Figure 2.10 : Diagramme de Pareto pour le PCP. 104

Figure 2.11 : Diagramme de Pareto pour l'huile. 104

Figure 2.12 : Corrélation linéaire entre les concentrations d'huile et de PCP. . . . 105

Figure 2.13 : Relation entre l'huile et la fraction de carbone organique. 107

Figure 3.1 : Démarche pour l'étude sur l'influence des caractéristiques du sol. . 111

Figure 3.2 : Adsorption du PCP sur différents sols : isothermes de Freundlich.
a) échelle linéaire, b) échelle logarithmique 118

Figure 3.3 : Adsorption du PCP sur différents sols : isothermes linéaires. 121

Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption du phénanthrène sur différents sols.
a) échelle linéaire, b) échelle logarithmique 123

Figure 3.5 : Isothermes de désorption du PCP. 126

Figure 3.6 : Isothermes d'adsorption et de désorption du PCP : sols Till-1,
Poly-1, et Poly-2. 126

Figure 3.7 : Réadsorption du PCP sur les sols Till-1, Poly-1 et Poly-2. 127

Figure 3.8 : Isothermes de désorption du PCP pour les sols Podzol-1 et Podzol-2. 128

Figure 3.9 : Variation du pas de désorption en fonction de ρ. 131

Figure 3.10 : Désorption du phénanthrène pour le sol Till-1. 134

Figure 3.11 : Illustration d'un cas de forte irréversibilité. 138

Figure 3.12 :Désorption du phénanthrène pour les sols Poly-1, Poly-2,
Podzol-1 et Podzol-2. 139

Figure 3.13 : Comparaison de K_d expérimental et prédit par le modèle
non linéaire (PCP) 152

Figure 3.14 : Cinétique d'adsorption du PCP (données brutes) 155

Figure 3.14 (suite) : Cinétique d'adsorption du PCP (données brutes) 156

Figure 3.15 : Cinétique d'adsorption du PCP : Modèle à deux sites 160

Figure 3.15 (suite) : Cinétique d'adsorption du PCP : Modèle à deux sites . . . 161

Figure 3.16 : Dépendance entre K_d et la constante cinétique k_2 162

Figure 3.17 : Cinétique d'adsorption du phénanthrène (phase d'adsorption lente) 165

Figure 3.18 : Modèle d'Elovich pour les sols faiblement adsorbants (PCP) . . . 169

Figure 3.19 : Modèle d'Elovich pour les sols fortement adsorbants (PCP) 169

Figure 3.20 : Modèle cinétique de Freundlich pour les sols faiblement adsorbants (PCP) 171

Figure 3.21 : Modèle cinétique de Freundlich pour les sols fortement adsorbants (PCP) 171

Figure 3.22 : Dépendance entre K_d et la constante cinétique k_s 172

Figure 4.1 : Démarche dans l'étude sur l'influence des conditions en solution. . 179

Figure 4.2 : Isothermes d'adsorption : Bloc A (PCP - Poly-1). 184

Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption : Bloc B (Phénanthrène - Poly-1). a) essais 1 à 8, b) essais 9 à 16 185

Figure 4.4 : Isothermes d'adsorption : Bloc C (PCP - Podzol-1). a) essais 1 à 8, b) essais 9 à 16 186

Figure 4.5 : Isothermes d'adsorption : Bloc D (phénanthrène - Podzol-1). a) essais 1 à 8, b) essais 9 à 16 187

Figure 4.6 : Comparaison des blocs : profil de variation de K_d en fonction des essais. 190

Figure 4.7 : Diagrammes d'éboulement résultant de l'analyse de la variance par bloc 194

Figure 4.8 : Diagrammes de réponses pour les 4 blocs 197

Figure 4.8 : (suite) : Diagrammes de réponses pour les 4 blocs 198

Figure 4.9 : Diagrammes d'éboulement (expérience à pH forcé) 204

Figure 4.10 : Effet du pH sur l'agent tensio-actif. 207

Figure 4.11 : Effets de l'huile et du Triton sur K_d. 217

Figure 4.12 : K_d lus et K_d prédits par les modèles linéaires (PCP et phénanthrène) 219

Figure 4.13 : K_d lus et K_d prédits par le modèle non linéaire (PCP):

Données élargies. 221

Figure 4.14 : K_d lus et K_d prédits, modèle non linéaire (PCP): Données restreintes 221

Figure 4.15 : Illustrations sur la qualité des données de la cinétique 224

Figure 4.16 : Exemple de représentation du modèle cinétique à deux sites 225

Figure 4.17 : Modèle cinétique de Freundlich (bloc A) 228

Figure 4.18 : Diagrammes d'éboulement par bloc (cinétique) 233

Figure 4.19 : Cinétique: k_s expérimental et k_s prédit 236

LISTE DES ANNEXES

PAGE

ANNEXE I : METHODES ANALYTIQUES 259

ANNEXE II : REPRÉSENTATION SÉPARÉE DES ISOTHERMES POUR CHACUN DES SOLS. DÉPENDANCE ENTRE LES CONSTANTES DE FREUNDLICH 263

ANNEXE III : CRITÈRES DE COLINÉARITÉ 268

ANNEXE IV : PROGRAMME SAS ET RÉSULTATS (CHAPITRE 3) 270

ANNEXE V : MODÉLISATION DE LA PHASE D'ADSORPTION RAPIDE DU PHÉNANTHRÈNE 281

ANNEXE VI : MATRICE EXPERIMENTALE ET LISTE DES ALIASES . . . 284

ANNEXE VII : PROGRAMMES SAS DU CHAPITRE 4 286

ANNEXE VIII : MODÈLE DE FREUNDLICH POUR LES BLOCS B, C ET D 296

ANNEXE IX : SORTIES DE LA PROCÉDURE "REG" POUR LA CONSTANTE K_aC_{lo} 299

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

a : Constante empirique de régression (-).

a_i : Constantes du modèle multilinéaire (-).

b : Constante empirique de régression (-).

c_i : Constantes de régression (-).

d_i : Constantes de régressions (-).

C_l : C_w, Concentration de polluant dans le liquide (mg/L).

C_{leq} : Concentration de polluant dans le liquide à l'équilibre (mg/L).

C_{li} : Concentration de polluant dans le liquide à l'étape i de désorption (mg/L).

C_{lo} : C_o = Concentration initiale de polluant dans le liquide (mg/L).

C_s : Concentration de polluant dans le sol (mg/kg).

C_{so} : S_o = Concentration initiale de polluant dans le sol (mg/kg).

C_{seq} : Concentration de polluant dans le sol à l'équilibre (mg/kg).

C_{si} : Concentration de polluant dans le sol à l'étape i de désorption(mg/kg).

$C_{s,rev}$: Concentration de polluant réversiblement adsorbée (mg/kg).

$C_{s,irr}$: Concentration de polluant irréversiblement adsorbée (mg/kg).

C_{surf} : Concentration totale de "surfactant" (mg/L).

CEA : Capacité d'échange anionique.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CG-SM : Chromatographe gazeux couplé à un spectrophotomètre de masse.

COH : Composés organiques hydrophobes.

CMC : Concentration micellaire critique (mg/L).

CMC_{eff}: CMC effectif (mg/L).

CRH : Capacité de rétention hydraulique.

C/N : Rapport massique carbone sur azote.

CV : coefficient de variation : rapport de σ sur la moyenne (%).

DOM : Matière organique dissoute.

dpm : Déperditions par minute.

f_c : Fraction volumique du co-solvant dans le mélange (-).

f_h : Fraction d'huile dans le sol (-).

f_i : Fraction massique de la composante i du sol (-).

f_{oc} : Fraction de carbone organique (-).

F : Fraction de la masse de polluant adsorbée instantanément (-).

F_r : Fraction de variabilité (-).

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

k_a : Constante du modèle cinétique de Freundlich (-).

k1, k2 : Constantes empiriques (-).

k_1, k_2 : Constantes cinétiques (min^{-1}).

k_{2o} : Constante cinétique k_2 obtenue par extrapolation (min^{-1}).

k_{2m} : Constante cinétique k_2 en présence d'un co-solvant (min^{-1}).

K_{app} : Constante de partition apparente en présence de surfactant (mL/g).

K^o_{app} : Constante de partition apparente en absence de surfactant (mL/g).

K_d : Constante de partition linéaire, sol/eau (mL/g).

$K_{d,rev}$: Constante de partition de la fraction réversiblement adsorbée (mg/kg).

K_{dh} : Constante de partition effective sol + huile / eau (mL/g).

K_{ds} : Constante de partition effective sol / liquide avec "surfactant" (mL/g).

K_{dm} : Constante de partition du soluté entre le sol et un solvant mixte (mL/g).

K_{do} : Constante de partition sol-eau pure (mL/g).

K_f : Constante d'équilibre de Freundlich ($mg^{1-1/n}.kg.L^{1/n}$).

K_i : Constante de partition entre une composante i du sol l'eau (mL/g).

K_m : Constante de partition micelle-eau, (-).

K_{norm} : Constante de partition normalisée, sol-eau (-).

K_{oc} : Constante de partition normalisée avec le f_{oc} (mL/g).

K_{oci} : Constante de partition normalisée du PCP ionisé (mL/g).

K_{ocn} : Constante de partition normalisée du PCP non ionisé (mL/g).

K_{ow} : Constante de partition octanol-eau (-).

K_{wh} : Constante de partition du soluté entre l'huile et l'eau (-).

1/n : Exposant de l'isotherme de Freundlich (-).

m : Exposant du modèle cinétique de Freundlich (-).

MOD : Matière organique dissoute (mg/L).

PCP : Pentachlorophénol.

PCP^- : PCP ionisé.

R^2 : R_{sq} : Coefficient de détermination (-).

rpm : Rotations par minute.

s_1 : Concentration locale du polluant adsorbé instantanément (mg/kg).

S_1 : C_s adsorbée instantanément, référée à la masse totale de sol (mg/kg).

s_2 : Concentration locale du polluant adsorbé avec un taux fini (mg/kg).

S_2 : C_s adsorbée avec un taux fini, référée à la masse totale de sol (mg/kg).

SDS : Sodium dodécyl sulfate.

SS : Surface spécifique externe du sol (m^2/g).

SS_{bet} : Surface spécifique totale mesurée par la méthode BET (m^2/g).

t_{eq} : Temps requis pour atteindre l'équilibre (min).

TRITHUIL : Interaction entre le triton et l'huile.

TRITPH : Interaction entre le triton et le pH du sol.

Xm : Solubilité d'un composé dans un solvant mixte (-).

Xw : Solubilité dans l'eau (-).

Θ : Facteur de correction pour l'interaction entre le solvant et le sol (-).

α : Constante du modèle d'Elovich (-).

ß : Constante du modèle d'Elovich (-).

α_m : $= K_{oc}/K_m$: constante caractéristique de la classe de produit (-).

Φ_n : Fraction des espèces non ionisées (-).

Φ_s : Coefficient de fugacité du soluté dans le sol (-).

Φ_w : Coefficient de fugacité du soluté dans l'eau (-).

ρ : Rapport de la masse de sol par le volume d'eau (g/mL).

σ : Puissance de solubilisation du co-solvant (-).

μ : Force ionique (-).

INTRODUCTION

Dans l'industrie de préservation du bois, il existe plusieurs techniques d'imprégnation pour protéger le bois contre les déprédateurs et l'humidité. Parmi les méthodes de traitement les plus utilisées, on distingue l'imprégnation à la créosote et celle au pentachlorophénol (PCP). Au Québec, onze usines de préservation utilisent un procédé sous pression. Quatre d'entre elles fonctionnent avec le traitement au PCP, deux autres avec le traitement à la créosote. A cette liste il faut ajouter les usines qui utilisent dans leur chaîne de production des procédés par cuve d'immersion, chambre de vaporisation, ou au pinceau avec l'un ou l'autre des produits cités précédemment : 29 usines avec le PCP et 20 avec la créosote (Environnement Canada 1988a et 1988b).

Ces industries sont des sources de contamination des sols et des eaux souterraines. Elles présentent des risques pour la santé humaine et la dégradation de l'environnement. Les origines de la contamination sont reliées à des pratiques jadis insouciantes concrétisées principalement par des déversements accidentels ou expliqués par l'avarie des réservoirs, le lessivage par les eaux de précipitation du bois traité et des planchers dans les zones d'entreposage non couverts. Depuis, les mentalités ont changé mais le mal est déjà fait. On s'évertue maintenant à planifier et à gérer les exploitations pour un développement durable pendant que des efforts considérables sont menés pour dépolluer les sites contaminés.

Dans l'industrie de préservation du bois, les contaminants organiques ciblés sont des chlorophénols, notamment le PCP mais aussi des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) comme le phénanthrène qui composent majoritairement la créosote. Le PCP de qualité commerciale utilisé dans l'imprégnation contient 80 à 90% de PCP pur. Le reste est constitué d'impuretés, essentiellement du tétrachlorophénol (4 à 8%), d'autres chlorophénols (2 à 6%), des dioxines et furannes (0.1%). Tous ces produits sont des polluants potentiels. Souvent, les sols contaminés au PCP contiennent aussi de l'huile n° 2, utilisée comme solvant dans le traitement du bois.

Le PCP et certains des HAP sont classés parmi les contaminants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement (US-EPA) des États Unis. Au Québec, il n'existe pas de normes proprement dites, mais une politique de réhabilitation des sols contaminés veut que des actions correctrices soient apportées dans un bref délai dès que la contamination dépasse un certain seuil (critère C). Ce seuil est de 5 mg par kg de sol (ppm) pour le PCP et varie de 10 à 100 ppm selon le type de HAP.

A ce jour, plusieurs technologies de décontamination sont connues. Elles sont regroupées dans quatre grandes classes : les traitements physico-chimiques, thermiques, biologiques et enfin les traitements de solidification ou de stabilisation. Chacune de ces technologies a ses limites, ses avantages et ses inconvénients reliés aux aspects coût, temps de traitement et acceptabilité pour le public.

Le développement et la mise en oeuvre des technologies de remédiation nécessitent la connaissance des processus qui affectent les composées organiques dans les sols. Les phénomènes d'adsorption-désorption (sorption) sont l'un des processus les plus importants, du fait qu'ils limitent généralement les autres processus de transformation, de transport et d'enlèvement des polluants. Dans les sols contaminés des industries du bois, le PCP et les HAP se trouvent sous forme adsorbée. Les technologies de lavage de sol sont basées sur un transfert des contaminants de la phase solide à la phase liquide. Ce transfert dépend de la capacité de désorption des polluants et détermine le nombre de cycles de lavage nécessaires. L'accès des bactéries aux contaminants dans un procédé biologique est aussi conditionnel à la désorption des polluants. Dans ce dernier cas, la difficulté pour la phase liquide d'extraire les polluants pourrait limiter les performances épuratoires des réacteurs biologiques. Les phénomènes d'adsorption et de désorption jouent donc un rôle capital pendant le choix et la mise en oeuvre des technologies à utiliser. De plus, le risque associé à la mobilité des polluants occupera une place centrale dans le nouveau débat sur la pertinence de mesures de remédiation et sur la détermination des niveaux de concentration résiduelle acceptables.

A l'étape des études de traitabilité, il est essentiel de connaître le comportement en sorption de tout sol à décontaminer. Dans le contexte des biotechnologies, ces études doivent déterminer la biotraitabilité et suggérer des moyens d'améliorer la biodisponibilité. La compréhension et la capacité de prédire l'influence des propriétés du sol, de la nature des polluants et des conditions en solution, sur la cinétique et

l'équilibre, sont des outils nécessaires pour concevoir, innover ou piloter toute technologie de restauration.

L'importance de la sorption est reconnue à sa juste valeur par les nombreuses études qui s'y penchent dans la littérature. Les recherches sur le sujet montrent qu'il existe de nombreux paramètres reliés au sol, à la composition de la solution liquide ou bien aux propriétés des polluants qui peuvent influencer le comportement en sorption d'un couple polluant-sol. Seulement, les études sont souvent faites avec des expériences de type "un paramètre à la fois" qui ne permettent pas de comparer l'effet relatif des facteurs, ni de déceler les interactions importantes. De telles études s'écartent trop de la situation réelle dans les sols contaminés. La présente recherche veut contribuer à combler la lacune par une approche multifactorielle tenant compte de la nature différente des sols et des conditions prévalantes dans les solutions liquides dans le contexte des procédés de biorestauration ou de lavage. L'étude se penche sur les phénomènes de sorption du PCP et du phénanthrène, ce dernier étant pris comme témoin pour les HAP.

L'objectif général est de quantifier et de modéliser l'influence des caractéristiques du sol et des conditions en solution sur l'équilibre et la cinétique de sorption du PCP et du phénanthrène de manière à :

1-) comprendre les interrelations à la base de ces phénomènes complexes.

2-) pouvoir évaluer et améliorer la disponibilité dans des procédés de biotraitement ou de lavage des sols.

Les hypothèses de la recherche se formulent donc comme suit:

1-) L'équilibre et la cinétique d'adsorption peuvent être prédits à partir de la connaissances des caractéristiques du sol et des conditions prévalantes dans la solution liquide.

2-) Les isothermes d'équilibre ne sont pas toujours réversibles, il existe des conditions dans lesquelles celles-ci sont irréversibles.

La démarche expérimentale comporte deux principaux volets. Dans le premier volet, l'intérêt se limite à l'influence des caractéristiques du sol sur la sorption du PCP et du phénanthrène, tandis que le second volet s'intéresse à l'effet des conditions qui prévalent dans la solution liquide. Ces deux parties font l'objet des chapitres 3 et 4 qui constituent le coeur de la thèse. Le chapitre 1 est une revue critique de la littérature. Elle fait le point sur la question et sa conclusion résume les aspects qui méritent d'être approfondis de même que la justification des approches choisies. Le chapitre 2 (études préliminaires) traite de divers aspects importants dans la problématique de décontamination des sols ou reliés à la poursuite des expériences dans cette étude. Il présente notamment une méthode de reconstitution développée pour simuler la présence de l'huile dans les sols contaminés. Chacun des chapitres 2, 3, et 4 contient une section qui précise la démarche expérimentale et spécifie le matériel et les méthodes utilisés.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Cette revue de la littérature vise à faire l'état de la question sur tous les points en rapport avec le sujet de recherche, notamment sur l'influence des différents paramètres pour:

- d'une part, nous permettre d'acquérir l'expertise nécessaire et d'obtenir les données de base pour la conduite des expérimentations,
- d'autre part de faire une revue critique afin de dégager des axes pertinents de recherche

Les phénomènes d'adsorption jouent un rôle prépondérant dans le devenir des polluants dans les sols. Le diagramme dit "de Ishikawa" (figure 1.1) illustre ce rôle et met en relief le grand nombre de paramètres qui peuvent entrer en jeu.

L'élaboration d'un tel diagramme constitue l'une des premières étapes à franchir dans une étude multifactorielle. Les facteurs déterminants sont regroupés dans trois grandes classes : phénomènes de sorption, biodégradation et autres transformations. La technique de recherche par remue-méninge a permis de recenser l'essentiel des facteurs potentiellement influents qui, dans le cas des phénomènes de sorption, sont regroupés sous trois thèmes : propriétés du sol, type de polluant et conditions en solution.

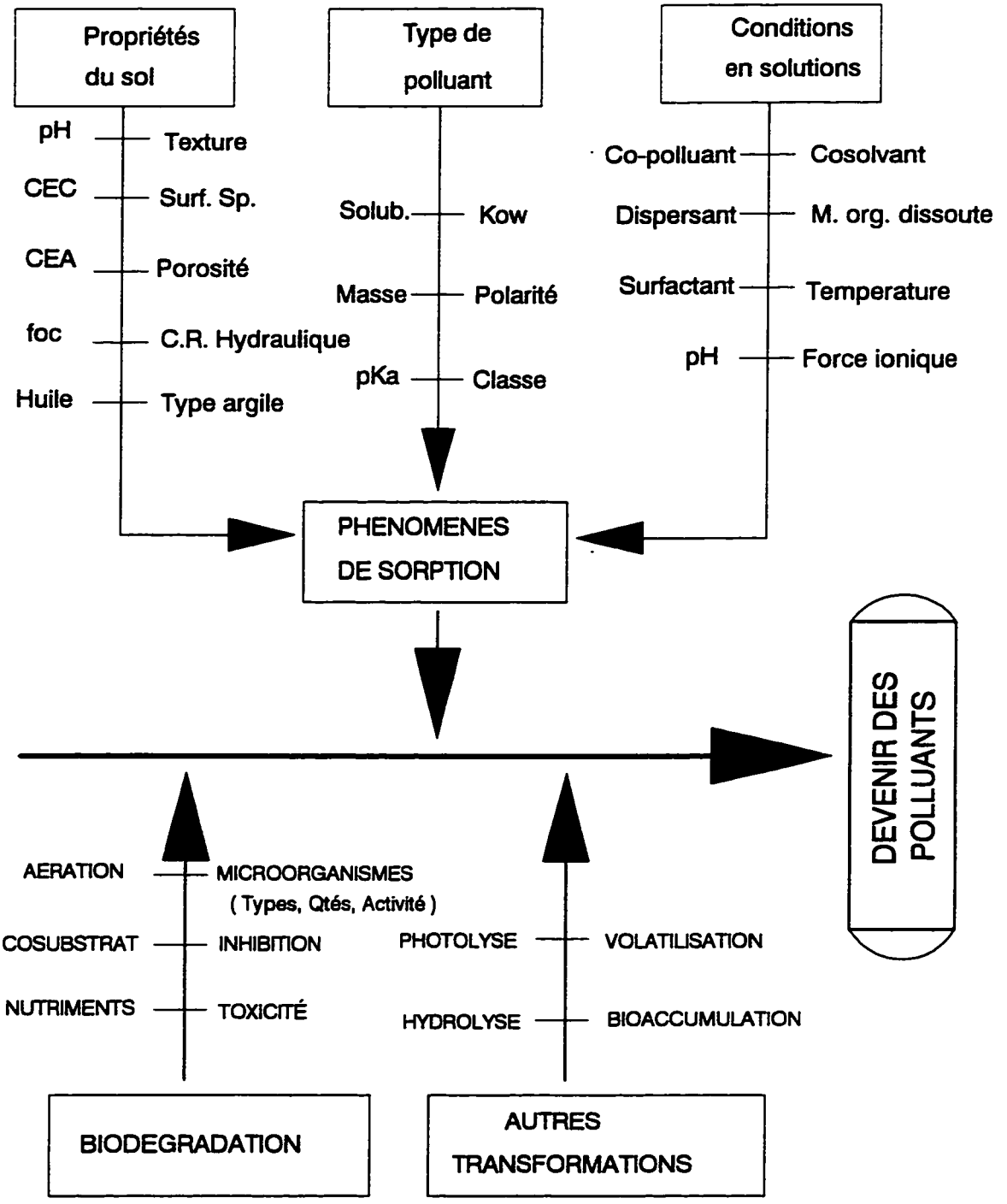


Figure 1.1 : Diagramme de Ishikawa sur le devenir des polluants

1.1 RELATIONS ENTRE LA SORPTION ET LA BIODÉGRADATION

Le choix d'un traitement par voie biologique doit se faire sur la base d'un protocole visant à évaluer la biodisponibilité et la biodégradabilité des polluants (Block et al, 1993; Smith et Nakles, 1989). La biodisponibilité dépend de la quantité de polluant capable d'être libérée dans la phase aqueuse et d'être accessible aux microorganismes. Une forte adsorption limite la dégradation microbienne qui serait due à une trop faible disponibilité du substrat polluant (Kelley et al ,1992). Le facteur le plus restrictif dans la bioremédiation des sols est le faible transfert des polluants de la phase solide à la phase aqueuse où vivent les micro-organismes (Gauger et al, 1990; Srivastava et al, 1991; Brubaker et Stroo, 1992). Les particules fines du sol retiennent les polluants en les piégeant dans les micropores où les micro-organismes ne peuvent accéder (Brubaker et Stroo, 1992; Middleton et al, 1991). Le succès de la remédiation des sols contenant des composés organiques hydrophobes dépend de la désorption des polluants qui les rend accessibles aux micro-organismes.

L'atteinte de cette objectif peut nécessiter l'ajout d'eau, d'amendements, de produits chimiques et une grande consommation d'énergie. On peut notamment utiliser un dispersant chimique ou de l'énergie mécanique pour briser les agrégats du sol et défloculer les particules d'argile, ajouter des agents tensio-actifs ou des solvants, ou encore agir sur la température et le pH.

1.2 LE PCP ET LES HAP

Parmi les méthodes d'imprégnation du bois les plus utilisées, on distingue le procédé à la créosote et le procédé au pentachlorophénol (PCP). Les industries de traitement du bois utilisent un ou plusieurs des procédés existants à un moment donné de leur existence. Les sols contaminés de ces industries contiennent donc souvent plusieurs sortes de contaminants, notamment des HAP, des chlorophénols et des métaux lourds.

La créosote est un distillat de goudron de houille obtenu par carbonisation à haute température de charbon bitumineux. C'est la fraction liquide récupérée entre les huiles légères et le brai. Elle se compose principalement d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les HAP forment une grande famille de produits chimiques. On en connaît plus de cent aujourd'hui. Ils sont formés de carbone et d'hydrogène et contiennent au moins deux noyaux benzéniques. Parmi les HAP, 16 sont classés prioritaires à cause de leurs effets tératgènes, mutagènes ou cancérigènes et de leur persistance dans l'environnement (Environnement Canada, 1988a). Les HAP sont aussi caractérisés par une faible solubilité d'environ 30 ppm pour le naphtalène (2 cycles), 1.5 ppm pour le phénanthrène (3 Cycles), 0.15 ppm pour le pyrène (4 cycles) et 0.007 ppm pour le benzo-a-pyrène (5 cycles).

Devant le grand nombre de substances qui composent la famille des HAP, Karickhoff (1981) suggère de s'en tenir au naphtalène, phénanthrène, anthracène et pyrène qu'il considère comme étant un ensemble bien représentatif pour l'étude du

comportement en sorption de ces hydrocarbures.

Le pentachlorophénol commercial est obtenu par réaction catalytique à haute température du phénol et du chlore. Il contient d'autres chlorophénols pour environ 10% et des traces de dioxine et furanne (0.1%). Dans le procédé d'imprégnation, on utilise de l'huile comme vecteur avec des concentrations de PCP de 3 à 6%. L'huile utilisée répond à la norme ACNOR 080.201-1983 (Environnement Canada, 1988b).

Le PCP (C_6Cl_5OH) n'est pas considéré comme cancérigène mais comme un composé toxique xénobiotique. La toxicité du PCP est reliée à sa capacité à inhiber la phosphorylation oxydative dans les systèmes végétaux et animaux (Xing et al, 1993). Le PCP est un composé ionisable. Il est le plus acide des chlorophénols (pKa = 4.75) et le plus hydrophobe sous sa forme neutre (log K_{ow} = 5.01). La solubilité dans l'eau du PCP neutre est de 14 ppm tandis que celle de l'espèce ionisée est considérée comme très grande (plus de 15 g/L). Pour un pH supérieur au pKa, le PCP s'ionise en partie et devient de moins en moins hydrophobe et de plus en plus soluble (Arcand et al, 1995).

On peut trouver d'autres informations sur les propriétés physiques (surface, K_{ow}, solubilités, etc..) des HAP, du PCP et de plusieurs autres composés organiques hydrophobes dans les références suivantes : Yalkowsky et Valvani, 1979; Miller et al, 1985; Woodburn et al, 1979.

La constante de partition octanol-eau (K_{ow}) est l'une des propriétés, propres aux substances, qui influencent le plus le comportement en sorption des composés organiques hydrophobiques. Parmi les autres propriétés qui ont un effet sur la sorption, on note : la polarité et la surface de la molécule, la structure tridimensionnelle, la nature des groupements radicaux, le poids et la charge moléculaire (Brusseau et Rao, 1991).

Eu égard à l'étude de leur comportement en sorption, il est pratique de classer les composés organiques selon leur niveau d'hydrophobie. Mackay (1990) propose une classification basée sur la constante de partition octanol-eau (K_{ow}) comme le montre la figure 1.2 suivante.

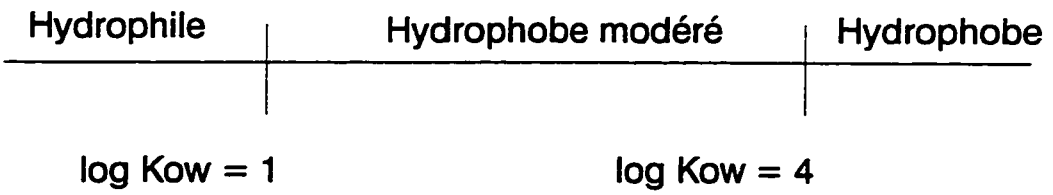


Figure 1.2 : Limites hydrophobes et hydrophiles selon la valeur de K_{ow} (Mackay, 1990)

Le pentachlorophénol (PCP) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) font donc partie des composés organiques hydrophobes qu'on désignera très souvent dans le texte sous le vocable de COH.

1.3 PROPRIÉTÉS DES SOLS

L'étude des propriétés du sol relève de la pédologie qui s'intéresse essentiellement à la morphologie et aux constituants. Le "Précis de pédologie" de Duchaufour (1965) constitue une excellente référence dans ce domaine.

On peut caractériser un horizon de sol par un ensemble de plusieurs paramètres dont la position en profondeur, la couleur, l'épaisseur de la couche, la texture, la structure et la porosité, la densité, le pH, la capacité d'échange cationique (CEC) et la fraction de carbone organique (f_{oc}). A ces caractéristiques, il faut ajouter les quantités de sels solubles, de carbonates et d'oxydes amorphes. Les paramètres cités permettent de regrouper les sols en ordres, classes, groupes et sous-groupes. Par exemple, l'ordre des sols majoritaires au canada est le Spodosol. Les sols podzoliques sont caractérisés par un pH acide, une faible quantité d'argile et une végétation de conifères (Fitzpatrick, 1972; Dragun, 1988).

Il existe plusieurs normes de classification des sols dont les plus utilisées sont la norme USDA du département de l'agriculture des États Unis (USA) et la norme internationale dite Unifiée (USCS). Les normes n'utilisent pas la même terminologie ni les mêmes critères. Le système unifié classe les sols selon leur propriétés d'ingénierie (routes, fondations) tandis que le système USDA les classent selon leurs propriétés physiques, chimiques et minéralogiques. Le système USDA tient compte des propriétés

importantes du sol tels que le pH, la quantité de matière organique, les types d'argile, le CEC, etc... Ce sont ces mêmes propriétés qui influencent le devenir des contaminants dans le sol. Par conséquent, le système USDA est plus pertinent dans le domaine de décontamination des sols (Dragun 1988). Cependant, la classification granulométrique avec la norme USCS, moins détaillée mais plus simple permet la mise en évidence de la fraction dite fine. En résumé, pour un sol donné, les informations fournies dans une banque de données élaborées selon la norme USDA sont plus pertinentes et peuvent permettre en cas d'urgence, de donner un premier avis sur un cas de contamination. Dans un projet de décontamination, il apparait évident que la caractérisation d'un sol ne se fera pas toujours de manière exhaustive, mais partiellement selon les phénomènes et les technologies en jeu. En environnement, on se contentera souvent du pH, du foc et de la texture. Dans certains cas, la mesure de la capacité de rétention hydraulique, du CEC, de la porosité et une caractérisation biologique peuvent êtres pertinentes. On peut se référer aux protocoles de caractérisation proposés par Sims (1990) ou Kelley et al (1992).

Le sol se compose d'une partie minérale et d'une fraction organique dans des proportions qui varient fortement. Les matières minérales du sol peuvent être groupées en deux classes: celles avec silicium et celles sans silicium (oxyde, hydroxyde, sulfate, carbonate et phosphate). Pour les minéraux avec silicium l'unité fondamentale élémentaire est le tétraèdre silicium-oxygène. Les tétraèdres sont assemblés de plusieurs manières, formant une variété de types de sol. Quand un ion Al se substitue à un ion Si,

on parle de remplacement isomorphe. La nature des substitutions et le type d'arrangement des tétraèdres déterminent le type de sol. Exemple : quartz, kaolinite, mica etc... L'argile a un arrangement en feuille. Les types les plus importants sont la kaolinite, la montmorillonite, le mica et la vermiculite. Les deux caractéristiques les plus importantes pour les argiles sont leur grande capacité d'échange cationique et leur forte capacité absorbante pour l'eau. Du point de vue composition élémentaire, l'oxygène et le silicium sont les éléments qu'on trouve en plus grande quantité dans la composition minéralogique des sols.

La suite de cet exposé fournit un bref résumé sur les caractéristiques les plus importantes d'un sol.

Le pH des sols est généralement compris entre 3 et 9. Dans cet intervalle les deux paramètres contrôlant le pH sont la matière organique et la nature des cations présents. Le pH baisse avec la fraction de carbone organique, plus spécifiquement dans les sols organiques.

La couleur des sols est dictée par l'état et la quantité de fer ou de matières organiques dans le sol tandis que la texture est déterminée par les quantités relatives des différentes fractions de sol définies par la granulométrie. Selon les quantités relatives de sable, d'argile et de limon, la norme USDA distingue 12 classes texturales présentées dans le diagramme en triangle de la figure 1.3 (adaptée de Duchaufour, 1965).

Dans ce diagramme tri-linéaire, le point caractéristique d'un sol est donné par l'intersection des trois droites parallèles aux cotés, obtenues en portant sur chaque axe les valeurs en % de l'argile, du limon, et du sable.

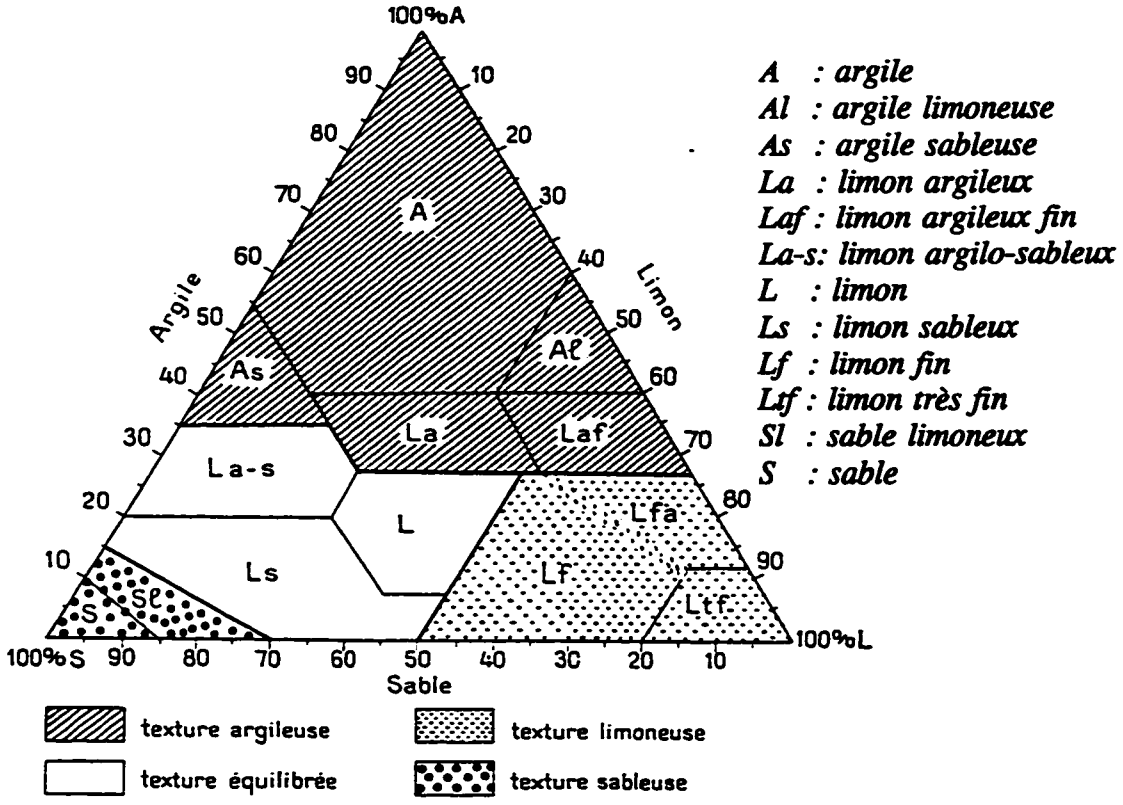


Figure 1.3: Triangle textural de la classification USDA (adapté de Duchaufour 1965)

Les différentes fractions séparées par les méthodes d'analyse granulométriques (sable, limon et argile) sont des groupements hétérogènes au point de vue minéralogique.

Après la texture, la notion suivante à introduire est la structure. Elle est liée à l'état des colloïdes du sol (argile et humus) qui peuvent être, soit floculés à l'état de groupes élémentaires plus ou moins stables, ou au contraire dispersés.

La floculation et la dispersion des colloïdes repose sur les principes élémentaires de l'électrostatique qui veulent que des particules de même charge se repoussent. Lorsque les charges sont neutralisées, les molécules s'agglomèrent les unes aux autres et constituent un ciment qui peut souder entre elles les particules plus grosses (limons et sables); ce qui donne naissance à une structure en agrégats (figure 1.4). Dans le cas contraire, l'absence de ciment (colloïdes dispersés) résulte en une structure particulaire.

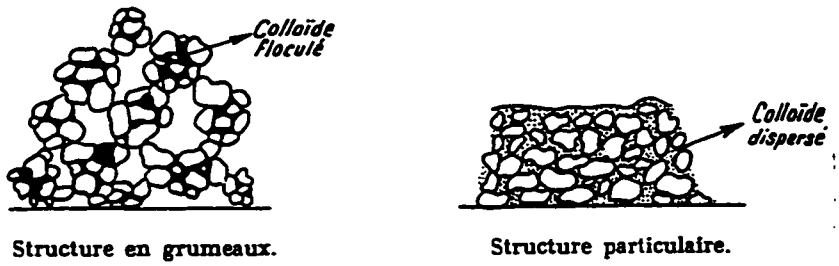


Figure 1.4 : Schéma d'un même sol avant et après destruction des agrégats

On distingue plusieurs types de structure dont celle en grumeaux montrée à la figure 1.4 celle en agrégats fins, en plaquettes, en feuilles et celle dite concrétionnée (pellicule de colloïde autour des grains de sable ou de limon).

Le CEC mesure la capacité d'échange cationique de la matière organique et de l'argile. La surface des argiles est chargée négativement, résultat des substitutions isomorphes responsables du CEC. Quand un cation (exemple Cu^{2+}) est attiré par le sol, il doit chasser un autre cation (exemple Ca^{2+}) déjà présent dans le sol et ce phénomène s'appelle l'échange d'ion qu'on peut représenter par l'équation suivante:

$$[Sol]Ca^{2+} + Cu^{2+} \rightleftharpoons [Sol]Cu^{2+} + Ca^{2+} \qquad (1.1)$$

La quantité totale d'ions cationiques pouvant être adsorbée par les surfaces négativement chargées s'appelle le CEC et s'exprime en milli-équivalent (meq) par 100 grammes de sol. Le CEC représente la capacité d'attirer et d'accumuler des cations. Un milli-équivalent équivaut à 1 mg d'hydrogène ou la quantité nécessaire de tout autre ion capable de remplacer ce mg d'hydrogène. Par exemple: 1 meq Ca^{2+} = 20 mg Ca.

La plupart des sols possèdent des charges nettes négatives mais certains sols tropicaux ont des charges nettes positives donnant lieu à une capacité d'échange anionique (CEA). En général le CEA est très petit comparé au CEC des sols (moins de 5% du CEC dans les sols aux États Unis).

Le carbone inorganique dans les sols est dû à la présence de carbonates, principalement la dolomite et la calcite. Quant à la matière organique (ou humus), elle est le résultat de la décomposition des résidus animal et végétal. La quantité totale de matière organique varie largement. Exception faite à la tourbe, les sols en surface ont moins de 15% de matière organique. La plupart contient moins de 2% de matière organique.

Typiquement la matière organique du sol contient 50% d'humine, 40% d'acides humiques et 10% d'acides fulviques (Mackay, 1990). Ces trois constituants n'ont pas

la même capacité d'adsorption. L'humine est la composante la plus adsorbante, suivi de l'acide humique. Plus strictement, la capacité sorptive d'un sol dépend non seulement de la quantité de matière organique totale mais aussi des quantités relatives des composants de la matière organique donc du degré d'humification. Cette dernière est déterminée à partir de la mesure du rapport C/N qui varie de 8 à plus de 100.

La mesure de la matière organique dans le sol se fait en terme de carbone organique total. Le facteur de conversion entre la quantité de carbone organique et la quantité de matière organique varie de 1.724 à 2 pour les sols de surface. Le facteur de 1.724 , traditionnellement utilisé est basé sur l'hypothèse que la matière organique du sol contient 58% de carbone organique. Plusieurs études ont montré que le facteur varie en fonction du type de sol et de l'horizon. Nelson et Sommers (1982) considèrent plus approprié le facteur de 1.9 pour les sols de surface et 2.5 pour les sols en profondeur.

1.4 ÉQUILIBRE DE SORPTION DES COH DANS LES SOLS

1.4.1 **Définitions et généralités**

En thermodynamique on définit l'équilibre de sorption par l'état auquel la fugacité du soluté sous forme adsorbée est égale à la fugacité du soluté dans la phase aqueuse. Le développement des équations sur la base de ce principe mène à la relation suivante:

$$C_s = \left(\frac{\phi_l}{\phi_s}\right) C_l \qquad (1.2)$$

C_s et C_l sont les concentrations de solutés dans le sol et dans l'eau. Φ_w et Φ_l sont les coefficients de fugacité du soluté dans chacune des phases. Dans le cas de solutions diluées, les coefficients de fugacité sont constantes et l'équation 1.2 se résume à:

$$C_s = K_d\, C_w \qquad (1.3)$$

où K_d est la constante d'équilibre ou constante de partition linéaire. (Karickhoff 1984).

Pour un polluant donné, cette constante est très corrélée à la fraction de carbone organique dans le sol. On définit une constante de partition (K_{oc}) normalisée avec la fraction de carbone organique (f_{oc}) dans le sol, définie par :

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \qquad (1.4)$$

Cette constante normalisée ne dépend pas du type de sol pour des systèmes où la sorption est guidée par le mécanisme solvophobique. Théoriquement, la constante K_{oc} devient une caractéristique du composé organique. K_{oc} pour le phénanthrène est estimée à 12000 par Karickhoff (1981) et à 23000 par Dragun (1988). Dans le cas de la forme neutre du PCP, la constante moyenne calculée par Shellenberg et al (1984) est de 32000, tandis que celle obtenue par Lagas (1988) est de 25000. Cette valeur est près de trois fois moindre que celle obtenue par Boyd et al (1989).

Dans certains cas, le rôle joué par la matière organique devient moins dominant et d'autres paramètres peuvent se révéler tout aussi importants.

Karichhoff (1984) propose d'estimer la constante de partition par un modèle de combinaison linéaire qui tient compte des différentes composantes du sol (fraction minérale, fraction organique, etc..). Dans ce modèle chacune des composantes *i* du sol contribue à la partition de la manière suivante:

$$K_d = \sum_i^n f_i K_i \qquad (1.5)$$

où f_i est la fraction massique de la composante i et K_i la constante de partition entre cette fraction et l'eau.

1.4.2 **Importance de la fraction de carbone organique des sols**

L'utilisation courante de la constante K_{oc} témoigne du rôle clef joué par la matière organique (Rutherford et al 1992). De plus en plus, on tente de fournir sa valeur dans des tables au même titre que les autres propriétés des substances organiques (Karickhoff, 1981; Lyman et al, 1982; Dragun 1988). Certains auteurs proposent également des corrélations pour estimer K_{oc} à partir de la solubilité ou de la constante K_{ow}. Les corrélations proposées par Schellenberg et al (1984) pour les chlorophénols et par Karickhoff (1981) pour les HAP s'écrivent respectivement:

$$\log K_{oc} = 0.884 \log K_{ow} - 0.199 \qquad (1.6)$$

et

$$\log K_{oc} = 0.989 \log K_{ow} - 0.346 \qquad (1.7)$$

En pratique, il faut garder en mémoire que la constante K_{oc} pourrait varier en fonction de la qualité de la matière organique, c'est à dire du degré d'humidification et de la composition relative. Mingelgrin et Gerstl (1983) signalent que les corrélations de K_d avec f_{oc} sont loin d'être parfaites; tout d'abord parce que la nature de la matière organique dans les sols varie, et ensuite parce que la contribution à la sorption de la fraction minérale peut devenir importante dans certains cas.

Les valeurs de K_{oc} dans la littérature varient d'un facteur pouvant aller de 2 à 6 fois, d'un sol à l'autre. Le facteur 3 est généralement bien admis. Kishi et Hasimoto (1990) expliquent cette variation par la contribution d'autres matériaux sorbants comme la fraction inorganique, tandis que Rutherford et al (1992) montrent que la valeur de K_{oc} dépend surtout du degré de polarité de la matière organique. La polarité est directement reliée au degré d'humification. Ces deux facteurs varient en sens inverse. K_{oc} diminue avec le degré de polarité. A cause de la grande variabilité sur les données sur K_{oc}, certaines publications compilant les données sur les substances organiques préfèrent rapporter toutes les valeurs obtenues par différents auteurs et laisser le choix à l'utilisateur (Mackay et al, 1992).

Il y a donc un intérêt à multiplier les tests d'adsorption sur différents sols pour identifier d'autres facteurs pouvant améliorer les modèles de prédiction ou pour tout simplement dégager des constantes (K_{oc}) qui s'adaptent mieux à un groupe de sols donné; par exemple les sols d'une région donnée.

1.4.3 **Modélisation des isothermes**

On représente graphiquement l'équilibre de sorption par des courbes appelées isothermes. Ces isothermes sont linéaires pour les systèmes cités plus haut où on parle de constante de partition.

Pour de plus hautes concentrations de polluant (supérieures à 10^{-5} M ou proches de la limite de solubilité), les coefficients de fugacité ne sont plus constants et il en résulte une isotherme non linéaire.

Les isothermes peuvent être classées dans 4 groupes selon la pente initiale de la courbe. La figure 1.5 illustre la forme des 4 familles.

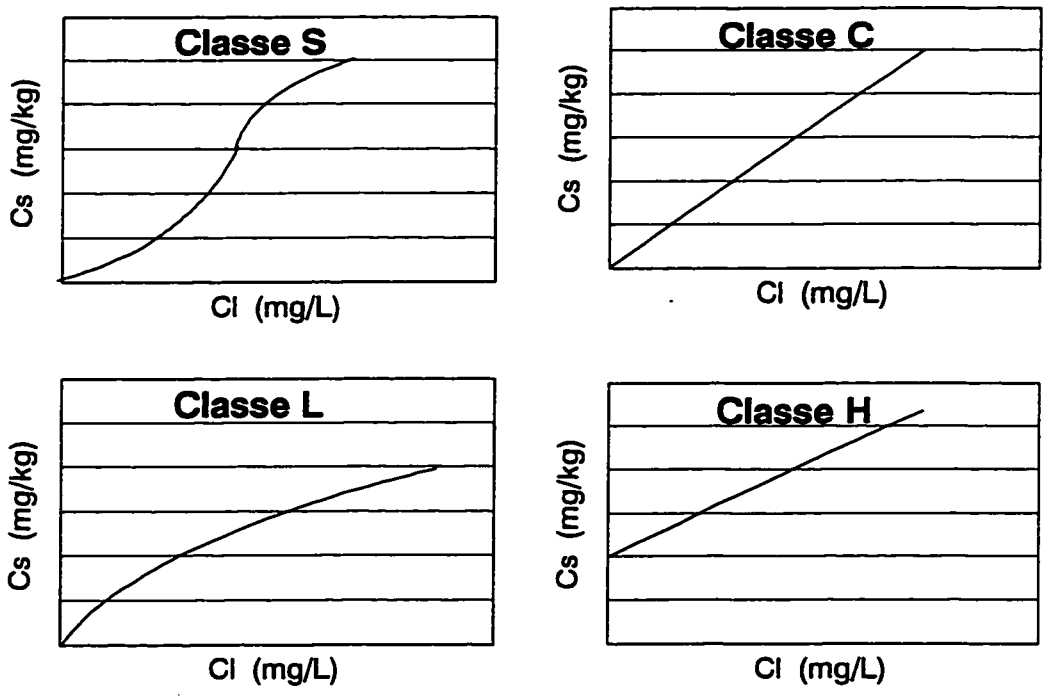


Figure 1.5 : Classification des isothermes.

Les isothermes de forme sigmoïdale appartiennent à la classe S. Les trois autres classes sont désignées par L (comme Langmuir), H (pour haute affinité) et C (pour partition constante). Chacune de ces classes peut également être divisée en cinq sous classes selon la forme de l'isotherme aux hautes concentrations. Gilles et Smith (1974a et 1974b) ont développé une base théorique pour soutenir cette classification. Ils considèrent que l'allure de la courbe est directement reliée à la phénoménologie de l'adsorption.

On distingue principalement 4 types de modèles pour décrire les isothermes. Il s'agit des modèles de Langmuir, de Freundlich, de BET et enfin du modèle linéaire. Dans certaines plages de concentration, les données peuvent être aussi bien décrites par plusieurs de ces modèles. Dans ces conditions, le choix du type de modèle dépend essentiellement de l'utilisation prévue pour les données. Ce choix peut être basé sur la simplicité mathématique ou sur la recherche d'une meilleure précision (Slejko 1985).

Hormis l'isotherme linéaire, l'équation de Freundlich est l'isotherme la plus utilisée. Elle s'écrit :

$$C_s = K_f C_l^{(\frac{1}{n})} \qquad (1.8)$$

K_f, la constante d'équilibre de Freundlich est indicative de la capacité d'adsorption du sol. L'exposant 1/n du modèle est indicatif de l'intensité d'adsorption. La capacité d'adsorption d'un sol est d'autant plus grande que K_f et 1/n sont grands.

Les modèles sont purement empiriques et, en général, les constantes obtenues par régression restent valables seulement dans les plages de concentration où elles ont été dérivées.

L' isotherme obtenue pour un système donné dépend autant du type de sol que des conditions en solution.

1.4.4 **Influence de différents paramètres sur la sorption**

La section qui suit résume les façons par lesquelles certains facteurs reliés à la solution comme le pH, la température, la force ionique et la matière organique dissoute exercent une influence sur la sorption.

Le pH joue un rôle très important dans le cas des composés qui s'ionisent. Pour le PCP par exemple, le pH détermine les quantités relatives de produit dissocié et de produit non dissocié. Pour l'étude de l'adsorption, il est important de bien distinguer les deux états possibles de la molécule et de considérer leur différence de comportement. Le PCP neutre et l'ion pentachlorophénolate ont une hydrophobicité très différente (Westall et al, 1985; Boyd et al, 1989; Bellin et al 1990). L'adsorption des ions PCP^- est de 15 à 30 fois moindre que celle du PCP neutre.

Lee et al (1990) proposent un modèle de prédiction de K_{oc} en fonction du pH. Le modèle s'écrit :

$$K_{oc} = \phi_n K_{oc_n} + (1 - \phi_n) K_{oc_i} \qquad (1.9)$$

Les indices n et i réfèrent aux espèces neutres et ionisées.

Φ_n est la fraction des espèces non ionisée calculée avec l'équation suivante:

$$\phi_n = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pKa)}} \qquad (1.10)$$

L'équilibre des composés dans les sols dépend aussi de la force ionique et du type d'électrolyte dans la solution (Lee et al, 1990; Lee et al, 1991). Pour les composés organiques hydrophobes neutres ou non dissociés, une augmentation de la force ionique, (μ), se traduit par une diminution de la solubilité et donc une augmentation de l'adsorption. Une augmentation de μ conduit également à une augmentation de l'adsorption des ions comme le PCP^-, due en partie à une diminution des charges négatives sur la surface sorbante (Jafvert, 1990). Pour les COH neutres, on admet généralement que l'augmentation de la sorption est négligeable avec un facteur d'au maximum 1.5 pour μ allant de 0.01 à 1.5. Lee et al (1990) montrent que ce facteur peut monter à 6 pour les composés ionisables à pH supérieur à 7. Ce qui dénote une interaction entre le pH et μ.

La température également, influence l'adsorption des COH avec, généralement, une diminution des constantes d'équilibre d'environ 18% pour une augmentation de T d'environ 15 degrés Celcius (Lyman et al, 1982). Tout comme pour les autres COH,

Xing et al (1993), puis Banergi et al (1993) ont montré que l'adsorption du PCP sur les sols est une réaction exothermique qui s'apparente à la physisorption.

La présence de matière organique dissoute dans la phase liquide du système sol-eau contribue aussi à diminuer l'adsorption. Cet effet peut se faire sentir à partir de 30 mg/L en terme de carbone organique dissout. La matière organique dissoute agit de la même façon que les agents tensio-actifs. Son effet se modélise de la même façon que ces derniers (Magee et al ,1991; Kogel-Knabner et al, 1990).

Aux effets du pH, de la température, de la force ionique et de la matière organique dissoute, il faut ajouter ceux des agents tensio-actifs, des dispersants et des solvants qui peuvent également modifier la sorption. Ces trois derniers paramètres sont étudiés plus en détail, plus loin dans ce chapitre.

Tous les paramètres cités plus haut sont donc considérés comme potentiellement influents, mais du point de vue pratique, il est plus utile de connaître la contribution qui peut être attendu de chacun d'eux. Dans le contexte d'un traitement en réacteur (lavage ou biodégradation), on serait intéressé à identifier les paramètres déterminants sur la performance.

1.4.5 **Réversibilité (adsorption et désorption)**

L'équilibre de sorption des composés organiques dans les sols est souvent étudié

avec des essais en adsorption bien que les isothermes ne soient pas toujours réversibles. Les résultats de Isaacson et Frink (1984), Ditoro et Horzempa (1982), Turner et Kramer (1992) révèlent qu'une forte quantité des composés peut être irréversiblement adsorbée par les sols. Mc-Call et Agin (1985) puis Lagas (1988) montrent que la quantité irréversiblement adsorbée augmente avec l'âge de la contamination.

La plupart des modèles de prédiction de la migration des polluants dans les sols utilisent les hypothèses de réversibilité et de sorption instantanée. Cette pratique se justifie par des besoins de simplification mathématique mais aussi par un manque de modèle général exprimant convenablement les irréversibilités.

Les résultats présentés par Banerji et al (1993) montrent que les temps d'équilibre sont identiques pour l'adsorption du PCP et sa désorption après environ 48h de contact. Pour les deux types de sols étudiés, ces auteurs rapportent des données contradictoires avec une constante de désorption plus grande que la constante d'adsorption pour le premier sol et le contraire pour le second sol.

Di-toro et Horzempa (1982) proposent de caractériser les irréversibilités par la détermination des fractions de polluant réversible et irréversible. La méthode utilisée nécessite la détermination de trois types d'isothermes qui sont:

- l'isotherme d'adsorption (ensemble des points d'équilibre à différentes concentrations initiales).

- une isotherme de première désorption (ensemble des points d'équilibre issus de la désorption à partir de chacun des points de l'isotherme d'adsorption).
- une isotherme de désorptions consécutives (ensemble des points d'équilibre issus de la désorption étagée à partir d'un même point de l'isotherme d'adsorption).

Les limites de cette méthode résident dans les nombreuses expérimentations nécessaires et dans la difficulté à générer les isothermes de désorption successives pour les sols très adsorbants. Néanmoins, ces auteurs ont le mérite de montrer que l'irréversibilité ne porte que sur une portion de la quantité de polluant.

Notons que dans les travaux mentionnés ci-haut de Di-toro et Horzempa (1982) portant sur les BPC, le temps d'incubation des sols avant la désorption n'est que de 3 heures. Malgré tout, les hystérésis sont flagrants. Ces résultats ne sont pas conformes à la tendance qui veut que la fraction irréversiblement adsorbée soit minime pour des contaminations peu âgées.

On peut émettre des réserves sur les résultats des auteurs mentionnés dernièrement, compte tenu que les temps de mélange utilisés (3 h pour l'adsorption et 2 h pour la désorption) ne semblent pas être suffisants pour l'atteinte d'un véritable équilibre. Mais cela n'enlève rien à leur mérite pour la méthode d'analyse suggérée.

Pour faire suite à ces travaux, il serait pertinent de chercher à identifier les

conditions dans lesquelles se manifestent les irréversibilités. On pourrait notamment infirmer ou confirmer, pour le PCP et les HAP, que l'observation des hystérésis est reliée au temps d'incubation; il faudrait commencer par évaluer ce qui se passe pour une adsorption suivie d'une désorption immédiate.

1.5 UTILISATION DES AGENTS TENSIO-ACTIFS

La forte sorption des HAP et du PCP est une résultante de leur grande affinité avec le carbone organique du sol mais aussi de leur faible solubilité dans l'eau. Ainsi tout ajout dans l'eau de produits pouvant augmenter la solubilité de ces polluants peut s'avérer profitable pour une meilleure désorption. Ainsi, les agents tensio-actifs ("surfactants") peuvent aider pour le lavage ou la biodégradation de polluants dans les sols (Liu et al 1991). Cependant, l'optimisation de la dégradation en présence d'agents tensio-actifs doit concilier la solubilisation obtenue au coût et tenir compte des effets toxiques sur la flore microbienne ainsi que de l'adsorption de ces substances dans le sol (Jafvert et al 1991, Edwards et al 1991, Edwards et al, 1994a, Edwards et al, 1994b).

1.5.1 **Généralités sur les agents tensio-actifs.**

La classification des agents tensio-actifs révèle une multitude de variétés et d'applications (Schwartz et Perry, 1949; Smith, 1979). Leur molécule se compose de deux parties : une tête polaire fortement hydrophile et une fraction fortement hydrophobe. Le groupe hydrophobe est généralement un radical d'hydrocarbure

d'environ 10 à 20 carbones. Les groupes hydrophiles sont de deux types à savoir ceux qui s'ionisent dans l'eau et ceux qui ne s'ionisent pas. Les agents tensio-actifs ioniques se subdivisent en deux groupes : les agents anioniques et cationiques. Les agents tensio-actifs cationiques représentent environ le dixième des agents ioniques et ne sont généralement pas utilisés pour leurs propriétés détersives mais plutôt comme désinfectants, adoucisseurs ou dans les cosmétiques. La chaîne carbonée des agents tensio-actifs non ioniques est très souvent composée d'un groupement polyoxyéthylène noté RE_n, où n est le nombre de $-OCH_2CH_2-$, dit oxyéthylène.

1.5.2 **Propriétés des agents tensio-actifs**

A basse concentration, la molécule tensio-active reste à l'état de monomère dans la solution. Au-delà d'une certaine concentration critique appelée CMC (concentration micellaire critique), la concentration des monomères reste constante et tout ajout supplémentaire d'agents dans la solution se retrouve sous forme d'agglomérats appelés micelles. Ces micelles sont responsables de la solubilisation des produits hydrophobes.

Le CMC dépend du type d'agent tensio-actif. Les composés non ioniques ont un CMC de l'ordre de 50 à 100 mg/L contre des valeurs d'environ 2000 mg/L pour les formes ioniques. Un intérêt d'utiliser des agents tensio-actifs non ioniques relève de leur CMC relativement faible. Ce qui représente un avantage considérable en rapport au coût élevé et la possible inhibition des micro-organismes à haute concentration d'agent tensio-actif.

L'efficacité des agents tensio-actifs se mesure par leur capacité de solubilisation. Plus la chaîne d'hydrocarbure est longue, plus la capacité de solubilisation augmente (Valsaraj et al, 1988). En général, l'efficacité de "surfactants" ayant la même longueur de chaîne non polaire est dans l'ordre non-ionique > cationique > anionique. De plus l'impact sur la solubilisation d'un polluant par un agent tensio-actif donné est d'autant plus marqué que le produit est peu soluble dans l'eau (Kile et Chiou, 1989). On peut donc s'attendre à ce que l'efficacité obtenue avec un agent tensio-actif soit plus grande avec le phénanthrène comparé au PCP à pH près de 7.

1.5.3 **Utilisation des agents tensio-actifs pour les sols contaminés**

En présence de sols contaminés, l'ajout des agents tensio-actifs se traduit par une diminution de l'adsorption (ou augmentation de la désorption), ce qui correspond à une diminution de la constante de partition. En général des doses de 1 à 4% (dans le liquide) sont considérées comme profitables. Plusieurs types d'agents tensio-actifs ont été testés dans l'optique de traitement des sols contaminés : Brij 30, Igepal CA-720, Triton X-100, Triton X 405, Hyonic NP-90, Sodium Dodécyl Sulfate, etc...

Dans une étude de désorption impliquant plusieurs HAP et agents tensio-actifs, Liu et al (1991) rapportent qu'en dessous de 0.1%, l'ajout de substances tensio-actives n'a qu'un faible effet sur la désorption, tandis qu'au delà de 1%, le profit supplémentaire obtenu est marginal. La dose minimale profitable rapportée est de 40 fois supérieure au CMC théorique des agents tensio-actifs étudiés. Ce comportement s'explique par une

adsorption et une précipitation de ces substances dans le sol, ce qui diminue la concentration effective d'agent tensio-actif dans le liquide (Liu et al 1992a, Liu et al 1992b). La dose de 0.1% rapportée par Liu et al (1991) est désignée sous le vocable de CMC effective en présence de sol.

Différents types d'agents tensio-actifs ont été étudiés par Liu et al (1991) qui considèrent que le Triton X100, le Hyonic NP90, le Brij 30 et l'Igepal CA 720 sont les meilleurs pour la désorption des HAP. Dans une étude comparative impliquant différentes substances dont le sodium dodécyl sulfate, le Brij 35 et les Tritons X100, X114 et X405, Kile et Chiou (1989) montrent que les Tritons X114 et X100 offrent une meilleure capacité de solubilisation pour les HAP.

Rares sont les études qui portent sur la désorption du PCP en présence des agents tensio-actifs. Banerji et al (1993) rapportent que le sodium dodécyl-benzène sulfonate, à une dose équivalente au CMC (418 mg/L), permet de désorber significativement le PCP. Cette substance ne semble pas trop s'adsorber dans le sol. Par contre, le triton X-405, pourtant efficace dans le cas des HAP, nécessite des doses équivalentes au double du CMC (2 fois 3000 mg/L) avant d'améliorer la désorption dans le cas du PCP.

Dans le contexte des technologies de lavage des sols, on s'intéresse seulement à la capacité de solubilisation des polluants avec l'ajout des agents tensio-actifs. Par contre l'utilisation de ces substances dans la bioremédiation des sols, doit se faire en

accordant une attention supplémentaire à la toxicité et à la biodégradabilité de ces substances. Le protocole de sélection des agents tensio-actifs élaboré par Viel et al (1995) tente d'intégrer ces divers aspects.

On considère de manière générale que les agents tensio-actifs cationiques sont peu biodégradables et peuvent être fortement toxiques aux micro-organismes (Schwartz et al, 1958; Urano et Saito, 1985). Les formes anioniques et non-ioniques ont la réputation d'être moins toxiques. Aronstein et al (1991) notent que les agents linéaires à base d'oxyéthylène et d'un radical alcool sont facilement biodégradables. Deschênes et al (1995) rapportent que le sodium dodécyl sulfate peut être dégradé par les bactéries indigènes trouvés dans un sol contaminé par des HAP. Pour contourner la toxicité et la persistance de certains agents tensio-actifs chimiques dans les sols, Van Dyke et al (1993) préconisent l'utilisation des agents d'origine biologique ("bio-surfactants"). Laha et Luthy (1992) quand à eux proposent d'utiliser les agents chimiques Tween-20 et Tween-80. Ils justifient ce choix initial par l'apparence non toxique de ces substances, utilisées comme émulsifiants dans les formulations alimentaires et pharmaceutiques.

Il convient de noter que les premières études portant sur l'effet des agents tensio-actifs sur la biodégradation des polluants dans les sols sont assez récentes. Les résultats rapportés par Laha et Luthy (1992) montrent que la solubilisation obtenue avec l'ajout de tels composés pourrait se traduire par un effet non bénéfique sur la minéralisation des polluants dans un réacteur liquide-solide. Ils attribuent l'inhibition observée dans leurs

études à des interactions entre les micelles et la membrane cellulaire des bactéries, mais considèrent que les interactions sont réversibles et ne se traduisent pas par une rupture des parois cellulaires.

Aronstein et al (1991) rapportent par contre une augmentation de la minéralisation du phénanthrène dans un sol contenant une faible concentration d'agent tensio-actif (10 à 100 mg d'Alfonic 810-60 par kg de sol). Paradoxalement, ils ont constaté que les doses utilisées n'ont pas d'effet sensible sur la désorption du polluant. Ils suggèrent de justifier la stimulation observée sur la dégradation du phénanthrène par un affaiblissement des liens entre le polluant et le sol; ceci pourrait expliquer que le phénanthrène soit accessible aux bactéries sans nécessairement être solubilisé. Guerin et Jones (1988) fournissent aussi un exemple de cas où la biodégradation du phénanthrène s'est amélioré avec l'ajout d'un agent tensio-actif (Tween 80).

Les résultats de Drouin (1995) montrent que l'ajout de Triton à une dose de 0.5% dans le liquide d'amendement contribue à baisser la concentration résiduelle de PCP d'un un sol traité dans un bioréacteur en phase solide (environ 20% d'eau).

Deschênes et al (1995) ont étudié l'effet du sodium dodécyl sulfate (SDS) et d'un "bio-surfactant" (rhamnolipid), produit par la souche *Pseudomonas aeruginosa* UG2, sur la biodégradation des HAP d'un sol contaminé. Ils notent que l'ajout cumulatif de doses allant de 10 à 500 mg de "surfactant" par g de sol, à chaque 15 jours, pendant 45

semaines ne stimule pas davantage la biodégradation des HAP. Cependant la présence des agents tensio-actifs semble être nuisible à la biodégradation des hydrocarbures aromatiques à quatres cycles.

Les premiers résultats de la recherche sur la compatibilité des agents tensio-actifs avec les procédés de traitement biologiques ne permettent pas de tirer une conclusion définitive. Il paraît cependant évident que l'utilisation de ces substances dans les procédés biologiques doit se faire avec précaution. Parallèlement, il faut souligner l'urgence et la nécessité de plus de recherches dans l'utilisation de ces substances dans la bioremédiation des sols. Les axes de recherche potentiels portent sur le choix des doses et des types d'agents tensio-actifs, sur la compréhension des mécanismes d'inhibition et enfin sur les procédures de mise en oeuvre (exemple : les meilleures séquences).

1.5.4 **Modélisation de l'effet des agents tensio-actifs sur la sorption**

Liu et Luthy (1991) proposent un modèle empirique de variation de la constante de partition en fonction des doses de substances tensio-actives qui s'écrit comme suit:

$$\frac{1}{K_{ds}} = k1\ (C_{surf} - CMC_{eff}) + k2 \qquad (1.11)$$

où K_{ds} est la constante de partition effective des HAP (en présence de "surfactant") entre le sol et le liquide, C_{surf} est la concentration totale de "surfactant" tandis que CMC_{eff} désigne le CMC effectif. k1 et k2 sont des constantes empiriques.

Comparé au modèle empirique de Liu et Luthy (1991), Jafvert (1991) propose un modèle plus fondamental de l'isotherme en présence d'un agent tensio-actif. Ce modèle est basé sur les constantes de partition sol-eau pure (K_d) et micelle-eau (K_m).

$$K_{ds} = K_d \left(\frac{1}{1 + K_m [C_{surf}]}\right) \qquad (1.12)$$

Dans le cas de composés fortement hydrophobes le modèle se résume à :

$$K_{ds} = \alpha_m * f_{oc} * \frac{1}{[C_{surf}]} \qquad (1.13)$$

$$où \quad \alpha_m = \frac{K_{oc}}{K_m} \qquad (1.14)$$

La constante α_m est caractéristique de la classe de produit. Elle permet de prédire que les constantes de partition de deux produits d'une même classe, mais d'hydrophobicités très différentes, seront ramenées à une même valeur. Ce dernier modèle, tout comme pour celui de Liu et Luthy (1991), prévoit une diminution de la constante de sorption inversement proportionnelle à la dose d'agents tensio-actifs. Le modèle de Jafvert tel que donné dans sa première forme, avant simplification, nécessite la connaissance de K_m. Il existe dans la littérature plusieurs corrélations reliant K_m à K_{ow} (Edwards et al, 1991; Valsaraj et al, 1988; Valsaraj et Thibodeaux, 1989; Jafvert, 1991). Ces corrélations sont de la forme $\log K_m = a \log K_{ow} + b$ et sont établies pour un type de "surfactant" donné. Valsaraj et Thibodeaux (1989), partant des relations classiques de l'équilibre thermodynamique entre les phases d'un système, ont pu justifier et légitimer la forme de cette relation. Autrement, on peut déterminer K_m expérimentalement.

1.6 UTILISATION DES DISPERSANTS

La diffusion est fortement impliquée dans les phénomènes de transfert des polluants de la phase solide à la phase liquide. La dispersion des particules de sol augmente l'air interfaciale d'échange, diminue la résistance au transfert et permet aux micro-organismes d'être plus près des sources diffusives. Mackay et Powers (1987) soulignent que la dispersion des particules peut influencer la quantité de polluant adsorbée par un sol.

Pour des sols hautement cohésifs, la dispersion peut être obtenue en utilisant un rapport sol-eau faible (solution diluée) dépendemment de la stabilité des agrégats. Pour ces types de sols, l'addition de dispersant peut aider à maintenir de bons échanges diffusifs même dans des solutions concentrées (Karickhoff et Morris, 1985). Le succès de la bioremédiation de sol argileux dépend de la défloculation des particules d'argile (Block et al, 1993). Le dispersant agit en affaiblissant la force des liens entre les particules dans l'agrégat.

La formation des agrégats de sol dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont les quantités d'argile et d'humus qui jouent le rôle de ciment (Fitzpatrick, 1972). La dispersion n'est pas problématique pour des sols contenant peu d'argile ou de matière organique, ou des sols argileux où la kaoline est le type d'argile dominant. Pour des sols peu argileux et contenant peu d'humus, la dispersion des agrégats peut être

obtenue de manière mécanique avec ou sans ajout d'eau. Dans le cas de sols dont la fraction argileuse est non négligeable, on utilise des dispersants chimiques pour obtenir une dissociation complète des agrégats formés par les ciments colloïdaux.

Les colloïdes électronégatifs (argile et humus) peuvent être assimilés à des acides faibles peu dissociés qui sont dispersés en milieu alcalin et floculés en milieu acide. En milieu acide, les ions H^+ neutralisent les colloïdes qui alors s'agglomèrent. Les divers cations (K^+, Na^+, Ca^{++}, Mg^{++}) adsorbés floculent les sols pour la même raison que les ions H^+. Les ions K^+ et Na^+ floculent l'argile lorsqu'ils sont en excès dans les solutions du sol, mais ils sont presque sans action sur l'humus. L'action floculante des cations bivalents est beaucoup plus énergique que celle des monovalents insuffisante pour l'humus. Les ions Ca^{++} et Mg^{++} floculent autant l'argile que l'humus (Duchaufour 1965). L'hexamétaphosphate de sodium a la propriété d'annuler l'effet coagulant des cations fixés par le sol et grâce à lui, la dispersion peut s'opérer en leur présence. C'est le dispersant recommandé dans les protocoles analytiques de détermination de la granulométrie des sols (ASTM, 1990).

Les articles traitant de l'utilisation des dispersants dans le traitement des sols contaminés sont rares dans la littérature. Une des autres applications connues des dispersants est l'imperméabilisation des sols arides afin d'augmenter le ruissellement. Le principe consiste à défloculer l'argile des couches supérieures, qui, une fois dispersée s'accumule dans les couches plus profondes du sol, créant ainsi un colmatage et une

imperméabilisation. Ben-Hur et al (1986) suggèrent l'utilisation des polymétaphosphates de sodium (NaPMP) comme le $(NaPO_3)_{13}$. Les doses requises sont de quelques milligrammes par kg de sol. En plus, le NaPMP a l'avantage de ne pas s'accumuler dans le sol parce qu'il s'hydrolyse, devenant ainsi disponible comme source de phosphore pour les plantes. Selon Ben-Hur et Shainberg (1989), la dose optimum de NaPMP dépend de la quantité d'argile dans le sol. Dans leur essai d'imperméabilisation de sol, ils ont appliqué des doses allant de 0 à 0,6 mg par g de sol pour des sols contenant de 4 à 60% d'argile. Ces doses donnent des indications sur les quantités à appliquer dans les sols contaminés.

1.7 UTILISATION DES CO-SOLVANTS

Tout comme avec l'ajout de "surfactant", l'ajout d'un co-solvant organique augmente la solubilité dans l'eau des composés hydrophobes et contribue à améliorer la désorption (ou diminuer l'adsorption). Pour être significativement importante la fraction de co-solvant doit être au moins de 10% (Mackay, 1990). L'effet de l'ajout de co-solvant sur la solubilité des COH est étudié avec une théorie dite théorie de la solvophobie ou des co-solvants.

Dans le cadre de la décontamination des sols, cette théorie est importante pour plusieurs raisons : elle permet d'expliquer le transport plus rapide des polluants dans des décharges où on retrouve des liquides autres que l'eau (par exemple le méthanol, l'éthanol et le toluène). De plus, on pourrait penser à désorber les polluants avec des co-

solvants avant de l'alimenter dans un bioréacteur. Le dernier point, non moins important, est que l'utilisation de co-solvant à différentes doses permet la détermination par extrapolation des constantes de sorption pour des systèmes très sorbants dont la détermination des isothermes serait très difficile en milieu aqueux pur (Walters et Gulseppie-Ellie, 1988).

L'équation suivante permet de calculer la solubilité d'un soluté dans un solvant mixte (X_m) en fonction de la solubilité dans l'eau (X_w).

$$\ln\frac{X_m}{X_w} = \sigma f_c \qquad (1.15)$$

La solubilité croît de manière exponentielle par rapport à la fraction volumique f_c du co-solvant dans le mélange eau-co-solvant.

σ est une constante caractéristique de la capacité ou encore puissance de solubilisation du co-solvant pour le soluté donné.

Morris et al (1988) montrent que σ est corrélé à la constante K_{ow} et peut être estimée à partir de relations de la forme :

$$\sigma = a \log K_{ow} + b \qquad (1.16)$$

a et b sont des constantes uniques pour chaque solvant.

Pour le méthanol on a :

$$a = 0.68 \qquad et \qquad b = 1.07 \tag{1.17}$$

Karickhoff (1981) a étendu la théorie des co-solvants au calcul des constantes de partition avec un sol. En désignant par K_{dm}, la constante de partition du soluté entre le sol et le solvant mixte (mélange d'eau et d'un co-solvant), il prédit que K_{dm} varie de manière exponentielle en fonction de la fraction de co-solvant.

$$\ln(\frac{K_{dm}}{K_{do}}) = -(\theta\sigma)\, f_c \tag{1.18}$$

K_{do} est la constante de partition sol-eau pure.

La constante, Θ (idéalement 1), varie de 0.7 à 1.2. Elle représente un facteur de correction pour tenir compte de l'interaction entre le solvant et le sol.

Le méthanol s'est révélé être le solvant qui dévie le moins de la théorie des co-solvants sur toute la plage, de 0 à 1, de la fraction de co-solvant (Morris et al, 1988). Il est également recommandé par Nkedi-Kizza et al (1985) puis par Lee et al (1991) pour sa capacité à ne pas modifier la nature du sol. De plus, le méthanol est un co-solvant biocompatible quand il est fourni à des taux raisonnables aux micro-organismes (Gauger et al, 1990).

La relation log-linéaire entre K_{dm} et f_c permet de déterminer par extrapolation, K_{do}, la constante de partition dans un système sol-eau. Pour plusieurs COH, la

détermination des paramètres de sorption en solution aqueuse est difficile et imprécise à cause de la faible solubilité, à l'adsorption non désirée sur les parois des tubes, à la sensibilité analytique limitée, aux longs temps requis avant d'atteindre l'équilibre. L'erreur faite avec une extrapolation des résultats obtenus est de loin plus faible que celle faite dans une détermination en milieu aqueux (Lee et al, 1991). Cette technique est largement utilisée pour la détermination des constantes d'équilibre (Nkeddi-Kizza et al 1987, Lee et al 1990, Brusseau et al 1991b), mais aussi des constantes cinétiques.

1.8 INFLUENCE DE L'HUILE SUR LA SORPTION

La présence de solvant non miscible à l'eau peut influencer la quantité de polluant retenue par un sol. La quantité de polluant emprisonnée dans le sol est plus ou moins importante selon que le co-solvant peu miscible (soit-il de l'huile) est fixé au sol ou forme une phase non aqueuse libre. L'huile utilisée dans le procédé de traitement du bois avec le PCP s'apparente au type numéro 2 et répond à la norme ACNOR 080.201-1983 (Environnement Canada, 1988b). Cette huile est spécialement sélectionnée comme solvant et vecteur dans le procédé de préservation du bois avec le pentachlorophénol. Elle a, comme désiré, un taux d'évaporation et une viscosité faibles. Ce type d'huile est produite par Shell sous le code 645-900. Elle est composée en moyenne à 73% (v/v) d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, à 25 % de saturés et 2% d'oléfines.

La capacité d'un sol à retenir l'huile dépend de sa porosité mais aussi de la

viscosité de l'huile. On retrouve dans les sols contaminés au PCP, des concentrations d'huile qui sont typiquement de 0.1 à 8%.

Les études visant à quantifier l'effet de l'huile sur la sorption dans les sols sont peu nombreuses (Boyd et Sun 1990, Symons et al 1988), simplement infructueuses (Mortiner 1991) ou imprécises (Jackson et Bisson 1990). La principale difficulté dans les procédures expérimentales est reliée à une resuspension de l'huile ajoutée au sol par simple pulvérisation.

On sait que la sorption des HAP dans les sols et sédiments est souvent décrite avec une isotherme linéaire de pente K_d. Cette constante peut être normalisée avec la fraction de carbone organique et donne $K_{oc} = K_d/f_{oc}$. Pour une substance donnée, cette valeur converge vers une valeur unique théoriquement indépendante du type de sol. Dans un sol avec huile la valeur de K_{oc} obtenue à partir de la relation citée plus haut est inférieure à celle mesurée. Boyd et Sun (1990) expliquent cela par le fait que l'huile au même titre que la fraction organique du sol agit comme une phase sorbante. Ces auteurs trouvent que l'huile est même 10 fois plus sorbante que la matière organique du sol et que la constante de partition en présence d'huile, K_{dh}, peut être estimée avec beaucoup plus de précision en utilisant la relation suivante basée sur le principe de l'équation 1.5.

$$K_{dh} = \phi_n K_{oc_n} f_{oc} + \phi_n K_{wh} f_h \qquad (1.19)$$

Φ_n est la fraction des espèces non ionisée; f_h est la fraction d'huile dans le sol.

K_{wh} est la constante de partition du soluté entre l'huile et l'eau. On peut la déterminer au laboratoire ou, pour une première approximation, l'estimer avec $K_{wh} = K_{ow}$ tel que suggéré par Boyd et Sun (1990).

1.9 MODÈLE DE PRÉDICTION GÉNÉRALISÉ DE LA CONSTANTE K_d

On peut proposer, dans un premier temps, une amélioration du modèle précédent (équation 1.19), en tenant compte de l'adsorption des espèces ionisées par la matière organique du sol. Ces espèces n'intéressent pas l'huile. Le modèle modifié s'écrit:

$$\begin{aligned} K_{dh} &= \{\phi_n K_{oc_n} + (1 - \phi_n) K_{oc_i}\} f_{oc} + \phi_n K_{wh} f_h \\ &= K_{do} + \phi_n K_{wh} f_h \end{aligned} \qquad \textbf{(1.20)}$$

Les indices n et i réfèrent respectivement aux espèces neutres et ionisées. K_{do} est la constante de partition pour le sol sans huile.

On peut proposer un modèle généralisé de la constante de partition, tenant compte des effets de l'huile, de l'agent tensio-actif et du pH. En combinant les équations 1.12 et 1.20, on aboutit à la relation suivante:

$$K_{ds} = [(\phi_n K_{oc_n} + (1 - \phi_n) K_{oc_i}) f_{oc} + K_{wh} f_h] \left[\frac{1}{1 + K_m C_{surf}}\right] \qquad \textbf{(1.21)}$$

Ce modèle simpliste néglige l'adsorption du "surfactant" dans le sol de même que

les interactions entre cette substance, l'huile et le pH. Ce modèle permet de visualiser l'effet de certaines variations ou d'avoir une estimation grossière de la constante de partition. L'estimation est d'autant plus facilitée que K_{wh}, K_{oc} et K_m peuvent être obtenus à partir de corrélations existantes où à établir, toutes basées sur la constante K_{ow}. Les corrélations pour K_{oc} sont établies par classe de produit. Elles sont courantes dans la littérature (Schellenberg et al, 1984; Karickhoff, 1981). Les corrélations pour K_m par contre, sont obtenues par type de "surfactant" en incluant une ou différentes classes de polluants. Les relations K_m-K_{ow} ont étés établies pour certains des agents tensio-actifs: "sodium dodecyl sulfate" et HAP par Jafvert (1991), Triton et quatres autres agents non-ioniques avec les HAP par Edwards et al (1991)).

Le modèle proposé avec l'équation 1.21 est considéré comme simpliste. Elle ne tient pas compte des interactions dans le système, ni des autres phénomènes comme l'adsorption du "surfactant" par le sol. C'est ce qui, dans le protocole a motivé l'approche multifactorielle et la recherche de modèles pouvant exprimer les interactions.

1.10 CINÉTIQUE DE SORPTION DANS LES SOLS

Le sol est un mélange complexe de divers constituants, ce qui constitue un obstacle non négligeable pour les chercheurs voulant mener une caractérisation cinétique soutenue (Petruzzelli et al, 1991). La grande variété des sols et la grande diversité des composants, en plus du grand nombre d'interactions potentielles rend justifiable

l'approche de caractérisation des phénomènes de sorption basée sur des relations empiriques (Karickhoff, 1981) . La complexité des réactions dans le sol, superposée aux phénomènes de transfert , défie une simple analyse cinétique du fait de la multiplicité des composantes du sol et de la difficulté à spécifier avec certitude un mécanisme (Turner et Kramer, 1992, Amacher, 1991).

Les délais observés pendant la sorption peuvent être potentiellement liés à la réaction proprement dite ou à la diffusion. Il convient de distinguer la réaction elle même de l'étape de transport.

1.10.1 **Mécanismes de réaction et de diffusion dans les sols.**

De manière générale, les processus d'adsorption et d'échange peuvent s'expliquer par différents mécanismes de réactions: échange d'ion, complexation, lien hydrogène, chimisorption (forces de valence), physisorption (forces de van der waals), solvophobie etc... .

Un des outils utilisés pour l'identification des types de liaison est l'étude de la thermodynamique d'adsorption avec la détermination des énergies d'activation, de la variation de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption (Khan 1973, Johnson 1990, Xing et al 1993). On peut trouver des exemples d'application de cette technique d'analyse dans les références suivantes: Woodburn et al (1989), Sparks et Jardine (1981), Zhang et al (1990), Pavlou (1980).

Pour les composés organiques hydrophobes neutres (COH), la solvophobie semble être le mécanisme dominant de la sorption. Elle consiste en un processus de partition entre un solvant polaire comme l'eau et une substance adsorbante non polaire comme la matière organique du sol. Il n'est pas prouvé que ce mécanisme agit seul dans le cas des COH (Mingelgrin et Gerstl, 1983).

Pour les COH ionisés comme l'ion pentachlorophénolate (PCP^-), les mécanismes électrostatiques ou de complexation peuvent intervenir (Xing et al, 1993; Lee et al, 1990). La complexation, encore appelée coordination, est le mécanisme par lequel un cation se combine à une molécule ou un anion pour la formation de paires d'ions appelées complexes. Les complexes neutres sont adsorbés de la même façon que les espèces neutres par solvophobie (Lee et al, 1991).

Dans le cas d'une chimisorption, la réaction fait appel à des forces de valence et s'opère à un taux fini dépendant de l'énergie d'activation. Pour les composés organiques hydrophobes neutres (COH), la sorption est de nature physique. Pour ces types de composés, les délais de sorption observés sont plutôt reliés à la diffusion (Karichkoff et Morris 1985, Keddi-Kizza et al 1989). La chimisorption peut cependant intervenir dans le cas de composés ioniques ou fortement polaires.

Pour ce qui est des mécanismes de diffusion, l'étape de diffusion dans le film a été identifiée comme insignifiante en comparaison des autres mécanismes potentiels, soit

la diffusion intraparticulaire retardée et la diffusion intraorganique (Brusseau et Rao, 1989a).

La diffusion intraparticulaire retardée consiste en une diffusion des composés dans le sol considéré comme un milieu poreux. Cette dernière s'opère en milieu liquide dans les micropores tapissés de matière organique où s'adsorbent les polluants de manière instantanée. Dans cette conceptualisation, on suppose donc que toute la matière organique des sols se trouve à l'intérieur des particules et que les pores sont de nature fixe avec des parois rigides. La diffusion intraparticulaire est négligeable dans le sable mais devient importante dans des sols argileux ou limoneux (Harter, 1991).

Quant à la diffusion intraorganique, elle consiste en une diffusion des solutés dans le milieu solide de la matière organique du sol, considérée comme une substance poreuse polymérisée. Les pores associés à la matière organique sont de taille similaire aux molécules des solutés contrairement aux pores intraparticulaires qui sont beaucoup plus larges. De même, les pores des particules poreuses sont fixes avec des bords rigides contrairement aux pores de la matière organique qui sont dits dynamiques et éphémères. Avec ces différences, les théories développées pour les pores fixes ne sont pas appropriées pour modéliser la diffusion intra-organique (Brusseau et al 1991a).

Jusqu'à présent, quelques recherches ont tenté de déterminer dans quelles mesures les diffusions intraorganique et intraparticulaire retardée sont impliquées dans la

sorption. Les résultats de Brusseau et al (1991a) présentent de fortes évidences montrant que la diffusion intraorganique est responsable du taux de sorption limité pour les COH.

1.10.2 **Modélisation de la cinétique**

La plupart du temps, on procède à la modélisation cinétique par une analyse des données obtenues par un suivi de la variation de la concentration en fonction du temps (données C_l-t). Les sols sont rarement homogènes et les phénomènes de transport sont difficilement séparables des mécanismes de réaction (Aharoni et Sparks 1991). Dans ces systèmes hétérogènes, les données (C_l-t) représentent une combinaison de phénomènes physiques (transport) et chimiques (réactions). Idéalement, la séparation des deux phénomènes pourrait se faire en opérant tour à tour dans des conditions où seulement un des processus est présent. L'obtention des deux mécanismes de part et d'autre permettrait de proposer une expression globale décrivant les données C_l-t dans des conditions variées. Dans la réalité, cette approche s'est avérée difficile à mettre en pratique dans le domaine des sols où il règne une grande confusion dans les études cinétiques. Dans ce contexte, Skopp (1986) et Amacher (1991) ont tenté par une revue critique de faire le point sur le sujet.

Skopp (1986) répertorie quatre types d'approches potentiellement utilisables. La première consiste à la recherche d'un mécanisme fondamental de réaction chimique dans des conditions de suspension très diluée, où le sol considéré comme dispersé, n'occasionne pas de limitation due au transport des substances.

La seconde approche, n'accorde aucune attention aux conditions de la suspension. Tout comme dans le premier cas, elle propose une expression pour le taux de réaction mais les constantes obtenues sont considérées comme apparentes. Ces dernières tiennent compte du transport de manière implicite. Cette approche est celle qui est la plus utilisée dans la littérature. Amacher (1991) constate qu'il n'est pas rare qu'on obtienne une bonne description des données par plusieurs des modèles proposés avec cette approche. Ce qui, selon lui, dénote une méconnaissance totale des mécanismes en jeu.

La troisième méthode, contrairement à la seconde, privilégie une bonne description du transport au détriment de la réaction qui, néanmoins est incluse dans le bilan de masse. Elle pose souvent l'hypothèse que la réaction est d'ordre zéro ou un, et utilise les lois de diffusions pour décrire le transport. Les constantes obtenues par cette méthode doivent également être considérées comme apparentes.

La quatrième approche la plus complexe et la moins utilisée est identique à la précédente sauf qu'elle tente de décrire la réaction aussi précisément que le transport.

Amacher (1991) a identifié les obstacles qui, selon lui, font que les approches utilisant les équations de diffusion sont peu utilisées :

- Tout d'abord, il faut identifier le ou les mécanismes en jeu. Cette étape constitue un défi en soi dans les sols et nécessite une série d'expériences planifiées avec plusieurs itérations afin de démêler les multiples alternatives et combinaisons.

- Ces modèles nécessitent une caractérisation poussée de la géométrie du sol par une détermination des tortuosités, de la distribution des diamètres de pores et de la matière organique.

L'incertitude reliée à la structure des particules, à la méconnaissance de la localisation de la fraction organique et de la distribution (uniformité, anisotropie) du soluté rend difficile l'élaboration des modèles physiques (Karickhoff et Morris, 1985). Cette difficulté est à la base de la prolifération des modèles empiriques qui fournissent tous, des constantes apparentes.

Les études sur la cinétique dans les sols, font souvent apparaître des données C_l-t avec une courbe en deux parties : une première partie caractéristique d'une évolution rapide suivie d'une partie très lente. Plusieurs types de modèles empiriques ont été proposés. Parmi ceux-ci on note d'abord ceux qui apparentent les interactions dans les sols à des réactions chimiques en fournissant une équation stoechiométrique et une expression pour la vitesse de réaction. Il s'agit des modèles pour les réactions d'ordre 1 irréversible par rapport à la concentration C_l, d'ordre 1 par rapport à la différence C_l - $C_{l.équilibre}$ (pseudo-ordre 1), d'ordre 1 réversible, et enfin les modèles de réactions élémentaires multiples dont le plus connu est le modèle à deux sites. Ce dernier est présenté en détail plus loin dans ce document, tandis que les autres modèles cités sont résumés dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Modèles cinétiques.

MODELES	FORME DIFFÉRENTIELLE	FORME INTÉGRÉE
ORDRE 1 IRRÉVERSIBLE	$\frac{dC_l}{dt} = - k_1 C_l$	$\ln(\frac{C_l}{C_{lo}}) = -k_1 t$ $C_l = C_{lo}$ à $t = 0$
PSEUDO ORDRE 1	$\frac{dC_l}{dt} =$ $- k_1(C_l - C_{l_{eq}})$	$\ln[\frac{C_{leq} - C_l}{C_{leq} - C_{lo}}] = -k_1 t$ $C_l = C_{lo}$ à $t = 0$
ORDRE 1 RÉVERSIBLE	$\frac{dC_l}{dt} =$ $- k_1 C_l + k_2 \rho C_s$	$\ln\{[1 + (\frac{k_2}{k_1})](\frac{C_l}{C_{lo}}) - (\frac{k_2}{k_1})\} =$ $-(k_1 + k_2)t$ $C_l = C_{lo}$ à $t = 0$

NOMENCLATURE : k_1 et k_2 sont les constantes cinétiques; C_l, C_{leq} et C_{lo} sont les concentrations dans le liquide, respectivement au temps t, à l'équilibre et à t=0; C_s est la concentration dans le sol; ρ est le rapport de la masse de sol sur le volume d'eau.

Skopp (1986) montre que le modèle cinétique d'ordre 1 irréversible n'a qu'une faible capacité à décrire les données cinétiques dans les sols. Il constate que la sorption est un phénomène qui opère dans les deux sens. Ce modèle ne pourrait convenir que dans des conditions où on peut négliger la réaction inverse, c'est-à-dire au début.

Le modèle cinétique d'ordre 1 réversible est à la base de l'établissement de

l'isotherme de Langmuir. On devrait donc s'attendre à une isotherme de type Langmuir dans les cas où la cinétique réversible d'ordre 1 convient. Ceci n'est généralement pas le cas avec les sols où les isothermes les plus utilisés pour les composés organiques sont les isothermes linéaires ou de Freundlich. Mc-call et Agin (1985) donnent un exemple de la difficulté que présente ce modèle pour décrire les cinétiques d'adsorption du picloram sur un sol.

En dehors des modèles présentés dans le tableau 1.1, il existe d'autres équations empiriques dont les plus connus sont le modèle de Freundlich modifié et le modèle d'Elovich.

Là où la cinétique de premier ordre a failli pour la modélisation de l'adsorption du phosphore, Chien et Cleyton (1980) ont utilisé avec succès le modèle d'Elovich qui s'écrit :

$$\frac{dC_s}{dt} = \alpha \exp(-\beta C_s) \qquad (1.22)$$

C_s est la concentration de polluant dans le sol. α et β sont les constantes cinétiques du modèle. Dans les cas où le produit ($\alpha.\beta.t$) est très grand, la forme intégrée du modèle se résume à :

$$C_s = (1/\beta)\ \ln(\alpha\beta) + (1/\beta)\ \ln(t) \qquad (1.23)$$

Les constantes α et ß sont obtenues en traçant la fonction linéaire C_s vs ln(t).
Chien et Cleyton (1980) ne trouvent pas de signification particulière à ces constantes. Malgré cet obstacle, Hodges et Johnson (1987) lui confèrent une grande utilité pratique pour sa capacité à modéliser les données cinétiques d'origines diverses.

Le modèle de Freundlich encore appelé modèle de puissance fractionnaire, utilisé par Sparks et al (1980), ensuite par Kuo et Lotse (1974), s'écrit :

$$C_s = k_a C_{lo}\ t^m \qquad (1.24)$$

C_{lo} est la concentration initiale de polluant dans le liquide.
Les constantes k_a et m sont obtenues en traçant la fonction linéaire log (C_s) vs log (t).

Le modèle de diffusion parabolique utilisé par Schnabel et Potter (1991) est un cas particulier du modèle de Freundlich avec m = ½.

Aharoni et al (1991) proposent un modèle généralisé qui utilise le modèle de puissance fractionnaire pour le début de la réaction, le modèle pseudo-premier ordre pour la fin de la réaction et le modèle d'Elovich pour les temps intermédiaires.

Souvent, plusieurs des modèles vus précédemment décrivent tous aussi bien, totalement ou en partie, les données recueillies. Cela montre qu'il n'y a aucune

corrélation entre le modèle empirique décrivant une série de données et le mécanisme en jeu (Aharoni et Sparks, 1991).

La plupart des modèles cités plus haut ont été surtout utilisés pour l'étude de la cinétique de composés inorganiques. Dans la plupart des cas, ces modèles n'ont eu qu'une portée très limitée, sans possibilité d'extrapolation à d'autres conditions expérimentales. Il arrive fréquemment que les constantes dérivées de l'analyse des données changent par exemple avec la concentration initiale.

Les efforts de modélisation empirique de la sorption des polluants organiques sont plus rares, mais plus fructueuses. Il a été clairement établi que toute la masse de sol ne réagit pas de la même façon. Les modèles à un site qui considèrent que la sorption est limitée de la même façon dans toute la masse de sol ont souvent échoué.

Le modèle qui a offert le plus de succès pour l'étude des chlorophénols et des HAP est le modèle dit bi-compartimenté ou à deux sites. Il suppose que les échanges sont limités par le transfert de masse.

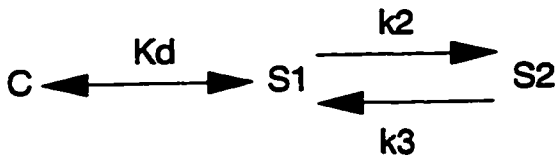
Le terme site a pris plusieurs significations dans la littérature:

- sites de réactions spécifiques,
- sites à différents degrés d'accessibilité,
- sites à différents types de matériaux (organique versus minéral)

- sites à différents mécanismes de réactions.

La conceptualisation la plus appropriée est celle avec la différence d'accessibilité où on parle de régions superficielles versus régions profondes. Il est probable que ces régions soient localisées sur la matière organique plutôt que d'être référées à toute la particule de sol.

Une variante du modèle à deux régions est présentée par Lee et al (1991). On peut la schématiser de la manière suivante :



Dans ce modèle on considère que la sorption a lieu dans deux types de domaines (I et II). La sorption est instantanée dans le premier compartiment en équilibre avec le liquide dont la concentration est notée C. Par contre la cinétique est limitée dans le second compartiment. Dans les deux domaines, la sorption suit une isotherme linéaire avec K_d, représentant la constante de partition linéaire et F, la fraction du sorbant pour laquelle la sorption est instantanée. Dans ce modèle, F est une constante.

Dans le cas où l'isotherme suit l'équation de Freundlich, Gamerdinger et al (1990) proposent d'utiliser une valeur moyenne de $K_d = K_f C_o^{(1/n)-1}$, où K_f et 1/n sont les constantes de Freundlich et C_o la concentration initiale de polluant dans le liquide.

Les résultats de ces auteurs montrent également que les paramètres cinétiques du modèle à deux sites (k_2 et F) ne dépendent pas de C_o.

Pour une cinétique d'ordre 1, le modèle donne:

$$S_1 = F\, K_d\, C \tag{1.25}$$

et

$$\frac{dS_2}{dt} = k_1 S_1 - k_2 S_2 \tag{1.26}$$

C la concentration de polluant dans le liquide et t le temps. S_1 et S_2 sont respectivement les concentrations de soluté (mg/kg) adsorbées dans le domaines instantané et non instantané. Les constantes k_1 et k_2 sont liées par la relation suivante:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(1 - F)}{F} \tag{1.27}$$

Les constantes à évaluer pour le modèle à deux sites sont k_2 et F.

La constante F, typiquement, varie de 0.3 à 0.6. On se contente souvent d'une moyenne aux alentours de 0.5. Karickhoff et Morris (1985) rapportent que la valeur de F peut cependant prendre des valeurs aussi faibles que 0.1 dans le cas de sols peu dispersés. F dépend aussi de la classe de produit. Elle varie faiblement à l'intérieur d'une même classe de produit. Selon Brusseau et Rao (1991a), F augmente proportionnellement avec le logarithme de la constante partition octanol-eau (log K_{ow}).

Karichhoff (1980) décrit une méthode directe pour déterminer F par une extraction rapide (2 minutes) du sol avec de l'hexane.

Les concentrations S_1 et S_2 sont référées à la masse de sol totale et donc, la concentration totale sorbée (S) est:

$$S = S_1 + S_2 \tag{1.28}$$

On obtient une autre relation entre C et S par un bilan macroscopique du système fermé (batch). Pour une expérience en adsorption, avec une concentration initiale totale (C_o) dans le liquide et un rapport massique sol eau notée, ρ, ce bilan donne:

$$C_o = C + \rho(S_1 + S_2) \tag{1.29}$$

C, S_1 et S_2 sont des fonctions du temps.

En remplaçant, $S_1 = FK_dC$, et en dérivant on obtient:

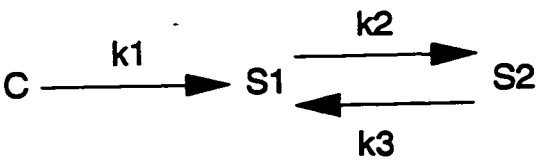
$$(1 + \rho FK_d)\frac{dC}{dt} + \rho\frac{dS_2}{dt} = 0 \tag{1.30}$$

Brusseau et Rao (1991) ont montré l'aptitude de ce modèle à représenter le ou les mécanismes physiques de la cinétique de sorption des COH. En compilant les résultats de différents auteurs ayant utilisé des méthodes expérimentales tout à fait différentes (purge de gaz, colonne et cuvée), ils ont obtenu une même tendance pour les constantes. Ceci suggère que le modèle bicontinu permet une bonne représentation des processus responsables de la limitation cinétique, même s'il occulte le mécanisme en jeu. La constante cinétique k_2 n'est donc pas une simple constante de régression mais peut être

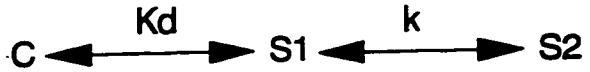
considérée comme étant une bonne représentation des mécanismes responsables des délais dans la sorption.

Le modèle à deux sites est utilisé avec succès pour la modélisation de la cinétique de sorption de différents composés organiques dans les sols (Karickhoff, 1980; Karickhoff et Morris, 1985; Mc-Call et Agin, 1985; Brusseau et Rao, 1991; Lee et al ,1991).

La variante du modèle donnée par Mc-Call et Agin (1985) propose de considérer la région I, comme également limitée, avec une constante cinétique d'ordre 1. La variante est schématisée ci dessous:



Karickhoff (1980) considère que la résolution temporelle nécessaire dans un contexte environnemental permet de prendre l'échange entre la région I et le liquide comme instantané. Il propose aussi de représenter l'échange entre les régions I et II avec un seul coefficient de transfert de masse, k. Ce coefficient guide l'échange dû à la différence de concentration locale entre ces deux régions de manière limitée tout comme le fait la constante K_d entre le liquide et la région I de manière instantanée. La variante qu'il propose est schématisé ci-dessous:



Avec ce modèle, on obtient:

$$\frac{ds_2}{dt} = k(s_2 - s_1) \qquad (1.31)$$

s_1 et s_2, sont des concentrations locales reliées à S_1 et S_2 par:

$$s_1 = S_1/F \qquad et \qquad s_2 = S_2/1 - F \qquad (1.32)$$

A y regarder de près, on se rend compte, en utilisant l'équation (1.25), que la variante proposée par Karikhoff et celle de Lee et al (1991) sont équivalentes.

Lee et al (1991) ont développé une relation log linéaire entre la constante cinétique k_2 du modèle bicontinu (décrit plus loin) et la fraction f_c de méthanol :

$$\log(k_{2_m}) = \log(k_{2_o}) + (a\theta\sigma) f_c \qquad (1.33)$$

Les indices m et o référent au solvant mixte et à l'eau. La détermination de k_{2o} par une extrapolation basée sur cette relation permet de réduire considérablement les temps d'expérimentation tout en améliorant la précision.

1.10.3 **Relation entre les constantes cinétiques et les constantes d'équilibre.**

Dans une réaction chimique où l'expression de la vitesse de réaction est connue, il est facile de relier la constante d'équilibre aux constantes cinétiques. Dans les sols, cette relation devient moins évidente. Dans ce domaine, on utilise plutôt un genre de relation connu dans la littérature sous le nom de "Linear Free Energy Relation" ou LFER. La monographie de Shorter (1978) traite exclusivement de l'utilisation de ce genre de corrélation en chimie organique.

Ce type de relation est une technique d'analyse largement utilisée en chimie pour évaluer la relation entre des constantes d'équilibre et / ou des constantes cinétiques. La relation de type LFER correspond une relation linéaire entre le logarithme d'une fonction et sa variable. Brusseau et Rao (1989b) ont regroupés plus de 70 séries de données de différents auteurs ayant utilisé le modèle à deux sites, pour déterminer la relation entre K_d et k_2. Ils ont obtenu une relation linéaire de la forme suivante:

$$\log k_2 = a + b \log K_d \qquad (1.34)$$

a et b sont des constantes qui dépendent de la classe des produits (ex: classe des chlorophénols).

Ce genre de relation à été également rapporté par Karickhoff et Morris (1985), Karickhoff (1980), Nkeddi-Kizza et al (1989). On sait que la constante K_d dépend du type de produit (par K_{oc}) et du sorbant (f_{oc}). De même, la diffusion (caractérisée par k_2)

dépend du type de produit par la diffusivité des espèces et du type de sorbant par la résistance de ce dernier. Les constantes K_d et k_2 dépendent toutes les deux du type de produit et de sorbant, ce qui permet d'espérer une relation de type linéaire entre les deux.

Pour clore la revue sur les modèles cinétiques, il convient de remarquer qu'il n'existe pas de mécanisme qui fait l'unanimité au près des chercheurs. Les alternatives suggérées ne proposent comme preuve que la seule capacité des modèles à corréler les données. Amacher (1991) considère la preuve comme insuffisante compte tenue qu'une étude cinétique vouée à l'élucidation des mécanismes doit comprendre des étapes de vérification et de confirmation. Cette opinion mérite d'être soutenue. Il n'est pas rare, en effet, que des données C_l-t soient bien décrites par différents modèles proposés dans la littérature. Il n'y a donc pas de raison solide qui permette de considérer un modèle plutôt qu'un autre comme étant plus apte à décrire les mécanismes en jeu. L'élucidation des mécanismes de la cinétique dans les sols reste de taille et il subsiste un énorme besoin de recherche à ce sujet. Pour lever la grande confusion qui règne dans le domaine, l'analyse de Skopp (1986) propose une solution partielle. Elle invite les chercheurs à centrer leurs motivations sur deux aspects. Le premier consiste à obtenir des théories aptes à fournir une description détaillée des mécanismes et une grande capacité de prédiction des modèles. L'autre aspect se limiterait à développer une compréhension qualitative par l'identification des paramètres clés et de leurs inter-relations. Dans ce dernier cas la précision et les concepts sont sacrifiés au profit de la perception des réponses.

1.10.4 **Choix de réacteur pour l'acquisition des données cinétiques**

On peut regrouper les méthodes expérimentales en 3 grandes classes: les méthodes en cuvée mélangée, les méthodes de relaxation et les méthodes en continu.

Les méthodes de relaxation sont développées pour étudier les réactions rapides de l'ordre du milliseconde au microseconde (Zhang et Sparks, 1989). Les méthodes en cuvée sont les plus utilisées pour l'étude de la cinétique dans les sols. Elles présentent l'avantage d'un bon mélange avec une atténuation des résistances de diffusion dans le film fixe et de transport intra-agrégat. Ces méthodes sont plus simples d'utilisation et représentent mieux les procédés en suspension de traitement en bioréacteur. Par contre les inconvénients des méthodes en cuvée résident dans l'accumulation des espèces désorbées, dans le changement de la surface spécifique des particules de sols pendant le mélange prolongé et enfin dans le temps requis de séparation des échantillons. Les méthodes en cuvée avec une étape de séparation solide-liquide ne permettent pas de suivre les réactions rapides d'une durée inférieure à cinq minutes (Amacher 1991).

Quant aux méthodes en continu, la masse de sol reste emprisonnée dans le réacteur tandis que la phase aqueuse est alimentée en continu. La variante en colonne garnie ("miscible displacement") repose sur le même principe que la chromatographie en phase gazeuse. Ces méthodes simulent mieux le comportement in situ des sols et se prêtent bien à une prise des échantillons automatisée. Parmi les inconvénients de la méthode en colonne, on peut citer le risque de limitation par la diffusion dans le film fixe

et le risque de court-circuitage dans le cas de sols argileux. Brusseau et al (1990) circonscrit l'utilisation de la méthode ("miscible displacement") aux sols sablonneux et faiblement sorbants ($K_d < 1$). On peut néanmoins adapter la méthode aux systèmes fortement sorbants en utilisant un mélange méthanol-eau comme solution affluente.

Une troisième méthode appelée purge de gaz est suggérée par Karickhoff (1980) dans le cas des sols argileux. Dans cette méthode, on insuffle de l'air ou de l'azote par le bas du réacteur contenant le mélange sol-eau. Le gaz sortant est analysé pour déterminer la quantité de soluté adsorbée ou désorbée selon le cas. Cette méthode s'applique aux contaminants dont la constante de Henry est élevée. Le système étudié doit avoir une constante de partition comprise entre 10 et 100 000. La méthode devient imprécise pour K_d compris entre 0.1 et 1 (Brusseau et al, 1990; Brusseau et Rao, 1991).

Afin d'améliorer le mélange déficient dans la méthode en colonne, et résoudre le problème posé par l'étape de séparation pour les cuvées, certains auteurs ont proposé des design de réacteur en continu parfaitement mélangé (Bar-Tal et al, 1990; Zasoski et Burau, 1978; Miller et al, 1989a et 1989b) ou à disque mince (Skopp et Callister, 1986). Ces variantes sont surtout utilisés dans l'étude de la cinétique avec les inorganiques. La dilution apportée par le liquide pendant le remplissage des réacteurs au départ constitue une source d'erreur majeure dans l'analyse des résultats (Carski et Sparks, 1985).

Les méthodes les plus utilisées dans l'étude de la cinétique des composés

organiques sont : la méthode cuvée conventionnelle, la méthode en colonne et celle à purge de gaz. Les deux dernières méthodes présentent des limites d'applicabilité liées à la texture et à la capacité d'adsorption des sols. La variante en cuvée, compte tenu de sa flexibilité, constitue donc le meilleur choix dans le cadre d'une étude devant impliquer une grande variété de sols et de contaminants.

1.11 CONCLUSION

La revue bibliographique a permis de confirmer l'importance des phénomènes de sorption dans la décontamination des sols mais aussi de montrer que ces phénomènes se manifestent de manière très variable suivant les effets de plusieurs facteurs.

La revue montre que les prédictions basées sur K_{oc} sont loin d'être parfaites. Il y a donc un intérêt à multiplier les tests d'adsorption sur différents sols pour contribuer à identifier d'autres facteurs pouvant améliorer les modèles de prédiction existants ou pour tout simplement dégager des constantes (K_{oc}) qui s'adaptent mieux aux sols d'une région donnée.

Le choix des types de modèles pour représenter les isothermes et la cinétique doit être fait sur la base de l'utilisation subséquente prévue des données. Dans une étude de tamisage de facteur, on insiste surtout sur la capacité des modèles à faire apparaître l'effet des facteurs.

Nombreux sont les facteurs qui sont considérés comme potentiellement influents. Du point de vue pratique il serait utile de connaître les interactions et l'effet levier qui peut être attendu de chacun de ces facteurs dans le cadre d'un procédé de décontamination en réacteur liquide-solide.

L'équilibre de sorption des composés organiques dans les sols est souvent étudié avec des essais en adsorption. Pourtant les isothermes ne sont pas toujours réversibles. Il paraît qu'une forte quantité des composés peut être irréversiblement adsorbée. Dans ce contexte, les essais en adsorption semblent perdre toute leur utilité pratique. Une compréhension des liens entre l'adsorption et la désorption, de même que l'obtention de méthodes d'évaluation quantitatives des deux phénomènes aideraient à transposer les observations faites par adsorption aux cas de désorption. Les études par adsorption présentent de nombreux avantages qui résident dans la facilité à garder les essais sous contrôle, offrant ainsi d'excellentes opportunités pour étudier l'effet de différents facteurs. Pour élargir le champ d'intérêt des essais par adsorption, il faut donc s'atteler à trouver les relations entre ce processus et la désorption.

L'utilisation des agents tensio-actifs dans le traitement des sols est bénéfique du point de vue de la désorption accrue des polluants. Cette pratique nécessite d'avantage de recherche dans le choix des doses et types d'agents tensio-actifs, de même que dans la toxicologie et le coût.

Les études initiées en vue d'évaluer l'impact de la présence de l'huile sur la sorption n'ont souvent donné que des résultats mitigés. La principale difficulté réside dans la capacité à reconstituer des sols avec huile de manière contrôlée. Cette difficulté mérite qu'on s'y penche.

La volonté d'établir des liens clairs entre les observations faites sur les sols réels contaminés et les résultats obtenus avec des sols initialement non pollués est fortement atténuée par la nécessité de l'acquisition de nombreuses données, par l'infinité des combinaisons sol-contaminant possibles et la difficulté à modéliser les multiples inter-relations. Les essais préliminaires dans ce projet ont montré la nécessité de privilégier l'étude des phénomènes de sorption par une reconstitution des sols et par l'utilisation d'une approche multifactorielle.

L'approche proposée dans ce projet de recherche doit permettre d'évaluer l'effet des différents paramètres et de leurs interactions dans un environnement plus proche de la réalité. Les résultats contribueront à une compréhension et une quantification des phénomènes de sorption dans les sols contaminés au PCP et à l'élaboration de stratégies de désorption adaptées au traitement en bioréacteur solide-liquide.

CHAPITRE 2

ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

Ces études préliminaires regroupent les résultats de quatre expériences indépendantes menées dans le but de répondre à des questions précises reliées à la pratique de décontamination des sols ou à des choix pour la conduite des expériences subséquentes. L'objectif, la méthodologie et les résultats de chacune de ces études sont précisées dans les quatre sections que comporte ce chapitre. La première étude porte sur le choix des types et des doses d'agent tensio-actif ("surfactant"). La seconde étude propose une méthode de reconstitution des sols et évalue les limites et succès de cette méthode. Les troisième et quatrième études sont menées dans le cadre d'une évaluation pour la traitabilité d'un sol réel contaminé. Le premier illustre le cas d'un sol où la désorption pourrait limiter la biodégradation et le second cas étudie la distribution des contaminants d'un sol réel contaminé en fonction de la taille des particules.

2.1 CHOIX DES TYPES ET DOSES D'AGENT TENSIO-ACTIF

La problématique de cette première étude s'inscrit dans la préparation des investigations menées au chapitre 4. Un des volets de la thèse porte sur l'effet de divers ajouts, dont celui des agents tensio-actifs, sur l'adsorption des polluants. Ce volet, dont les résultats sont exposés au chapitre 4, utilise une approche multifactorielle à deux modalités; il s'avère donc nécessaire, avant tout, de faire un choix judicieux d'un type

de "surfactant" et de ses modalités, ce qui constitue le but de cette étude préliminaire. Le choix de "surfactants" pour la désorption des HAP est assez bien documenté dans la littérature, ce qui n'est pas le cas pour le PCP. Dans cet essai il s'agit de comparer les capacités respectives de trois agents tensio-actifs choisis, à solubiliser, d'une part le PCP et d'autre part le phénanthrène contenu dans un sol typique contaminé. Les expériences dans cette section sont faites par désorption bien que l'approche dans le chapitre 4 soit par adsorption. Les agents tensio-actifs agissent par le même mécanisme, autant sur l'adsorption que sur la désorption, par leur capacité à augmenter la solubilité des polluants dans la phase aqueuse. La différence des approches ne constitue donc pas un obstacle à l'obtention des informations recherchées. Au contraire, l'utilisation d'un sol réel contaminé permet d'obtenir ces informations dans des conditions beaucoup plus proches de la réalité.

2.1.1 **Matériel et méthodes**

La matrice des expériences est donnée par le tableau 2.1 suivant.

Tableau 2.1 : Grille expérimentale pour le choix des types et doses de "surfactant".

TYPES D'AGENT TENSIO-ACTIF	**DOSES DE L'AGENT TENSIO-ACTIF**					
	0 %	**0.05 %**	**0.1 %**	**0.5 %**	**1 %**	**2 %**
TRITON-X100	X	X	X	X	X	X
TWEEN-80	X	X	X	X	X	X
SDS	X	X	X	X	X	X

La méthodologie expérimentale consiste à mesurer la constante de désorption apparente du PCP (et du phénanthrène) pour chacune des conditions signalées par un X dans le tableau précédent.

Le sol utilisé dans cet essai est issu d'un site contaminé au PCP et aux HAP (usine Stella Jones Inc., Delson, Québec). Il est séché sous une hotte puis tamisé pour en récupérer la fraction passant le tamis de 2 mm de maille.

Les agents tensio-actifs considérés ici sont sélectionnés sur la base de leurs performances (données dans la littérature) pour la désorption de sols contaminés. Les trois substances utilisées dans cet essai sont le Triton X100 (octylphényl-éthoxylate ou C_8H_{17}-C_6H_4-$O(CH_2CH_2O)_{9,5}H$), le Tween 80 (poly-oxyéthylène sorbitan mono-oléate) et le sodium dodécyl sulfate (SDS ou $C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$). Les deux premiers sont neutres et le troisième est anionique. Chacune de ces substances est utilisée pour préparer des solutions aqueuses à différentes doses: 2%, 1%, 0.5%, 0.1%, 0.05% et 0%. Les pourcentages sont en volume par volume de solution pour le Triton et le Tween et en masse par volume pour le SDS. Chacune de ces solutions est séparée en deux portions dont l'une est réservée pour les essais sur le PCP et l'autre pour le phénanthrène. Une quantité connue de produit marqué au carbone 14 (^{14}C-PCP pour les essais du PCP et ^{14}C-phénanthrène pour les essais sur le phénanthrène) est ajoutée à chacune des différentes solutions de "surfactant". L'activité initiale dans chacun des mélanges est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation. Ces solutions contiennent également du

chlorure de calcium en faible quantité (0.01 N $CaCl_2$), pour améliorer la centrifugation, et du nitrure de sodium (100 mg/L NaN_3) pour rendre le système abiotique.

Pour chaque dose d'agent tensio-actif, le sol est mis en contact avec la solution marquée dans des éprouvettes de 10 mL avec un rapport d'1 g de sol pour 5 mL de solution afin d'effectuer des essais de désorption en triplicata. Les tubes sont mélangés par inversion dans un culbuteur à environ 20 tours par minute pendant 72 h. La séparation des phases liquide et solide à la fin de la réaction est faite par centrifugation (7000 rpm, 10 min). L'activité résiduelle exprimée en dpm (déperditions par minute), par mL est mesurée pour chaque tube après la période d'équilibrage. Les activités initiale et finale sont mesurées en ajoutant 1 mL d'échantillon à 10 mL de liquide scintillant (Hionic-Fluor, Packard A, Camberra Inc.) dans des "vials" de scintillation de 20 mL avec un compteur à scintillation (modèle Tri-Carb 1600TR de Packard Inc., Mississauga, Ontario). Les essais sont faits séparément pour le PCP et le phénanthrène.

2.1.2 **Résultats et discussions**

L'activité résiduelle dans le liquide (C_l en dpm / mL) donne indirectement la concentration de PCP ou de phénanthrène libérée par le sol contaminé. L'activité dans le sol (C_s), exprimée en dpm par g de masse sèche, est calculée par bilan de masse à partir des activités initiale et finale dans la phase aqueuse. L'activité dans le solide donne indirectement les quantités de polluants non désorbés. Une constante de partition apparente (K_{app}) est calculée pour chacune des doses de surfactant comme suit:

$$K_{app} = \frac{C_s}{C_l} \qquad (2.1)$$

Le calcul de C_l et de C_s est basé sur l'hypothèse qui veut que le ^{14}C-PCP ajouté se partitionne dans le même rapport que le PCP non marqué, déjà présent dans le sol contaminé. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée dans la présente étude; son utilisation a été suggérée par les travaux de Boyd et Sun (1990). La constante de partition apparente obtenue pour chaque dose d'agent tensio-actif est divisée par la constante de partition apparente de la solution témoin sans "surfactant" ($K°_{app}$). On obtient une constante normalisée (K_{norm}) qui donne une indication de l'effet de la dose de substances tensio-actives sur la désorption. Plus K_{norm} est petit, meilleure est la désorption. K_{norm} est donnée par l'équation suivante :

$$K_{norm} = \frac{K_{app}}{K°_{app}} \qquad (2.2)$$

La figure 2.1 représente la variation de K_{norm} en fonction de la dose d'agent tensio-actif, pour chacun des trois types de "surfactant" avec le PCP. On observe pour le Triton et le Tween que l'ajout d'agent tensio-actif ne devient profitable qu'à des doses supérieures à environ 1 % pour le Tween et 0.3 % pour le Triton. A faible dose, la désorption obtenue avec le Tween ou le Triton est pire que celle obtenue avec l'eau pure. Ce comportement, comme remarqué par Liu et al (1991), s'explique par une adsorption et une précipitation des "surfactants" dans le sol. Ce phénomène d'accumulation dans le sol diminue la concentration effective d'agent tensio-actif dans le liquide. Pour le SDS, par contre, il ne semble pas y avoir de forte adsorption du "surfactant" par le sol.

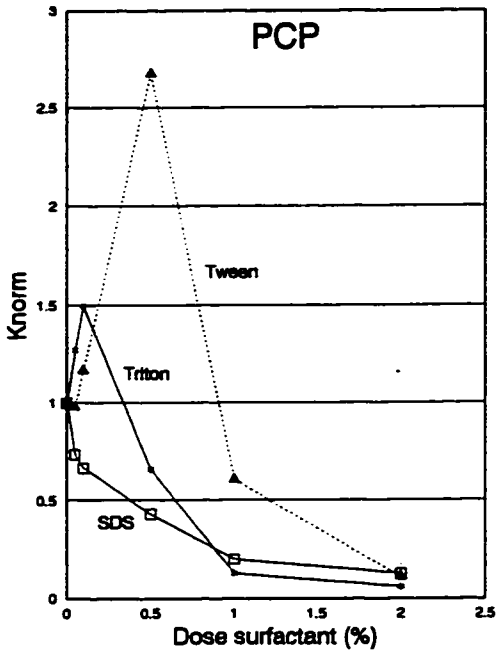


Figure 2.1 : Désorption du PCP avec différents types d'agents tensio-actifs.

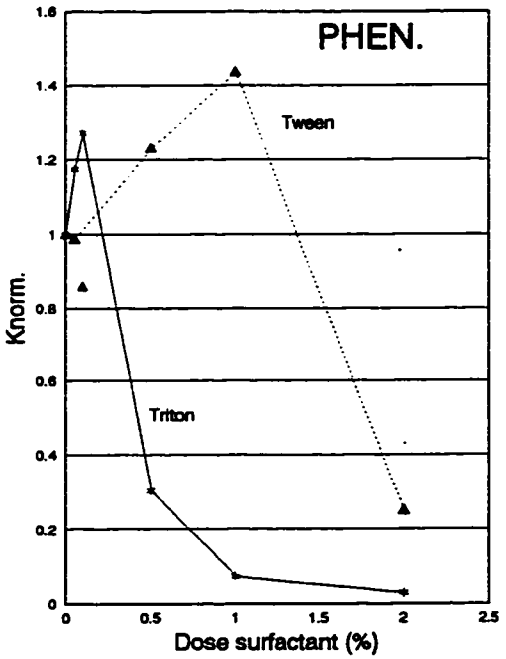


Figure 2.2 : Désorption du Phénanthrène avec différents types d'agents tensio-actifs.

Dans l'une des rares études sur les types d'agents tensio-actifs pour le PCP, Banerji et al (1993) ont porté leur choix sur le sodium dodécylbenzène sulfonate (SDBS). D'après leurs résultats, le SDBS ne semble pas trop s'adsorber dans le sol; ce qui est en accord avec l'observation faite dans cette étude avec le SDS qui s'apparente beaucoup au SDBS. On peut également observer sur la figure 2.1 que la désorption supplémentaire obtenue au delà de la dose de 1% est marginale. Le sodium dodécyl sulfate s'avère être le meilleur choix pour la désorption du PCP parmi les trois substances testées. Au delà des faibles doses où on observe une adsorption des agents tensio-actifs, le Triton offre approximativement les mêmes performances que le SDS.

La variation de K_{norm} pour le phénanthrène est représentée à la figure 2.2 avec le Tween 80 et le Triton X100. Les résultats avec le SDS pour le phénanthrène ne sont pas rapportés pour cause d'incohérences flagrantes, probablement dues à une erreur de manipulation. La restriction sur le nombre des agents tensio-actifs testés est comblée par les données dans la littérature où plusieurs auteurs ont déjà pointé le Triton comme l'un des meilleurs pour la désorption des HAP (Liu et al, 1991; Kile et Chiou, 1989). Sur la figure 2.2, le Triton surclasse de loin le Tween qui s'adsorbe assez fortement sur le sol, ce qui n'est pas nouveau comme information. Pour le phénanthrène, l'intérêt de ces expériences se limite à la recherche des intervalles de doses à utiliser. Les doses choisies doivent être assez fortes pour contourner le problème d'accumulation du surfactant sur le sol mais assez faibles pour être tolérées éventuellement par les bactéries. Les doses doivent également être acceptables du point de vue économique.

2.1.3 **Conclusions**

1- Un sol typique contaminé contient en général différents types de polluants. En ajoutant un seul type d'agent tensio-actif, ce dernier doit démontrer son efficacité pour tous les contaminants ciblés. Le sodium dodécyl sulfate constitue le premier choix dans le cas du PCP. Cependant, à cause de sa moindre efficacité pour les HAP par rapport au Triton (Kile et Chiou, 1989), il ne peut être utilisé seul dans le cas de sols contaminés provenant des industries de préservation du bois. Le meilleur choix s'avère donc être le Triton pour son efficacité à la fois acceptable pour le PCP et excellent pour le phénanthrène. Une autre alternative non testée ici pourrait être d'évaluer la performance de mélanges d'agents tensio-actifs.

2- La plage de concentration choisie est celle des doses 0.15% à 0.5%. C'est dans cette plage que le Triton offre le meilleur rendement.

3- L'accumulation du surfactant sur le sol, et donc sa performance pour la désorption dépend du type de sol. Les choix qui sont faits ici ne sont pas forcément valables pour tous les sols, mais ils ont le mérite de se baser sur un cas réel de sol contaminé.

4- Dans le cadre des études multifactorielles (chap. 4) sur les effets des facteurs en solution, le Triton sera le surfactant choisi et ses deux modalités seront les doses de 0.15% et 0.5%.

2.2 RECONSTITUTION DES SOLS AVEC HUILE

Les études visant à quantifier l'effet de l'huile sur la sorption dans les sols sont peu nombreuses, simplement infructueuses ou imprécises. La principale difficulté dans les procédures expérimentales est reliée à la resuspension de l'huile ajoutée au sol par simple pulvérisation.

Selon Boyd et Sun (1990), l'huile contenue dans le sol agit comme une phase sorbante au même titre que la matière organique du sol. Ces auteurs trouvent que l'huile est même 10 fois plus sorbante que la matière organique du sol.

Le rôle potentiel majeur, conféré à l'huile par ces derniers, n'est pas apparu dans les résultats présentés par d'autres auteurs. Dans les travaux de Mortimer (1991) les constantes de partition obtenues avec des sols contenant de l'huile sont presque identiques à celles obtenues pour les mêmes sols sans huile. Ce dernier auteur soupçonne que sa méthodologie pour ajouter l'huile soit la cause de l'écart entre ses résultats et ceux prévus par le modèle de Boyd et Sun (1990). Jackson et Bisson (1990) montrent que la présence d'une phase huileuse libre peut fortement influencer la migration des polluants dans les sols. Cependant, la valeur de la constante de partition huile-eau qu'il rapporte pour le PCP (K_{hw} = 323) est loin de la valeur utilisée par Boyd et Sun (K_{hw} = 173000). Ne connaissant pas le pH dans le système de Jackson et Bisson, on ne peut trancher.

Dans cette thèse, l'effet de l'huile sera étudiée, au chapitre 4, dans un contexte multifactoriel. Mais il s'avère nécessaire de disposer dès à présent d'une méthode adéquate capable de produire des sols semblables à ceux trouvés sur les sites contaminés. Généralement, l'huile est ajoutée goutte-à-goutte ou par pulvérisation. Ces méthodes présentent des inconvénients reliés à l'homogénéité de l'huile dans le sol et à la difficulté d'obtenir une pénétration profonde de l'huile dans les micropores.

L'étude préliminaire présentée ici propose une méthode de reconstitution de sols avec huile. Cette méthode est utilisée par la suite pour produire des sols de même origine contenant différentes quantités d'huile. L'étape suivante consiste à vérifier la qualité des sols produits. L'isotherme d'adsorption du PCP de chacun des sols reconstitués est déterminée pour évaluer l'effet de l'huile sur la constante de partition, pour le sol utilisé en particulier.

2.2.1 **Matériel et méthodes**

2.2.1.1 **Montage de reconstitution des sols**

Le montage est représenté à la figure 2.3. Le principe de la reconstitution se résume par un pompage de l'huile à travers une colonne de sol sous pression, suivie d'un rinçage à l'eau.

La colonne est composée de trois pièces : un cylindre central en cuivre de 5 cm de diamètre par 40 cm de long et deux embouts coniques démontables par lesquels

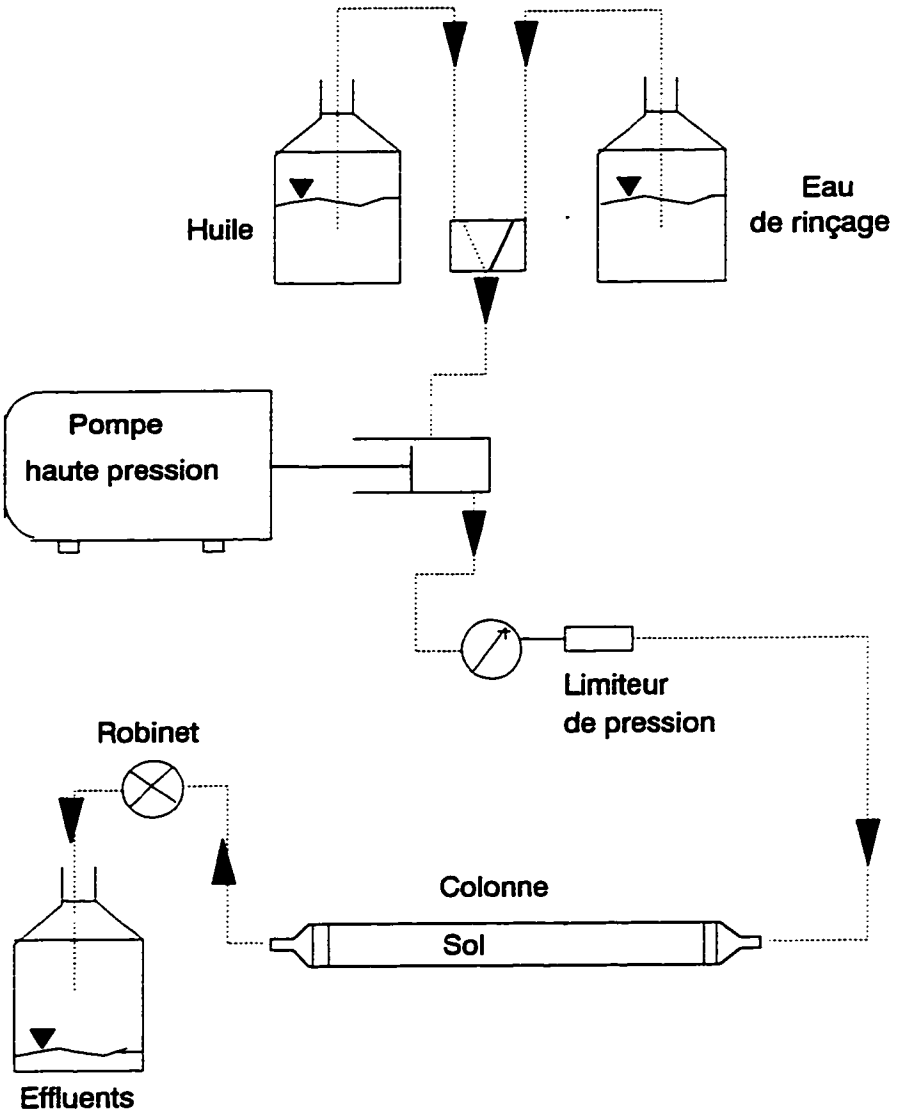


Figure 2.3 : Montage pour la reconstitution des sols.

entrent et sortent les liquides. Une grille fine est installée à l'intérieur de chacun des embouts pour retenir le sol. L'épaisseur du cylindre est choisie de manière à pouvoir supporter une pression de 10 bars. Une attention particulière est accordée à l'étanchéité.

On commence par ajouter une couche de petites roches et de tourbe grossière dans le fond du cylindre pour éviter la perte des fines particules de sol dans l'effluent. Le sol est ensuite ajouté par petites couches homogènes. La colonne est par la suite raccordée à une pompe à haute pression (type Altex 100, Scientific Inc., California). Ce type de pompe offre un réglage du débit et est équipé d'un limiteur de pression.

Le réglage initial de la pompe consiste à fixer le débit et la pression de consigne; typiquement 7 mL/min et 10 bars. Le robinet à la sortie de la colonne doit être fermé au début du pompage de l'huile. Il faut attendre que la colonne soit complètement remplie d'huile avant de fermer le robinet. La pompe s'arrête quand la pression atteint la pression de consigne. Le maintien de la colonne sous pression pendant une heure permet une pénétration profonde de l'huile dans les micropores du sol. Le robinet est ouvert à la fin de cette période d'attente en même temps que commence le pompage de l'eau de rinçage. Il faut commencer par récupérer l'huile excédentaire drainée avec le pompage de l'eau. Le rinçage peut pendre de 4 à 48 heures selon la nature du sol. Le sol reconstitué est récupéré à la fin pour être séché et stocké.

On dispose de divers moyens pour varier la quantité d'huile retenue dans le sol.

Le premier consiste à saturer partiellement le sol d'eau avant le pompage de l'huile. La capacité d'un sol à retenir l'huile dépend de la porosité, de la viscosité de l'huile et de l'humidité initiale qu'il contient (Jackson et Bisson, 1990). Les deux autres moyens pour varier la dose d'huile sont la pression de maintien et le temps de lavage. Toutefois, la méthode ne permet pas d'atteindre avec une grande exactitude les quantités d'huiles fixées d'avance.

L'huile pompée dans le sol peut contenir, ou pas, les polluants à étudier, selon que les sols reconstitués sont destinés à des essais d'adsorption, de désorption ou de biodégradation.

2.2.1.2 **Application : Isothermes d'adsorption du PCP pour 4 sols reconstitués**

Le sol de base utilisé dans ces essais est la fraction des particules inférieures à 2 mm d'un sol identifié sous le nom Poly-1 (f_{oc} = 3.88 % et pH = 6.84). Le sol est originaire du Mont-Royal (Montréal, Québec). Des portions de ce sol sont reconstituées à 3 niveaux de concentration d'huile : faible, moyen et fort. La différence entre ces niveaux a été obtenue en variant l'humidité initiale dans le sol et le temps de lavage. A la fin de l'étape de reconstitution, les sols ont été séchés puis gardés dans des pots en verre pendant environ 45 jours avant le début des essais d'adsorption. L'huile ajoutée aux sols est le solvant utilisé dans le procédé de préservation du bois avec le pentachlorophénol. Elle a été obtenue pure et ne contient donc pas de PCP (Stella Jones Inc., Delson, Québec).

Le sol brut sans huile et les trois sols avec huile sont utilisés pour illustrer l'effet de la dose d'huile sur l'équilibre du PCP. L'isotherme est obtenue pour chaque sol en équilibrant dans des tubes de 10 mL, une masse de 0.5 g de sol avec 5 mL de chacune de cinq solutions contenant de 10 à 2 ppm de PCP pur. Les solutions sont préparées par dilution à partir d'une solution abiotique contenant 10 ppm de PCP pur et du PCP marqué (^{14}C-PCP) à environ 4700 dpm par mL de solution. Les caractéristiques et origines du PCP marqué et non marqué sont consignées dans l'annexe I. Les essais (adsorption) sont faits en duplicata à chaque niveau de concentration initiale. Les tubes sont mélangés par inversion dans un culbuteur tournant à 20 rpm pendant 72 h. L'activité résiduelle dans chaque tube à l'équilibre est mesurée à l'aide d'un scintillateur (même procédure que celle décrite au paragraphe 2.1.1). La centrifugation (7000 rpm, 10 min) est utilisée pour séparer les phases liquide et solide à la fin de la réaction.

L'évaluation de la qualité de reconstitution des sols se base sur un test qui consiste à laver chacun des sols (duplicata) et à mesurer la fraction de la quantité d'huile libérée dans le liquide. Cette partie de l'huile serait la portion faiblement fixée au sol ou libre en surface. On suppose que le reste de l'huile est profondément incrusté et piégé dans les micropores du sol.

Chacun des sols est mis en contact avec l'eau de lavage dans des tubes de centrifugation de 25 mL. Le rapport de la masse de sol sur le volume de liquide est le même que celui utilisé dans les tests d'adsorption : 2 g de sol pour 20 mL de liquide.

La méthode de mélange et de séparation liquide-solide, de même que le temps de mise à l'équilibre sont les mêmes qu'avec les essais d'adsorption.

Après la centrifugation, la presque totalité du liquide de lavage est récupérée puis mesurée avec précision pour chacun des tubes. Ces échantillons sont soumis à une extraction liquide-liquide avec du fréon selon la procédure 5520C de mesure des huiles et graisses (APHA, AWWA et WEF, 1989). L'huile transférée dans le fréon est mesurée par spectrophotométrie infrarouge (modèle Mattson 5000 FTIR, UNICAM Inc., Mississauga, Ontario). Le sol sans huile est également lavé et son surnageant extrait au fréon, est utilisé comme blanc lors de la mesure de l'huile pour les autres échantillons. La courbe de calibration est obtenue en utilisant la même huile que celle ajoutée dans les sols. Cette courbe est donnée à la figure A1.1 de l'annexe I.

2.2.2 **Résultats et discussions**

2.2.2.1 **Qualité des sols reconstitués**

Après séchage, la texture apparente des sols reconstitués à faible et moyenne concentration d'huile ressemble fortement à celle des sols industriellement contaminés, utilisés dans le laboratoire. Le sol réel contaminé, utilisé pour des fins de comparaison contient environ 2% d'huile. La présence de la phase huileuse est peu apparente à l'oeil nu, une fois le solide séché. C'est la même observation qui a été faite dans le cas des deux premiers sols reconstitués. Ce qui n'est pas le cas pour la troisième préparation de sol reconstitué pour laquelle la présence de l'huile apparait clairement à l'oeil nu.

Le tableau 2.2 compare les concentrations d'huile effectivement obtenues à celles qui étaient visées. Seul le sol à haut pourcentage d'huile s'est trop écarté de la valeur qui était recherchée. A défaut d'atteindre avec précision la dose recherchée, la méthode de reconstitution proposée permet de cibler facilement des plages de concentration d'huile.

Tableau 2.2 : Données sur la reconstitution et sur les essais de lavage

Identification du sol reconstitué	# 1	# 2	# 3
Dose d'huile dans le sol	faible	moyen	haut
Concentration d'huile visée (% huile/sol)	2 %	5 %	8 %
Concentration d'huile réellement obtenue	1.9 %	5.6 %	13.9 %
Conc. d'huile libérée dans le liquide (mg/L)	22.1	23.5	254.6
Pourcentage de la masse initiale d'huile libérée dans le liquide	1.5 %	0.44 %	2.1 %

La dernière ligne du tableau 2.2 donne la fraction d'huile relarguée par rapport à la masse totale initialement contenue dans le sol reconstitué. Cette portion serait la même que celle libérée dans la phase aqueuse pour les tests d'adsorption. Elle est au maximum d'environ 2% de la masse totale initiale, ce qui permet d'affirmer que la méthode de reconstitution proposée produit des sols dont l'huile ajoutée ne reste pas en phase libre à la surface des particules. Cette méthode permet donc de contourner les deux inconvénients des méthodes par aspersion : manque d'homogénéité de la distribution de l'huile dans le sol, faible pénétration dans les pores en profondeur. Une telle qualité

de reconstitution permet donc d'étudier l'influence de l'huile réellement incorporée au sol sans que la fraction relarguée n'atténue l'effet à isoler. Le paragraphe qui suit évalue à titre d'application la constante de partition du PCP pour les trois sols reconstitués.

2.2.2.2 **Isothermes d'adsorption**

La figure 2.4 représente les isothermes d'adsorption du PCP pour le sol brut et pour les 3 sols avec huile. Les isothermes sont linéaires comme en témoigne les valeurs du coefficient de détermination R^2, toutes supérieures ou égales à 0.98.

La figure 2.5 représente la variation de la constante de partition, K_d, en fonction de la quantité d'huile dans le sol (pour l'instant, considérer seulement la courbe en pointillé). En comparant les deux sols avec environ à 6% et 14% d'huile, on peut constater que la constante K_d n'augmente que faiblement en passant de 36.5 à 37.1 mL/g. Par contre, la variation observée entre les valeurs 0 et 6% d'huile est relativement plus importante. En théorie, la constante K_d est la résultante de deux effets antagonistes. Quand l'huile est présente dans la phase solide, elle tend à augmenter l'adsorption tandis que dans la phase liquide, elle tend à diminuer celle-ci. L'effet globale de l'huile sur K_d peut donc aller dans un sens comme dans l'autre dépendant de la contribution de chacun des deux effets antagonistes. C'est ce qui explique les résultats apparemment contradictoires de différents auteurs. Dans le cas des deux premiers sols, le tableau 2.2 montre que la concentration d'huile libérée dans le liquide n'est que d'environ 23 mg/L. En faisant le parallélisme avec l'effet de la matière organique dissoute sur la constante

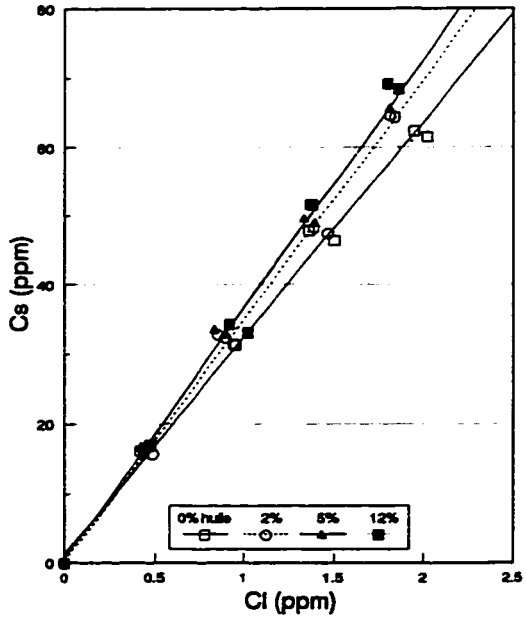


Figure 2.4 : Équilibre du PCP avec le sol poly-1 à différentes doses d'huile.

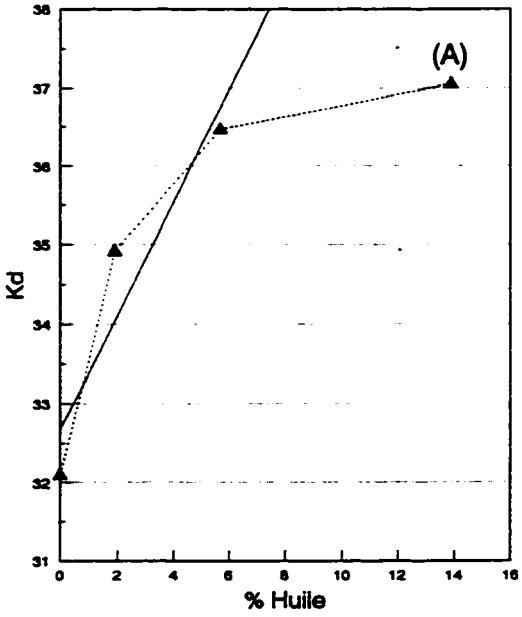


Figure 2.5 : Variation de K_d en fonction de la dose d'huile.

de partition, on peut considérer qu'à cette dose l'huile libérée n'aura qu'un effet faible sur K_d. Mackay (1990) rapporte en effet que l'effet de la matière organique dissoute est négligeable en dessous de 30 mg/L de carbone organique. Rutherford et al (1992) dévoile aussi un cas où la présence de la matière organique dissoute à 140 mg/L n'a influencé ni la solubilité, ni l'adsorption du benzène ou du tétrachlorure de carbone étudiés. Il apparait donc raisonnable de considérer que la variation de K_d entre les doses 0 et 6% résulte seulement de la phase huileuse fixée par le sol. Dans le cas du troisième sol reconstitué (point A sur la figure 2.5), la quantité d'huile relarguée dans la phase liquide est de 256 mg/L. La dose peut être considérée suffisamment haute pour augmenter la solubilité totale du PCP dans la phase liquide et contribuer à atténuer l'adsorption. Ce qui explique la faible variation de la constante K_d entre les doses de 6% et 14% d'huile dans le sol. En augmentant la quantité d'huile dans le sol, ce dernier tend à être saturé et libère de plus en plus d'huile dans la phase aqueuse. La phase liquide non aqueuse atténue l'augmentation de la constante K_d. C'est ce qui probablement explique que Mortimer (1991) n'ait pu mener à terme ses études, l'huile ajouté par aspersion s'étant fortement retrouvé dans le liquide.

On peut par ailleurs estimer la variation de la constante de partition entre les doses 0 et 6% par une fonction linéaire représentée par la droite en trait plein sur la figure 2.5. L'augmentation notée est tout de même relativement faible comparée aux valeurs prédites par le modèle de Boyd et Sun (1990), comme on peut le voir sur le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Comparaison des valeurs expérimentales de K_d et des valeurs prédites par le modèle de Boyd et Sun (équation 1.17,chapitre 1)

Quantité d'huile dans le sol (%)	0 %	1.9 %	5.7 %	13.9 %
K_d expérimental	32.1	34.9	36.5	37.1
K_d prédit avec le modèle de Boyd	-	58.5	111.3	193.2

Il convient de signaler que les essais de Boyd et Sun sont faits par désorption avec un sol industriellement contaminé. Le séjour prolongé de l'huile contenue dans ce sol peut mener à la perte des composantes les plus volatiles. On peut donc supposer que la nature de l'huile dans ce sol diffère de celle de l'huile neuve utilisée dans la présente étude.

La différence entre les valeurs de K_d obtenues ici par adsorption et les valeurs prédites avec le modèle par désorption pourrait aussi se justifier de la manière expliquée ci-après.

Dans le modèle conceptuel schématisé à la figure 2.6, si l'huile contient initialement le PCP à désorber, il est aisé de comprendre que la quantité désorbée soit faible et que la constante de partition soit grande (cas de Boyd).

Par contre, dans le cas où l'huile dans le sol ne contient initialement pas de PCP, la contribution de l'huile à l'adsorption du polluant dépend fortement de la configuration des phases solides, huileuses et aqueuses du sol.

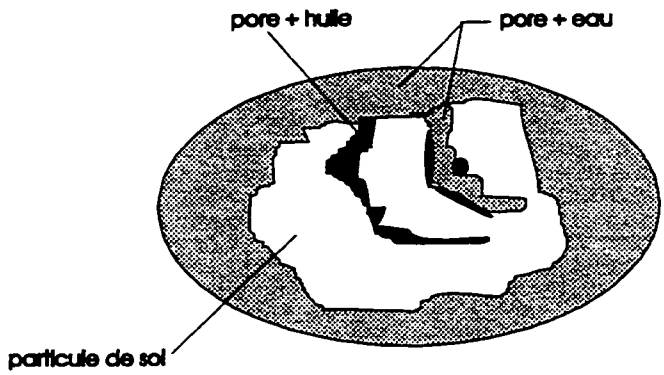


Figure 2.6 : Modèle conceptuel du système triphasique sol, huile, eau.

Si la surface de contact entre les deux phases aqueuses et l'huile est très faible, alors, le transfert du PCP, de l'eau à l'huile serait extrêmement lent. De même, seule l'huile accessible pourrait contribuer à emmagasiner le polluant.

2.2.3 **Conclusions**

1- La méthode de reconstitution proposée pour la reconstitution des sols permet de produire des sols à différents pourcentages d'huile en variant la pression de maintien, la quantité d'eau initiale dans le sol et le temps de lavage.

2- L'effet de l'huile sur la constante K_d dépend de deux effets antagonistes. L'huile emprisonnée dans la phase solide tend à augmenter l'adsorption tandis que celle dans la phase liquide la diminue. Pour étudier l'effet de l'huile, il convient de disposer d'une méthode de reconstitution apte à produire des sols où la phase liquide non aqueuse

restera emprisonnée dans le solide, comme c'est le cas dans les sols réels contaminés. La méthode proposée a permis de constater que l'augmentation de la constante K_d avec l'huile (en considérant seulement les cas où l'huile relarguée est faible) est relativement modeste comparée à l'influence majeure que rapporte Boyd et Sun (1990). La différence de nature des huiles et le modèle conceptuel proposé permettent d'expliquer en partie l'écart important entre les constantes de partition prédites et celles mesurées.

3- On prévoit que la méthode développée dans cette étude permettra également de reconstituer des sols contaminés par l'ajout d'huile contenant initialement les polluants (PCP). Au cas échéant, la méthode permettra de bien simuler le comportement des sols réels dans le cadre d'études de désorption ou d'essais de biodégradation.

2.3 ESSAIS DE DÉSORPTION D'UN SOL CONTAMINÉ

Ce projet de recherche a été initié dans le cadre d'un projet de décontamination par voie biologique, de sols contaminés au PCP. L'une des premières actions posées était d'évaluer la biodisponibilité du PCP, comme recommandée par les protocoles de traitabilité (Block et al, 1993; Smith et Nakles, 1989; Sims, 1990; Samson et al, 1993). Cette étude documente et illustre un cas typique de sol pour lequel les essais de désorption révèlent la possibilité d'une limitation de la dégradation par la biodisponibilité du substrat. L'hypothèse de recherche peut se formuler comme suit : la biodégradation et le lavage des polluants dans les sols contaminés peuvent être limités par la désorption.

2.3.1 **Matériel et méthodes**

Des essais de désorption en cuvée sont opérés pour déterminer l'isotherme de désorption du PCP contenu dans un sol issu d'un site contaminé (Stella Jones Inc., Delson, Québec). Le sol contaminé est séché puis tamisé pour en récupérer la fraction des particules inférieures à 2 mm. Cette préparation de sol est dénommée sol AV2P2S. La quantité initiale de PCP, le pH, la fraction de carbone organique (f_{oc}), de même que la quantité d'huile dans le sol sont déterminés par des méthodes standard rappelés à l'annexe I.

La solution de désorption est une solution aqueuse contenant seulement du chlorure de calcium et du nitrure de sodium. Le $CaCl_2$ est ajouté en faible quantité (0.01 N), pour améliorer la centrifugation, et le nitrure de sodium (100 mg/L) pour rendre le système abiotique. Les désorptions sont opérées en triplicata avec l'ajout de PCP marqué au carbone 14 dont l'activité est mesurée. D'habitude les essais sont faits à un seul et même rapport de la masse de sol et du volume d'eau. Mais, pour générer le maximum de points sur l'isotherme et obtenir la courbe la plus complète possible, on a choisi d'opérer à trois différents rapports (masse/volume). Les rapports choisis sont 5 g de sol pour 25 mL de liquide, 1 g pour 25 mL et enfin 0.5 g pour 25 mL. La désorption est faite en duplicata à chacun de ces rapports, soit un total de 6 tubes au départ.

Les essais consistent à faire une série de 6 désorptions consécutives pour chaque tube. Le PCP marqué est ajouté à la première étape seulement. A chaque étape de

désorption, les tubes sont mélangés par inversion dans un culbuteur tournant à 20 rpm pendant au moins 48 h. L'activité résiduelle dans les tubes, résultant de l'ajout de ^{14}C-PCP au début, est mesurée après centrifugation à la fin de chaque période d'équilibrage. La prochaine étape de désorption débute par le retrait d'un volume connu de liquide dont un échantillon de 1mL sert à mesurer l'activité dans la phase aqueuse. Le liquide retiré est remplacé par un même volume de liquide frais de la solution de désorption.

L'activité initiale ajoutée et celle qui est observée à la fin de chaque étape de désorption sont mesurées en ajoutant 1 mL d'échantillon à 10 mL de liquide scintillant (Hionic-Fluor, Packard A, Camberra Inc., Mississauga, Ontario) dans des bouteilles ("vials") de scintillation de 20 mL. Le compteur de scintillation utilisé est un modèle Tri-Carb 1600TR de Packard A, Camberra Inc.

La quantité de PCP initialement contenue dans le sol est déterminée par GC-MS (modèle Varian Saturn II, Varian Inc., Montréal, Québec) après extraction au soxhlet de trois échantillons de sol. On peut trouver des précisions sur les conditions de l'extraction à l'annexe I. Cette annexe décrit également les méthodes de mesure du pH et de la fraction de carbone organique. L'huile contenue dans le sol à été mesurée de la même façon que celle décrite à la section 2.2.1.2. La séparation des phases liquide et solide à la fin de chaque étape est faite par centrifugation à 10000 rpm, 20 min.

2.3.2 **Résultats et discussions**

Les caractéristiques mesurées pour le sol utilisé sont les suivantes :

pH = 7.63, f_{oc} = 2.34 %, huile = 1.63 %,

Cs_o = 180 $\pm$ 16 ppm (concentration initiale de PCP dans le sol).

Le sol peut être qualifié de neutre. La quantité de matière organique est typique des sols de surface. La contamination au PCP est 36 fois supérieure (3 fois pour l'huile) au critère C de la politique québécoise de réhabilitation des terrains contaminés.

L'étape suivante après la caractérisation du sol consiste à déterminer l'isotherme de désorption pour évaluer la biodisponibilité. L'isotherme constitue l'ensemble des points à deux coordonnées, C_l en abscisse et C_s en ordonnée. C_l est la concentration de PCP mesurée dans le liquide. C_s est la concentration de PCP dans le sol. Ces deux concentrations sont exprimées en ppm c'est à dire en mg/L pour le liquide et en mg/kg pour le solide. Le calcul de C_l et de C_s est basé sur l'hypothèse qui veut que le ^{14}C-PCP ajouté se partitionne dans le même rapport que le PCP non marqué, déjà présent dans le sol contaminé. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée dans la présente étude; son utilisation a été suggérée par les travaux de Boyd et Sun (1990).

La figure 2.7 présente l'isotherme de désorption du PCP pour le sol considéré. Dans un premier temps, les données sont modélisées avec l'équation de Freundlich qui s'écrit:

$$C_s = 106 * C_l^{0.26} \qquad (2.3)$$

Le coefficient de corrélation, R^2, est de 93%.

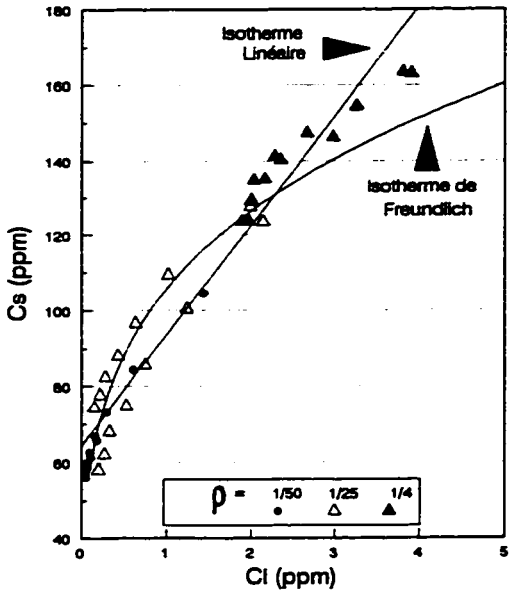


Figure 2.7: Isotherme de désorption du PCP

Les points obtenus avec chacun des trois rapports ρ (masse de sol par volume de liquide) sont identifiés différemment sur la courbe. Pour des sols fortement adsorbants, la multiplication des étapes de désorption ne suffit pas pour obtenir des points expérimentaux couvrant la totalité de l'isotherme. L'utilisation des trois niveaux de concentration de solide a effectivement permis d'obtenir une description plus complète de l'isotherme.

Les données recueillies révèlent une très forte adsorption du PCP dans ce sol bien

que le pH soit assez élevé (7.6). Pour illustrer ce constat, on peut remarquer que la concentration disponible dans le liquide n'atteint même pas 4 ppm, alors que le sol reste fortement contaminé avec 160 ppm de PCP. De plus, quand la concentration dans le liquide aurait baissé à 1 ppm, la concentration résiduelle dans le sol serait de 106 ppm!

Les données peuvent être également bien modélisées ($R^2 = 0.95$) par une isotherme linéaire avec intercepte. Cette isotherme s'écrit:

$$C_s = 29.1 C_l + 64.4 \qquad (2.4)$$

Cette interprétation a l'avantage de mettre en évidence l'existence d'une concentration résiduelle dans le sol étudié quand la concentration dans le liquide est nulle. En tenant compte du niveau seuil de substrat nécessaire à l'activité des bactéries, on peut prévoir que le traitement d'un tel sol par voie biologique ne puisse réduire la contamination à moins de 65 ppm de PCP dans le sol. Cette conclusion n'est valable que pour le sol étudié et repose sur l'hypothèse soutenue par différents auteurs selon qui, le succés de la bioremédiation dans un sol donné dépend de la quantité de polluant capable d'être libérée dans la phase aqueuse (Kelley et al, 1992; Gauger et al, 1990; Srivastava et al, 1991; Brubaker et Stroo, 1992). De même, la faiblesse de la concentration dans le liquide, qui est au maximum de 4 ppm, ne prédispose pas à une forte croissance bactérienne.

2.3.3 Conclusions

1- Le cas présenté illustre le rôle majeur à conférer aux phénomènes d'adsorption dans un contexte de bioremédiation ou de lavage de sols contaminés.

2- Du point de vue pratique, la technique de désorptions successives, faite à différents niveaux de concentration de solide, permet d'obtenir l'isotherme au complet. La conduite des tests de désorption visant à évaluer la biodégradabilité des polluants d'un sol constitue un moyen efficace de prédire les succès de décontamination par voie biologique ou par lavage. Le PCP du sol étudié se révèle être très peu disponible. Cependant des améliorations pourraient être obtenues par l'ajout de substances tensio-actives pour abaisser davantage les concentrations résiduelles (Drouin 1995).

3- Les modèles existants ne permettent pas d'expliquer la forte adsorption souvent observée pour les sols réels contaminés. La priorité dans un premier temps, consiste à trouver des moyens d'augmenter ou mieux de contrôler la biodisponibilité. Dans un second temps, il faut s'atteler à trouver la véritable raison du délicat comportement en désorption de certains sols contaminés.

2.4 DISTRIBUTION DES CONTAMINANTS SELON LA TAILLE DES PARTICULES

La plupart des procédés de décontamination ex-situ des sols comportent des pré-traitements comme la ségrégation des particules (Bronx et Hanify, 1991; Stinson et al,

1992; Sims et al, 1990; Mourato, 1992). La ségrégation est basée sur l'hypothèse généralement admise, mais peu documentée, qui considère que la majeure partie de la contamination réside dans les fines particules de sols (argile et silt).

Cette hypothèse ne constitue pas une régle générale comme en témoignent les travaux de certains auteurs. Compeau et al (1991) rapportent que la fraction la plus contaminée d'un sol qu'ils ont étudié se trouve être les particules de diamètre moyen égale à 0.350 mm. Leur étude montre aussi que la majeure partie de la contamination se trouve dans les particules de diamètre supérieur à 0.250 mm qui inclut la fraction de 0.350 mm. Les résultats de Stinson et al (1992) montrent que les particules grossiers peuvent être aussi contaminés que les fines particules. Dans leurs travaux, la fraction fine compte pour 8% des sols et contient que 50% de la contamination. La pollution pour les fines particules est encore moindre dans les travaux rapportés par Boyd et Sun (1990). Les calculs effectués à partir de leurs données montrent que, seulement le tiers de la masse de PCP se retrouve dans les fines. Ces auteurs ont conclu de manière contradictoire que l'essentiel de la contamination se trouve dans les fines particules.

La présente étude est initiée dans le cadre d'un projet de biotraitement d'un sol contaminé d'une industrie de préservation du bois. Le premier objectif visé consiste à vérifier l'hypothèse énoncée plus tôt sur la distribution des contaminants. Le second objectif de cette étude est d'identifier des paramètres plus généraux qui permettent d'expliquer la distribution des contaminants.

2.4.1 **Matériel et méthodes**

Le sol utilisé dans cette étude est également issu du site de Stella Jones Inc. Les contaminants principaux sont le PCP, les HAP et les huiles. Un échantillon de ce sol est séché à l'air libre, puis séparé en 7 fractions selon la taille des particules. Les différentes fractions obtenues sont délicatement traitées dans un mortier, puis retamisées pour bien séparer les particules. La masse de sol, de même que la fraction de carbone organique ($\%f_{oc}$) sont mesurés pour chacune des sept fractions de sol. La fraction de carbone organique est déterminée en utilisant des échantillons de sol précédemment extrait au solvant. Les concentrations de PCP et d'huile dans chaque fraction sont mesurés en triplicata (20 g de sol). Les échantillons de sol sont d'abord soumis à une extraction Soxhlet au dichlorométhane pour le PCP et au trichloro-trifluoroéthane (fréon 13) pour l'huile. L'extrait de dichlorométhane est par la suite soumis à une extraction liquide-liquide pour séparer le PCP des HAP puis concentré à 1 mL avant d'être mesuré à l'aide d'un CG-SM. L'huile est mesurée à partir de l'extrait de fréon avec un spectrophotomètre infrarouge. (Voir l'annexe I pour le détail des méthodes).

2.4.2 **Résultats et discussions**

2.4.2.1 **Classification et caractérisation du sol**

Le tableau 2.4 résume les résultats de la classification et de la caractérisation des fractions de sol. Il donne le diamètre des particules pour chaque fraction de même que la fraction de carbone organique (f_{oc}), les concentrations de PCP et d'huile.

Tableau 2.4 : Classification et caractérisation du sol

# FRACTION ET TYPE DE SOL #	TYPE	PLAGE DE DIAMETRE DES PARTICULES (mm)	f_{oc} (%)	PCP (ppm)	Huile (g/kg)
1	Fines	0 - 0.09	3.77	344	21.7
2	Sable fin	0.09 - 0.42	2.26	133	11.4
3	Sable moyen	0.42 - 2.0	1.78	244	9.5
4	Sable grossier	2.0 - 4.75	0.65	34	2.2
5	Gravier fin	4.75 - 12.7	-	27	1.1
6	Gravier grossier	12.7 - 25.0	-	21	0.8

2.4.2.2 Granulométrie du sol

La granulométrie du sol est représentée par le graphique de la figure 2.8.

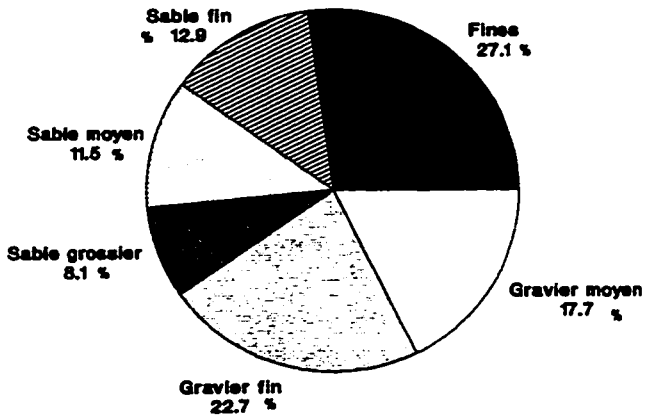


Figure 2.8 : Composition massique du sol.

Globalement, le sol contient 27.1 % de fines (silt et argile), 32.5 % de sable et 40.4% de gravier. Les fines comptent pour près d'un tiers de la masse totale de sol.

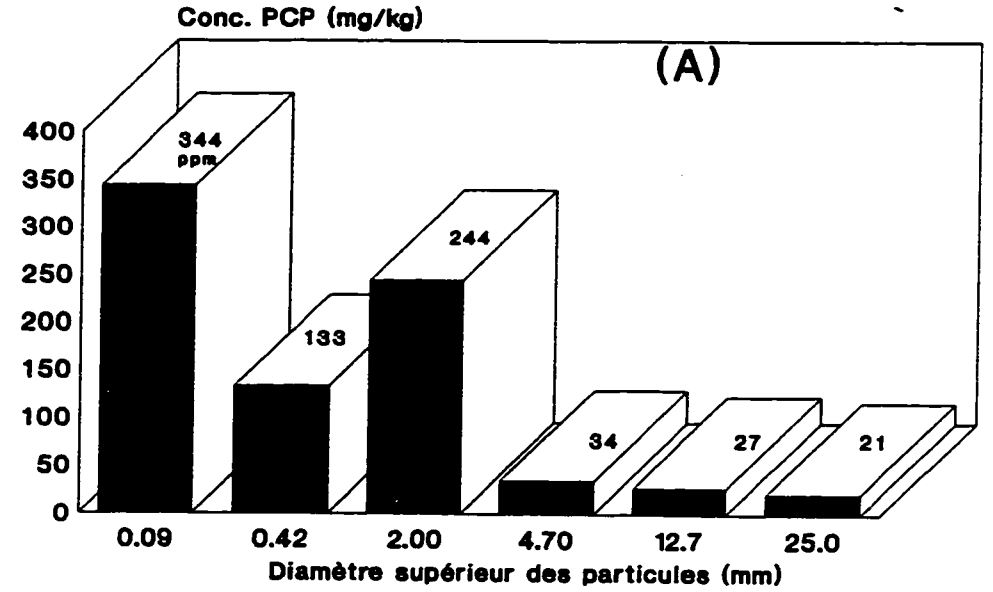
2.4.2.3 **Degré de contamination des fractions de sol**

Les figures 2.9a et 2.9b de la page suivante donnent le degré de contamination de chacune des fractions de sol, d'une part pour le PCP et d'autre part pour l'huile.

Ces figures révèlent une décroissance du niveau de contamination avec la taille des particules, autant pour le PCP que pour l'huile. Plus les particules sont petites, plus elles sont contaminées. La fraction des particules ayant un diamètre moyen de 2 mm constitue une exception à la régle. Elle est plus contaminée que la fraction de 0.42 mm qui est pourtant plus fine.

Le schéma de contamination observé diffère du cas présenté par Stinson et al (1992) où le gravier s'est révélé aussi contaminé que les particules fines. Les résultats de ces derniers auteurs et la particularité de comportement notée (et confirmée) pour le sable moyen dans la présente étude, permettent de croire que la distribution de la contamination peut différer de celle généralement espérée. Les conditions dans lesquelles ce comportement se manifeste, mériterait d'être élucidés.

La figure 2.9 montre également que le sol peut être divisé en deux classes basées sur le degré de contamination.



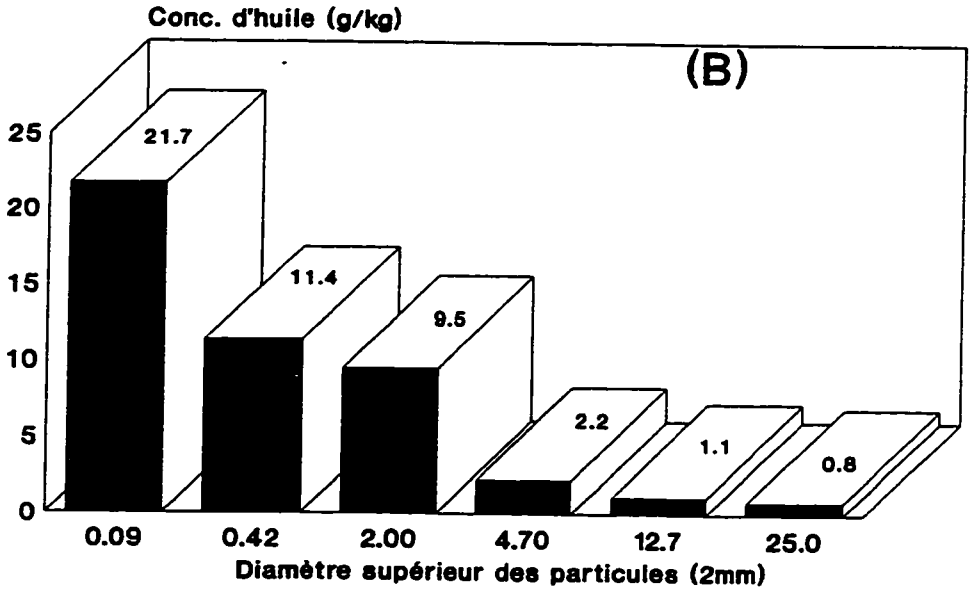


Figure 2.9 : Degré de contamination des différentes fractions de sol.
a) pour le PCP b) pour l'huile

La première classe composée par les fines, les sables fin et moyen, est très contaminée avec des concentrations atteignant 344 ppm pour le PCP et 21700 ppm pour l'huile. Cette première classe est composée par les particules de moins de 2 mm qui comptent pour environ la moitié de la masse de sol totale.

La seconde classe, composée par les particules de diamètre supérieur à 2 mm, est faiblement contaminée avec, au maximum, 34 ppm de PCP et 2200 ppm d'huile. Cette classe compte pour environ la moitié de la masse de sol totale et pour beaucoup plus que la moitié en terme de volume.

Ces résultats suggèrent directement la stratégie de traitement de ce sol. Le traitement doit logiquement commencer par une ségrégation du sol selon les deux classes identifiées précédemment.

Pour la classe des grosses particules, une simple étape de lavage devrait suffire pour atteindre un niveau de contamination résiduel acceptable. Il existe au moins trois raisons qui justifient ce choix de lavage : tout d'abord, le niveau de contamination est faible; de plus l'adsorption du PCP est théoriquement faible pour de tels sols; enfin, ces particules ont une porosité extrêmement faible qui empêche la pénétration profonde des polluants. L'eau résiduelle de lavage peut être réutilisée dans le procédé de décontamination choisie pour la première classe.

2.4.2.4 **Diagrammes de Pareto**

La distribution de la contamination s'illustre mieux en utilisant un diagramme cumulatif comme celui de Pareto. Ce type de diagramme donne la masse cumulative du produit polluant qui réside dans toutes les particules de diamètre inférieur ou égal à une valeur fixée.

On obtient le diagramme de Pareto en combinant les données de la granulométrie à celles de la caractérisation organique (concentration de PCP ou d'huile) de chaque fraction de sol.

Les diagrammes de Pareto pour le PCP et pour l'huile sont représentés respectivement par les figures 2.10 et 2.11 de la page précédente. Ces graphiques permettent de déterminer la fraction massique du PCP total (ou de l'huile) qui est contenue dans les particules de diamètre inférieur à une valeur donnée.

Ces diagrammes montrent que les fines (diamètre < 0.09 mm) comptant pour 27 % de la masse totale de sol, contiennent 62% du PCP et 66% de l'huile. L'inclusion de toutes les particules de moins de 2 mm, soit 50% du sol, permet d'isoler 92% du PCP et 94 % de l'huile. Les particules grossières (diamètre > 2 mm) comptent pour 50 % de la masse de sol, mais elles ne sont responsables que de 8 % de la contamination par le PCP et 6% par l'huile.

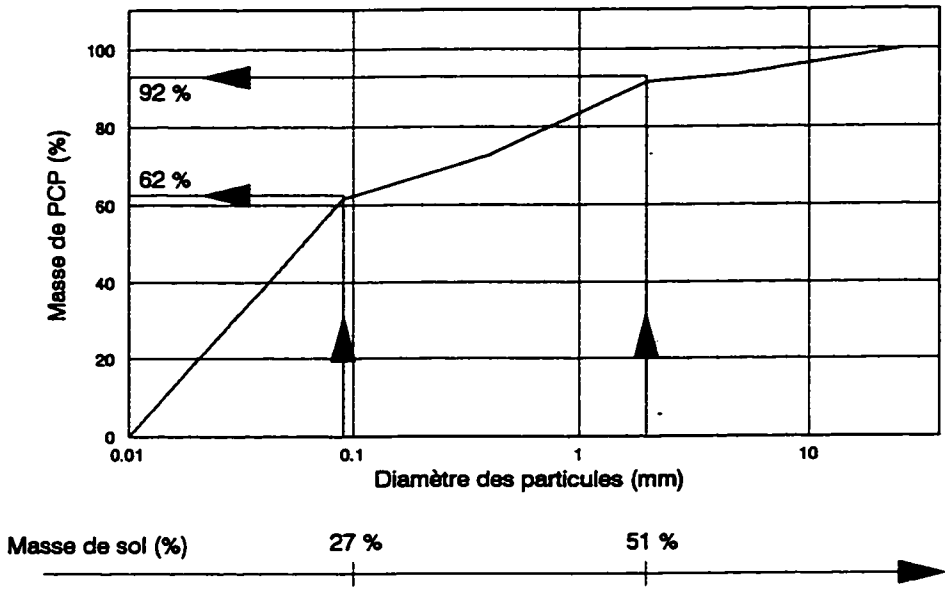


Figure 2.10 : Diagramme de Pareto pour le PCP.

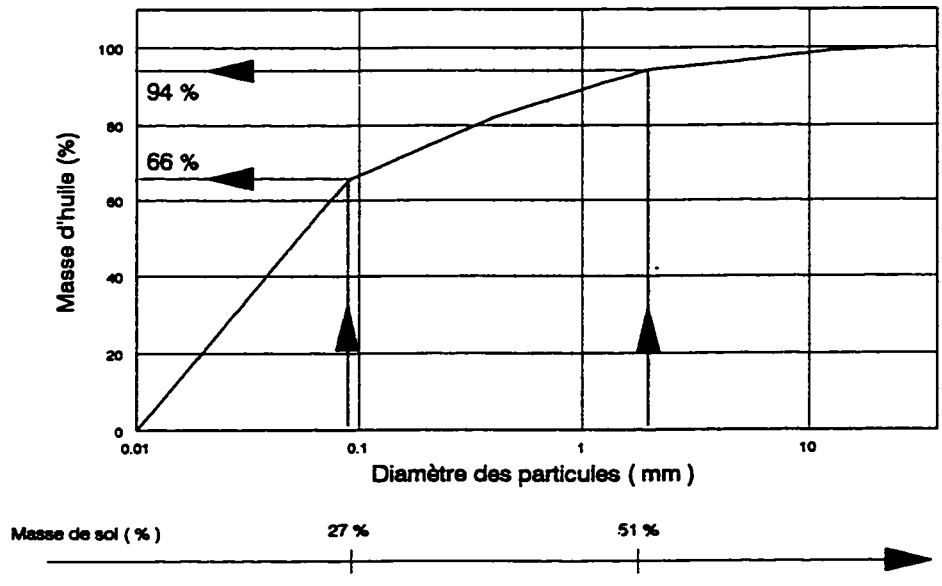


Figure 2.11 : Diagramme de Pareto pour l'huile.

2.4.2.5 **Paramètres explicatifs de la distribution**

La similitude des deux diagrammes de Pareto semblent supporter que la quantité de PCP dans chaque fraction de sol est déterminée par la quantité d'huile polluée incorporée dans cette fraction.

La relation entre la concentration d'huile et la concentration de PCP dans chaque fraction de sol est fortement linéaire (R^2 = 0.98) comme montrée à la figure 2.12.

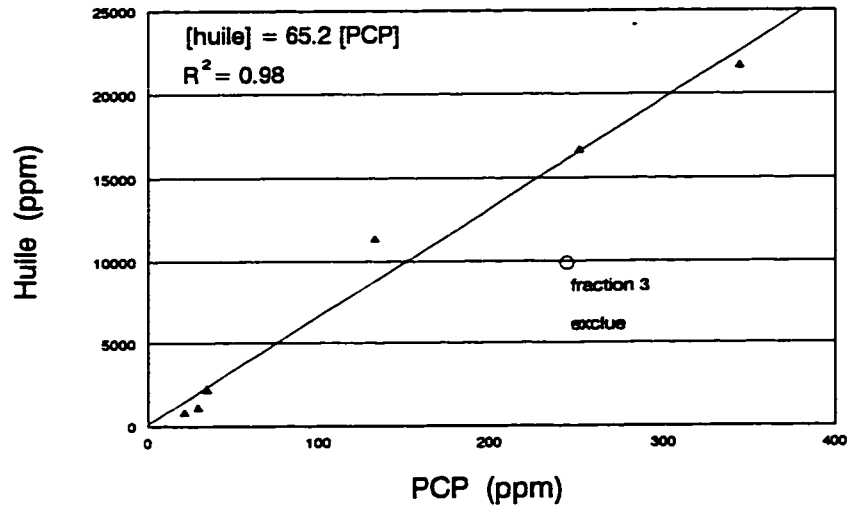


Figure 2.12 : Corrélation linéaire entre les concentrations d'huile et de PCP.

Ce type de relation est très probable compte tenu du fait que la contamination au PCP subvient généralement par l'intermédiaire d'une solution d'huile, solvant du PCP. La pente de la droite permet de retrouver la dose de PCP dans l'huile résiduelle du sol. Elle donne le rapport (quantité d'huile sur quantité de PCP) égal à :

$$\frac{ppmHuile}{ppmPCP} = 65.2 \qquad (2.5)$$

Ce rapport correspond à une teneur en PCP de 15 g par kg d'huile dans le sol, soit un mélange à 1.5 % de PCP dans l'huile. Le mélange initial de PCP et d'huile, dans les procédés des traitement du bois, se fait à une teneur moyenne de 6 à 7%. Jackson et Bisson (1990) ont comparé la concentration de PCP trouvée dans un mélange d'huile neuve à celle contenue dans une huile usée déjà utilisée dans le traitement du bois. Ils rapportent une concentration résiduelle de 0.7% dans l'huile usée qui a été longtemps en contact avec une eau souterraine contaminée. Cette teneur résiduelle correspond à un dixième de la teneur initiale dans l'huile neuve. La teneur résiduelle de 1.5% de PCP pour l'huile contenue dans le sol de la présente étude se compare très bien avec celle de 0.7% rapportée par Jackson et Bisson (1990), tenant compte des pertes subies durant la migration dans le sol et du lessivage au contact des eaux souterraines.

Une seconde régression a été tentée dans le but de trouver les caractéristiques du sol qui déterminent la distribution des contaminants. On s'est naturellement intéressé à la fraction de carbone organique (f_{oc}) compte tenu de son rôle majeur dans les phénomènes d'adsorption.

La figure 2.13 dénote une relation linéaire entre la quantité d'huile résidant dans chaque fraction de sol et la fraction de carbone organique.

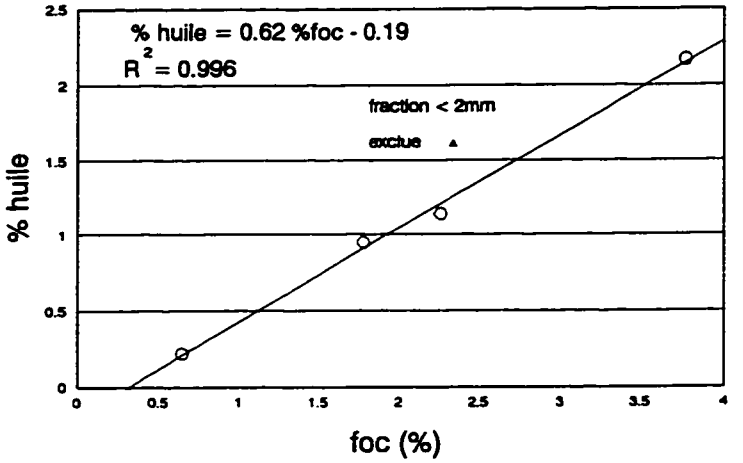


Figure 2.13 : Relation entre l'huile et la fraction de carbone organique.

La quantité d'huile dans le sol apparait ici comme étant proportionnelle à la fraction de carbone organique. Cette relation peut s'expliquer de deux façons dont la première consiste à considérer que l'huile contenue dans le sol, comme tous les autres polluants hydrophobes, s'adsorbe de manière préférentielle à la matière organique du sol. La deuxième hypothèse tient compte du fait que l'huile dans le sol n'est pas nécessairement adsorbée mais plutôt absorbée sous forme d'une phase liquide. Dans ce dernier cas l'huile remplit les pores vides du sol. La relation entre l'huile et la fraction de carbone organique viendrait du fait que la matière organique du sol est déterminante pour la porosité et la capacité de rétention hydraulique d'un sol. Qu'il s'agisse d'adsorption ou d'absorption, la matière organique joue un rôle de premier plan.

2.4.3 **Conclusions**

1 - Dans cette étude, les fines représentent environ le tiers de la masse totale de sol et contiennent 62% du PCP et 66% de l'huile. En considérant toutes les particules de moins de 2 mm, on parvient à concentrer les 92% de la contamination dans près de la moitié de la masse totale de sol. L'autre moitié du sol est très peu contaminée. Elle pourrait être traitée par simple lavage après ségrégation.

2 - La quantité de PCP dans chaque fraction de sol est déterminée par la quantité d'huile polluée incorporée dans cette fraction. Dans le cas d'un sol homogénéisé, la distribution de la contamination est fonction des capacités relatives de rétention d'huile des différentes fractions de sol. La capacité de rétention d'huile est plus grande pour les particules fines qui contiennent plus de matière organique.

3 - Les références citées et le cas exposé par cette étude montrent que la haute contamination n'est pas toujours exclusive aux fines particules. La partie de la contamination dévolue à cette fraction est très variable. Ce constat permet de faire deux suggestions. Tout d'abord, les sites à décontaminer doivent être étudiés au cas par cas, avec l'introduction d'une étape supplémentaire dans les protocoles de traitabilité. Cette étape consistera à évaluer la distribution de la contamination selon la taille des particules. De même, les procédés de traitement, particulièrement par lavage, doivent être conçus pour offrir le maximum de flexibilité, de manière à ce que les équipements puissent être adaptés à une variété de cas selon le schéma de distribution des polluants.

CHAPITRE 3

EFFET DES CARACTÉRISTIQUES DU SOL SUR L'ADSORPTION DU PCP ET DU PHÉNANTHRENE

L'objectif principal dans cette étude consiste à quantifier et à modéliser l'influence des caractéristiques du sol sur la cinétique et l'équilibre d'adsorption. Une des conclusions de la revue bibliographique souligne l'intérêt de multiplier les tests d'adsorption sur différents sols, pour contribuer à améliorer les modèles de prédiction et identifier la valeur des constantes (K_{oc}) qui s'adaptent le mieux aux sols utilisés.

Par ailleurs, l'évaluation, prévue dans le prochain chapitre, de la contribution de différents additifs (surfactants, électrolytes, dispersants etc..) nécessite la connaissance préalable du comportement des sols dans une solution aqueuse pure. Les résultats dans cette étude serviront de base de comparaison et permettront de faire le choix de sols représentatifs qui seront utilisés comme références dans le chapitre 4.

L'approche par adsorption est privilégiée dans cette étude. Son avantage réside dans la facilité à garder les essais sous contrôle, offrant ainsi d'excellentes opportunités pour l'étude de l'effet des facteurs du sol. L'utilisation de cette approche permet également de faire le lien entre les résultats de cette étude et ceux de la littérature, dont les plus intéressants portent sur l'adsorption. Les isothermes de désorption sont certes les plus représentatives pour décrire le comportement des polluants dans les sols réels

contaminés mais elles ont la réputation d'être difficiles à générer et fournissent des résultats toujours moins précis. Pour élargir le champ d'intérêt des résultats obtenus par adsorption, cette étude mettra en évidence la relation entre l'adsorption et la désorption et permettra ainsi une extrapolation dans le contexte de traitement des sols réels contaminés.

Les deux polluants étudiés sont le pentachlorophénol (PCP) et le phénanthrène. Le choix du PCP est dicté par le fait que ce projet de recherche telle que spécifié dans l'introduction cible les sols contaminés au PCP dans les industries de préservation du bois. La caractérisation de tels sols révèle très souvent la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). C'est dans ce contexte que l'étude se propose de porter également attention au comportement d'un des membres de cette famille de produits chimiques, en l'occurrence le phénanthrène. Le choix du phénanthrène est considéré comme un compromis dû à son comportement intermédiaire. Il est peu volatil comparé au naphtalène et nécessite moins de temps pour l'atteinte de l'équilibre d'adsorption, comparativement au pyrène.

L'étude comporte plusieurs sous-points. La démarche suivie est schématisée à la figure 3.1. La première étape consiste en une vaste campagne de choix, de cueillette et de caractérisation poussée des sols. Les sols recueillis sont par la suite soumis à des essais visant à déterminer l'équilibre et la cinétique d'adsorption. Certains des sols sont également soumis à des essais de désorption et de réadsorption. L'analyse des résultats

se penche, dans un premier temps, sur la modélisation des isothermes. Elle se poursuit dans un second temps avec l'étude sur les irréversibilités. L'avant-dernière étape consiste à identifier les paramètres influents du sol et à modéliser leur effet sur les constantes d'adsorption. Enfin, la dernière partie se penche sur la cinétique d'adsorption.

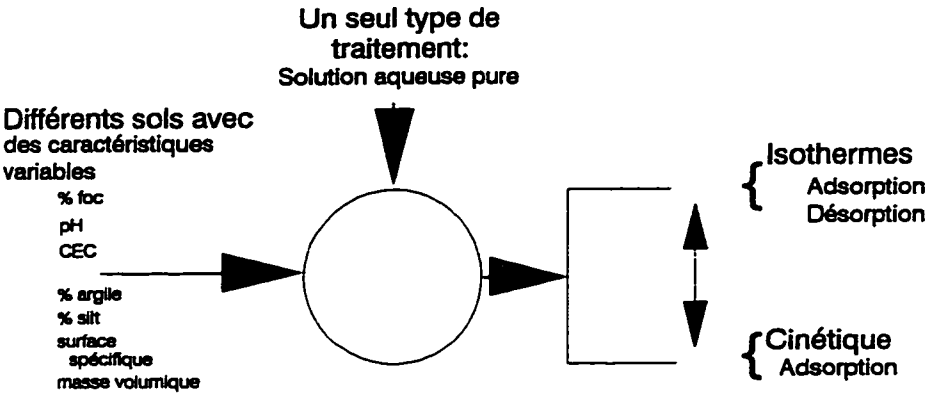


Figure 3.1 : Démarche utilisée pour l'étude sur l'influence des caractéristiques du sol.

3.1 MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1.1 Sélection et caractérisation des sols

Les sols sélectionnés et utilisés dans cette étude sont issus de sites très diversifiés. On obtient ainsi une bonne variabilité sur chacune des caractéristiques du sol. Pour la plupart des sites, le sol est pris à deux niveaux de profondeur, soit 10 cm et 30 cm, de manière à obtenir deux sols identiques mais avec des fractions de carbone organique différentes. Parmi les sols utilisés, deux sont issus de la région des Laurentides. Dénommés Podzol-1 et Podzol-2, ils sont retenus pour leurs caractéristiques acides.

Deux autres sols fournis par le département de Génie Minéral sont originaires de Boisbriand (Québec). Ils sont dénommés Till-1 et Till-740N. Enfin, la sélection est complétée avec deux sols pris sur le Mont-Royal (Poly-1 et Poly-2) et trois autres d'origines diverses, identifiés sous les appellations Silt-UM (Université de Montréal), Silt-GM et Sable (Génie Minéral). Tous les sols sont séchés et tamisés. La fraction des particules de diamètre inférieur ou égal à 2 mm est utilisée pour les essais.

Les paramètres considérés dans la caractérisation sont : le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), la fraction de carbone organique (f_{oc}), la masse volumique, les surfaces spécifiques externe (SS) et totale (SS_{bet}), et la composition texturale (pourcentages d'argile, de silt et de sable). Le pH est déterminé dans un mélange sol-liquide de 1:2, avec une solution aqueuse contenant 0.01 N $CaCl_2$. Les analyses de CEC et f_{oc} ont été confiées au laboratoire de génie minéral de l'École Polytechnique. La texture et la surface spécifique externe (SS) sont déterminées à partir d'une analyse granulométrique. Le principe de calcul de la surface spécifique externe, tel qu'utilisé en génie minier, considère les particules de sols comme de simples sphères. La surface spécifique totale (SS_{bet}) est mesurée à l'aide d'un appareil (type Flowsorb II-2300, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia) dont le fonctionnement est basé sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (1938). Le gaz utilisé est un mélange à 30% d'azote et 70% d'hélium. Enfin, la masse volumique exprimée en kg/L est mesurée par la méthode de déplacement liquide. On trouvera dans l'annexe I des informations et références sur les différentes méthodes analytiques et produits chimiques utilisés.

3.1.2 Méthodologie des essais d'adsorption et de désorption.

La méthode en cuvée est la méthode choisie pour tous les essais. Les sols sont mis en contact avec les solutions d'adsorption ou de désorption dans des éprouvettes en verre de 10 mL, fermées par des bouchons en teflon. Le mélange des éprouvettes est assuré par un culbuteur fonctionnant à faible vitesse (20 retournements à la minute).

La solution de dilution est la même pour tous les sols. C'est une solution aqueuse contenant de faibles quantités de chlorure de calcium (0.01 N $CaCl_2$) et de nitrure de sodium (150 mg/L NaN_3). Le $CaCl_2$ est ajouté pour améliorer la centrifugation et le NaN_3 pour maintenir des conditions abiotiques. Cette solution est dénommée solution standard.

On obtient l'isotherme d'adsorption en équilibrant pendant 48 h, une certaine masse de sol et un volume donné de la solution standard contenant le PCP ou le phénanthrène selon le cas. Le rapport de la masse de sol sur le volume de liquide est 1:5 pour le PCP et 1:10 pour le phénanthrène. Les essais sont faits en triplicata à cinq niveaux de concentrations initiales dans le liquide, allant de 2 à 10 ppm pour le PCP et de 0.2 à 1 ppm pour le phénanthrène. Les différents niveaux de concentrations initiales sont obtenus par dilution à partir d'une solution mère. Celle-ci est préparée à partir de la solution de dilution standard par ajout de sel de PCP pur (ou de phénanthrène) et de son isotope marqué au carbone 14. Le sel de PCP, le PCP marqué, le phénanthrène pur et marqué sont obtenus de la compagnie Sigma. Les puretés sont de 98 % pour le sel

de PCP et 99 % pour le phénanthrène. Les quantités de produits marqués qui sont ajoutées au départ sont fixées de manière à obtenir une activité initiale d'environ 10000 dpm par mL de solution pour le PCP, et 20000 dpm par mL pour le phénanthrène. Les concentrations de polluant dans le liquide (C_l) sont calculées à partir des activités résiduelles mesurées dans le surnageant des suspensions. La séparation des phases liquide et solide à la fin de la réaction est faite par centrifugation (7000 rpm, 10 min). La mesure des activités initiale et finale est faite avec la même procédure déjà décrite à la section 2.1.1 du chapitre 2. Pour chaque niveau de concentration initiale (C_{lo}), l'obtention de la concentration C_l permet de calculer la concentration, C_s, dans le sol, à l'équilibre. On obtient C_s par bilan de masse avec l'équation suivante:

$$C_s = \frac{V}{m} (C_{lo} - C_l) \qquad (3.1)$$

V est le volume de liquide et m la masse de sol.

L'ensemble des points (C_l, C_s) pour chaque niveau de concentration initiale, constitue l'isotherme d'adsorption.

Les isothermes de désorption sont obtenues par la méthode des dilutions successives. En partant des tubes pré-équilibrés, il s'agit de remplacer une partie du liquide contaminé par du liquide frais (solution de dilution). Cette séquence de dilution-équilibrage est répétée pendant au moins cinq étapes. La concentration dans le liquide, notée C_{li}, est mesurée à chacune des étapes. La concentration dans le sol, C_{si}, est calculée par le bilan de masse suivant.

$$C_{s_i} = C_{s_{i-1}} + \frac{1}{m} \{ C_{l_{i-1}} (V - \Delta V) - C_{l_i} V \} \qquad (3.2)$$

m est la masse de sol dans le tube, V le volume total de liquide.

ΔV est le volume purgé.

L'étape de réadsorption est réalisée après la désorption. Une solution concentrée de PCP ou de phénanthrène est ajoutée dans les tubes après la dernière purge de désorption. Les concentrations C_l et C_s sont obtenues de la même façon que précédemment par bilan de masse en tenant compte de l'apport supplémentaire de PCP par la solution concentrée.

La cinétique d'adsorption est obtenue par la mise en contact du sol avec la phase liquide contenant une concentration initiale C_{lo} de polluant. La méthode utilisée, dite "tube à tube", consiste à sacrifier des tubes (triplicata) à chacune des périodes d'échantillonnage. Cette méthode offre beaucoup de flexibilité. Les périodes d'échantillonnage retenues sont 2 min, 5 min, 10 min, 25 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h et 48 h (72 h pour le phénanthrène). Les concentrations résiduelles sont mesurées comme précédemment.

3.2 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.2.1 Caractérisation des sols

Les caractéristiques des sols utilisés sont résumées dans le tableau 3.1 qui suit.

Tableau 3.1 : Caractéristiques des sols utilisés.

SOLS	Till-1	Till-740N	Poly-1	Poly-2	Podzol-1	Podzol-2	Silt UM	Sable
f_{oc} (%)	0.52	0.43	3.88	2.01	2.38	3.42	0.46	0.05
pH	7.11	7.10	6.84	6.73	4.19	4.15	7.26	5.32
CEC (méq/100g)	7.55	8.03	18.3	14.1	0.31	0.41	8.57	0.12
Masse volumique	2.76	2.76	2.77	2.71	2.69	2.69	2.72	2.72
SS (m^2/g)	0.33	0.51	0.41	0.39	0.11	0.13	0.22	0.024
SS_{bet} (m^2/g)	11.4	12.3	6.11	5.17	9.09	8.68	9.08	1.21
Argile (%)	7.6	13.3	8.2	8.9	0.7	1.5	5.1	0.0
Silt (%)	40.1	42.6	53.2	38.0	41.4	42.3	31.0	2.0
Sable (%)	52.3	44.1	38.6	53.1	57.9	56.2	63.9	98.0

Les sols présentent une bonne variabilité sur les caractéristiques. La fraction de carbone organique (f_{oc}) varie de 0.05% pour le sable à 3.88% pour le sol Podzol-1; ce qui est bien représentatif de la plage de variation de la quantité de matière organique qu'on trouve ordinairement dans les sols. Trois des sols utilisés ont un pH très acide tandis les autres sont légèrement alcalins ou très légèrement acides avec un pH bien au delà du pKa du PCP (4.75). Le CEC varie de faible à moyen. La masse volumique, par

contre, a très peu varié, de 2.69 à 2.77 kg/L, malgré une grande différence observée de manière qualitative sur la masse volumique apparente. Cette dernière désigne la masse volumique mesurée en incluant dans le volume total, le volume occupé par l'air dans la matrice du sol. Quant à la surface spécifique totale, mesurée par la méthode BET (SS_{bet}), elle varie largement de 1.2 à 12.3 m^2/g de sol. On constate enfin pour la texture, que les sols contiennent relativement peu d'argile avec une quantité maximale de 13.3%. Cependant ils contiennent une forte proportion de fines due à la contribution du limon.

3.2.2 **Adsorption du PCP : équilibre**

Le modèle de Freundlich est utilisé dans un premier temps pour corréler les données sur l'équilibre. En rappel, ce modèle déjà présenté dans la revue bibliographique s'écrit:

$$C_s = K_f \, C_l^{\left(\frac{1}{n}\right)} \qquad (3.3)$$

C_s et C_l sont les concentrations du PCP à l'équilibre, respectivement dans le liquide et dans le sol. K_f et 1/n sont les constantes du modèle.

La figure 3.2.a présente les isothermes de Freundlich pour l'adsorption du PCP sur chacun des sols utilisés. Ces courbes d'équilibre sont aussi tracées de manière séparée pour chaque sol, à la figure A2.1 de l'annexe II.

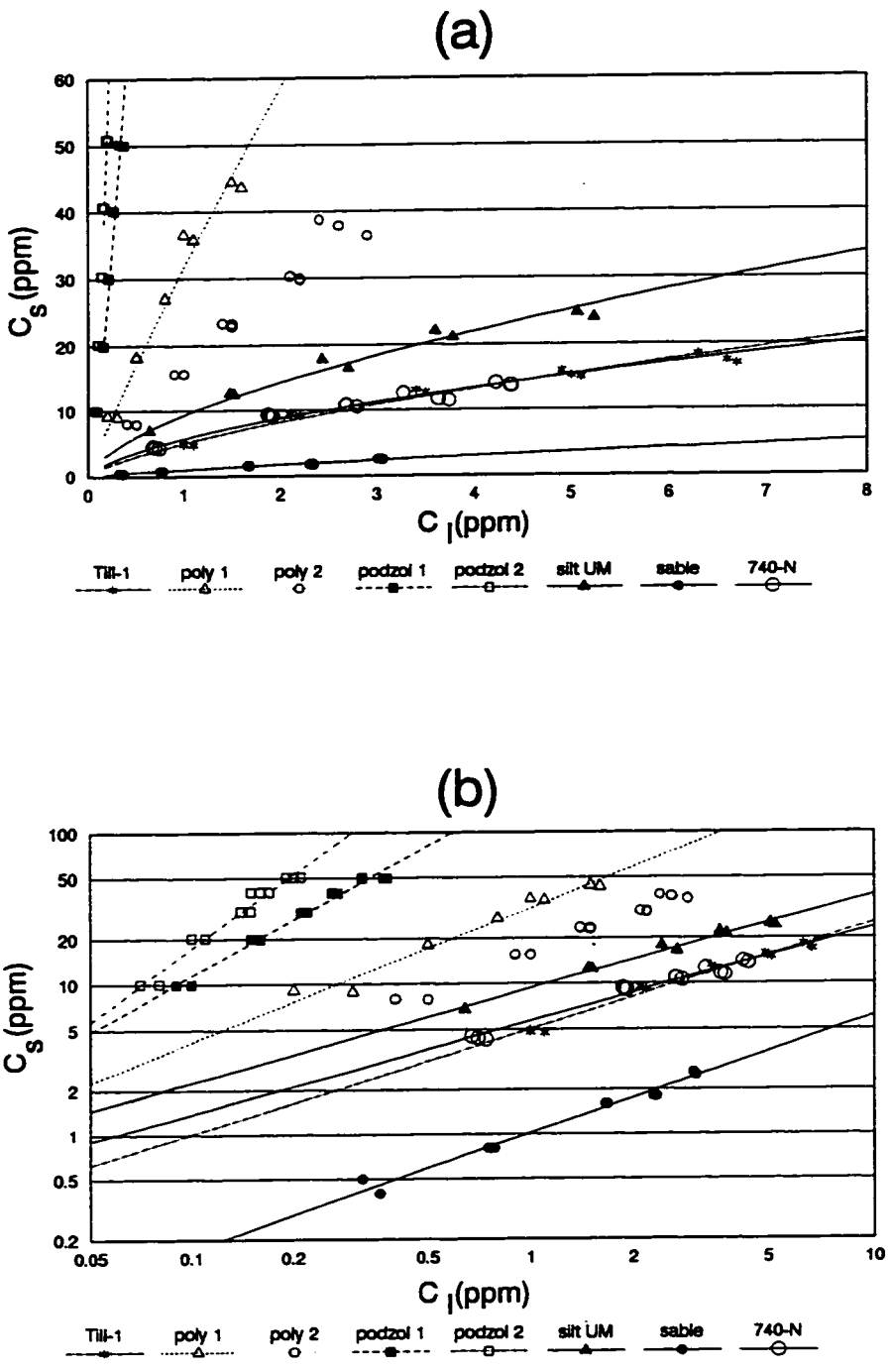


Figure 3.2 : Adsorption du PCP sur différents sols : isothermes de freundlich.
a) échelle linéaire, b) échelle logarithmique

On peut remarquer sur la figure 3.2.a que l'adsorption varie fortement d'un sol à l'autre.

La figure 3.2.b est une représentation de ces mêmes isothermes sur échelles log-log. Elle permet de mieux illustrer la variation de la constante 1/n obtenue de la pente des droites. Les paramètres statistiques d'ajustement du modèle de même que les constantes K_f et 1/n sont consignés dans la partie supérieure du tableau 3.2 qui suit.

Tableau 3.2 : Constantes d'équilibre pour l'adsorption du PCP.

SOLS	Till-1	Till-740N	Poly-1	Poly-2	Podzol-1	Podzol-2	Silt UM	Sable
MODÈLE DE FREUNDLICH								
K_f	5.5	6.0	31.6	16.4	157.3	540.7	9.8	1.0
1/n	0.63	0.56	0.80	0.83	1.08	1.46	0.57	0.82
σ(1/n)	0.03	0.03	0.04	0.02	0.05	0.08	0.03	0.04
R^2	0.98	0.97	0.98	0.99	0.98	0.97	0.99	0.97
$\sigma(C_e)$	1.07	1.01	1.10	1.05	1.09	1.12	1.06	1.11
MODÈLE LINÉAIRE								
K_d	3.05	3.54	30.68	14.45	140.9	232.2	5.50	0.86
$\sigma(K_d)$	0.13	0.16	0.87	0.35	3.09	9.3	0.37	0.02
R^2	0.79	0.69	0.94	0.95	0.96	0.88	0.70	0.95
$\sigma(C_e)$	2.12	1.83	3.24	2.33	2.81	5.18	3.64	0.17

La capacité d'adsorption des sols varie largement en fonction du type de sol. La constante K_f varie de 1 pour le Sable à 540 pour le sol Podzol-2.

Le coefficient de détermination est d'au moins 97% pour chacun des sols. L'erreur standard sur C_s, notée σC_s dans le tableau précédent, est d'environ 1ppm. L'isotherme de Freundlich a donc permis de modéliser l'équilibre d'adsorption du PCP avec une excellente précision.

Cependant, il a été constaté qu'il subsiste une dépendance entre les valeurs estimées des paramètres K_f et 1/n de chaque sol. Le tableau A2.1 de l'annexe II résume les valeurs de la constante de dépendance telle que obtenue avec le logiciel Sigma Plot™. L'estimation de la variable K_f est très sensible à la valeur de 1/n. Une faible variation sur cette constante peut se traduire par une forte variation de la valeur de K_f obtenue, sans trop altérer la précision du modèle. Les variations de K_f et de 1/n à travers les différents sols ne sont donc pas liées en totalité à la variabilité des caractéristiques du sol. Ce constat suggère de ne pas utiliser ces constantes pour identifier les paramètres influents du sol. Néanmoins le modèle de Freundlich sera préférablement utilisé dans les applications où on recherche une description mathématique précise des données. L'approximation par une fonction mathématique qui prédit bien est très utile pour faire des extrapolations ou pour comparer, par exemple, les profils des isothermes d'adsorption et de désorption pour un même sol. L'obtention d'un modèle mathématique précis, est également désirée dans les cas où l'isotherme d'adsorption constitue l'une des entrées requises dans un modèle plus global.

Le choix du modèle d'isotherme pour l'identification des paramètres influents du

sol doit se baser sur les trois critères suivants : la simplicité, la précision, et surtout la sensibilité des constantes du modèle à la variation des caractéristiques du sol.

Le choix s'est porté sur le modèle de partition constante qui s'écrit :

$$C_s = K_d\, C_l \qquad (3.4)$$

K_d est la constante de partition linéaire.

La figure 3.3 représente les isothermes obtenues pour le PCP avec le modèle linéaire.

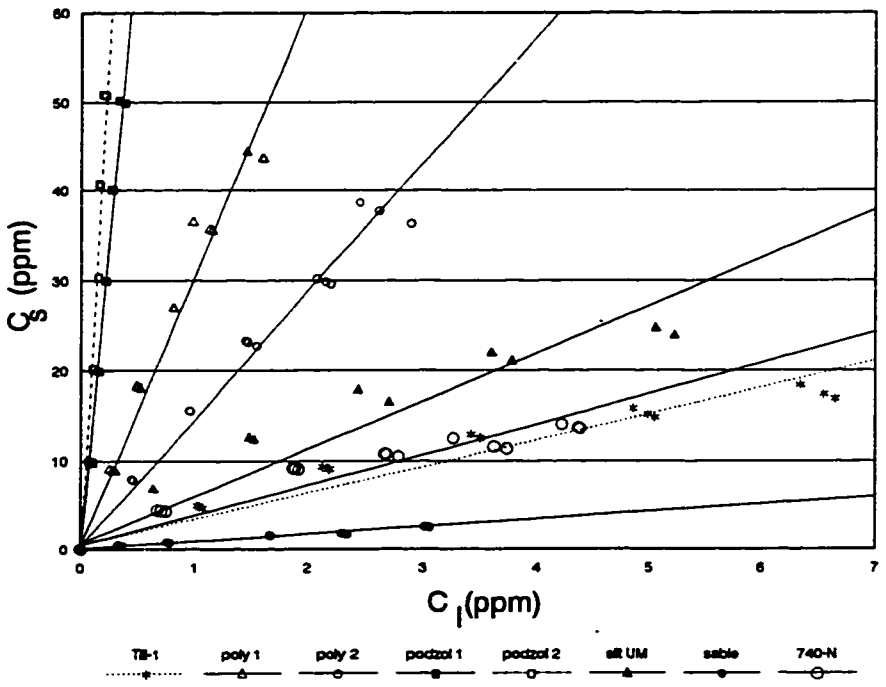


Figure 3.3 : Adsorption du PCP sur différents sols : isothermes linéaires.

La constante de partition K_d est obtenue par la pente des différentes droites sur la figure précédente. Elle est donnée dans la seconde partie du tableau 3.2 en même temps que les paramètres statistiques d'ajustement.

Ce modèle linéaire est très simple. Il permet, en plus, de contourner l'effet de la dépendance entre les paramètres du modèle, observé dans le cas de l'isotherme de Freundlich. Cependant il faut noter que la précision obtenue avec ce modèle, bien qu'acceptable est moins bonne que celle obtenue avec le modèle de Freundlich. La constante de partition linéaire, K_d, sera utilisée plus tard au paragraphe 3.2.5 pour quantifier l'influence des paramètres du sol sur l'adsorption des polluants.

3.2.3 **Adsorption du Phénanthrène : équilibre**

La figure 3.4.a représente les isothermes de Freundlich pour l'adsorption du phénanthrène sur chacun des sols utilisés. Ces courbes d'équilibre sont tracées séparément pour chaque sol, à la figure A2.2 de l'annexe II.

La figure 3.4.b est une représentation de ces mêmes isothermes sur des axes logarithmiques. La constante 1/n est donnée par la pente des droites sur cette figure.

Les paramètres statistiques d'ajustement du modèle, de même que les constantes K_f et 1/n sont donnés dans le tableau 3.3. Le coefficient de détermination, R^2, varie de 93 à 99%. L'erreur standard sur C_s, notée σC_s, est d'environ 1 ppm.

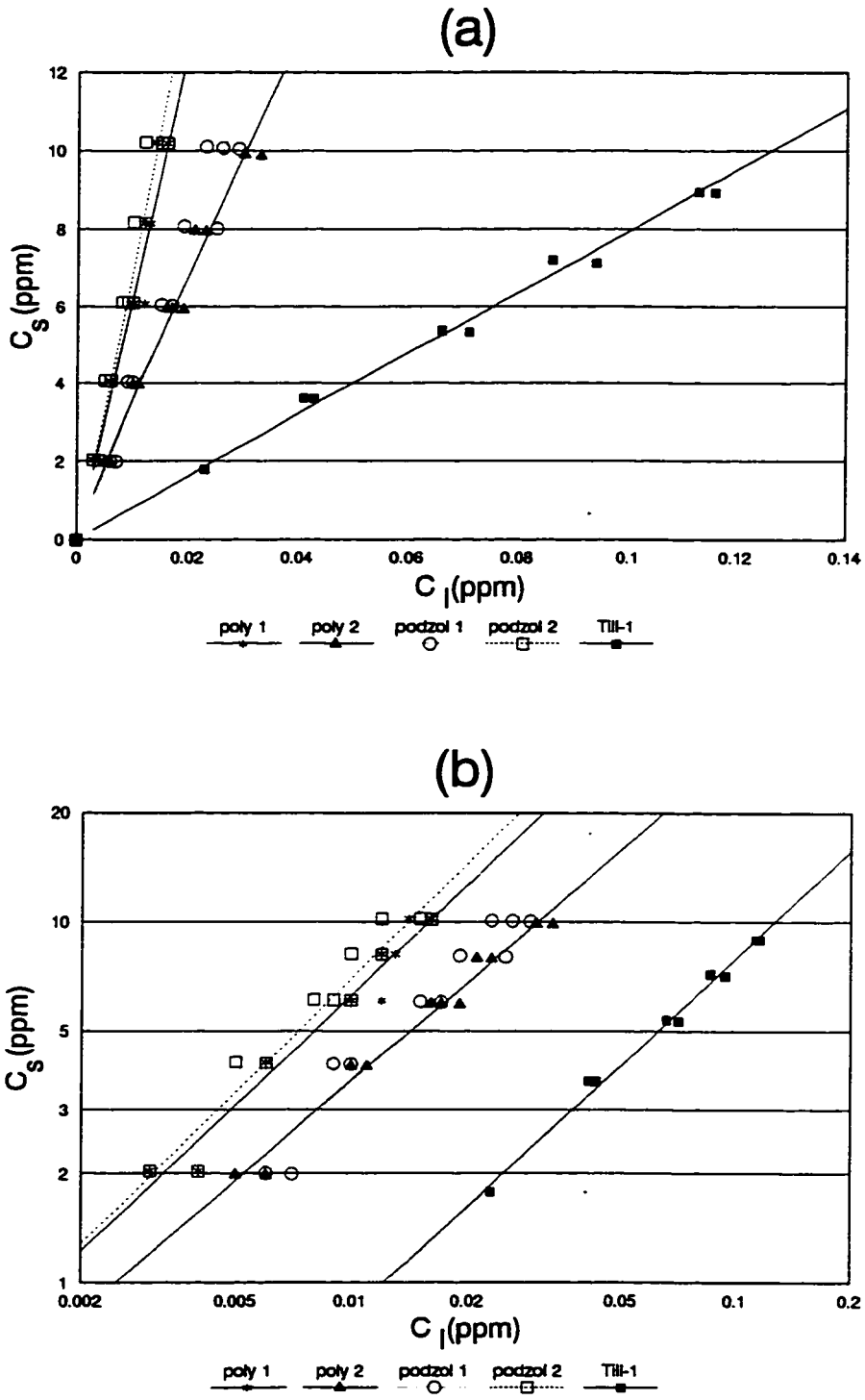


Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption du phénanthrène sur différents sols.
a) échelle linéaire, b) échelle logarithmique

La capacité d'adsorption varie largement en fonction du type de sol comme en témoignent les valeurs de K_f dans ce tableau et la figure 3.4.a. On note par ailleurs que, l'adsorption du phénanthrène est beaucoup plus forte que celle du PCP. La valeur de 1/n est d'environ 1 pour tous les sols. Cette remarque montre que l'utilisation d'un modèle linéaire suffirait pour décrire les isothermes du phénanthrène.

La partie inférieure du tableau 3.3 donne les constantes du modèle linéaire, de même que les paramètres statistiques d'ajustement. La constante K_d sera utilisée pour l'étude des paramètres influents du sol sur l'adsorption du phénanthrène.

Tableau 3.3 : Constantes d'équilibre pour l'adsorption du phénanthrène.

SOLS	Till-1	Poly-1	Poly-2	Podzol-1	Podzol-2
MODÈLE DE FREUNDLICH					
K_f	75.4	890.1	241.1	342.7	1033.0
1/n	0.98	1.10	0.91	1.03	1.08
σ(1/n)	0.05	0.08	0.04	0.07	0.10
R^2	0.99	0.95	0.98	0.95	0.93
$\sigma(C_e)$	1.05	1.14	1.09	1.14	1.18
MODÈLE LINÉAIRE					
K_d	79.2	639.0	335.7	374.5	702.5
$\sigma(K_d)$	1.0	18.0	10.0	12.2	23.8
R^2	0.99	0.95	0.95	0.93	0.92
$\sigma(C_e)$	0.25	0.09	0.64	0.78	0.83

3.2.4 Réversibilité des isothermes

Les sols Till-1, Poly-1, Poly-2, Podzol-1 et Podzol-2 ont été choisis pour étudier la réversibilité des isothermes, autant pour le pentachlorophénol que pour le phénanthrène. Les essais consistent à obtenir et comparer les isothermes d'adsorption et de désorption. Des essais supplémentaires de ré-adsorption ont été faits dans le cas du PCP qui sera présenté en premier.

La figure 3.5 présente les isothermes de désorption du PCP pour chacun des cinq sols étudiés. Il convient de rappeler que la méthode de désorption consiste à obtenir, par dilutions successives, les points d'équilibre en partant de deux points sur l'isotherme d'adsorption (temps d'équilibre : 48 à 72 h).

Les cinq sols ne se comportent pas tous de la même façon. Les sols podzoliques se comportent différemment des 3 autres sols. La répartition des points d'équilibre sur l'isotherme de désorption des trois premiers sols, Till-1, Poly-1 et Poly-2, est très régulière. Les points de la partie supérieure de la courbe se recoupent avec ceux de la partie inférieure, montrant ainsi que l'isotherme de désorption suit la même trajectoire pour les deux séries de points, indépendamment de la concentration initiale. L'isotherme de désorption est singulière et ne dépend pas de la concentration initiale. La figure 3.6 compare ces isothermes de désorption aux isothermes d'adsorption pour les sols Till-1, Poly-1 et Poly-2. Ces isothermes sont confondues. Ce qui permet de conclure que l'adsorption du PCP sur ces sols est réversible.

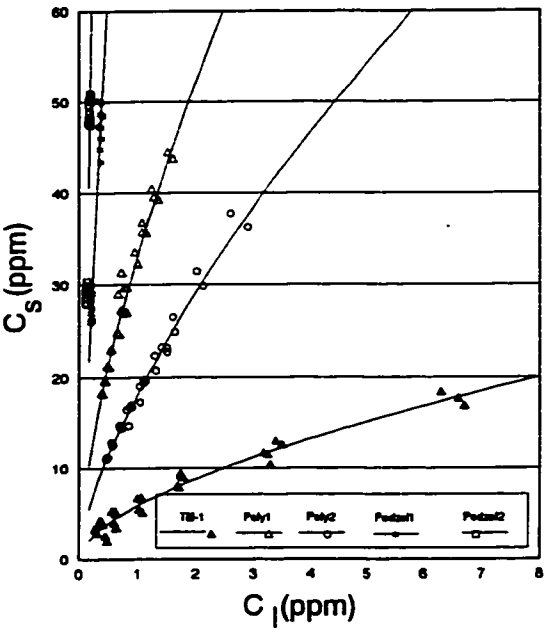


Figure 3.5 : Isothermes de désorption du PCP.

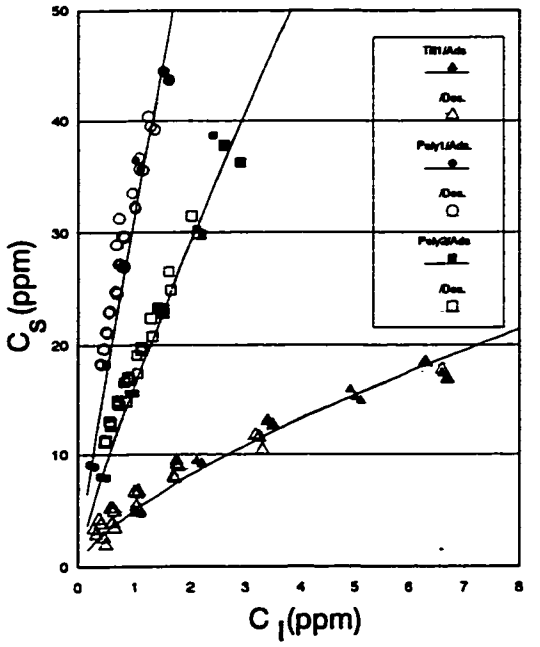


Figure 3.6 : Isothermes d'adsorption et de désorption du PCP : sols Till-1, Poly-1, et Poly-2.

La figure 3.7 représente les points d'équilibre pour la réadsorption du PCP sur les sols Till-1, Poly-1 et Poly-2. La configuration de ces points permet de conclure définitivement que la sorption du PCP sur ces trois sols est totalement réversible.

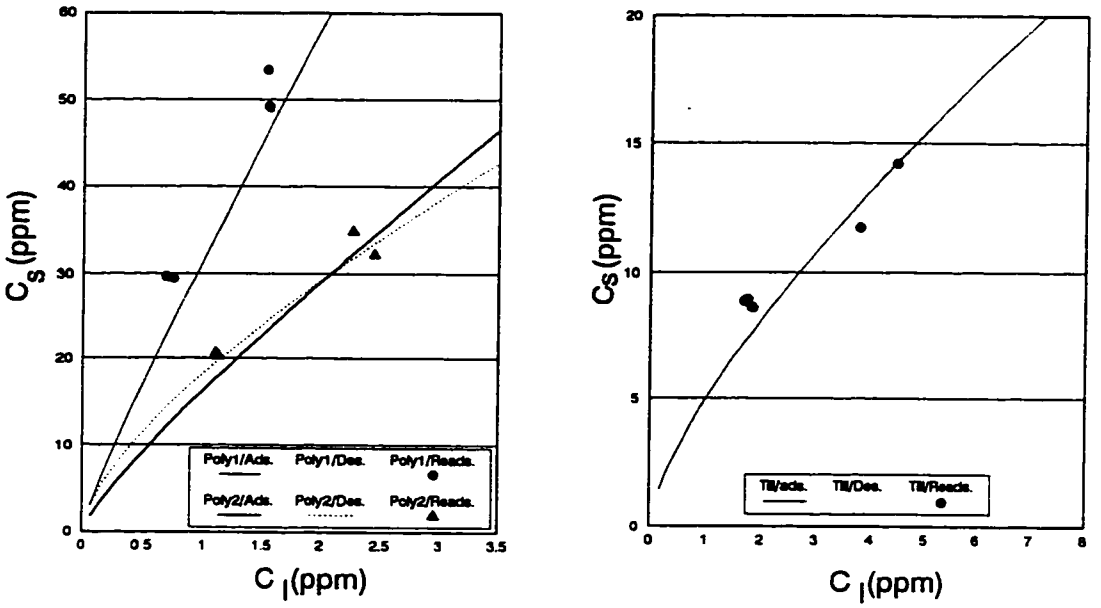


Figure 3.7 : Réadsorption du PCP sur les sols Till-1, Poly-1 et Poly-2.

La figure 3.5, présentée précédemment, révèle une distribution non uniforme des points d'équilibre, le long des isothermes de désorption, pour les sols Podzol-1 et Podzol-2. Cette stratification se voit mieux sur la figure 3.8 (page suivante) qui reprend séparément et à plus grande échelle les isothermes de désorption pour ces deux sols. On obtient une grappe de points autour du point initial d'équilibre à l'adsorption. Dans ce cas, il est problématique de parler d'isotherme de désorption pour les courbes reliant les nuages de points pour chaque sol.

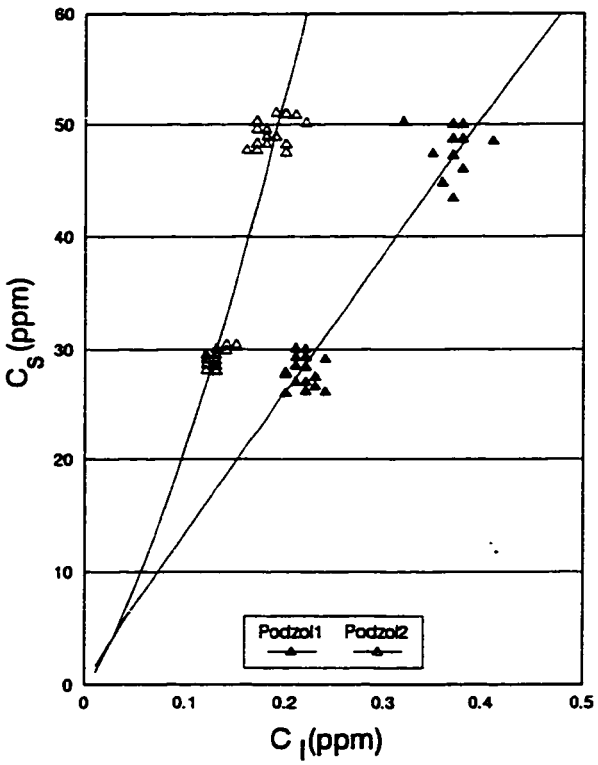


Figure 3.8 : Isothermes de désorption du PCP pour les sols Podzol-1 et Podzol-2.

On comprend mieux le comportement observé en considérant le développement qui suit. On y montre que ce phénomène est tout simplement relié aux conditions expérimentales généralement utilisées pour déterminer les isothermes de désorption. La méthode de détermination des isothermes de désorption consiste à obtenir différents points d'équilibre en procédant à des étapes de désorption successives comme décrit précédemment dans la section des méthodes.

Considérons un sol avec une isotherme de désorption linéaire, de constante K_d. Le sol contient une concentration initiale de polluant, notée C_{so}. Pour la première étape

de désorption, l'expression de la concentration de polluant dans le liquide (C_{l1}) s'obtient par bilan de masse à l'équilibre. Elle s'écrit:

$$C_{l_1} = \frac{C_{so}}{K_d(1 + \frac{1}{K_d\rho})} \qquad (3.5)$$

(ρ) est le rapport de la masse de sol par le volume de liquide (g/mL).

On suppose que le liquide dans le système est purgé et renouvelé entièrement entre les étapes de désorption. Alors, la concentration de polluant dans le liquide à la deuxième étape de désorption est donnée par l'expression suivante:

$$C_{l_2} = \frac{C_{s1}}{K_d(1 + \frac{1}{K_d\rho})} = \frac{C_{so}}{K_d(1 + \frac{1}{K_d\rho})^2} \qquad (3.6)$$

C_{s1} est la concentration à l'équilibre dans le solide pour la première étape de désorption.

De la même façon, on peut trouver l'expression de la concentration dans le liquide à une étape, n, quelconque de la désorption. Elle s'écrit:

$$C_{l_n} = \frac{C_{so}}{K_d(1 + \frac{1}{K_d\rho})^n} \qquad (3.7)$$

En définissant le pas, P, comme étant le rapport des concentrations liquides aux étapes n-1 et n de la désorption successive, on obtient:

$$\frac{C_{l_{n-1}}}{C_{l_n}} = P = \frac{1}{(1 + \frac{1}{K_d \rho})} \qquad (3.8)$$

P est une fonction de ρ et de K_d. Pour K_d très grand, le pas se resserre et tend vers 1. Dans ce cas la concentration liquide à l'étape n se distingue difficilement de la concentration liquide à l'étape précédente n-1. A la limite, la résolution devient nulle. On définit la résolution par la capacité de distinguer deux points sur l'isotherme de désorption. On obtient alors un nuage de points dont la distribution est aléatoire, tenant compte de la sensibilité de l'appareil de mesure des concentrations dans le liquide. C'est exactement le cas des sols podzoliques. Les données obtenues avec la désorption de ces sols ne permettent donc pas de conclure sur la réversibilité. Elles informent seulement sur la difficulté à désorber le PCP de ces sols; ce qui n'est pas nouveau, les mêmes informations ont été déjà obtenues avec les isothermes d'adsorption.

La figure 3.9 simule la variation du pas P en fonction de ρ, pour Kd variant de 1 à 250. La représentation est faite sur des axes logarithmiques.

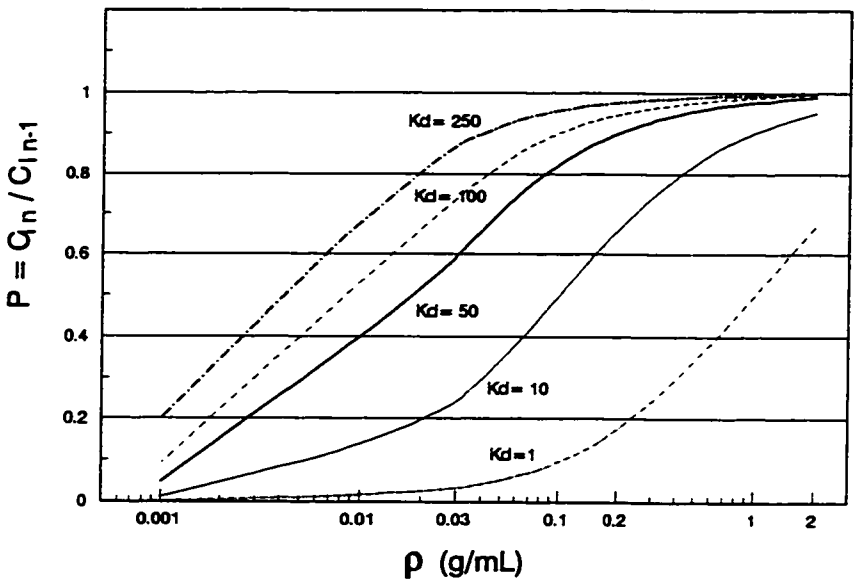


Figure 3.9 : Variation du pas de désorption en fonction de ρ.

Pour des sols très sorbants (K_d > 50), la figure 3.9 montre que l'utilisation des valeurs courantes de ρ (généralement autour de 0.2) ne permet pas d'obtenir un pas acceptable. La valeur de ρ doit être choisie dans l'objectif d'obtenir un pas convenable. Pour K_d fixé, seul le choix de ρ permet de fixer le pas.

Les expériences de désorption dans la littérature sont généralement faits avec un rapport ρ fixe égal à 0.2. Le protocole de traitabilité développé par Smith et Nakles (1989) suggère d'utiliser des rapports allant de 0.25 à 0.03. Ces rapports, comme le montre la figure 3.9, peuvent s'avérer inadaptés pour des sols à forte capacité d'adsorption. Certains auteurs ont dû travailler avec des systèmes très dilués avant d'obtenir une résolution suffisante sur les données. Karickhoff (1980) a utilisé des

valeurs de ρ allant de 0.005 à 0.0005 (soit de 1:200 à 1:2000) pour l'étude de la cinétique de désorption des HAP. Di-Toro et Horzempa (1982) ont utilisé des valeurs aussi faibles que 0.00005 (soit 1:20000) pour étudier la désorption des BPC.

La valeur de ρ fixée dans les conditions expérimentales détermine la capacité des données recueillies à éclairer l'expérimentateur sur les phénomènes de désorption et de réversibilité. Cet impact majeur que peut avoir la valeur de ρ utilisée suggère de développer un critère plus général qui peut garantir le succès des expériences de désorption.

Il est préférable d'obtenir des pas de désorption compris entre 0.75 et 0.35. Le pas idéal est P = 0.5. Avec ce pas, on obtient une décroissance de moitié de la concentration de polluant dans le liquide, entre deux étapes de désorption successives. Pour P = 0.5, la résolution de l'équation 3.6 aboutit à l'équation suivante:

$$K_d \rho = 1 \qquad (3.9)$$

Cette équation permet de choisir la valeur du rapport, masse de sol par volume d'eau, la plus adaptée pour les expériences de désorption. On propose de l'appeler critère du "Karo". K_d peut être obtenue d'avance par des essais d'adsorption ou par des corrélations empiriques.

Les essais de désorption précédemment décrits ont été tous effectués, avec ρ = 0.2, comme généralement suggéré dans la littérature. Dans ces conditions, la forte adsorption du PCP sur les sols podzoliques ne permet pas de recueillir des données capables de fournir une évaluation quantitative de la réversibilité. Néanmoins, les données obtenues signifient une incapacité de traiter de tels sols par les procédés de lavage et de biodégradation, où on cherche à utiliser le moins d'eau possible, donc fonctionnant avec des valeurs de ρ élevées d'au moins 0.2. En pratique cela équivaut à considérer l'adsorption du PCP sur ces deux sols comme étant complètement irréversible.

La remarque précédente met fin à l'analyse des données de désorption pour le PCP. La discussion qui suit porte maintenant sur le phénanthrène.

La figure 3.10 représente les isothermes de désorption pour le système Till-1 et phénanthrène. La figure comporte deux isothermes de désorption. Le trajet suivi pendant la désorption dépend de C_{si}, la concentration initiale de phénanthrène dans le sol. Il subsiste également une concentration résiduelle, $C_{s,irr}$, à la fin de chaque série de désorption. Cette quantité résiduelle de polluant est considérée comme irréversiblement adsorbée. Elle varie avec la concentration initiale, C_{si} (Davidson et al, 1975; Di-Toro et Horzempa, 1982). La dépendance de l'isotherme de désorption sur C_{si} est interprétée par Di-Toro et Horzempa (1982) comme un signe de réversibilité partielle. Le tableau 3.4 résume les constantes du modèle de partition linéaire ajusté à chacune des isothermes d'adsorption et de désorption, de même que les concentrations résiduelles projetées.

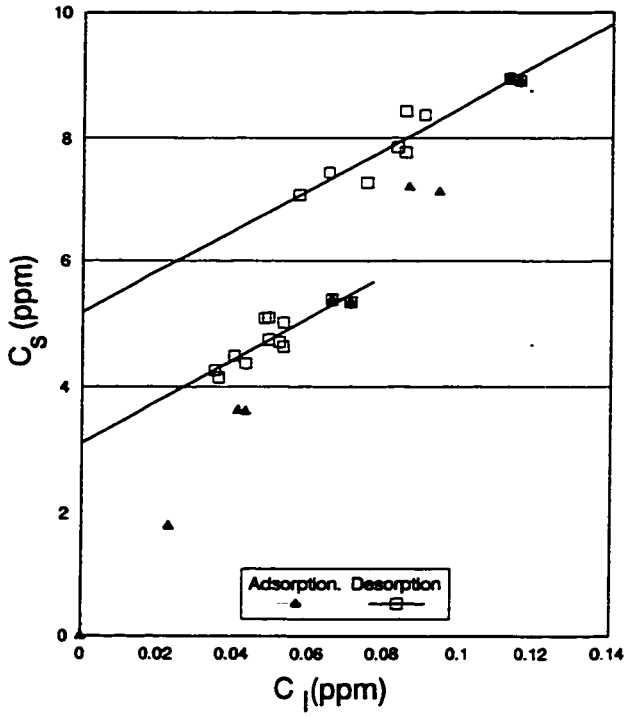


Figure 3.10 : Désorption du phénanthrène pour le sol Till-1.

Tableau 3.4 : Sol Till-1 : constantes d'adsorption et de désorption du phénanthrène.

	K_d (L/kg)	$C_{s,irr}$ (ppm)	$C_{s,irr}$ / C_{si}	R^2
ADSORPTION	77.5			0.99
DÉSORPTION : C_{si} = 8.94 ppm	33.1	5.2	0.581	0.88
DÉSORPTION : C_{si} = 5.37 ppm	34.0	3.1	0.577	0.80

C_{si} est la concentration initiale de phénanthrène dans le sol
$C_{s,irr}$ est la concentration résiduelle dans le sol
R^2 est le coefficient de corrélation (modèle d'isotherme linéaire)

Le comportement qui vient d'être observé pour le système Till-phénanthrène diffère de celui noté pour le PCP, avec les sols Till-1, Poly-1 et Poly-2 dont les isothermes sont considérées comme totalement réversibles. Il diffère aussi du cas des sols podzoliques pour lesquels l'adsorption du PCP est pratiquement irréversible.

La description mathématique des isothermes de désorption dans un tel cas nécessiterait l'utilisation de plusieurs équations dont le nombre varierait selon le nombre de points origine considérés sur l'isotherme d'adsorption. Ce genre de description ne facilite pas la généralisation et la comparaison entre différents systèmes sol-polluants.

Di-Toro et Horzempa (1982) ont développé une méthode concise et unifiée pour l'interprétation des essais d'adsorption-désorption. Ces auteurs supposent que le composé adsorbé par le sol se compose de deux fractions. La première fraction est réversiblement adsorbée tandis que la seconde fraction est fortement résistante à la désorption. Les quantités relatives de ces deux fractions varient et peuvent être plus ou moins importantes. Dans le cas des isothermes réversibles, la fraction irréversiblement adsorbée est nulle. Chacune des deux fractions est décrite par une relation distincte telle que donnée par les équations suivantes :

$$C_{s,rev} = K_{d,rev} * C_l \qquad (3.10)$$

$$C_{s,irr} = K_{d,irr} * C_l \qquad (3.11)$$

Les indices (rev) et (irr) réfèrent respectivement aux fractions réversible et irréversible.

On peut remarquer sur le tableau 3.4 que la pente, K_d, est identique pour les deux isothermes de désorption de même que le rapport des concentrations résiduelles et initiales dans le sol, $C_{s,irr}$ / C_{si}. Le rapport $C_{s,irr}$ / C_{si} est une constante invariable par rapport à C_{si}, ce qui concorde avec la proportionnalité entre $C_{s,irr}$ et C_{si} observée par Di-Toro et Horzempa (1982).

On constate avec le rapport $C_{s,irr}$ / C_{si} qu'en moyenne 58% du phénanthrène se retrouve irréversiblement adsorbé par le sol Till-1. Pendant la désorption, l'augmentation de la concentration de polluant dans le liquide est uniquement due à la solubilisation de la fraction réversible. La constante de partition pour la fraction réversible correspond donc à la pente commune des isothermes de désorption sur la figure 3.10. On obtient $K_{d,rev}$ = 33.5 pour ce sol.

Il reste maintenant à déterminer la constante $K_{d,irr}$.

Comme précédemment noté, $C_{s,irr}$ dépend directement de la concentration C_{si}, laquelle est directement reliée à la concentration C_l dans le liquide par l'intermédiaire de l'isotherme d'adsorption. $C_{s,irr}$ telle que définie par l'équation 3.11 est donc donnée par la relation suivante:

$$K_{d,irr} = \frac{C_{s,irr}}{C_l} = \left(\frac{C_{s,irr}}{C_{si}}\right) * K_{d,ads} \qquad (3.12)$$

La constante de partition à l'adsorption ($K_{d,ads}$) et le rapport ($C_{s,irr}/C_{si}$) s'obtiennent facilement à partir des données d'adsorption-désorption. Pour le sol Till-1, ces valeurs sont consignées dans le tableau 3.4 précédent. La valeur de $K_{d,irr}$ calculée pour ce sol est de 44.9.

Dans le cas des sols où l'adsorption est partiellement réversible, les calculs visant à déterminer le pas de désorption utilisent les mêmes équations que pour des isothermes réversibles (équations 3.3 à 3.6). Par contre, la constante de partition à utiliser est la constante de désorption réversible, $K_{d,rev}$. De même, la concentration initiale à considérer est $C_{s,rev}$.

Le calcul du pas pour le sol Till-1 avec $\rho = 0.1$ et $K_{d,rev} = 33.5$ donne un pas P de 0.77. Ce qui justifie la bonne résolution obtenue. Le critère du "Karo" n'est donc pas contredit.

Seulement, il peut être difficile d'obtenir, à l'avance, la valeur de $K_{d,rev}$ nécessaire pour calculer ρ de l'expérimentation. Dans ce cas, la solution suggérée consiste à utiliser la valeur estimée de $K_{d,ads}$ comme ordre de grandeur. Cette valeur constitue le maximum que peut atteindre $K_{d,rev}$ qui varie de $K_{d,ads}$ dans le cas d'une isotherme réversible à près de zéro pour une isotherme irréversible.

Dans le cas où l'adsorption est presque complètement irréversible (cas illustré avec la figure 3.11), on s'attend à ce que la concentration $C_{s,rev}$ tende vers zéro. Ce qui résulte en une isotherme de désorption presque horizontale. Ce qui signifie aussi que $K_{d,rev}$ devient très faible et qu'un ρ tel que celui utilisé dans nos expériences convient parfaitement. Mais dans ces conditions, le choix judicieux de ρ ne suffit plus pour obtenir la résolution désirée, à cause de la faiblesse de la concentration $C_{s,rev}$. L'observation d'isothermes de désorption qui tendent vers l'horizontale constitue donc un autre indice qui permet de conclure à une irréversibilité totale. C'est apparemment le cas des isothermes de désorption du phénanthrène pour les sols Poly-1, Poly-2, Podzol-1 et Podzol-2, présentées à la figure 3.12.

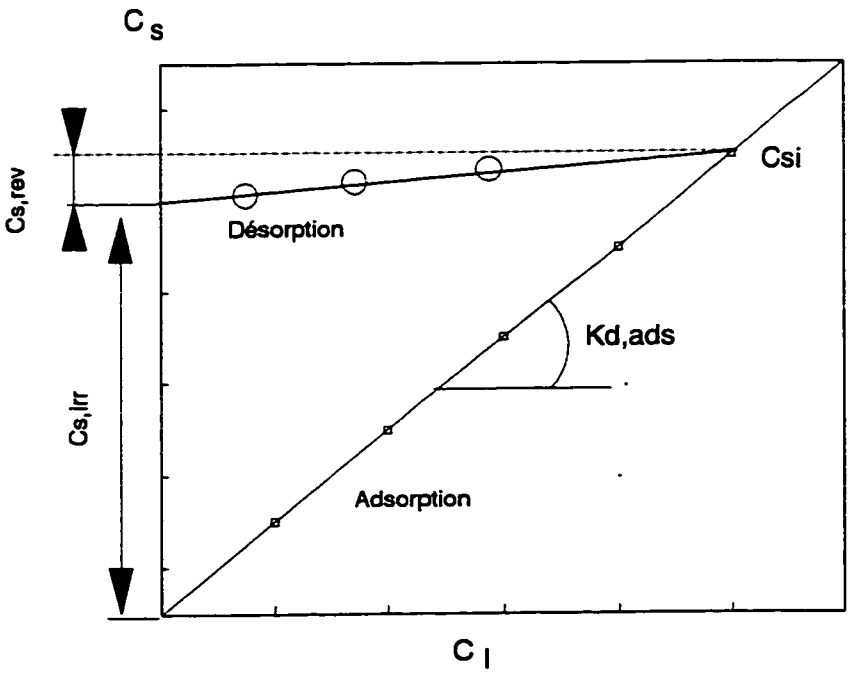


Figure 3.11 : Illustration d'un cas de forte irréversibilité.

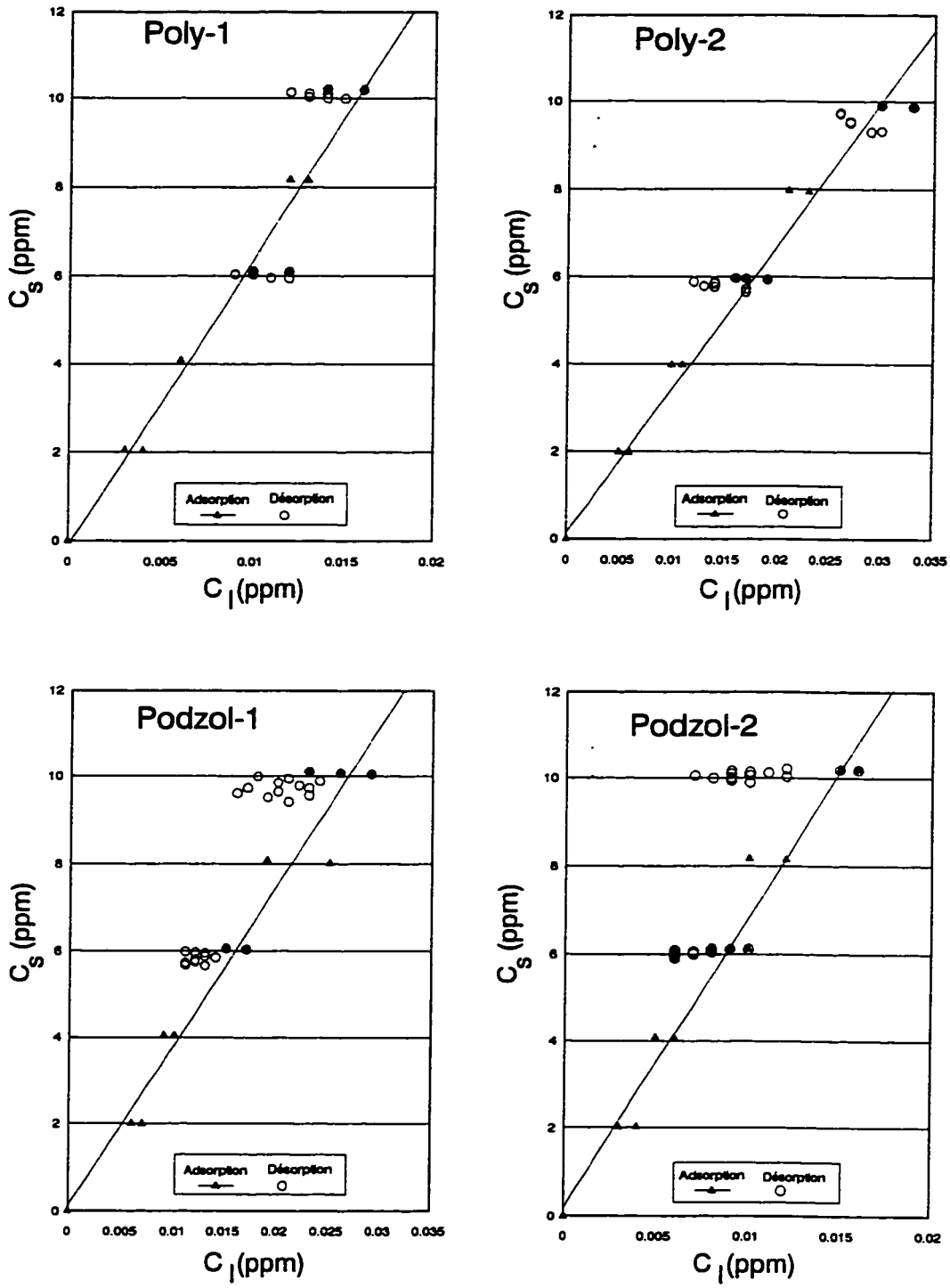


Figure 3.12 : Désorption du phénanthrène pour les sols Poly-1, Poly-2, Podzol-1 et Podzol-2.

Il ne serait pas pertinent de vouloir calculer la pente réelle de telles isothermes de désorption, à cause de l'imprécision prévue d'avance sur les données et l'inutilité de connaître la constante $K_{d,rev}$.

L'analyse faite précédemment sur le cas hypothétique présenté et commenté avec la figure 3.11 permet de conclure que l'adsorption du phénanthrène sur les sols Poly-1, Poly-2, Podzol-1 et Podzol-2 est fortement irréversible.

A ce stade de l'étude, deux remarques s'imposent. Tout d'abord, les différents systèmes étudiés (PCP et phénanthrène) ont manifesté un comportement très variable allant de l'irréversibilité à la réversibilité totale. Les systèmes pour lesquels on a observé une irréversibilité totale sont tous associés à une forte constante d'adsorption. Les systèmes avec des K_d relativement faibles se sont révélés comme totalement réversibles tandis que l'irréversibilité partielle a été observée dans un cas où la valeur de K_d peut-être considérée comme intermédiaire. A la lumière de ces constats, il semblerait que les irréversibilités se manifestent de plus en plus quand la constante d'adsorption K_d augmente.

En second lieu, la méthode d'analyse proposée par Di-Toro et Horzempa, permet de caractériser la réversibilité à l'aide de deux constantes, uniquement: $K_{d,rev}$ et $K_{d,irr}$. Le concept introduit par ces auteurs ouvre un débat sur la fraction ultimement accessible des polluants contenus dans les sols contaminés. Cette fraction détermine le risque pour

un sol de voir ses contaminants libérés dans l'environnement. Ce concept pourrait donc fortement influencer les considérations sur les normes, les méthodes de disposition et de traitement des sols. De plus, il fournit un excellent outil pour étudier l'influence du temps d'incubation (âge de la contamination) et des caractéristiques du sol sur la fraction de polluant irréversiblement adsorbée.

Finalement, pour clore l'étude sur les irréversibilités, les principaux points à retenir sont réunis dans le résumé suivant:

- l'étude a porté sur dix systèmes impliquant 5 sols et deux types de polluant.
- l'adsorption du PCP s'est révélé complètement réversible pour trois des cinq sols et pratiquement irréversible pour les deux autres.
- l'adsorption du phénanthrène, par contre, est totalement irréversible pour tous les sols étudiés, sauf pour le sol Till-1 qui affiche une réversibilité partielle.
- il semblerait que les irréversibilités se manifestent de plus en plus quand la constante d'adsorption K_d augmente.
- le critère développé constitue un outil précieux pour la réussite des expériences de désorptions successives dont les isothermes sont considérées comme généralement difficiles à générer.
- enfin, le critère du "Karo" jumelé avec le concept de Di-Toro et Horzempa devrait relancer la recherche sur des questions restées jusque là sans réponses, comme la quantification des fractions irréversiblement adsorbées et la compréhension de l'effet de l'âge de la contamination sur la disponibilité des polluants.

3.2.5 Modélisation de la constante de partition en fonction des caractéristiques du sol.

Il s'agit maintenant d'identifier les paramètres influents et de proposer un modèle de prédiction de la constante d'équilibre en fonction des caractéristiques du sol.

La comparaison des isothermes linéaire et de Freundlich pour la modélisation de l'équilibre d'adsorption a suggéré d'utiliser la constante K_d comme variable de réponse plutôt que les constantes K_f et 1/n. Ce choix était essentiellement justifié par la dépendance observée entre K_f et 1/n. La fonction f recherchée doit s'écrire:

$$K_d = f(CEC,\ pH,\ f_{oc},\ SS_{bet},\ \%argile,\ etc...) \quad \textbf{(3.13)}$$

Idéalement, l'identification de paramètres influents sur une variable de réponse se fait mieux dans une expérience avec des paramètres contrôlés. Ce contrôle est quasi-impossible pour les caractéristiques du sol. Dans le cas de variable non contrôlés, la régression multiple constitue l'outil privilégié pour l'analyse et l'identification des facteurs influents. Il mène à l'obtention d'un modèle empirique. L'utilisation d'un tel outil nécessite cependant des études préalables sur le conditionnement des données. Ce conditionnement a pour objectif de repérer les interdépendances entre les variables du sol de manière à restreindre le modèle à un nombre minimal de paramètres. Un premier

effort a été fait dans le choix des sols utilisés afin d'obtenir une bonne variabilité des caractéristiques. Belsley et al (1980), dans le livre intitulé "Regression diagnostics" fournissent des outils simples d'utilisation qui permettent d'identifier les sources de colinéarité. L'essentiel de la méthode est résumée à l'annexe III. L'option "COLLIN" de la procédure "REG" du logiciel d'analyse statistique SAS™ permet de faire les calculs requis pour ce diagnostique. L'option "CORR" fournit la matrice de corrélation des variables et permet de compléter l'analyse de colinéarité.

Le programme SAS utilisé (annexe IV) vise à déterminer le modèle de prédiction de la constante K_d d'abord pour le PCP et ensuite pour le phénanthrène. Les résultats détaillés du programme sont également consignés dans l'annexe IV.

Le tableau A4.1 (annexe IV) est la sortie produite par SAS pour le diagnostic de la dépendance entre les paramètres du sol. Ce premier diagnostic est basé sur le modèle linéaire de la constante K_d du PCP, incluant tous les paramètres du sol. L'interprétation de ce tableau selon les critères de colinéarité de Belsley et al (1980), révèle une dépendance entre les variables suivantes : pH, CEC, SS, %Argile et % Silt. Les variables $\%f_{oc}$ et SS_{bet} ne sont pas impliqués dans la colinéarité. Trois variables au maximum suffiraient donc pour écrire le modèle de prédiction de la constante K_d du PCP, soit $\%f_{oc}$, SS_{bet}, et un des paramètres du groupe dépendant. Ce constat s'est confirmé avec les résultats, obtenues à l'aide l'option "RSQUARE" de la procédure "REG", exposés plus loin.

La puissance du test de colinéarité est tout de même très limitée compte tenu du nombre restreint d'observation (9 sols dans le cas du PCP et 5 dans le cas du phénanthrène). L'utilisation des données de la littérature a permis de rassembler les caractéristiques de 86 sols de diverses origines. Cette base de données est tabulée à l'annexe IV (tableau A4.2). La procédure "CORR" appliquée à ces données permet de calculer la corrélation existant entre deux paramètres quelconques des sols. Elle donne également la probabilité de signification de ces corrélations. En tenant compte de la corrélation et de la probabilité de signification sur la matrice de corrélation obtenue (tableau A4.3, annexe IV), on constate que les variables CEC, %Argile et $\%f_{oc}$ sont très corrélés. Les corrélations notées entre plusieurs autres couples de variables atteignent facilement 25 %. Par exemple la fraction de carbone organique est liée à 36% au sable, 30% au silt et à 22% à l'argile. Ce comportement témoigne encore une fois de la complexité de la nature des sols où il sera difficile de généraliser. Une remarque intéressante se dégage pourtant de ce semblant de désordre. Pas une seule fois il n'a été question de relation entre le pH et la fraction de carbone organique. La corrélation de ces deux facteurs est nulle, aussi bien pour les sols utilisés dans cette étude que pour l'ensemble des sols de la littérature. On peut donc conclure que le pH des sols est indépendant de la quantité de matière organique qu'ils contiennent. Connaissant l'effet du pH sur le comportement du PCP, on peut substituer ce paramètre avec la variable ϕ qui représente la fraction de PCP non ionisée.

L'option "RSQUARE" de la procédure "REG" fournit les coefficients de

corrélation de chacun des modèles linéaires possibles. Elle donne la liste des modèles contenant un paramètre à la fois, deux paramètres à la fois et ainsi de suite. Le tableau 3.5 suivant est la sortie produite par SAS. Il donne, pour le PCP, les coefficients de corrélation des trois meilleurs modèles linéaires dans chacun des cas où ces derniers contiennent 1, 2, 3 ou 4 paramètres. Les mêmes types de données sont représentés au tableau 3.6 pour le phénanthrène. Dans le cas du PCP (tableau 3.5), la corrélation maximale atteint 92% en utilisant seulement les deux paramètres ϕ et $\%f_{oc}$. Cette corrélation n'augmente par la suite que très peu avec l'ajout de paramètres supplémentaires. Dans le cas du phénanthrène (tableau 3.6), la corrélation atteint 94% avec l'utilisation d'un seul paramètre qui est la fraction de carbone organique ($\%f_{oc}$).

Tableau 3.5 : Sortie produite par SAS pour l'option "Rsquare", cas du PCP.

Nombre de paramètres dans le modèle	R^2	Liste des variables dans le modèle
1	0.86787401	PHI
1	0.43825939	FOC
1	0.26796662	CEC
2	0.92400462	FOC PHI
2	0.92127134	PHI SILT
2	0.91646072	PHI CEC
3	0.95206951	FOC CEC SILT
3	0.93706936	FOC PHI SILT
3	0.93274899	FOC PHI SSBET
4	0.95221016	FOC CEC SS SILT
4	0.95216708	FOC PHI CEC SILT
4	0.95211851	FOC CEC SSBET SILT

Tableau 3.6 : Sortie de SAS pour l'option "Rsquare", cas du phénanthrène.

Nombre de paramètres dans le modèle	R^2	Liste des variables dans le modèle
1	0.94407739	FOC
1	0.37853431	ARG
1	0.28797986	SSBET
2	0.95987480	FOC CEC
2	0.95427010	FOC SSBET
2	0.95362267	FOC PH
3	0.99959346	FOC SS ARG
3	0.99535934	PH CEC ARG
3	0.98576137	FOC PH ARG
4	1.00000000	PH SS ARG SILT
4	1.00000000	PH SS SSBET ARG
4	1.00000000	PH CEC SSBET SILT

Le tableau 3.7 de la page suivante concerne le PCP et donne la sortie produite par SAS pour l'analyse du modèle à deux paramètres (ϕ et $\%f_{oc}$) pour le PCP. Ce modèle s'écrit:

$$K_d = -13.4 + 15.1 * \%f_{oc} + 193.2 * \phi \qquad (3.14)$$

Tableau 3.7 : Modèle linéaire de K_d pour le PCP (ordonnée à l'origine non nulle)

SORTIE PRODUITE PAR SAS

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	2	50111.9	25055.9	36.476	0.0004
Error	6	4121.4	686.9		
C Total	8	54233.4			

Root MSE	26.20907	**R-square**	**0.9240**
Dep Mean	48.00444	Adj R-sq	0.8987
C.V.	54.59716		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
INTERCEP	1	**-13.4**	12.7	-1.055	0.3320
FOC	1	**15.07**	7.16	2.105	0.0799
PHI	1	**193.18**	31.19	6.193	0.0008

La probabilité associée à l'ordonnée à l'origine est de 0.33. Elle est suffisamment élevée par rapport au seuil de probabilité conservateur de 0.15. Ce qui signifie qu'il faut considérer cette ordonnée comme non significative et rejeter ce modèle. L'analyse du modèle avec une ordonnée à l'origine nulle est donnée dans le tableau 3.8. Elle associe une probabilité de 0.11 au $\%f_{oc}$ et de 0.0005 à ϕ. Ces probabilités sont considérées

comme acceptables. On peut définitivement conclure que les paramètres déterminants pour l'adsorption du PCP sont les facteurs % f_{oc} et ϕ qui est directement relié au pH. Dans le modèle avec une ordonnée à l'origine nulle, ces deux paramètres expliquent 93.4% de la variabilité observée sur la constante K_d.

Tableau 3.8 : Modèle linéaire de K_d pour le PCP (ordonnée à l'origine nulle).

SORTIE PRODUITE PAR SAS

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	2	70087.1	35043.5	50.205	0.0001
Error	7	4886.0	698.0		
U Total	9	74973.2			

Root MSE	26.4	**R-square**	**0.9348**
Dep Mean	48.0	Adj R-sq	0.9162
C.V.	55.0		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
FOC	1	**10.6**	5.8	1.820	0.1116
PHI	1	**190.1**	31.3	6.073	0.0005

Les constantes du modèles s'obtiennent à partir du tableau 3.8 précédent.

Le modèle linéaire avec une ordonnée à l'origine nulle s'écrit donc:

$$K_d = 10.6 * \%f_{oc} + 190.1 * \phi \qquad (3.15)$$

Cette relation permet de mettre en relief l'importance relative de l'effet du pH comparé à l'effet de la fraction de carbone organique.

La même démarche d'analyse a été tenue dans le cas du phénanthrène. L'ordonnée à l'origine est également non significative. L'analyse du modèle avec une ordonnée à l'origine nulle est donnée au tableau 3.9. Elle montre que la fraction de carbone organique ($\%f_{oc}$) explique à elle seule 98% de la variabilité sur la constante K_d. Le phénanthrène n'est pas sensible au pH. Le modèle retenu dans ce cas s'écrit :

$$K_d = 17700 * \%f_{oc} \qquad (3.16)$$

La constante dans ce modèle s'identifie comme étant la constante de partition normalisée K_{oc}. La valeur rapportée par Karickhoff (1981) est de 12000 tandis que celle donnée par Dragun (1988) est de 23000. Comme déjà expliqué dans la revue de la littérature (sous chapitre 1.4.2), il est généralement bien admis que cette valeur peut varier d'un facteur allant de 2 à 6 d'une étude à l'autre. La constante trouvée dans cette étude représente donc mieux les sols utilisés.

Tableau 3.9 : Modèle linéaire de K_d pour le phénanthrène (ordonnée à l'origine nulle).

SORTIE PRODUITE PAR SAS

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	1	1146724.9	1146724.9	320.322	0.0001
Error	4	14319.6	3579.9		
U Total	5	1161044.6			

Root MSE	59.8	**R-square**	**0.9877**
Dep Mean	426.1	Adj R-sq	0.9846
C.V.	14.0		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
FOC	1	**17691**	988.4	17.898	0.0001

Dans le cas du PCP, les constantes dans le modèle linéaire n'ont pas de sens physique. L'utilisation du modèle présenté dans la revue de la littérature et proposé par Lee et al (1990) permet de conférer un sens physique aux constantes équivalentes. Ce modèle s'écrit:

$$K_d = (\phi K_{oc_n} + (1 - \phi) K_{oc_i}) * \%f_{oc} \qquad (3.17)$$

K_{oci} et K_{ocn} sont les constantes de partition normalisées avec la fraction de carbone organique, respectivement pour le PCP ionisé et le PCP neutre.

On rappelle que ϕ s'obtient à partir du pH avec l'équation suivante, où le pKa du PCP est 4.75.

$$\phi = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pKa)}} \qquad (3.18)$$

L'utilisation de ce modèle ne pose aucun problème dès lors que la présente étude a identifié le pH et le $\%f_{oc}$ comme étant les meilleurs facteurs de prédiction. Ces paramètres, comme montré précédemment, sont totalement indépendants. Le tableau 3.10 suivant donne la sortie produite par SAS avec la procédure "RSREG" de régression non linéaire.

Tableau 3.10 : Régression non linéaire selon le modèle de Lee et al (1990), (PCP)

SORTIE PRODUITE PAR SAS

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Régression	2	74745.8	37372.9
Residual	7	227.4	32.4
Uncorrected Total	9	74973.2	
(Corrected Total)	8	54233.4	

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	Asymptotic Std. Error	Asymptotic 95 % Confidence Interval Lower	Upper
KOCI	**713.8**	129.5	407.5	1020.1
KOCN	**8009.8**	175.8	7594.1	8425.6

La constante K_{oci} est estimée à 714 et K_{ocn} à 8010 ce qui correspond aux valeurs logarithmiques (base 10) de 2.85 et 3.90. A titre de comparaison, Lee et al (1990) n'ont pas calculé ces constantes mais les valeurs estimées à partir de leurs données sont respectivement 2.65 pour log K_{oci} et 4.35 pour log K_{ocn}.

La figure 3.13 compare la constante K_d expérimentale à la constante prévue par le modèle non linéaire. Ce modèle, en plus de donner un sens physique aux constantes, s'est également révélé comme étant plus précis que le modèle linéaire. Les résidus obtenus sont relativement faibles comme on peut le voir dans la dernière colonne du tableau A4.4 de l'annexe IV. L'analyse des résidus a également montré que ces derniers sont aléatoirement distribués autour de zéro (résultats non présentés).

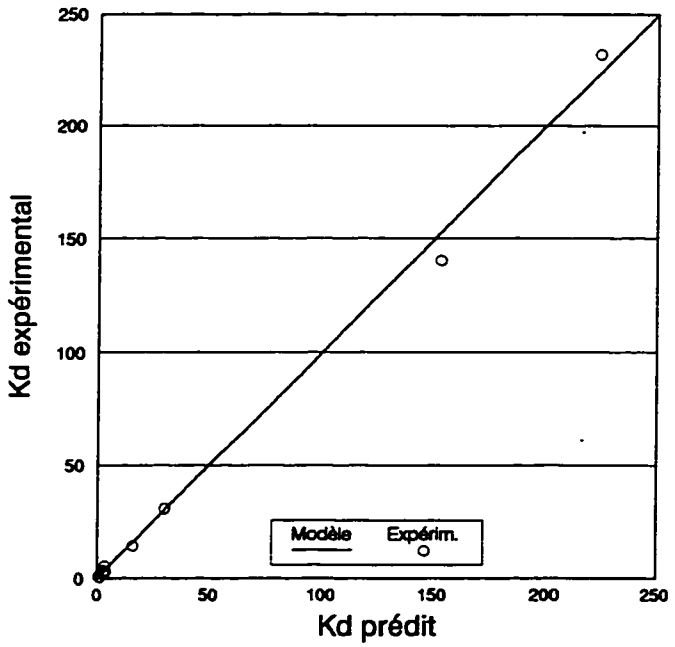


Figure 3.13 : Comparaison de K_d expérimental et prédit par le modèle non linéaire (PCP)

Avant de conclure ce chapitre, il convient de signaler que d'autres types de modèles ont été testés. Parmi ceux-ci, on note le modèle de puissance et le modèle linéaire qui considère la fonction K_{ds} définie par le rapport de la constante K_d et de la surface spécifique SS_{bet}. Tous ces modèles ont failli.

Finalement, l'étude statistique mène aux conclusions suivantes :

- la plupart des paramètres de caractérisation des sols sont interreliés. Cependant, la fraction de carbone organique et le pH des sols peuvent être considérés comme deux paramètres totalement indépendants. Dans des sols organiques (tourbe) ces deux paramètres peuvent être liés. Mais pour des sols de surface, les facteurs externes qui déterminent en partie le pH (pluies acides, par exemple) sont aléatoires; il est donc logique de trouver le pH statistiquement indépendant du $\%f_{oc}$.

- l'étude confirme que les caractéristiques déterminantes pour l'adsorption du PCP sont la fraction de carbone organique et le pH. Dans le cas du phénanthrène, le seul paramètre significatif est la fraction organique. La caractérisation des sols par des paramètres autres que le pH et le $\%f_{oc}$ n'amènent pas d'informations supplémentaires sur la capacité d'adsorption des sols pour les produits étudiés.

- les constantes qui dérivent de cette étude doivent être considérées comme représentant le mieux les sols utilisés. Ces constantes sont K_{oc} = 17700 pour le phénanthrène, 8000 pour le PCP neutre et 700 pour le PCP sous forme ionique.

3.2.6 **Cinétique d'adsorption (PCP et phénanthrène)**

Cette partie constitue la dernière activité entreprise en rapport avec l'étude de l'influence des types de sol. Les sols ciblés sont les mêmes que ceux utilisés pour les essais sur l'équilibre. Les résultats pour le PCP sont présentés en premier, suivis de ceux pour le phénanthrène.

La figure 3.14 représente la variation de la concentration (C_l) de PCP en fonction du temps, séparément pour chacun des huit sols étudiés. La concentration initiale (C_{lo}) dans le liquide est la même pour tous les sols, soit 10 ppm. Elle correspond au temps zéro sur les différentes courbes de la figure. Les quatre premières courbes (A, B, C et D) concernent les sols Poly-1, Poly-2, Podzol-1 et Podzol-2. La figure 3.14 se poursuit à la page suivante pour les sols Till-1, Till-N, Silt UM et Sable (courbes D, E, F, et G). C_{leq} représente la concentration de PCP dans le liquide à l'équilibre, telle que prédite par les isothermes. Cette concentration est représentée par les lignes en pointillée. Les prédictions obtenues sont généralement bonnes et témoignent indirectement de la répétitivité des expériences.

Le lissage des courbes est fait avec une fonction de puissance qui ne correspond forcément pas à un modèle cinétique. La modélisation sera traitée plus loin. Ce lissage permet de voir que les courbes ont toutes le même profil qui se résume par une adsorption rapide suivie d'une étape de plus en plus lente à l'approche de l'équilibre.

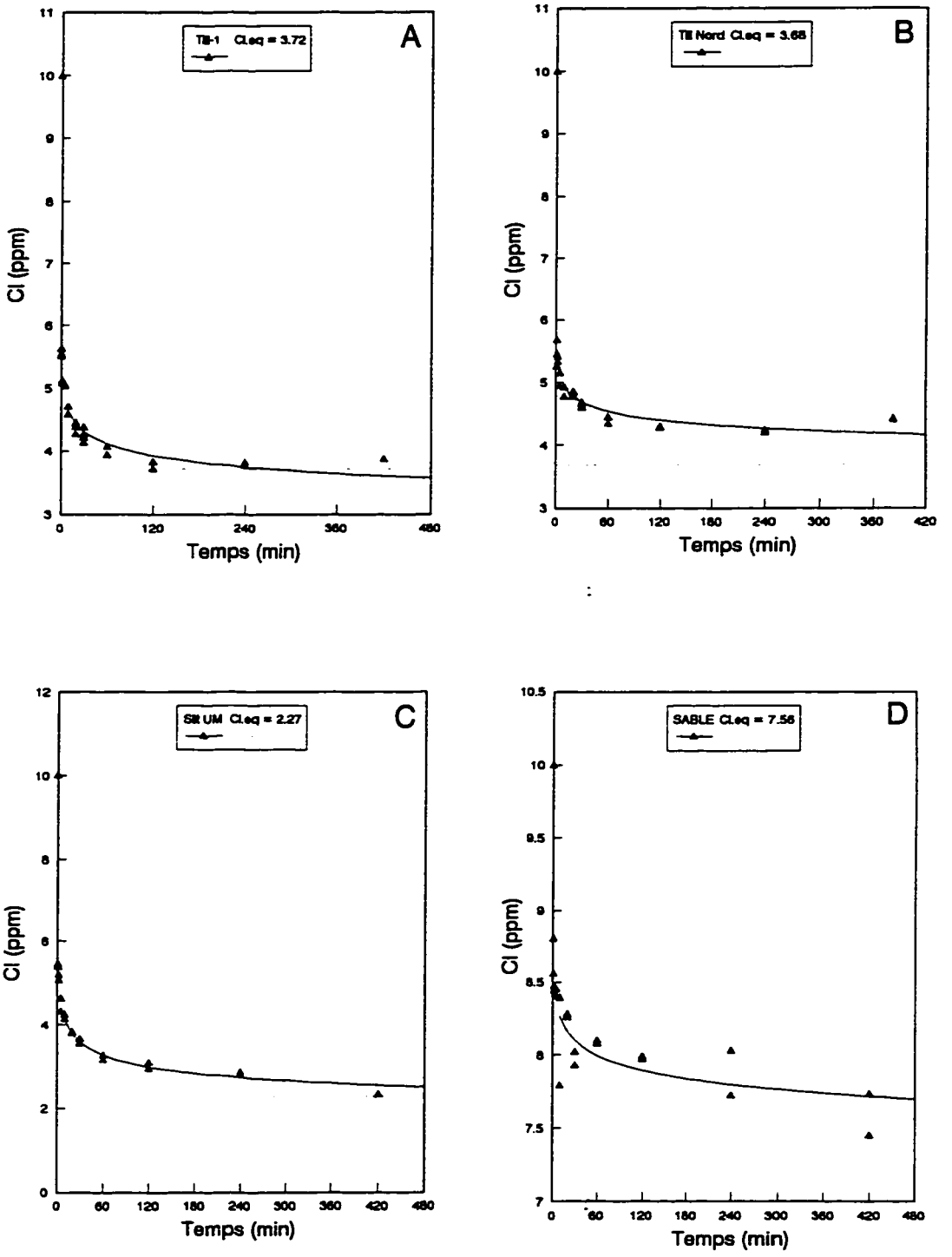


Figure 3.14 : Cinétique d'adsorption du PCP (données brutes)

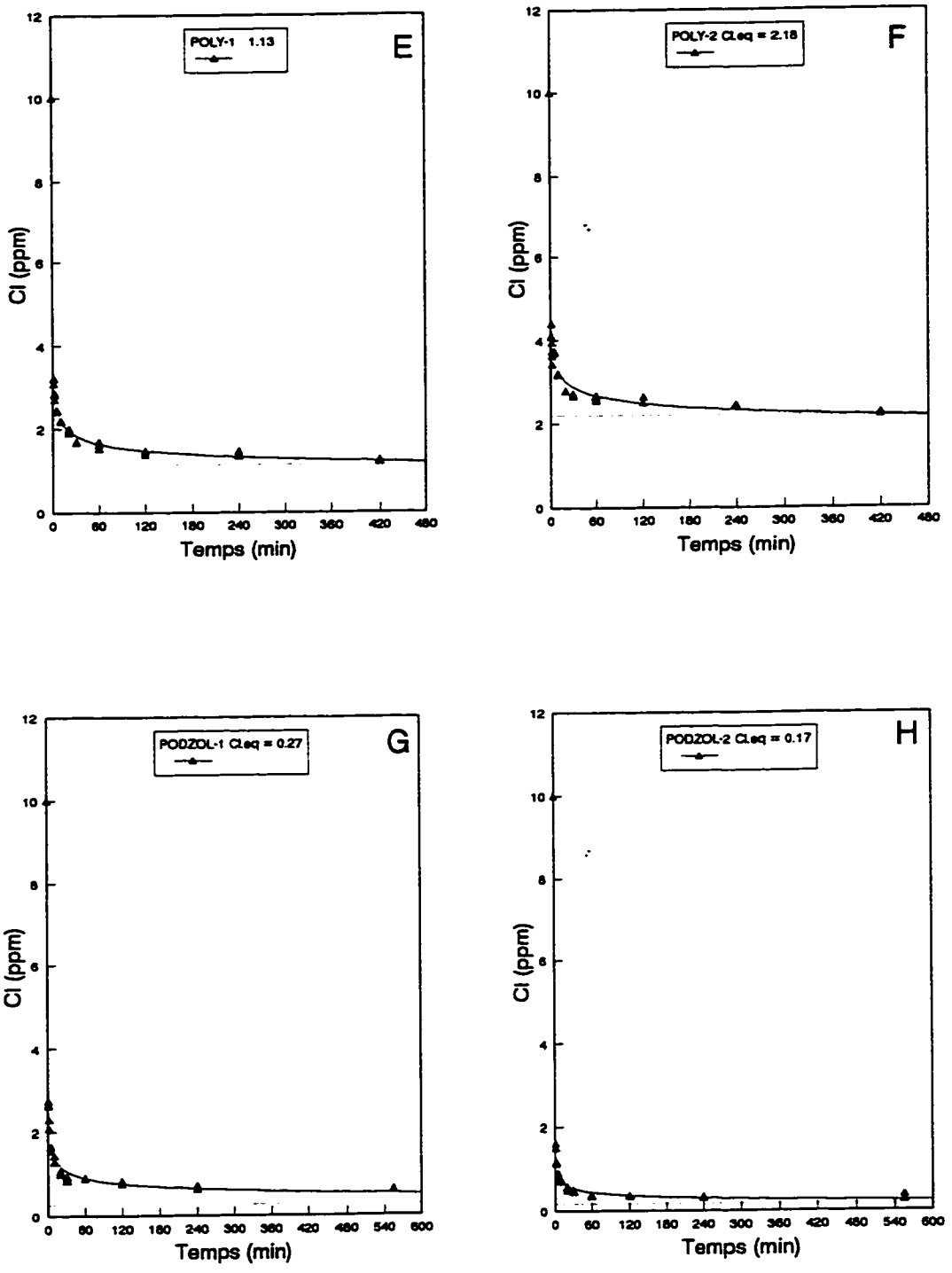


Figure 3.14 (suite) : Cinétique d'adsorption du PCP (données brutes)

Déjà au premier échantillonnage (1 minute), on peut constater que les sols ont fini d'adsorber près de la moitié du PCP (comparé à la concentration à l'équilibre). Dans l'étape suivante, le polluant s'adsorbe à une vitesse de plus en plus faible. L'équilibre est quasiment atteint au bout de 120 minutes pour tous les sols. La seule différence évidente dans le comportement des sols est reliée au niveau de concentration finale, dictée par la capacité d'adsorption des sols.

La cinétique d'adsorption des composés organiques dans les sols est souvent interprétée à l'aide d'un modèle dit à deux sites. Ce modèle compartimente le sol en deux fractions dont la première est responsable de l'adsorption rapide. La seconde fraction est responsable de l'adsorption lente à l'approche de l'équilibre. Ce modèle est exposé dans la revue bibliographique. L'échelle temporelle utilisée dans ce modèle considère que l'adsorption dans les premières minutes est instantanée. Le modèle se contente de décrire la partie de l'adsorption lente. On accorde peu d'attention à la description précise de la phase d'adsorption rapide qui, en général s'achève en quelques minutes.

La solution des équations du modèle à deux sites a été obtenue par Karickhoff et Morris (1985). Elle permet de décrire l'approche lente vers l'équilibre par la fonction f définie par l'équation suivante:

$$f = f_1 * \exp[-B(t - t_1)] \qquad (3.19)$$

f est le rapport donné par:

$$f = \frac{C_l - C_{l.eq}}{C_{l.eq}} \qquad (3.20)$$

C_l est la concentration de PCP dans le liquide au temps t.

$C_{l.eq}$ est la concentration à l'équilibre.

f_1 est la valeur de f au temps t_1, considéré comme le début de l'adsorption lente.

Les constantes f_1 et B sont données par les équations suivantes.

$$f_1 = \frac{(1 - F)\ \rho K_d}{1 + F\ \rho K_d} \qquad (3.21)$$

$$B = \left(\frac{1 + \rho K_d}{1 + F\ \rho K_d}\right)\ k_2 \qquad (3.22)$$

ρ est le rapport de la masse de sol par le volume d'eau et K_d la constante de partition à l'équilibre. k_2 et F sont les constantes du modèle à déterminer. F représente la fraction de PCP adsorbée de manière instantanée; k_2 est une constante cinétique exprimée en h^{-1}. k_2 et F sont calculés à partir de B et f_1. On obtient les constantes B et f_1 en traçant la fonction $-ln(f)$ vs t.

La fonction *-ln(f)* vs *t* est une droite dans l'intervalle de temps qui intéresse ce modèle, c'est à dire les temps supérieurs à t_1. *B* et f_1 représentent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite. t_1 est le temps en dessous duquel l'adsorption est considérée comme instantanée. Ce temps est très faible et peut donc être négligé dans l'expression de *f*, ce qui permet donc d'estimer f_1 par l'ordonnée à l'origine. La variation de -log(*f*) en fonction du temps est tracée à la figure 3.15 pour chacun des sols utilisés dans l'étude de la cinétique d'adsorption du PCP. Le changement de pente met en évidence les deux étapes de l'adsorption, soit l'adsorption rapide et l'approche lente vers l'équilibre. Le modèle à deux sites s'intéresse surtout à décrire l'adsorption à long terme, représentée par les droites en traits continus sur les différentes courbes. Les constantes k_2 et F du modèle sont calculés et consignés dans le tableau 3.11. K_d est obtenu des essais sur l'équilibre d'adsorption présentés au début de ce chapitre.

Tableau 3.11 : Constantes k_2 et F du modèle cinétique à deux sites (PCP)

SOLS	B	f_1	ρ	K_d	F	k_2 (h^{-1})	R^2
Till-1	0.0195	0.253	0.5	3.05	**0.66**	**0.93**	**0.90**
Till-740N	0.0089	0.415	0.5	3.54	**0.54**	**0.39**	**0.90**
Silt-UM	0.0135	0.922	0.5	5.5	**0.34**	**0.41**	**0.95**
Sable	0.0089	0.107	0.5	0.86	**0.68**	**0.48**	**0.97**
Poly-1	0.0046	0.558	0.25	30.7	**0.59**	**0.175**	**0.85**
Poly-2	0.0064	0.324	0.25	14.4	**0.69**	**0.29**	**0.89**
Podzol-1	0.0013	2.338	0.125	140.9	**0.30**	**0.026**	**0.85**
Podzol-2	0.0016	1.309	0.125	232.2	**0.41**	**0.041**	**0.91**

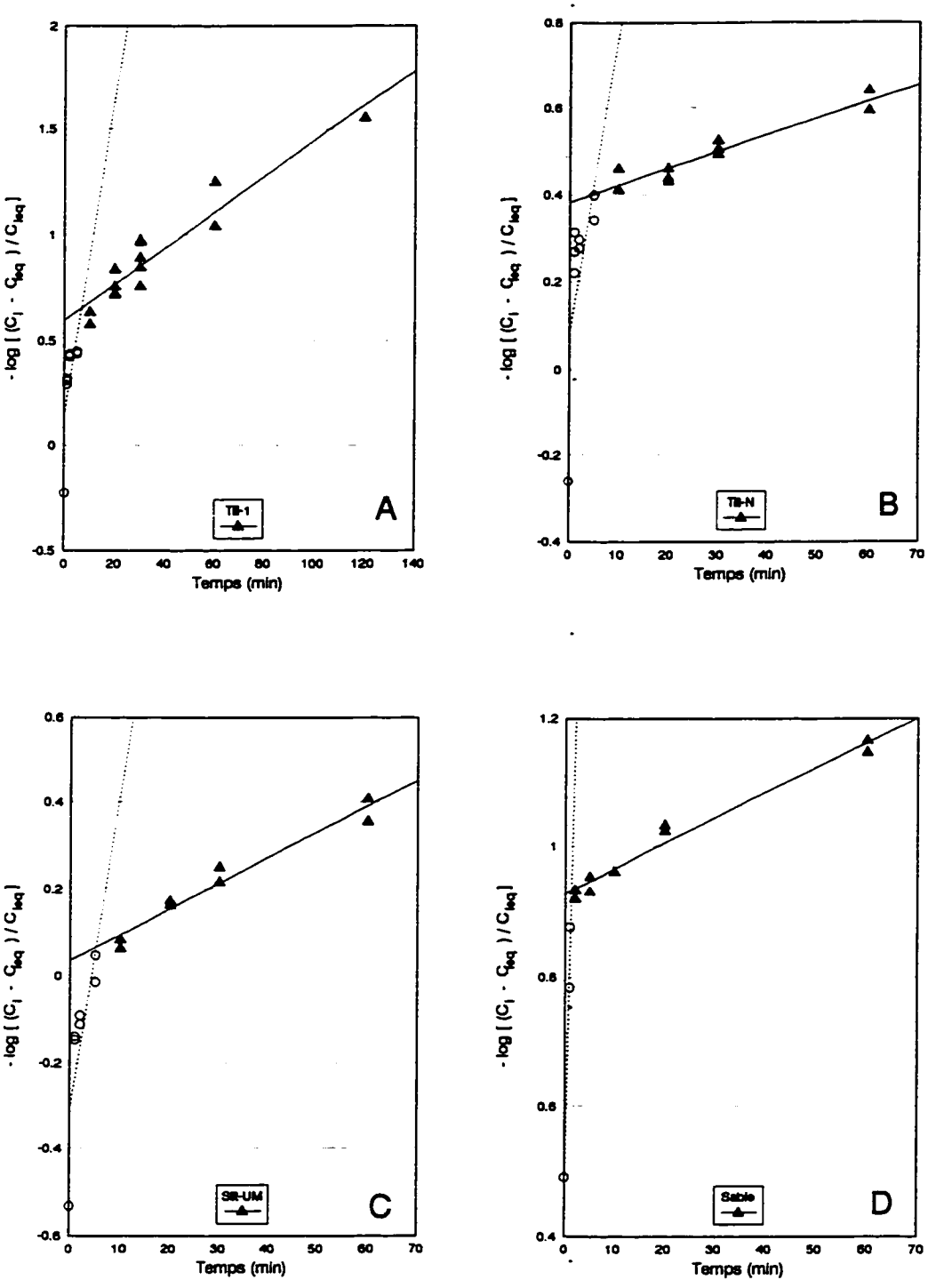


Figure 3.15 : Cinétique d'adsorption du PCP : Modèle à deux sites

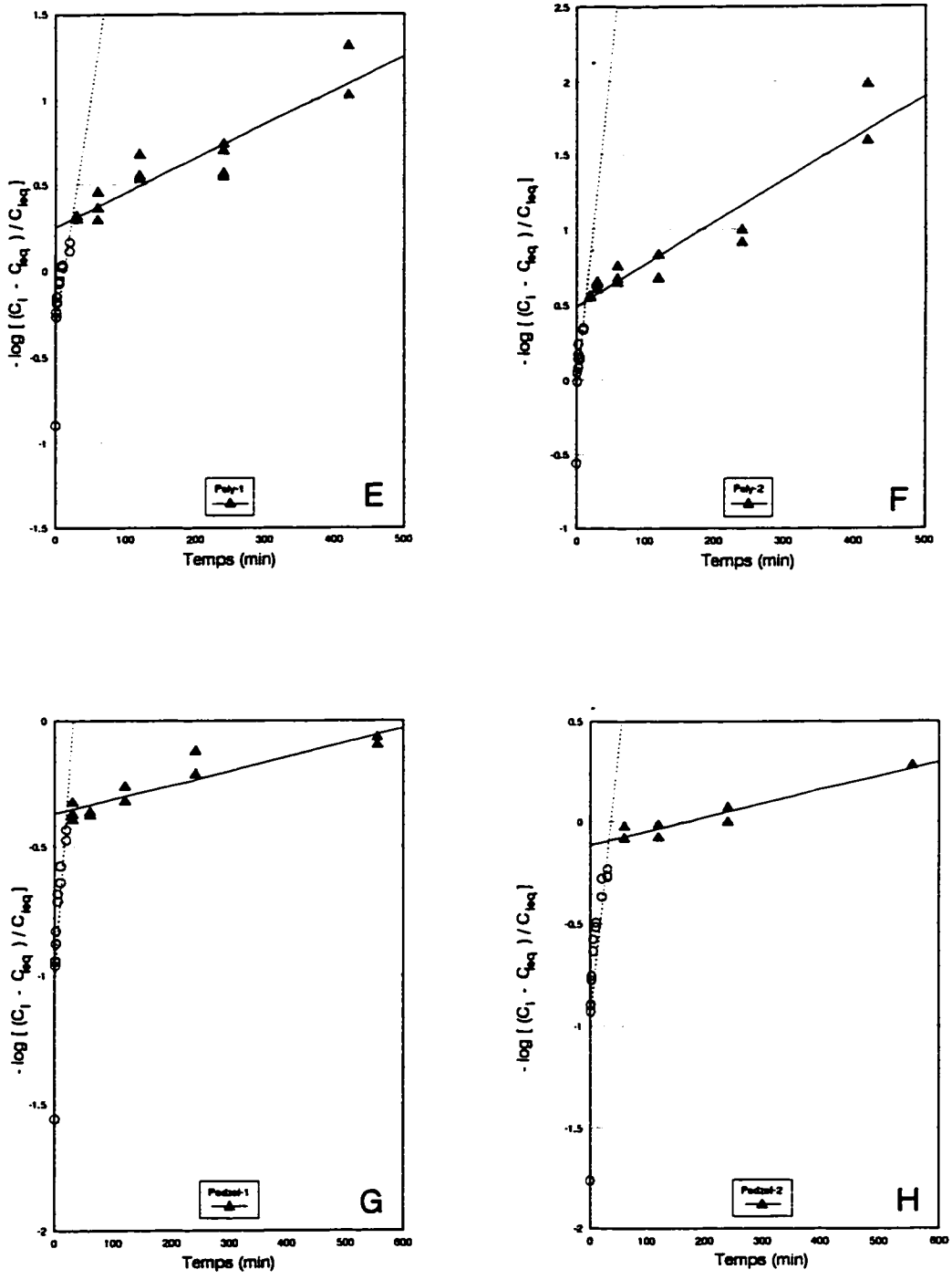


Figure 3.15 (suite) : Cinétique d'adsorption du PCP : Modèle à deux sites

Le coefficient de détermination (R^2) rapporté dans le tableau 3.11 précédent est relatif à la capacité du modèle à décrire la phase lente de l'adsorption. La fraction du PCP adsorbée de manière "instantanée", F, varie de 0.30 à 0.69 selon le type de sol. La valeur moyenne sur l'ensemble des sols est de 0.53 avec une déviation standard de 0.13. La constante cinétique k_2, quand à elle, varie fortement avec le type de sol (de 0.03 à 0.9 h^{-1} environ). Elle détermine la vitesse à laquelle s'opère la phase lente de l'adsorption. Cette approche à vitesse réduite, s'explique par la diffusion intra-agrégat et par la diffusion dans la matière organique du sol. Dans le cas de sols bien dispersés, comme ceux dans cette étude, la limitation serait uniquement due à la diffusion intra-organique.

La figure 3.16 représente la variation de k_2 en fonction de la constante de partition linéaire. Il existe une forte dépendance linéaire entre $\log(k_2)$ et $\log(K_d)$.

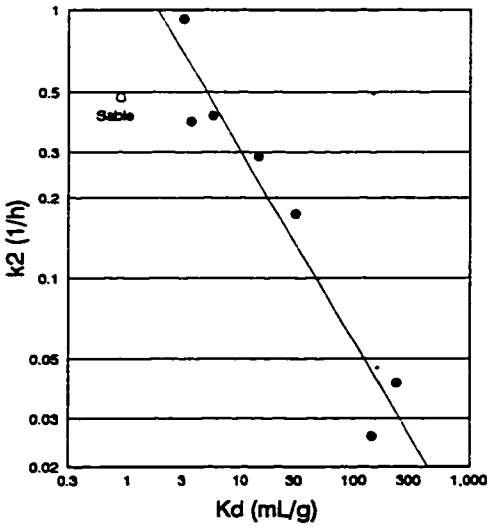


Figure 3.16 : Dépendance entre la constante cinétique k_2 et la constante d'équilibre K_d

La relation entre ces deux constantes est donnée par l'équation suivante:

$$\log k_2 = 0.183 - 0.713 \log K_d \qquad (3.23)$$

Le coefficient de corrélation est de 92%.

Ce genre de relation est connu dans la littérature sous le nom de " Linear Free Energy Relation". La monographie de Shorter (1978) traite exclusivement de l'utilisation de ce genre de corrélation en chimie organique.

On peut tirer k_2 à partir de l'équation 3.23

$$soit \quad k_2 = 1.524 K_d^{-0.713} \qquad (3.24)$$

La relation précédente entre les constantes k_2 et K_d montre que le taux d'adsorption diminue quand K_d augmente. L'équilibre sera atteint beaucoup plus rapidement dans le cas des sols faiblement adsorbants. Cette relation met en évidence, indirectement, le lien existant entre la cinétique et les caractéristiques du sol, du moins pour la phase lente d'adsorption. Cette relation ne dit rien sur la phase rapide d'adsorption.

Une observation plus munitieuse des données de la figure 3.15 permet de constater que la courbure est plus prononcée dans le cas des sols fortement adsorbants. Elle est plus forte pour les sols podzoliques à haute capacité d'adsorption, suivis dans

l'ordre par les sols Poly-1 et 2, et enfin par les sols Till, Silt et Sable. Ce constat montre que la phase initiale d'adsorption sera de plus en plus rapide quand la capacité d'adsorption du sol augmente (K_d grand). L'occasion sera donnée plus tard de soutenir cette observation de manière quantitative.

Globalement, plus K_d est grand, plus vite s'achève la phase rapide d'adsorption, et plus longtemps se prolonge la phase d'adsorption lente.

Dans le cas des systèmes sol-polluant à forte affinité, on doit s'attendre à une évolution lente de l'adsorption à l'approche de l'équilibre. La constante k_2 est très faible dans de tels systèmes. Le temps requis pour atteindre l'équilibre véritable pourrait facilement être de plusieurs jours, semaines ou années. L'adsorption se prolonge à faible vitesse, mais pendant très longtemps. Rigoureusement, la constante d'équilibre mesurée après des temps d'incubation de un à deux jours (tel que suggéré dans les protocoles) n'est qu'apparente. Elle donne néanmoins une bonne estimation de la constante ultime. La constante K_d, telle que mesurée en pratique, garde donc toute sa capacité à signifier le degré d'adsorption des polluants dans les sols. Elle demeure une variable de réponse importante.

La faiblesse de la constante k_2 pour les systèmes fortement adsorbants, se traduit par de faibles variations de la concentration de polluant dans le liquide et le sol, si les mesures sont faites dans des intervalles de temps faibles comparés au temps

caractéristique égale à $1/k_2$. C'est justement le cas pour le phénanthrène qui généralement, s'adsorbe beaucoup plus fortement que le PCP. On s'en rend mieux compte en observant la variation de C_l du phénanthrène, dans le temps, pour les différents sols.

La figure 3.17 représente, sur une échelle logarithmique, la cinétique d'adsorption du phénanthrène pour différents sols. L'échelle logarithmique est préférée pour amplifier et mieux visualiser la variation totale de C_l pendant la phase lente d'adsorption. Le premier point (5min) sur chacune des courbes délimite la fin de la période d'adsorption rapide non représentée.

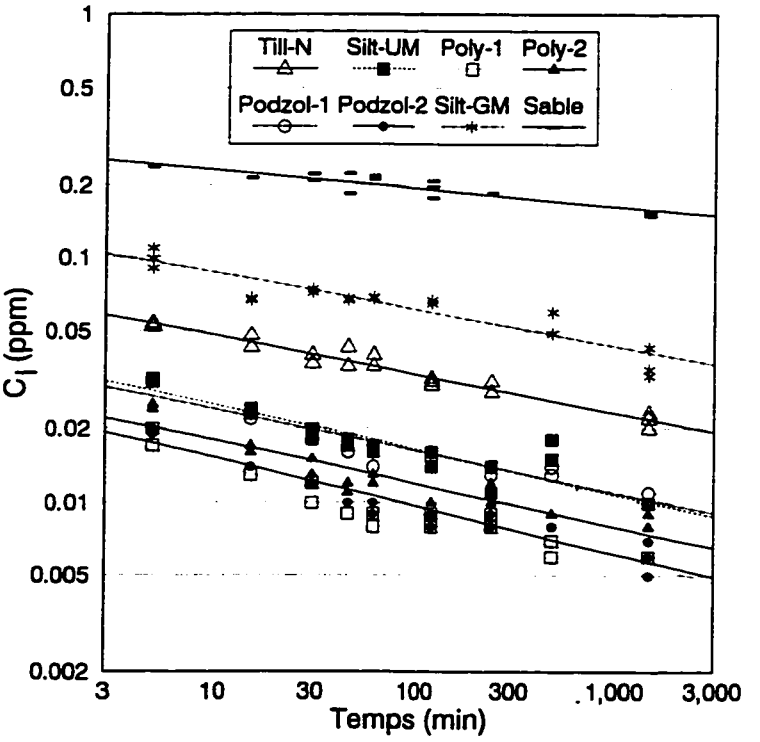


Figure 3.17 : Cinétique d'adsorption du phénanthrène (phase d'adsorption lente)

La dernière observation reportée est faite après 19 heures d'incubation. On constate que l'adsorption supplémentaire enregistrée entre ces deux périodes (5 min et 19 h) a résulté en une très faible variation de C_l. Cette variation est estimée à environ 0.07 ppm pour le Sable (le moins adsorbant) et à 0.02 ppm pour les sols les plus adsorbants (Poly-1 et Podzol-2 pour le phénanthrène). La constante k_2 n'a pu être calculé dans le cas du phénanthrène. La variation sur C_l dans l'intervalle d'observation est plus faible que l'erreur sur l'estimation de C_{leq}. Dans ces conditions, le calcul de la fonction *f* devient imprécis. On peut néanmoins prédire que la valeur de k_2 serait très faible compte tenu de la relation log-log existant entre ce paramètre et la constante K_d généralement élevée pour le phénanthrène.

Parallèlement à la phase d'adsorption lente, il se passe des phénomènes qu'on ne peut détecter avec les seules mesures de C_l ou de C_s. La fraction de polluant rapidement adsorbée, continue à s'incruster de plus en plus profondément dans le sol (Karickhoff, 1980). Ce constat permet de faire le lien avec le comportement à la désorption. La migration de plus en plus profonde explique le fait que plus la contamination est âgée, plus il faut de temps pour désorber le polluant. Le taux de désorption serait dans le même ordre de grandeur que celui donné par la constante k_2 pendant l'adsorption (Karickhoff, 1980). De plus, la fraction du polluant disponible pour une désorption immédiate s'amoindrit. Ces deux facteurs combinés ensemble expliquent la difficulté croissante observée dans la désorption des sols contaminés âgés. Par contre, Di-Toro et Horzempa (1982) expliquent cet effet de l'âge par une modification de la nature des sites.

A ce stade-ci de l'étude, il convient de remarquer que les recherches dans la modélisation de la cinétique d'adsorption des composés organiques dans les sols se sont très peu intéressés à une description précise de la phase d'adsorption rapide. Pour trouver la raison, on peut se fier à l'opinion éclairée de Samuel Karickhoff de l'EPA ("Environmental Protection Agency") qui est l'un des pionniers de la théorie dans ce domaine. Selon Karickhoff (1980), le temps nécessaire pour compléter la phase d'adsorption rapide est moindre que la résolution temporelle requise dans les processus environnementaux. Par processus environnementaux, il faut surtout comprendre les processus reliés à la volatilisation, la migration, la dégradation et la décomposition naturelles des contaminants dans l'environnement. Cette opinion reste crédible pour les procédés de traitements requérant plusieurs jours, par exemple la bioremédiation.

On peut obtenir une description précise de la première phase d'adsorption en utilisant le modèle d'Elovich ou le modèle de puissance fractionnaire (encore appelé modèle de Freundlich modifié). Ces modèles sont empruntés de la littérature sur la cinétique d'adsorption des composés inorganiques.

Le modèle d'Elovich s'écrit:

$$\frac{dC_s}{dt} = \alpha \exp(-\beta C_s) \qquad (3.25)$$

C_s est la concentration de polluant dans le sol. α et ß sont les constantes cinétiques du modèle. Dans les cas où le produit (α.ß.t) est très grand, la forme intégrée du modèle

s'écrit:

$$C_s = (1/\beta)\ \ln(\alpha\beta) + (1/\beta)\ \ln(t) \qquad (3.26)$$

Les constantes α et ß sont obtenus en traçant la fonction linéaire C_s vs ln(t).

Quant au modèle cinétique de Freundlich, il est donné par l'équation suivante:

$$C_s = k_a C_{lo}\ t^m \qquad (3.27)$$

C_{lo} est la concentration initiale de polluant dans la phase liquide. Les constantes k_a et m sont obtenus en traçant la fonction linéaire log (C_s) vs log (t).

Le modèle d'Elovich, pour le PCP, est représenté à la figure 3.18 pour les sols Till-1, Till-N, Silt-UM et Sable, ensuite à la figure 3.19 pour les sols Poly-1, Poly-2, Podzol-1 Podzol-2. Les points aux extrémités droites qui s'écartent des droites ne sont pas inclus dans les régressions. Ces points font partie de la phase d'adsorption lente et sont vus par ce modèle comme étant en équilibre.

Le tableau 3.12 donne les constantes α et ß du modèle, de même que les coefficients de corrélation. Le modèle d'Elovich permet de bien modéliser l'adsorption rapide comme en témoigne les hauts coefficients de corrélation et le bon ajustement sur les figures 3.18 et 3.19.

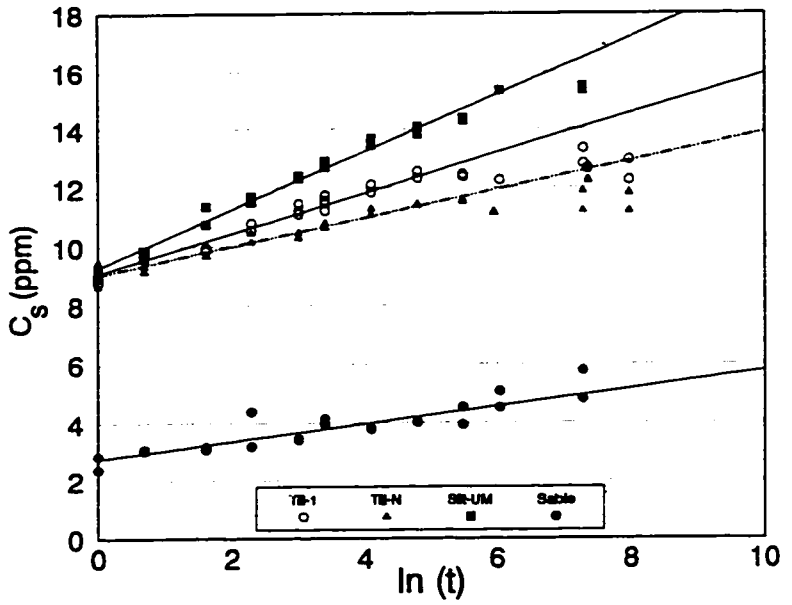


Figure 3.18 : Modèle d'Elovich pour les sols faiblement adsorbants (PCP)

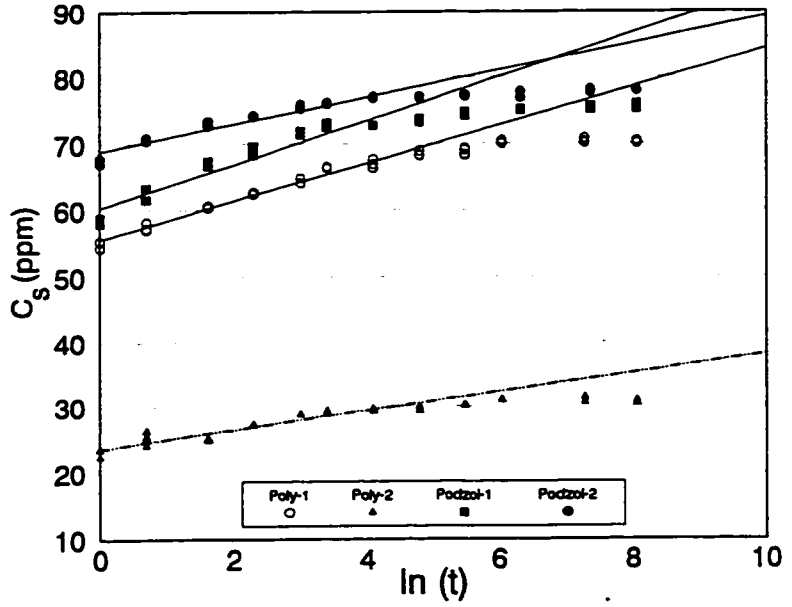


Figure 3.19 : Modèle d'Elovich pour les sols fortement adsorbants (PCP)

Tableau 3.12 : Constantes des modèles d'Elovich et de Freundlich (PCP)

SOLS	Modèle d'Elovich			Modèle de Freundlich		
	α	ß	R^2	k_a	m	R^2
Till-1	$3.9\ 10^5$	1.46	0.96	0.91	0.064	0.94
Till-N	$7.3\ 10^7$	2.07	0.95	0.91	0.047	0.94
Silt-UM	$1.2\ 10^4$	1.01	0.98	0.94	0.083	0.97
Sable	$3.1\ 10^3$	3.33	0.76	0.28	0.083	0.77
Poly-1	$6.7\ 10^8$	0.35	0.98	5.57	0.047	0.97
Poly-2	$1.7\ 10^7$	0.69	0.90	2.37	0.054	0.89
Podzol-1	$2.7\ 10^8$	0.30	0.92	6.03	0.050	0.91
Podzol-2	$9.5\ 10^{14}$	0.49	0.92	6.88	0.028	0.91

Le tableau 3.12 donne également les constantes k_a, m et R^2 du modèle de Freundlich pour le PCP. Ce modèle, tout comme celui d'Elovich démontre une excellente capacité à prédire l'adsorption rapide. Les figures 3.20 et 3.21 représentent la modélisation de cette phase avec l'équation de Freundlich, respectivement pour les sols peu adsorbants (Till-1, Till-N, Silt-UM et Sable) et les sols fortement adsorbants (Poly-1, Poly-2, Podzol-1 et Podzol-2). Ici également, les points aux extrémités droites qui s'écartent des droites ne sont pas inclus dans les régressions. Ces points sont beaucoup plus nombreux dans le cas des sols fortement adsorbants de la figure 3.21. Ceci est conforme à la remarque faite plus tôt qui stipulait que plus K_d est grand, plus vite s'achève la phase rapide d'adsorption. Cette observation est soutenue par la relation log-log observée entre k_a et K_d représentée à la figure 3.22.

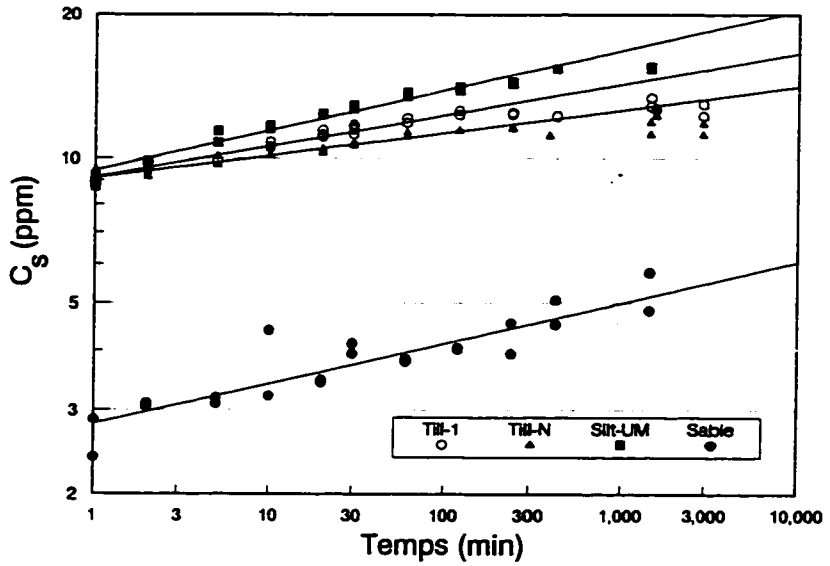


Figure 3.20 : Modèle cinétique de Freundlich pour les sols faiblement adsorbants (PCP)

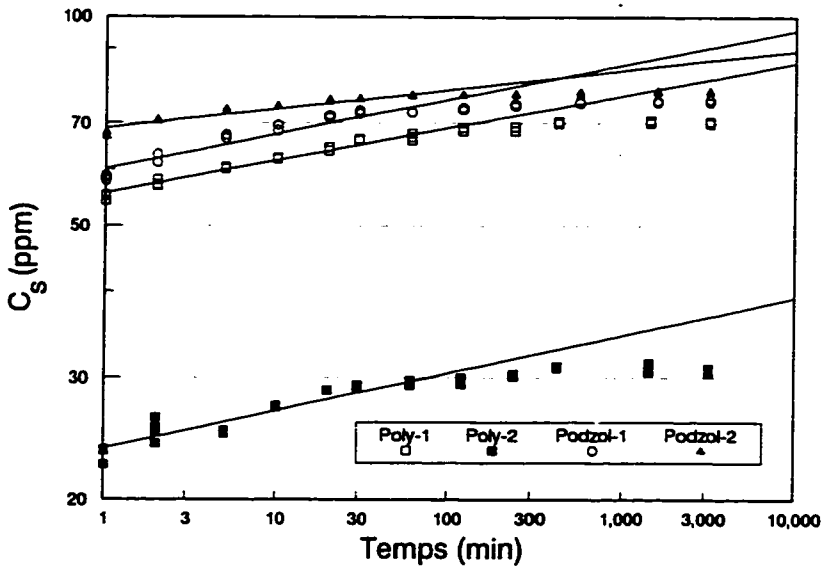


Figure 3.21 : Modèle cinétique de Freundlich pour les sols fortement adsorbants (PCP)

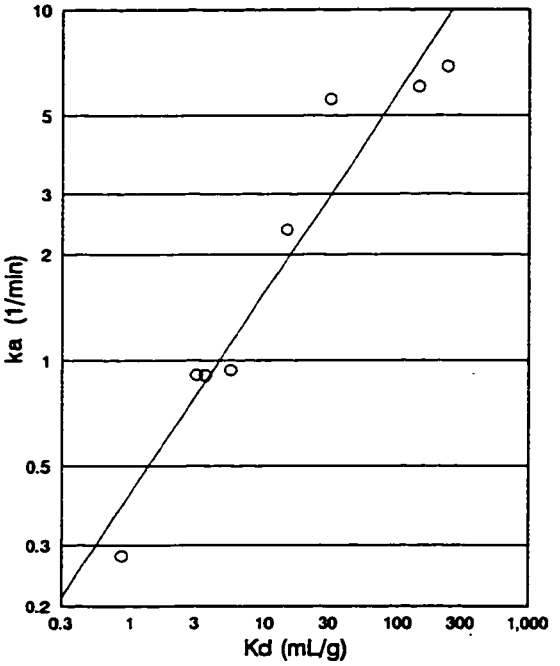


Figure 3.22 : Dépendance entre la constante cinétique k_a et la constante d'équilibre K_d

La figure 3.22 montre que k_a et K_d sont liés par une relation du même genre que celle existant entre la constante k_2 du modèle à 2 sites et la constante K_d. Cette relation est donnée par l'équation suivante:

$$\log k_a = -0.375 + 0.572 \log K_d \qquad (3.28)$$

$$ou\ bien \quad k_a = 0.422\ K_d^{0.572} \qquad (3.29)$$

La corrélation obtenue est de 92%.

Contrairement à k_2, la constante k_a augmente avec K_d. L'exposant m varie faiblement avec le type de sol. Sa valeur moyenne sur l'ensemble des sols est de 0.057 avec une erreur standard de 0.01.

Les modèles d'Elovich et de Freundlich sont purement empiriques. Chien et Cleyton (1980) ne trouvent pas de signification physique à ces constantes. Ces modèles sont adaptés pour l'ajustement des données expérimentales à une fonction mathématique précise, que l'on peut utiliser dans des modèles plus globaux (comme des bilans de masse).

Ces deux modèles ont été aussi testés avec les données du phénanthrène. Les résultats sont présentés à l'annexe V. Cet annexe contient les graphiques de modélisations (figures A5.1 et A5.2) et un tableau de synthèse des constantes. Les corrélations sont aussi bonnes que dans le cas du PCP. L'ordre de grandeur des constantes permet de conclure que la phase d'adsorption rapide du phénanthrène peut être considérée comme étant instantanée.

En résumé, l'adsorption du PCP et du phénanthrène dans les sols se fait en deux phases bien distinctes. La vitesse d'adsorption à chacune des phases est déterminée par la constante d'équilibre K_d. Plus K_d est grand, plus vite s'achève la phase rapide, et plus longtemps se prolonge la phase d'adsorption lente. Par ailleurs l'équation d'Elovich et le modèle cinétique de Freundlich permettent de modéliser la phase initiale d'adsorption, jusque-là laissée pour compte dans la littérature.

3.3 CONCLUSIONS

L'objectif de cette étude consistait principalement à quantifier et à modéliser l'influence des caractéristiques du sol sur la cinétique et l'équilibre d'adsorption du pentachlorophénol et du phénanthrène. L'étude a également mis en évidence les liens existant entre l'adsorption et la désorption.

Les résultats obtenus montrent que l'isotherme de Freundlich est la plus adaptée pour l'obtention d'une description précise des données d'équilibre. Le modèle linéaire est d'une précision moindre, mais offre l'avantage de la simplicité et s'affranchit de la dépendance entre les paramètres. Le choix du modèle d'isotherme, quand plusieurs conviennent, doit se baser sur les applications mathématiques visées. Dans le cas présent, la constante K_d du modèle linéaire a été préférée comme variable de réponse dans les régressions multivariables.

L'étude statistique a montré que la plupart des paramètres de caractérisation des sols sont interreliés mais que la fraction de carbone organique et le pH peuvent être considérés comme deux paramètres totalement indépendants. Ces deux paramètres sont déterminants pour le PCP. Dans le cas du phénanthrène, la fraction de carbone organique constitue le seul paramètre significatif. La caractérisation des sols par des paramètres autres que le pH et le $\%f_{oc}$ n'amènent pas d'informations supplémentaires sur leur capacité d'adsorption pour les produits visés dans cette étude. Le paramètre K_d peut

être prédit à l'aide des constantes K_{oc} estimé à 17700 pour le phénanthrène, 8000 pour le PCP neutre et 700 pour le PCP sous forme ionique.

La constante K_d s'avère d'une importance capitale car elle constitue un excellent critère pour fixer les conditions expérimentales des essais de désorption. La variable ρ doit être choisie de manière à avoir le produit $K_d.\rho$ égale à 1, tel que requis pour satisfaire le critère du "Karo". La détermination des constantes $K_{d,rev}$ et $K_{d,irr}$ a permis de quantifier les irréversibilités qui commencent à se manifester à partir d'un K_d d'environ 50 mL/g. Dans l'étude cinétique, les relations entre ce paramètre, d'une part et les constantes k_2 et k_a, d'autre part, a permis de montrer que plus K_d est grand, plus vite s'achève la phase rapide d'adsorption, et plus longue sera la phase d'adsorption lente.

Le modèle bicontinu (deux sites) suppose que les polluants rapidement adsorbés s'incrustent de plus en plus profondément dans le sol. Ce concept permet d'expliquer la difficulté croissante avec l'âge de la contamination, de la désorption et de la dégradation des composés par des bactéries dépolluantes. On prévoit sur la base de ce concept que la désorption des polluants se fera à une vitesse comparable à celle mesurée avec la constante k_2. Cette constante étant de plus en plus faible quand la capacité d'adsorption du sol augmente, il est fort à parier que les microorganismes dans un procédé biologique attendront pour longtemps la nourriture promise.

La phase d'adsorption rapide est supposée instantanée dans le modèle à deux sites, Pourtant, dans certaines conditions (pH alcalin pour le PCP par exemple), cette phase s'étale sur plusieurs minutes. La modélisation de cette phase, jusque-là laissée pour compte peut être obtenue par l'utilisation des équations cinétiques de Freundlich ou d'Elovich. Ces modèles empiriques sont empruntés de la littérature sur l'adsorption des composés inorganiques (fertilisants) dans les sols.

La connaissance des caractéristiques des sols utilisés, et de leur comportement a suggéré de retenir les sols Poly-1 et Podzol-1 pour la poursuite des expériences dans le chapitre 4. La quantité de matière organique qu'ils contiennent est typique des sols de surface tandis leur pH diffère largement.

CHAPITRE 4

INFLUENCE DES CONDITIONS DE LA SOLUTION SUR L'ADSORPTION DU PCP ET DU PHENANTHRENE

Le chapitre 2 a exposé le cas d'un sol réel contaminé pour lequel les polluants fortement adsorbés se sont révélés très peu bio-disponibles. Ce cas illustre l'une des principales difficultés auxquelles peuvent se buter les tentatives de décontamination des sols par voie biologique. Une forte adsorption limite la dégradation microbienne à cause de la faible disponibilité du substrat polluant (Kelley et al ,1992). Les particules fines du sol retiennent les polluants en les piégeant dans les micropores où les micro-organismes ne peuvent pas accéder (Brubaker et Stroo, 1992; Middleton et al, 1991; Srivastava et al, 1991). La désorption des composés constitue donc un préalable à la bio-dégradation. Il faut également noter que les phénomènes de sorption sont aussi importants dans le cas des technologies de lavage des sols.

Ces phénomènes dépendent de trois facteurs reliés aux caractéristiques du sol, à la nature des polluants et enfin à la composition de la phase liquide. Parmi ces trois, seul le dernier peut être facilement modifié. Le chapitre 3 a montré les liens qui existent entre la nature intrinsèque du sol et le degré d'adsorption des polluants. La présente étude s'intéresse en général aux facteurs reliés aux conditions en solution. L'objectif principal est de quantifier et modéliser l'effet de différents facteurs et de leurs interactions sur l'adsorption du phénanthrène et du pentachlorophénol.

La revue de la littérature a mis en évidence l'effet potentiel de plusieurs facteurs sur la sorption des polluants. Le pH de la suspension, étudié par Westall et al (1985), Boyd et al (1989), ensuite par Lee et al (1990), est de première importance, plus spécialement pour le PCP. Pour les sols fortement tamponnés, ce pH est généralement dicté par le pH du sol même. L'effet de ce dernier paramètre a été exposé au chapitre 3. La présente étude s'intéresse à détecter les interactions soupçonnées entre le pH du sol et les autres facteurs de la solution. C'est ce qui justifie que les expériences de tamisage seront répétées sur deux sols, dont l'un est alcalin et l'autre acide. Les autres facteurs que la littérature considère comme potentiellement influents sont : la température (Jonhson, 1990; Harter, 1991), la force ionique (Lee et al, 1991; Westall, 1985), la matière organique dissoute (Magee et al, 1991; Kogel-Knabned et al, 1990), et enfin l'ajout d'agents tensio-actifs (Liu et al, 1991; Kile et Chiou, 1989) ou de dispersant (Block et al, 1993; Karickhoff et Morris, 1985).

La plupart de ces facteurs ont été étudiés par des expériences de type " un facteur à la fois". Ce type d'expérience ne permet pas de détecter les interactions ni de comparer les effets relatifs de ces facteurs. La présente étude utilise une approche multifactorielle avec des paramètres contrôlés. Hormis les facteurs cités précédemment, on s'intéresse également à l'huile dans le sol. Le choix d'étudier ce facteur en même temps que les paramètres de la solution s'appuie sur la probabilité d'une interaction entre l'huile et l'agent tensio-actif.

4.1 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les expériences sont réparties en quatre blocs : A, B, C, et D comme indiqué au tableau 4.1. Chacun des blocs implique le PCP ou le phénanthrène et un des deux sols Poly-1 ou Podzol-1 déjà identifié. Les sols impliqués dans cette partie ont été présentés dans le chapitre 3. Les caractéristiques importantes (pH et $\%f_{oc}$) sont rappelés dans le tableau ci-dessus.

Tableau 4.1 : Organisation des essais en 4 blocs.

		PCP	Phénanthrène
(pH = 6.8 et f_{oc} = 3.9%)	**Poly-1**	Bloc **A**	Bloc **B**
(pH = 4.2 et f_{oc} = 2.4%)	**Podzol-1**	Bloc **C**	Bloc **D**

La série d'essais est identique pour chacun des blocs. La démarche suivie est schématisée à la figure 4.1.

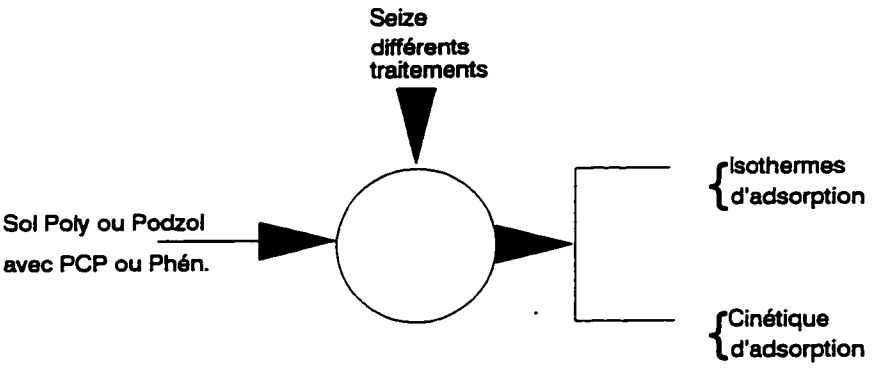


Figure 4.1 : Démarche utilisée dans l'étude sur l'influence des conditions en solution.

Chacun des deux sols est soumis à une série de 16 traitements différents. Chacun des 16 essais consiste à trouver l'équilibre et la cinétique d'adsorption dans les conditions de traitements fixées. On appelle traitement toute combinaison spécifique des variables étudiées. Le sol utilisé contient ou ne contient pas d'huile selon l'essai. De même, la composition de la solution de dilution varie. Les 16 combinaisons du plan d'expérience choisi sont données par une matrice classique de Plackett et Burman. Les 7 paramètres étudiés sont le pH de la solution, la température, la force ionique, la matière organique dissoute (DOM), l'ajout de dispersant, d'agents tensio-actifs, et enfin la présence d'huile dans le sol. Chacun de ces paramètres a deux modalités (ou niveaux) notées (+) et (-). Le tableau 4.2 donne les modalités ainsi que l'assignation des paramètres.

Le Triton X100 et l'hexamétaphosphate sont respectivement l'agent tensio-actif et le dispersant utilisés. Le choix du Triton a été justifié dans la partie des essais préliminaires du chapitre 2. Ses modalités sont fixées sur la base de ces mêmes essais. En ce qui concerne les autres paramètres, les niveaux sont choisis sur la base de la littérature, en utilisant autant que possible des doses réalistes dans un contexte de remédiation des sols. Certains aspects spécifiques, tels que la dose de toxicité ou le coût de certains additifs, sont très peu abordés dans la littérature. On sait néanmoins que les composés non-ioniques comme le Triton constituent la classe d'agents tensio-actifs la moins toxique pour les bactéries. On sait également que son CMC est l'un des plus bas, ce qui permet en principe, d'utiliser des doses moindres, profitables pour le coût et la toxicité.

La force ionique est ajustée par l'ajout de chlorure de calcium ($CaCl_2$). Le glucose, souvent utilisé comme co-substrat dans les essais de biodégradation, est choisi pour simuler la présence de matière organique dissoute. Le pH des solutions est ajusté avec de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium. L'huile ajoutée est la même que celle employée dans le traitement de préservation du bois. La reconstitution des sols avec huile est faite à l'aide de la procédure développée au chapitre sur les essais préliminaires. L'huile dans le sol est mesurée de la même façon que précédemment.

Tableau 4.2: Modalités et assignation des paramètres

PARAMETRES	ASSIGNATION	MODALITÉS		REMARQUES
		-	+	
pH de la solution	A	pH 3	pH 8	HCl et NaOH
Agent tensio-actif	B	0.15 % v/v	0.5 % v/v	Triton X100
Dispersant	D	0	2 mg/g sol	Hexaméta-phosphate
Matière organique dissoute (MOD)	G	0	1000 mg/L	Glucose
Huile	H	0	5.7% 3.7%	Poly-1 Podzol-1
Force ionique (μ)	M	0.01 N $CaCl_2$	0.05 N $CaCl_2$	Chlorure de calcium
Température	N	5°C	25°C	

La matrice des essais est le plan de base de Plackett et Burman à 16 essais, avec

7 paramètres à deux modalités chacun. Les tableaux A6.1 et A6.2 de l'annexe VI donnent respectivement la matrice expérimentale et la liste des aliases correspondant aux différents contrastes. Les signes (+) et (-) correspondent aux modalités supérieures et inférieures données dans le tableau 4.2 précédent. La matrice expérimentale est la même pour les 4 blocs A, B, C et D.

L'isotherme et la cinétique d'adsorption sont obtenues de la même façon que celle décrite à la section 3.1.2 du chapitre 3. Les solutions de dilutions sont préparées selon la formulation donnée par la matrice des essais. Le rapport de la masse de sol (g) par le volume de liquide (mL) est de 0.5 : 5 pour le PCP et 0.25 : 5 pour le phénanthrène.

L'annexe I fournit des informations supplémentaires sur les produits chimiques utilisés, en particulier le PCP et le phénanthrène, marqués ou non.

Les variables de réponse enregistrées, pour chacune des 16 essais, sont la constante de partition K_d et les constantes cinétiques du modèle à déterminer. Les résultats sont analysés principalement à l'aide des procédures "GLM", "REG" et "NLIN" du logiciel SAS™. La procédure "GLM" est utilisée pour faire l'analyse de la variance et identifier les facteurs significatifs. La procédure "REG" sert à tester les modèles empiriques linéaires multivariables. La procédure "NLIN" est spécialisée dans les régressions non linéaires.

4.2 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.2.1 Isothermes d'équilibre

Dans cette section, sont présentés les résultats bruts des expériences sur l'équilibre d'adsorption pour les quatre blocs A, B, C, et D. La constante de partition linéaire (K_d) est obtenue par la modélisation des isothermes pour chacun des 16 essais par bloc. Les constantes K_d obtenues seront utilisées comme variable de réponse dans l'analyse statistique présentée à la prochaine section.

Les quatre prochaines pages présentent les isothermes d'adsorption. Les figures 4.2, 4.3, 4.4, et 4.5 correspondent respectivement aux blocs A, B, C, et D. Chacune des figures comportent deux parties notées (a) et (b), avec d'une part les essais 1 à 8 et d'autre part les essais 9 à 16.

Le modèle d'isotherme linéaire a permis, dans tous les cas, de bien corréler les données malgré la grande différence entre les divers systèmes étudiés.

Le tableau 4.3 est un résumé de la cueillette de données. Il donne la constante de partition K_d et le coefficient de corrélation R^2 des 64 isothermes d'adsorption. Le coefficient R^2 est généralement très élevé. L'erreur standard moyenne sur l'estimation de K_d est de 0.35 dans le bloc A, 0.61 dans le bloc B, 0.09 dans le bloc C et enfin 0.36 pour le bloc D.

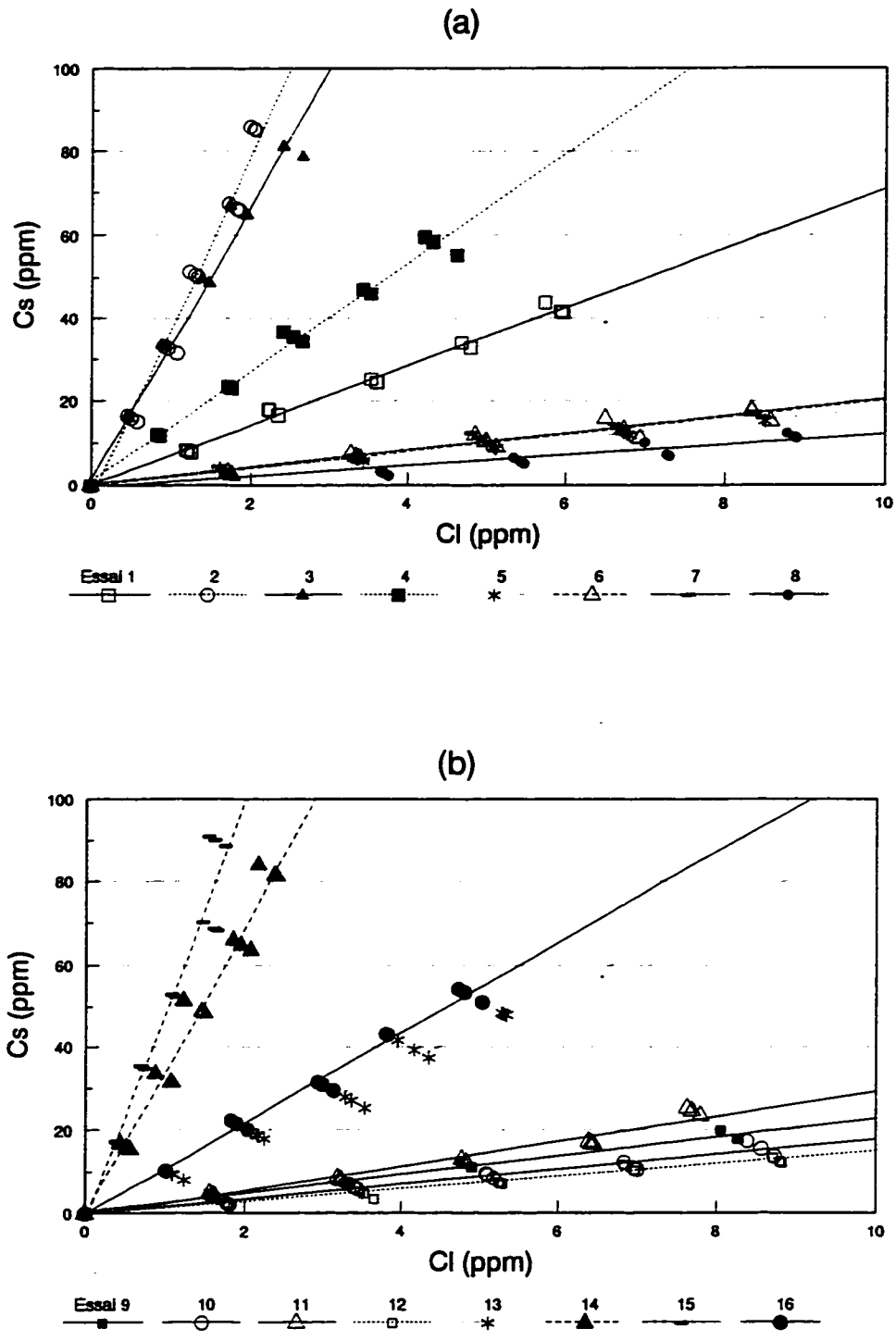


Figure 4.2 : Isothermes d'adsorption : **Bloc A** (PCP - Poly-1).
a) essais 1 à 8, **b)** essais 9 à 16

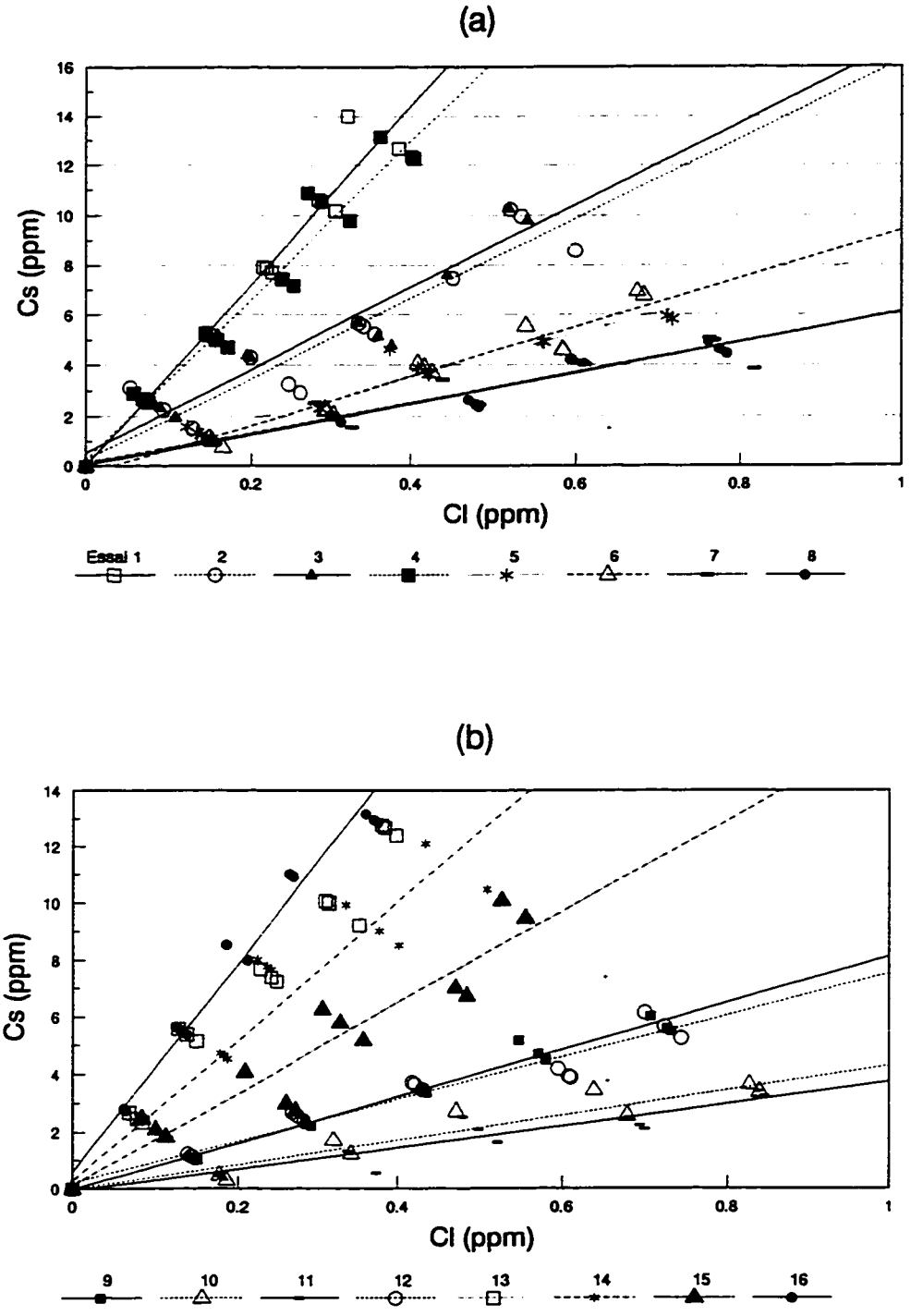


Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption : **Bloc B** (Phénanthrène - Poly-1).
a) essais 1 à 8, **b)** essais 9 à 16

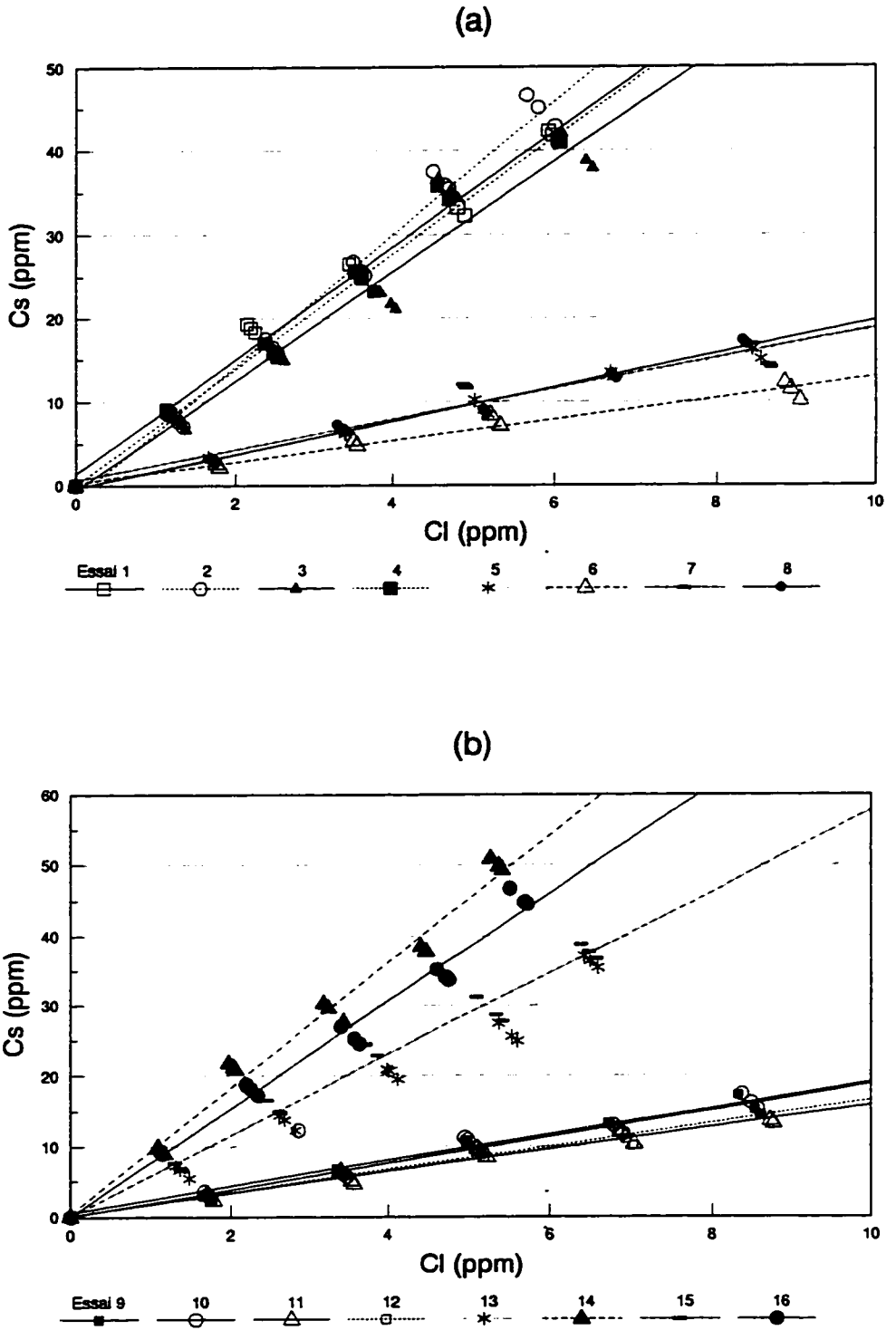


Figure 4.4 : Isothermes d'adsorption : **Bloc C** (PCP - Podzol-1).
a) essais 1 à 8, **b)** essais 9 à 16

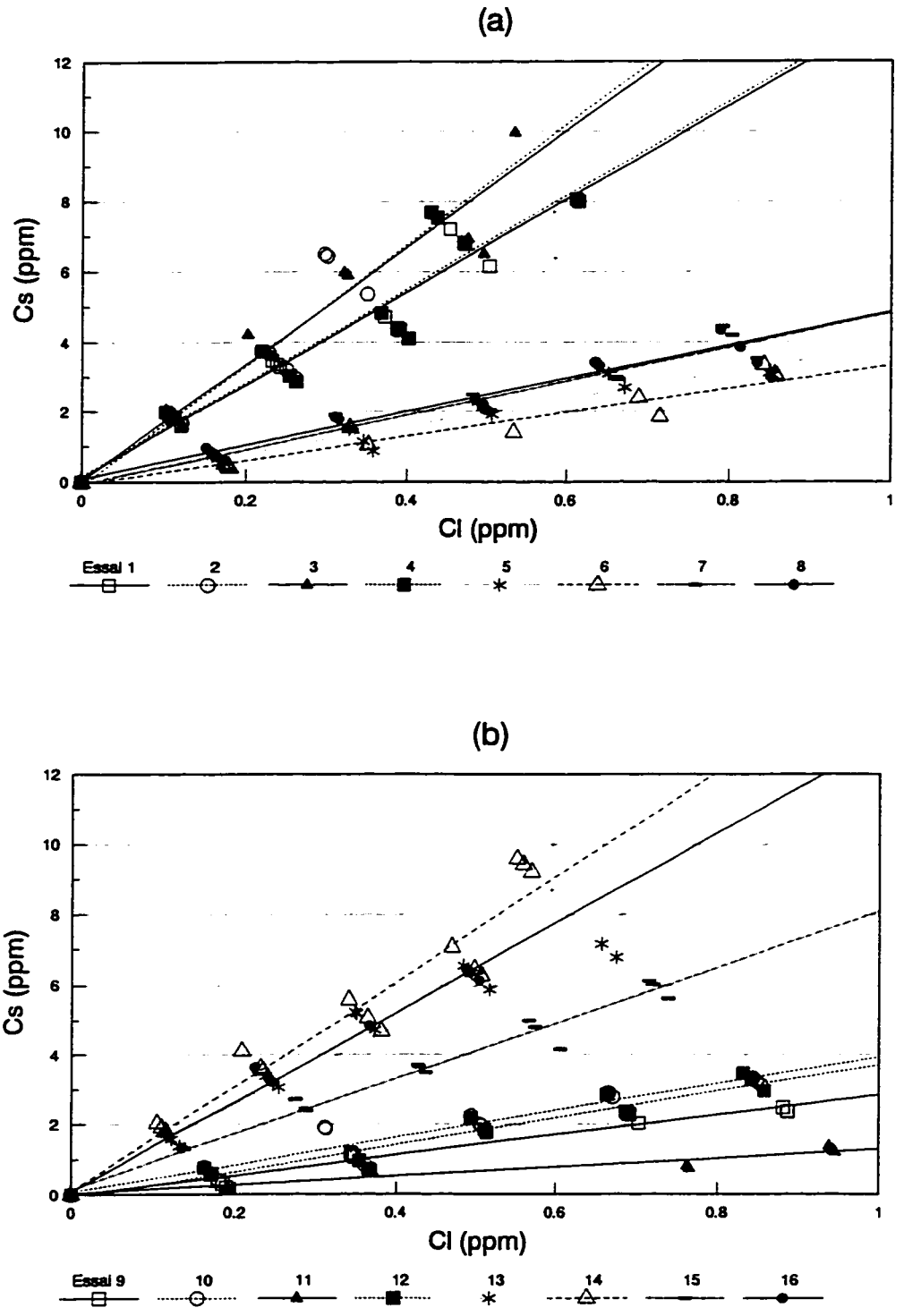


Figure 4.5 : Isothermes d'adsorption : **Bloc D** (phénanthrène - Podzol-1).
a) essais 1 à 8, **b)** essais 9 à 16

Tableau 4.3 : Isothermes d'équilibre : Résumé des constantes de régression.

Essais	BLOC A PCP - POLY.1		BLOC B PHEN - POLY.1		BLOC C PCP - PODZOL		BLOC D PHEN - PODZOL.1	
	K_d	R^2	K_d	R^2	K_d	R^2	K_d	R^2
1	7.13	0.99	36.0	0.95	7.12	0.97	13.6	0.93
2	39.2	0.96	16.7	0.85	7.54	0.97	16.8	0.73
3	33.7	0.96	17.9	0.81	6.42	0.92	16.8	0.91
4	13.4	0.98	32.7	0.93	6.78	0.96	13.7	0.85
5	1.86	0.97	8.81	0.92	1.87	0.98	3.94	0.90
6	2.03	0.92	9.07	0.92	1.31	0.95	3.30	0.89
7	2.07	0.95	6.24	0.86	1.92	0.88	4.79	0.94
8	1.20	0.86	6.16	0.94	1.95	0.98	4.93	0.92
9	3.30	0.97	8.09	0.97	1.89	0.96	2.83	0.95
10	1.76	0.94	4.30	0.88	1.91	0.96	4.01	0.88
11	2.87	0.95	3.69	0.86	1.60	0.95	1.29	0.85
12	1.49	0.95	7.72	0.91	1.67	0.96	3.65	0.89
13	8.92	0.96	31.8	0.95	5.16	0.96	12.0	0.89
14	34.48	0.96	25.3	0.82	9.08	0.97	15.2	0.91
15	49.4	0.92	16.3	0.86	5.78	0.97	8.22	0.96
16	10.9	0.98	38.6	0.94	7.67	0.98	13.0	0.97
00	30.7		639		140.9		374.5	

L'essai noté (00) rappelle la constante de partition mesurée dans les conditions du chapitre 3, c'est à dire avec de l'eau pure sans aucun ajout. Ces valeurs sont désignées

ici "valeurs de référence". La constante K_d, pour le système PCP - Poly-1 varie à travers les essais, de 1.2 à 39.2 contre 30.7 pour la référence. Dans le cas du bloc C (PCP - Podzol-1), la valeur de référence est de 639, tandis que les bornes de l'intervalle de variation sont 1.3 et 9.1. Pour le phénanthrène, la référence et l'intervalle de variation sont : 140.9 et 3.69 à 38.6 dans le cas du sol Poly-1 (bloc B), 374.5 et 1.3 à 16.8 pour le sol Podzol-1 (bloc D).

La figure 4.6 donne une vue d'ensemble de la variation de la constante K_d en fonction des essais, pour chacun des blocs A, B, C et D. La figure donne également les niveaux correspondant pour l'huile et le Triton dans chacun de ces essais. On note de grandes ressemblances, mais aussi de nettes différences dans l'allure générale des courbes. La constante de partition est à son plus bas niveau pour tous les blocs dans les huit essais du centre (compris entre 5 et 12 inclus) qui correspondent au niveau haut du triton. Les différences de comportement entre les blocs se manifestent surtout dans les autres essais où le triton est à son bas niveau. Ce qui montre qu'à forte dose, la présence d'agent tensio-actif détermine le comportement du système indépendamment des autres facteurs.

Vu par type de sol, on constate que les blocs A et B du sol Poly-1 ont apparemment des allures inverses l'un de l'autre entre les essais 1 à 4 et 13 à 16 (bas niveau du triton). Dans le cas du sol podzolique (blocs C et D), l'allure est sensiblement la même. Par ailleurs, les blocs B, C et D affichent un comportement similaire pour les

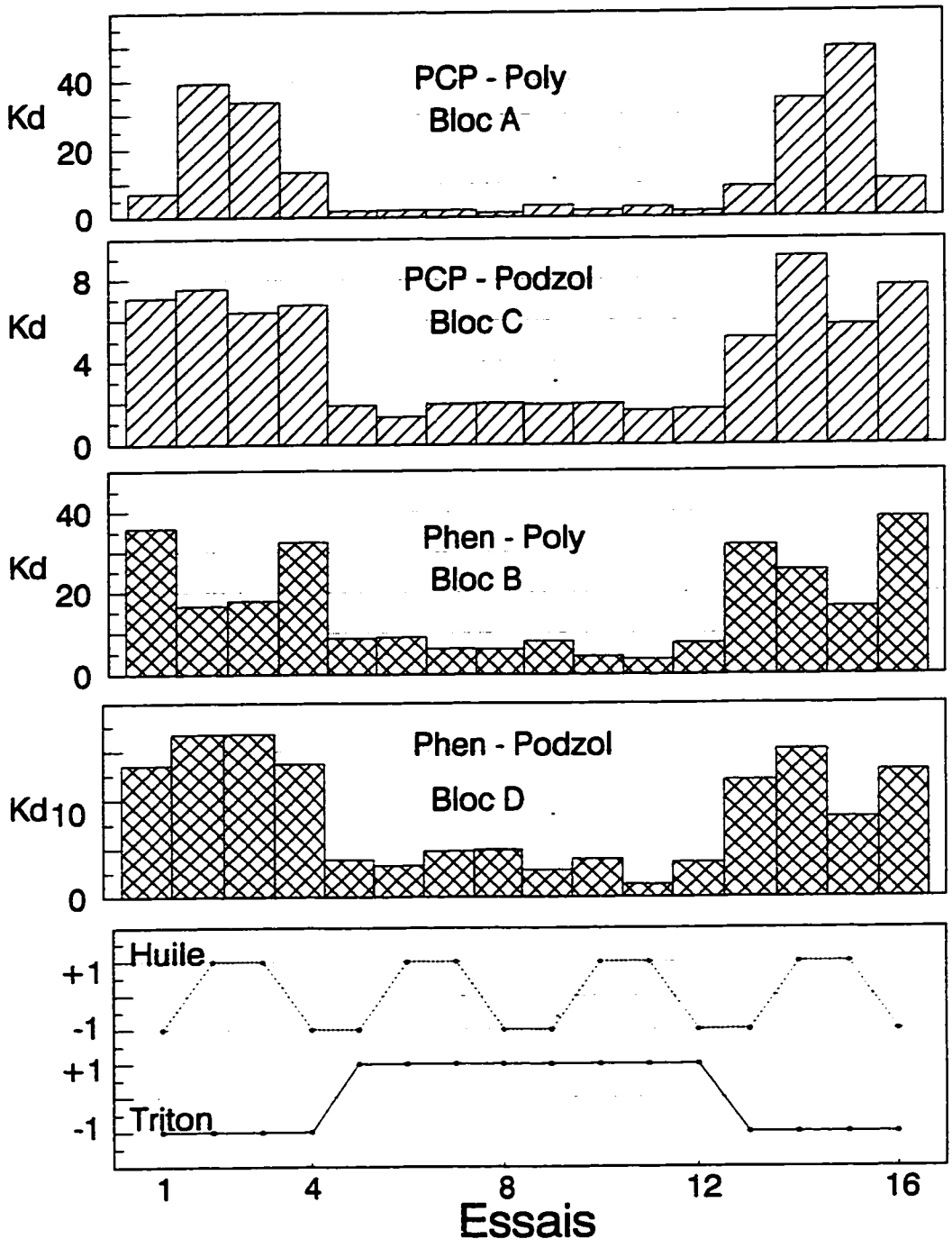


Figure 4.6 : Comparaison des blocs : profil de variation de K_d en fonction des essais.

essais compris entre 4 et 16. Entre ces essais, le système PCP-Podzol-1 se comporte de manière similaire aux blocs B et D du phénanthrène. Cette similitude se justifie par le fait que le PCP dans le cas d'un sol acide a une hydrophobicité proche de celle du phénanthrène.

Vu par type de polluant, le bloc A (sol Poly-1) donne une constante de partition variant en forme de cloche entre les essais 1 et 4, tandis que dans le même intervalle, K_d pour le bloc C (Podzol) est presque constant. Dans le cas du phénanthrène (blocs B et D), les courbes ont des profils inversés pour les essais compris entre de 1 et 4. On note par ailleurs pour le PCP, une grande différence dans l'amplitude de variation de la constante de partition selon le type de sol.

Les observations qualitatives faites avec la figure 4.6 montrent qu'en apparence, il existe des conditions où les réponses des différents blocs à un même traitement divergent. Selon qu'il s'agit du PCP ou du phénanthrène, du sol fortement ou faiblement acide, la réponse des systèmes n'est pas forcément la même face à certains traitements.

Par contre la figure précédente ne permet pas d'expliquer toutes les différences ou ressemblances notées, ni d'indiquer dans quelles mesures les différences et similitudes observées sont dues à des effets réels ou fictifs reliés à l'erreur. Seule une analyse statistique rigoureuse permettrait de faire la part des choses. Ce qui fait l'objet de la section 4.2.2 qui suit.

4.2.2 Identification des facteurs influents et modélisation de la constante K_d

La démarche utilisée dans cette partie est dictée par les observations faites avec la figure 4.6 précédente. Dans un premier temps, une analyse séparée des quatre blocs permettra d'identifier les facteurs influents spécifiques aux conditions en solution pour chaque système. Dans un second temps, seront exposés les résultats d'une expérience supplémentaire dont l'objectif est de confirmer l'hypothèse qui veut que la réponse d'un système face à un traitement dépende aussi des caractéristiques du sol. A la suite de cette confirmation l'analyse sera faite pour chaque polluant en tenant compte des deux sols à la fois. Ce dernier exercice a pour but d'identifier les facteurs influents spécifiques aux sols qui influencent la réponse aux traitements (conditions en solution). Le second objectif est de proposer un modèle généralisé de prédiction de la constante K_d qui permet de tenir compte à la fois des caractéristiques du sol et des conditions en solutions.

4.2.2.1 *Facteurs influents de la solution*

Les 16 essais de chaque bloc ont été étudiés séparément par une analyse de la variance à l'aide de la procédure "GLM" du logiciel SAS™. La variable de réponse est la constante K_d. Les variables dépendantes sont les sept facteurs cités plus tôt. Le programme SAS est consigné dans l'annexe VII.

L'analyse de la variance fournit la somme des carrés associés à chaque contraste. Ces résultats permettent de calculer le rapport (Fr) de la somme des carrés associés à chaque

contraste sur la somme des carrés totaux. Cette fraction donne la portion de la variation totale due à chacun des quinze (15) contrastes, de A à O. La résolution du plan d'expérience est d'ordre 4. Les contrastes A, B, D, G, H, M et N correspondent à l'effet direct des mêmes paramètres (selon la consignation donnée au tableau 4.2) tandis que les autres contrastes signifient des aliases confondues d'interactions doubles et ou triples.

Les résultats de cette analyse sont représentés graphiquement à la figure 4.7 qui donne successivement le diagramme d'éboulement des blocs A, B, C et D. Le diagramme d'éboulement est une représentation de la fraction, Fr, dévolue à chaque contraste.

Le triton apparait comme étant le facteur dominant dans tous les blocs. Ce facteur est le seul important dans le cas du sol acide (blocs C et D). Il explique à lui seul 91% et 86% de la variabilité sur K_d, respectivement pour les systèmes PCP-Podzol et Phénanthrène-Podzol. Dans le cas du sol Poly-1 (blocs A et B), deux autres facteurs significatifs apparaissent : l'huile et l'interaction triton-huile. Les facteurs Triton, Huile et leur interaction expliquent 95% de la variabilité sur K_d pour les systèmes PCP-Poly et phénanthrène-Poly. Les autres facteurs (force ionique, température, matière organique dissoute, et dispersant) sont insignifiants. Leur effet est relativement faible et non détectable en présence d'un agent tensio-actif qui en général permet de baisser la constante de partition de plusieurs ordres de grandeur.

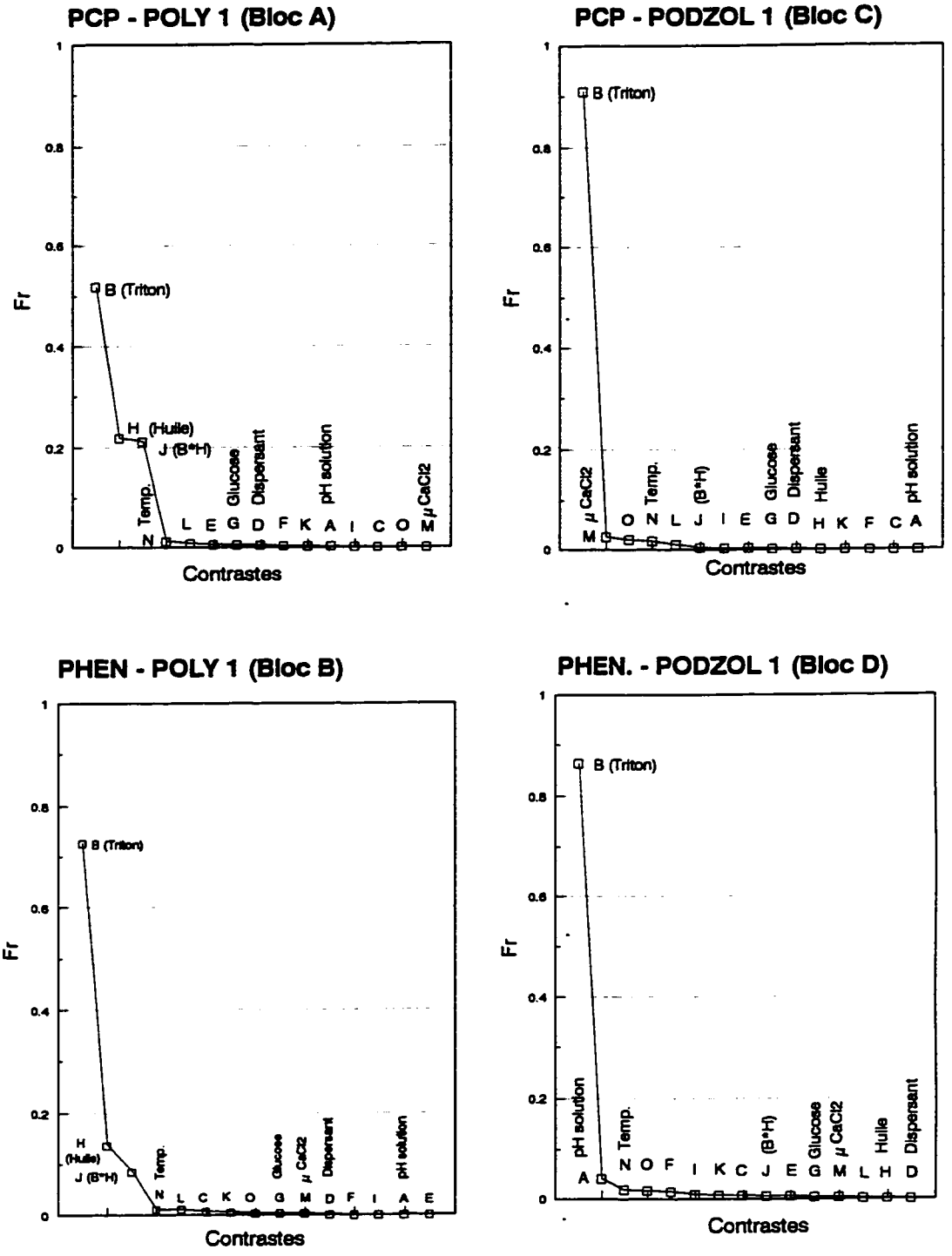


Figure 4.7 : Diagrammes d'éboulement résultant de l'analyse de la variance par bloc

En considérant séparément les diagrammes à gauche et ceux à droite, on constate que l'influence de l'huile n'apparait qu'avec le sol Poly-1, indépendamment du produit polluant (PCP ou phénanthrène). Dans le cas du PCP avec ce sol, le triton contribue pour 53% de la variabilité totale expliquée. Ce pourcentage est de 70% pour le phénanthrène. D'après Kile et Chiou (1989), l'efficacité des agents tensio-actifs est d'autant plus grande que le produit polluant est peu soluble dans l'eau. L'augmentation précédente notée sur l'effet du triton, en passant du bloc A au bloc B, peut donc s'expliquer par la différence d'hydrophobicité entre le phénanthrène et le PCP à pH égal 6.8. La capacité de solubilisation du Triton est meilleure pour le phénanthrène (bloc B), comparé au PCP à pH neutre (bloc A).

Dans le cas du bloc C, le sol podzolique (acide) rend le PCP très hydrophobe, faisant croître du même du coup le pouvoir de solubilisation de l'agent tensio-actif pour ce polluant. L'augmentation d'efficacité reliée à l'hydrophobicité est spécifique au polluant (PCP et phénanthrène) et n'influence pas le comportement de l'huile. En passant des blocs A et B (sol Poly) aux blocs C et D (sol Podzol), l'absence ou la présence d'effet pour l'huile pourrait aussi s'expliquer par une augmentation supplémentaire de l'efficacité du Triton reliée à la nature du sol. La part d'augmentation due à l'hydrophobicité est la même dans le cas des blocs B et D qui implique le même polluant (phénanthrène). Il n'y aurait donc pas de raison que l'efficacité du triton qui reste le même, élimine l'effet de l'huile dans le premier système et non dans le second. Pourtant l'effet de l'huile apparait bel et bien dans l'un des cas et non dans l'autre. Ce

type de comportement ne peut s'expliquer que par un phénomène relié au type de sol. Un gain supplémentaire d'efficacité pour le Triton avec le sol podzolique, pourrait résulter en une solubilisation de plus en plus accrue des polluants mais aussi de l'huile. L'huile solubilisée devient absente de la phase solide et perd toute sa capacité à emmagasiner, comme phase sorbante, le polluant dans le sol.

Lorsque la totalité de l'huile du sol podzolique est solubilisée, il comptera pour une fraction volumique d'environ 0.4% de la phase aqueuse présente (calculs faits avec un pourcentage d'huile dans le sol = 3.8% et rapport sol/eau = 0.5 : 5). La théorie des co-solvants exposée au chapitre 1 (revue bibliographique, paragraphe 1.7) prévoit une augmentation de la solubilité et une diminution de la constante de partition des composés polluants hydrophobiques en présence d'un co-solvant organique comme l'huile. Mais, selon Mackay (1990), pour être significativement importante, la fraction de co-solvant doit être d'au moins 10%. On prévoit, sur cette base, que la solubilité du PCP et du phénanthrène, en présence du Triton, sera très peu modifiée selon que de l'huile est présente ou pas dans la phase aqueuse. Par conséquent l'huile solubilisée, jouant un rôle de co-solvant contribuera très faiblement à la variation de la constante de partition.

Les diagrammes d'éboulement de la figure 4.7 ne donnent pas le sens de variation de la constante K_d. Pour ce faire, il faut se référer aux diagrammes de réponses de la figure 4.8. Le diagramme de réponse représente la variation de K_d en fonction des facteurs significatifs Triton et Huile. Par exemple, le coin (-+) donne la valeur

moyenne de la constante K_d pour tous les essais où l'agent tensio-actif est ajouté à faible dose tandis que l'huile est à sa haute valeur.

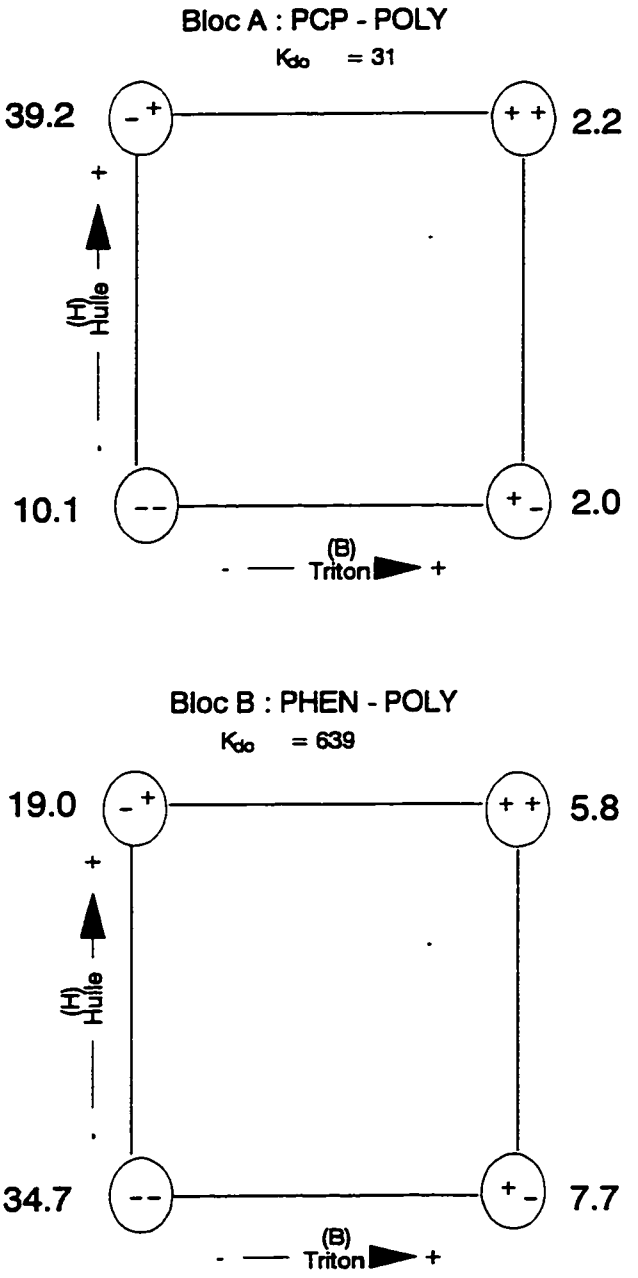
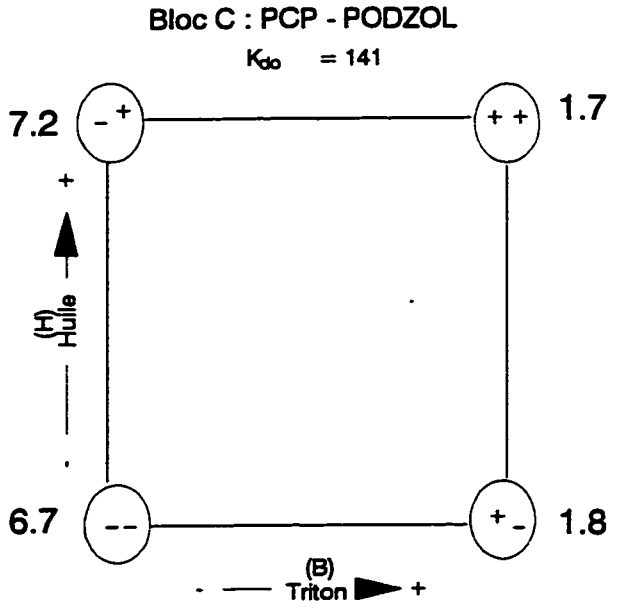


Figure 4.8 : Diagrammes de réponses pour les 4 blocs



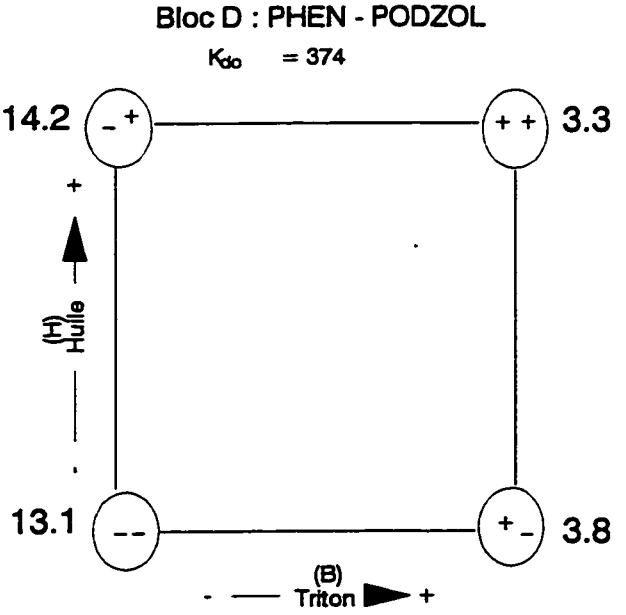


Figure 4.8 (suite) : Diagrammes de réponses pour les 4 blocs

La valeur notée K_{do} sur les diagrammes de réponse rappelle la constante de partition mesurée en présence d'eau pure, sans aucun ajout. En comparant les valeurs moyennes de K_d à ceux de K_{do} pour chaque bloc, on constate que la constante de partition est déjà fortement abaissée quand le Triton est à sa faible dose. On observe sur tous les diagrammes que l'augmentation de la dose de Triton de 0.15 à 0.5% contribue à une baisse supplémentaire de la constante K_d. La baisse enregistrée est tout de même faible comparée à celle obtenue en passant des doses de 0% à 0.15%.

En comparant les coins (+-) aux coins (++), on constate que l'huile n'exerce aucune influence quand l'agent tensio-actif est présent à forte dose (0.5%). Dans le cas du sol podzolique (Bloc C et D), l'effet de l'huile demeure nul même à faible dose de Triton. Il faut noter que ce sol contient moins d'huile que le sol Poly (3.7% contre 5.8%) pour lequel la constante de partition varie largement quand on passe des coins (--) aux coins (-+) des blocs A et B. L'effet de l'huile n'est donc perceptible qu'à faible dose de Triton. A cette dose, l'ajout d'huile dans le sol Poly contribue à augmenter la constante de partition du PCP (bloc A). Par contre, il contribue à diminuer la constante dans le cas du phénanthrène (bloc B). Les facteurs qui peuvent causer une augmentation de la constante K_d sont l'adsorption du Triton par le sol et la contribution de l'huile comme phase sorbante. Par contre le relargage de l'huile dans la phase aqueuse pourrait contribuer à une diminution de l'adsorption. C'est l'importance relative de ces trois effets qui détermine le sens de variation de K_d, qui, en présence d'une faible dose d'agent tensio-actif peut diminuer ou augmenter avec l'ajout d'huile dans le sol.

La résultante pour l'effet de l'huile peut donc être théoriquement très variable. Dans les expériences relatées ici, K_d n'a augmenté que très légèrement entre les coins (--) et (-+) des blocs C et D. Dans le cas du bloc A, l'augmentation est très nette. Le bloc B, par contre affiche une diminution de la constante de partition. Cette baisse est théoriquement possible mais difficile à justifier si on se fie à l'opinion de Mackay (1990). Selon ce dernier, la présence d'un co-solvant ne peut contribuer de manière significative à diminuer la constante de partition K_d si la fraction volumique du co-solvant ne dépasse pas 10% de la phase aqueuse. La quantité d'huile qui peut être potentiellement relarguée des systèmes dans la présente étude est minime comparée à ces 10%. Cependant, le co-solvant sur lequel se base l'auteur cité est le méthanol. Ce dernier est miscible dans l'eau et donne un mélange homogène contrairement au système eau-triton-huile qui forme une émulsion; ce qui pourrait expliquer la divergence entre l'opinion de Mackay (1990) et l'observation expérimentale présente.

L'observation faite sur les diagrammes d'éboulement de la figure 4.7 montrait que l'effet de l'huile n'apparait que dans le cas du sol Poly-1. Les deux sols utilisés dans l'étude diffèrent surtout par leur pH. Ce facteur constitue le facteur le plus apte à être tenu responsable des différences de comportements notées entre les blocs A et B d'une part et les blocs C et D, d'autre part. L'expérience décrite dans la section qui suit tente d'identifier les facteurs de la solution dont l'effet pourraient être modifiés par le pH du sol. L'hypothèse à vérifier est de savoir si l'efficacité du Triton varie avec la nature du sol et plus spécifiquement avec le pH.

4.2.2.2 *Influence des caractéristiques du sol sur l'effet des conditions en solution*

Cette expérience sommaire doit être considérée comme une parenthèse ouverte dont le but est de répondre à une question spécifique. La question qui se pose est de savoir si les caractéristiques du sol peuvent modifier la nature des effets pour les conditions en solutions. Il s'agit plus précisément de montrer que l'acidité du sol podzolique peut expliquer la différence d'efficacité notée pour le Triton entre les blocs A et B d'une part et C et D d'autre part.

Méthodologie expérimentale

Le sol utilisé est un sol réel contaminé issu d'une industrie de préservation du bois. Il contient environ 200 mg/kg de PCP et 20000 mg/kg d'huile. Le pH initial du sol est à 7.6. La fraction de carbone organique est de 2.3%. Le solide est soumis à une série de 16 traitements de désorption avec différentes solutions. Chacun des traitements constitue une combinaison des six facteurs étudiés qui sont le pH forcé du sol, la force ionique, la température, la matière organique dissoute, le dispersant, et le Triton. A la différence des expériences en blocs relatés plus tôt, cette série d'essai ne s'intéresse plus au pH de la solution, ni à l'huile dans le sol. On s'intéresse plutôt au pH de la suspension avec deux modalités (+) et (-). La modalité (-) consistant à ajouter de l'acide chlorhydrique dans la suspension de manière à forcer le pH à passer de sa valeur initiale dictée par le sol à la valeur 3. La modalité (+) consiste à forcer ce pH à 8 avec l'ajout d'hydroxyde de sodium. Le plan globale d'expérience est une matrice classique de Plackett et Burman à 16 essais, 6 paramètres et deux modalités. Les

composés et doses utilisés sont les mêmes que ceux de l'expérience en blocs (hexamétaphosphate, Triton, glucose et chlorure de calcium). Les paramètres sont assignés comme suit: A: pH de la suspension, B: Triton, D: dispersant, G: matière organique dissoute, H: force ionique et N: température.

Chacun des essais est fait en triplicata et consiste en une étape simple de désorption. Le PCP et le phénanthrène ont été étudiés de la même manière avec les mêmes paramètres et la même matrice mais dans deux séries d'expériences différentes. Chacun des essais consiste à équilibrer 1 g de sol contaminé à 5 mL de liquide. L'ajout d'une quantité connue de PCP marqué au carbone 14 (ou de phénanthrène selon le cas) permet de suivre l'étendue de la désorption. La variable de réponse calculée pour chacune des 16 essais est le rapport $K_{app} = C_s/C_l$. K_{app} est une constante de partition apparente. Plus elle est petite, meilleure est la désorption. Ce rapport est calculé indirectement par la mesure de l'activité dans le liquide avant et après mise en contact du sol avec la solution pertinente préparée selon la matrice des essais.

Résultats

Le tableau 4.4 de la page suivante rappelle la matrice des expériences et donne la valeur de la constante K_{app} pour chacun des 16 essais. Il donne également la déviation standard, σ, calculée sur la base des trois réplications. Les résultats portant sur le PCP et le phénanthrène sont relatés côte à côte.

Tableau 4.4 : Matrice des essais et réponses (expérience à pH forcé).

# ESSAIS	PARAMÈTRES						PCP		Phénanthrène	
	A	B	D	G	H	N	K_{app}	σ	K_{app}	σ
1	-	-	-	-	-	-	527	44	1104	59
2	-	-	-	-	+	+	452	6	1108	38
3	-	-	+	+	+	-	544	5	834	53
4	-	-	+	+	-	+	438	23	1046	221
5	-	+	+	-	-	-	56	15	240	45
6	-	+	+	-	+	+	115	50	208	54
7	-	+	-	+	+	-	28	0.5	378	106
8	-	+	-	+	-	+	562	194	499	87
9	+	+	-	-	-	+	3	0.0	10	1.2
10	+	+	-	-	+	-	3	0.1	55	14
11	+	+	+	+	+	+	6	1.8	41	2.6
12	+	+	+	+	-	-	2	0.0	28	2.7
13	+	-	+	-	-	+	41	1.4	19	1.4
14	+	-	+	-	+	-	90	2.6	294	15
15	+	-	-	+	+	+	55	2.1	22	0.0
16	+	-	-	+	-	-	39	0.8	158	3.5

L'analyse de la variance sur K_{app} est faite à l'aide de la procédure GLM du logiciel SAS. La figure 4.9 représente les diagrammes d'éboulement du PCP et du phénanthrène. Ces diagrammes révèlent le pH, l'agent tensio-actif et l'interaction pH-Triton comme étant les facteurs dominants. Ils expliquent 74 % de la variabilité sur K_{app} pour le PCP et 92% pour le phénanthrène.

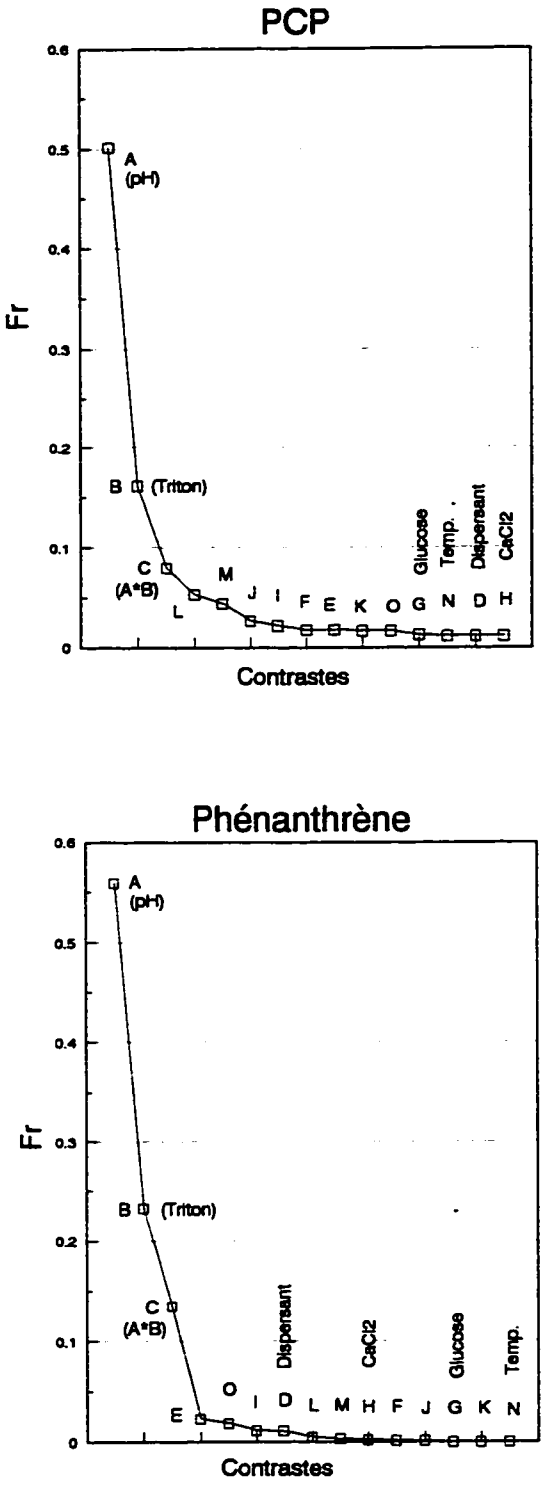


Figure 4.9 : Diagrammes d'éboulement (expérience à pH forcé)

Les effets directs du dispersant, du glucose, de la température et du chlorure de calcium sont indétectables. Il apparait d'après les diagrammes d'éboulement que la constante de partition varie fortement avec le pH final de la suspension. Dans la réalité, cas où il n'y a aucun ajout d'acide ou de base, ce pH est dicté par le pH du sol qui en général est fortement tamponné. Le pH dans cette expérience est forcé à 3 ou 8 pour simuler des sols acides et alcalins.

Le diagramme d'éboulement du PCP affiche une séparation moins nette entre les contrastes significatifs et non significatifs. Le contraste L par exemple est à mis cheval entre les facteurs dominants (A, B, et C) et le bruit de fond donné par les autres contrastes. L est identifié comme étant l'interaction entre le Triton et la température. Il est possible de calculer le ratio F de Fisher-Snedecor pour ce contraste, en utilisant les réplications intra-groupe pour déterminer l'erreur expérimentale. Le facteur F calculé est 48. La valeur critique de référence lue dans la table de Fisher est 2.9 pour les coordonnées 1, 32, 0.1 qui représentent respectivement les degrés de liberté pour le contraste, pour l'erreur expérimentale et enfin le seuil de probabilité de rejet de l'hypothèse nulle. Ce qui permet de conclure que ce contraste est statistiquement significatif. Le facteur F associé au contraste A dominant est de 461 contre 48 pour L. Ce dernier contraste, malgré qu'il soit statistiquement significatif est d'une importance pratique relative minime. On peut donc s'en tenir aux trois facteurs dominants qui sont le pH, le Triton et l'interaction pH-Triton.

Ces trois facteurs apparaissent dominants autant pour le PCP que pour le phénanthrène. Dans le cas du PCP, on serait tenté de relier l'importance notée pour le pH au changement de nature de ce polluant dans des conditions de pH différents. Il est vrai que l'hydrophobicité du PCP varie déjà fortement avec le pH, en milieu aqueux. Il est vrai aussi que la puissance de solubilisation des agents tensio-actifs est meilleure pour le PCP neutre comparé à la forme ionisée. Cette sensibilité au pH est liée dans les deux cas au changement de nature du polluant (PCP). Dans le cas du phénanthrène, il n'existe aucun changement de nature du polluant, et pourtant l'effet du pH demeure. Cet effet n'apparait pas en absence de l'agent tensio-actif. Ces deux dernières remarques permettent de conclure que l'effet noté pour le pH s'explique par un changement de comportement de l'agent moteur responsable de la désorption, le Triton. La nature du sol influence donc fortement l'efficacité de l'agent tensio-actif. La figure 4.10 illustre l'effet de l'interaction entre le pH et le Triton sur la désorption du PCP et du phénanthrène. Elle représente la variation de la constante de partition apparente quand le Triton passe de la dose faible à la dose forte, d'une part pour le sol acide et d'autre part pour le sol alcalin. Les quatre points représentés sont des valeurs moyennes de K_{app} pour chacun des quatre combinaisons pH-triton (--, -+, +- et ++). Le sol acide réfère aux différents essais où le pH du sol est forcé à 3 tandis que le sol alcalin réfère aux essais à pH 8. L'efficacité de l'agent tensio-actif pour chacun des sols peut être chiffrée en terme de baisse enregistrée sur K_{app} par unité de dose de "surfactant". Dans les deux cas (PCP et HAP), l'efficacité, telle que mesurée par la pente des droites 1-3 et 2-4 est beaucoup plus forte pour le sol acide que pour le sol basique.

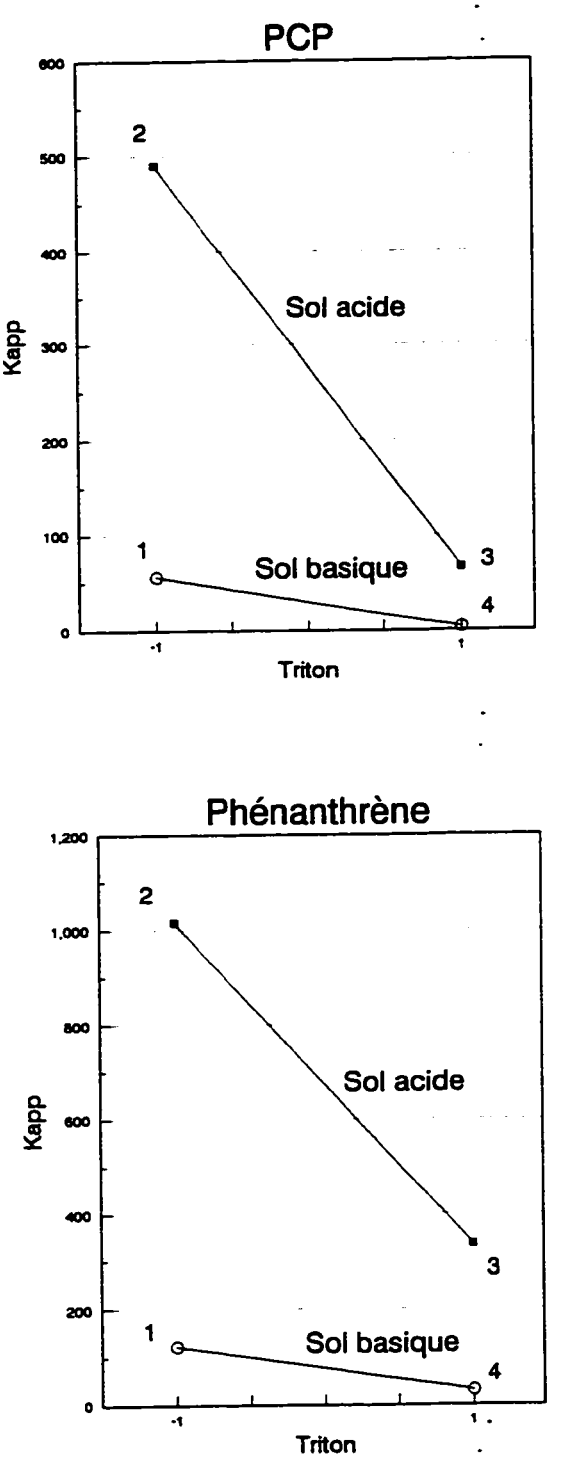


Figure 4.10 : Effet du pH sur l'agent tensio-actif.

L'efficacité de l'agent tensio-actif étant meilleure à pH acide, l'effet du Triton ne serait donc pas le même avec tous les sols. Il varie avec le pH. Ce dernier paramètre n'exerce pas d'influence sur les autres facteurs pour qui les effets restent minimes.

L'effet du pH sur l'efficacité des agents tensio-actifs est difficile à expliquer; la littérature est presque muette à ce sujet, la complexité des sols n'aidant pas. On peut cependant trouver des éléments de réponse en recoupant les informations obtenues dans divers domaines. Considérons dans un premier temps l'effet de la dureté des eaux sur le pouvoir mouillant des solutions de lavage dans l'industrie des textiles. L'ajout d'agents complexants dans la formulation des détergents trouve son origine dans le besoin de mobiliser sous une forme soluble les cations (Ca^{++}, Mg^{++}) qui, autrement seraient précipités. Ces précipités, d'après Gunter et al (1987), exercent une grande influence sur les "surfactants" non ioniques dont l'efficacité serait fortement réduite. On sait par ailleurs qu'en milieu acide, les cations (Ca^{++}, Mg^{++}) présents dans le sol sont solubilisés et n'exerceraient donc pas d'effet néfaste dû aux précipités. Il convient également de noter que les colloïdes du sol ont tendance à floculer en présence des ions H^+ d'une solution acide (Duchaufour 1965). Ce qui donne une seconde raison de croire à un accès réduit aux pores du sol pour les macromolécules que sont les surfactants.

Les agents complexants dans les détergents sont pour la plupart du temps des composés à base de phosphates, aujourd'hui décriés pour leur action eutrophisante des eaux de surface. La conception des agents tensio-actifs relève d'un domaine fortement

spécialisé qui a su produire des formulations adaptées selon les applications visées. Plusieurs secteurs industriels, pharmaceutique, alimentaire, des textiles et des peintures ont su tirer profit des formulations sur mesure; pourquoi pas les sols ?

Cette expérience a montré, comme postulé au départ, que le pH du sol exerce une influence sur l'effet de l'agent tensio-actif. Ce dernier voit son efficacité croître quand le pH du sol diminue. Cette observation est très cohérente avec le comportement des systèmes (A, B, C et D), notés avec les diagrammes de réponse des expériences en bloc (figure 4.8) :

1°) - Dans le sol faiblement acide (Poly-1 : blocs A et B) où l'efficacité de l'agent tensio-actif n'a pas assez augmenté, le Triton doit être ajouté à forte dose avant de voir l'effet de l'huile être éliminé. Cet effet reste visible à faible dose.

2°) - Dans le sol acide (Podzo-1 : blocs C et D) où l'efficacité de l'agent tensio-actif est fortement accrue, la faible dose de Triton suffit pour éliminer l'effet de l'huile.

Ces deux dernières remarques mettent fin à la parenthèse ouverte avec l'expérience sommaire présentée précédemment. Les informations obtenues ont permis dans un premier temps, d'expliquer les différences de comportement notées entre les blocs de l'expérience principale. Ces informations seront mises en pratique dans la prochaine section qui porte sur la modélisation.

4.2.2.3 *Modèle de prédiction généralisé*

L'analyse séparée des quatre blocs a montré que les variables significatifs strictement reliées aux conditions en solution sont le Triton, l'huile et l'interaction Triton-huile. De plus l'expérience sommaire précédente suggère de regrouper ces données par produit. La différence de comportement entre A et C pour le PCP, et celle entre B et D pour le phénanthrène sera tenue en compte par l'introduction du pH du sol et l'interaction pH-Triton comme variables supplémentaires. Il ne faut pas se limiter à analyser le PCP et le phénanthrène séparément, il faut également tenir compte de la différence sur la capacité d'adsorption des sols en milieu aqueux pur. Pour cela, on propose de normaliser la valeur des constantes lues en divisant K_d par la constante de partition notée K_{do}, mesurée pour le sol impliqué en présence d'eau pure. Les constantes de partition en milieu aqueux pur ont été déterminées dans le chapitre 3. Les valeurs de K_{do} pour les deux sols et deux produits impliqués dans la présente étude sont rappelés dans la figure 4.8 .

Les données regroupées sont analysées pour chacun des polluants avec la procédure "REG". La variable de réponse est le rapport normalisé K_d/K_{do}. Les variables indépendantes sont au nombre de 10, soit les sept variables de la solution (pH de la solution, Triton, dispersant, force ionique, huile, matière organique dissoute et température), le pH du sol et les interactions pH-Triton et huile-Triton. Le nombre d'observations est de 32 pour chacun des polluants.

Il convient aussi de préciser que les modalités utilisées sont les valeurs absolues au lieu des valeurs normalisées +1 et -1. Cette décision est dictée par le fait que la modalité +1 de l'huile n'est pas la même pour les deux sols. On ne peut ignorer la différence de concentration pour l'huile dans les sols Poly et Podzol analysés ensemble.

Le programme SAS utilisé pour le PCP est donné à l'annexe VII. Celui du phénanthrène a la même structure. La démarche comporte plusieurs étapes : la première est le calcul des valeurs intermédiaires pour les interactions et la variable de réponse. La deuxième étape fait appel à l'option "RSQUARE", pour visualiser les alternatives de modèles. Elle fait aussi appel à l'option "STEPWISE" pour obtenir la liste des variables qui ont une probabilité de signification suffisante pour rester dans le modèle. Les variables retenues dans cette étape sont utilisées dans l'étape suivante pour calculer les coefficients de régressions.

Le tableau 4.5 suivant est la sortie produite par SAS pour l'option "RSQUARE". Elle donne, dans le cas du PCP, les coefficients de corrélation des deux meilleurs modèles linéaires, pour chaque nombre donné de paramètres. Les mêmes types de données sont représentés au tableau 4.6 pour le phénanthrène. Dans le cas du PCP (tableau 4.5), le coefficient de corrélation augmente de manière sensible quand le nombre de paramètres du modèle passe de 1 à 5. Cette corrélation n'augmente par la suite que très peu avec l'ajout de paramètres supplémentaires.

Tableau 4.5 : Sortie produite par SAS pour l'option "Rsquare", cas du PCP.

Nombre de paramètres dans le modèle	R^2	Liste des variables dans le modèle
1	0.23	PHSOL
1	0.21	TRITON
2	0.57	HUILE TRITHUIL
2	0.54	PHSOL TRITPH
3	0.74	HUILE PHSOL TRITHUIL
3	0.66	HUILE PHSOL TRITPH
4	0.77	HUILE PHSOL TRITHUIL TRITPH
4	0.75	TRITON HUILE PHSOL TRITPH
5	**0.86**	**TRITON HUILE PHSOL TRITHUIL TRITPH**
5	0.77	HUILE TEMP PHSOL TRITHUIL TRITPH

Tableau 4.6 : Sortie de SAS pour l'option "Rsquare", cas du phénanthrène.

Nombre de paramètres dans le modèle	R^2	Liste des variables dans le modèle
1	0.76	TRITON
1	0.57	TRITPH
2	0.81	TRITON HUILE
2	0.78	TRITON TEMP
3	0.83	TRITON HUILE TRITHUIL
3	0.83	TRITON HUILE PHSOL
4	0.85	TRITON HUILE PHSOL TRITHUIL
4	0.84	TRITON HUILE TEMP TRITHUIL
5	0.86	TRITON HUILE TEMP PHSOL TRITHUIL
5	**0.86**	**TRITON HUILE PHSOL TRITHUIL TRITPH**

Le modèle à cinq paramètres qui exhibe la meilleure corrélation pour le PCP, implique trois effets directs (Triton, huile et pH du sol) et deux interactions (Triton-huile et Triton-pH). Ces facteurs sont exactement les mêmes que ceux qui ont été identifiés dans l'étude des blocs séparés et l'expérience de désorption à pH forcé. Le coefficient de corrélation est de 87%. Dans le cas du Phénanthrène, ces facteurs donnent également l'un des meilleurs modèles à 5 paramètres (R^2 = 87% également).

Le résumé fourni par SAS, pour le PCP, en réponse à la régression avec l'option "STEPWISE" montre que les 5 variables identifiées plus tôt sont les seules à être associées à une probabilité de signification qui ne dépasse pas le niveau seuil conservateur de 0.15. La même remarque est faite dans le cas du phénanthrène, sauf que l'interaction Triton-pH a une probabilité de signification qui dépasse légèrement le niveau seuil. La faiblesse du dépassement permet de le conserver dans le modèle. Les résultats avec l'option "STEPWISE" ne sont pas montrés, mais les probabilités de signification dont il est question peuvent être lues sur les tableaux 4.7 et 4.8 de la page suivante. Ces deux tableaux sont les sorties produites par SAS en réponse à la régression multivariable pour le PCP d'une part et pour le phénanthrène d'autre part. Ils donnent aussi l'estimation des constantes de régressions pour la fonction recherchée qui s'écrit:

$$\frac{K_d}{K_{do}} = a_1 + a_2 Triton + a_3 huile + a_4 pH_{sol} + a_5 Triton*pH_{sol} + a_6 Triton*huile \qquad (4.1)$$

Les coefficients a_1 à a_6 sont les constantes de régression.

Tableau 4.7 : Coefficients de régression et probabilités associées (PCP).

Root MSE	0.16642	R-square	0.8683
Dep Mean	0.23305	Adj R-sq	0.8430
C.V.	71.41181		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
INTERC.	1	**-1.644**	0.265	-6.190	0.0001
TRITON	1	**3.140**	0.719	4.363	0.0002
HUILE	1	**0.167**	0.025	6.476	0.0001
PHSOL	1	**0.334**	0.047	6.987	0.0001
TRITHUIL	1	**-0.332**	0.069	-4.758	0.0001
TRITPH	1	**-0.627**	0.129	-4.843	0.0001

Tableau 4.8 : Coefficients de régression et probabilités associées (phénanthrène).

Root MSE	0.00679	R-square	0.8653
Dep Mean	0.02469	Adj R-sq	0.8394
C.V.	27.49523		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
INTERC.	1	**0.0369**	0.01084	3.413	0.0021
TRITON	1	**-0.0576**	0.02936	-1.964	0.0603
HUILE	1	**-0.0037**	0.00105	-3.597	0.0013
PHSOL	1	**0.0043**	0.00195	2.205	0.0365
TRITHUIL	1	**0.0066**	0.00285	2.329	0.0279
TRITPH	1	**-0.0075**	0.00528	-1.421	0.1673

Il devient maintenant possible de proposer un modèle de prédiction généralisé pour la constante de partition K_d, qui tient compte de l'influence des caractéristiques du sol, de l'effet des conditions en solution et enfin des interactions entre ces deux catégories. Il suffit pour cela de remplacer K_{do} dans l'équation 4.1 par l'expression établie au chapitre 3. La constante K_{do} s'exprime en fonction de ϕ (relié au pH) et de f_{oc} (fraction de carbone organique) de la manière suivante :

$$K_{do} = (\phi K_{oc_n} + (1 - \phi) K_{oc_i}) * f_{oc} \qquad (4.2)$$

L'expression qui suit donne la fonction ϕ dans le cas des produits qui s'ionisent avec le pH, par exemple le PCP.

$$\phi = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pKa)}} \qquad (4.3)$$

L'équation 4.2 est également valable pour les composés stables avec le pH comme le phénanthrène, à la condition de poser $\phi = 0$.

L'équation généralisée de K_d s'écrit donc:

$$\begin{aligned} K_d = {} & f_{oc} * (\phi K_{oc_n} + (1 - \phi) K_{oc_i}) \\ & * (a_1 + a_2 Triton + a_3 Huile + a_4 pH_{sol} \\ & + a_5 Triton * pH_{sol} + a_6 Triton * Huile) \end{aligned} \qquad (4.4)$$

La signification et les unités des différentes variables sont rappelées ci-dessous:

K_d : constante de partition linéaire exprimée en L / kg ou mL / g

Triton : fraction volumique dans le liquide (exemple: 0.5 % s'écrit Triton=0.05)

Huile: fraction massique dans le sol (exemple 50000 ppm donne huile = 0.05)

f_{oc}: fraction de carbone organique.

Il convient de signaler comme requis dans toute régression les limites d'application du modèle, soit: pH compris entre 4 et 7, % Triton entre 0.15 et 0.5 et huile de 0 à 0.06.

L'équation précédente permet d'exprimer toutes les influences et interrelations importantes. Les effets sont relativement complexes mais on peut visualiser les différentes influences en considérant la figure 4.11 . Celle-ci représente la constante K_d mesurée en fonction de la dose d'agent tensio-actif et de l'huile. Les quatre coins 1, 2, 3, 4, sur chacun des graphiques de la figure représentent la moyenne des K_d obtenus à chacune des combinaisons (--), (-+), (+-) et (++) de l'huile et du Triton. Cette figure permet de relever deux points majeurs : a-) L'effet du Triton est la plus importante et contribue partout à baisser davantage la constante K_d quand la dose augmente. On s'en rend compte facilement en parcourant les trajectoires 1 - 2 ou 3 - 4. b-) Les trajectoires 1 - 3 et 2 - 4 par contre signifient l'effet de l'huile, très variable selon le sol. A forte dose de triton, l'effet de l'huile s'inverse et sa présence a tendance à diminuer K_d. La cause de cette inversion a déjà été expliquée dans le chapitre des essais préliminaires portant sur la reconstitution des sols : l'effet de l'huile sur la constante K_d dépend de deux effets antagonistes dont la résultante détermine le sens de l'influence.

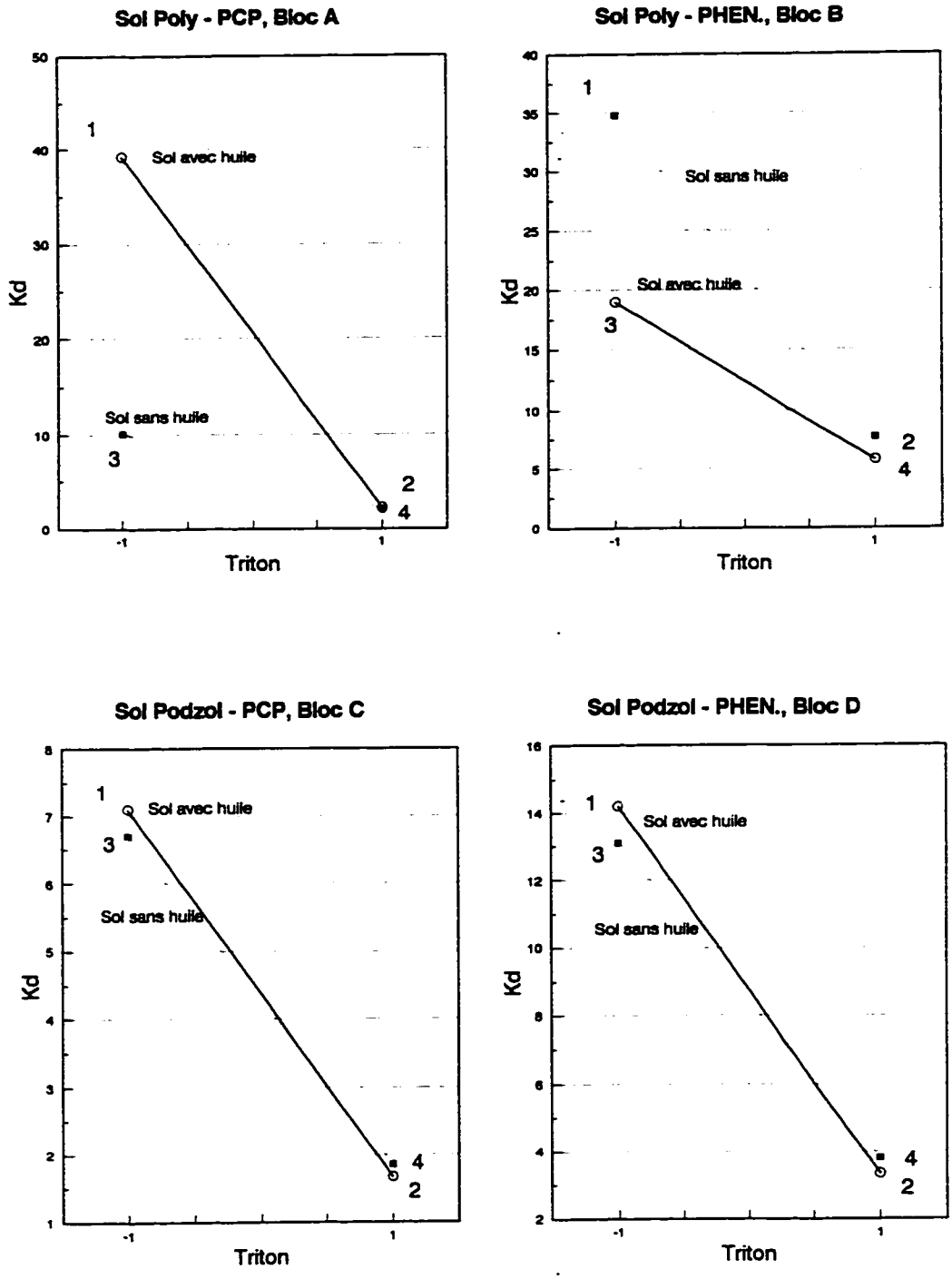


Figure 4.11 : Effets de l'huile et du Triton sur K_d.

La figure 4.12 de la page suivante est une représentation des valeurs expérimentales de K_d en fonction des valeurs prédites par le modèle linéaire précédemment donné à l'équation 4.4. Le modèle proposé donne une bonne estimation de la constante de partition pour le phénanthrène. On obtient également une bonne prédiction pour 24 des 32 essais du PCP. Cependant les valeurs prédites pour les huit essais mis en évidence avec les triangles foncés s'écartent fortement des valeurs prédites par le modèle. Les points à l'écart correspondent aux essais avec le sol podzolique à faible dose de Triton.

La difficulté du modèle à prédire la constante pour certains des essais peut être imputée en partie à la complexité de l'effet du pH. Ce dernier agit sur le degré d'ionisation du PCP et sur l'efficacité de l'agent tensio-actif. Le coefficient de variation, CV, pour ce modèle (voir tableau 4.7) est relativement élevé (71 %). Ce qui suggère et supporte la décision de rejet du modèle linéaire dans le cas du PCP.

Un second modèle de structure non linéaire est proposé pour pallier au manque d'ajustement du modèle linéaire dans le cas du pentachlorophénol. Le modèle non linéaire (équation 4.5) comporte quatre constantes à déterminer. Les deux premières ont été obtenues au chapitre 3. Il s'agit de K_{ocn} égal à 8010 et de K_{oci} égale à 714. Les deux autres constantes a et b sont estimés à -3100 et -460 avec un coefficient de variation de 11% et 7% respectivement. On peut remarquer que ces constantes sont approximativement égales à la moitié de K_{ocn} et K_{oci} respectivement, au signe près.

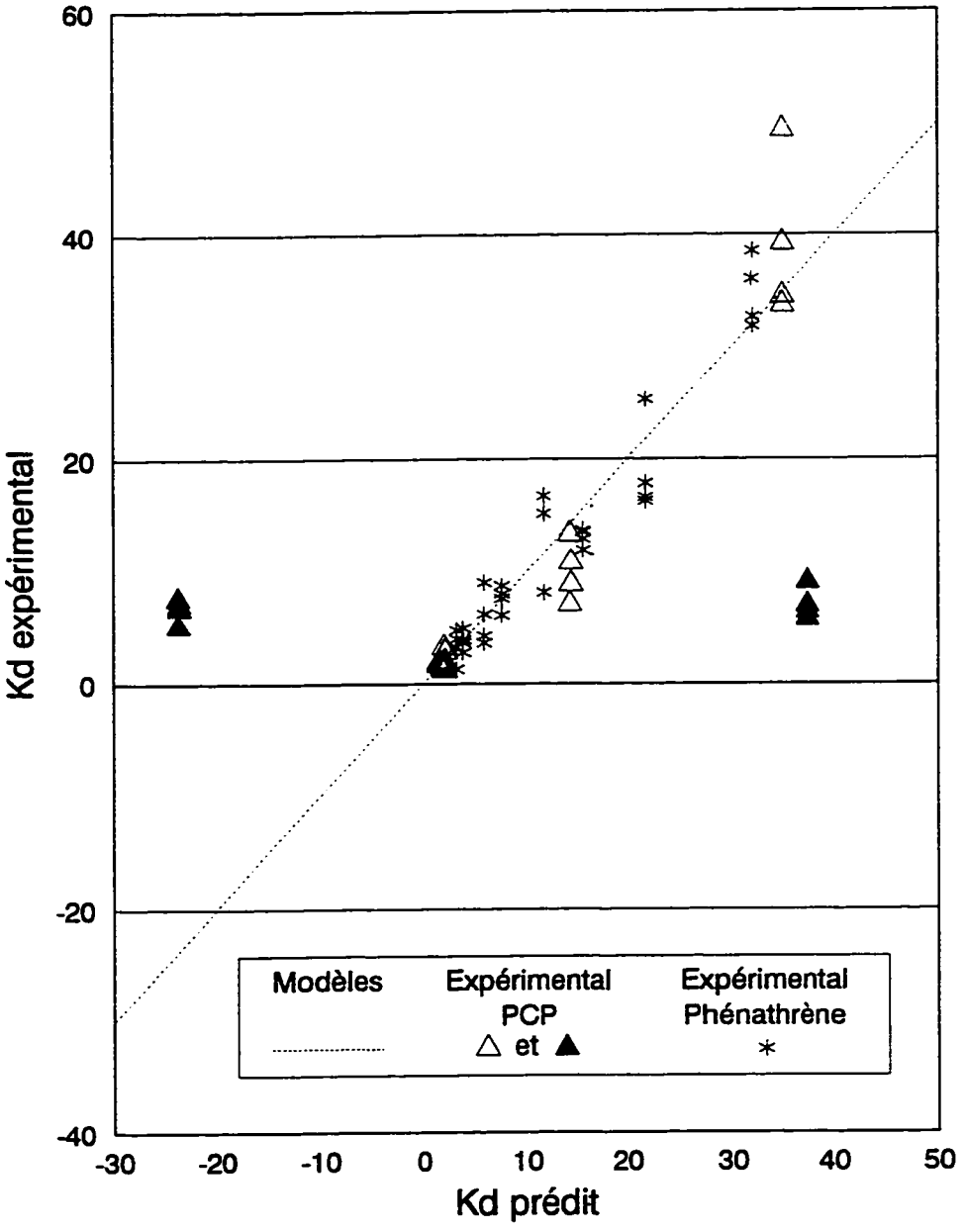


Figure 4.12 : K_d lus et K_d prédits par les modèles linéaires (PCP et phénanthrène)

Le modèle non linéaire dont il est question s'écrit :

(4.5)

$$K_d = (f_{oc} + Huile) * [\phi\ K_{oc_n}\ e^{a\ Triton} + (1 - \phi)\ K_{oc_i}\ e^{b\ Triton}]$$

Il s'inspire de l'expression de l'effet du pH sur l'ionisation, en substituant dans un premier temps, la variable pH par la variable ϕ. Dans un second temps il tient compte de l'effet de l'agent tensio-actif par l'introduction de deux fonctions exponentielles qui permettent d'exprimer la forte baisse de K_d due au Triton. Enfin l'effet de l'huile est comptabilisé de la même façon que la matière organique du sol. Il faut aussi remarquer que la simplification du modèle pour les essais sans huile, ni triton, coïncide avec l'expression de K_{do} (équation 4.2), alors que dans le cas du modèle linéaire le calcul de K_{do} ne peut se faire à partir de l'expression de K_d.

La figure 4.13 donne la représentation des valeurs prédites par le modèle non linéaires en fonction des valeurs réelles mesurées de K_d. On obtient avec ce modèle une bonne estimation de la constante de partition du PCP. La figure 4.13 tient compte des essais du chapitre 3, donc sans ajout d'huile et de Triton, tandis que la figure 4.14 se limite aux essais des blocs A, B, C, et D. Ces figures montrent que le modèle proposé pour le PCP permet d'estimer K_d sur toute la plage des valeurs jusque-là obtenues dans cette étude. Ces valeurs varient de moins de 10 à plus de 200.

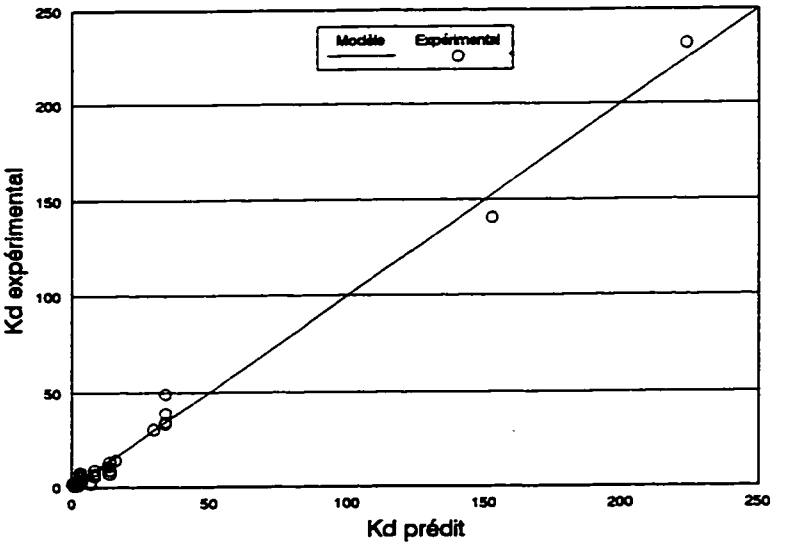


Figure 4.13 : K_d lus et K_d prédits par le modèle non linéaire (PCP): **Données élargies.**

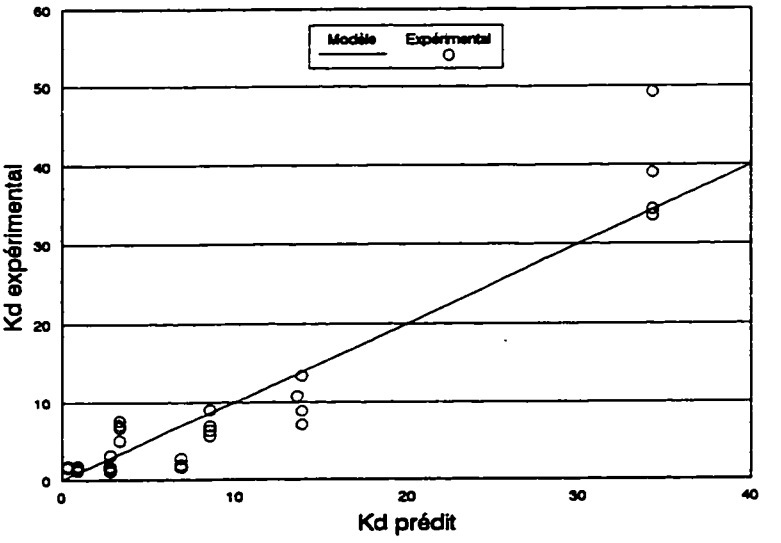


Figure 4.14 : K_d lus et K_d prédits par le modèle non linéaire (PCP): **Données restreintes.**

On ne peut pas prétendre que les coefficients obtenus ici par régression pour les différents modèles proposés soient représentatifs de tous les sols. Mais la présente étude, veut avant tout, mettre l'accent sur la comparaison des valeurs relatives des effets pour les nombreux paramètres jugés potentiellement influents dans la littérature. La méthodologie de tamisage utilisée a permis de tenir compte de l'effet de plusieurs facteurs potentiels. Les résultats obtenus montrent que seuls quelques uns de ces paramètres méritent qu'on s'y attarde. De plus, l'étude a détecté et mis en relief l'existence d'effets jusque-là non soulevés dans la littérature. Il importe de noter tout particulièrement l'interaction entre l'huile et le Triton, de même que celle entre le pH et l'agent tensio-actif. Ainsi, l'ajout de Triton dans un sol n'aura le même effet sur la désorption des polluants, selon que le sol contient ou pas de l'huile et que le pH est basique ou acide. Les doses requises pour une même efficacité dans ces divers cas varient. Les conséquences reliées au coût et à la toxicité aux micro-organismes méritent bien qu'on s'attarde à trouver les doses d'agent tensio-actifs économiquement acceptables ou biocompatibles avec un procédé biotechnologique. Par exemple, les hautes doses requises dans certains cas pourraient simplement disqualifier les procédés de lavage ou de décontamination biologiques faisant appel aux agents tensio-actifs. Ces conclusions sont valables eu égard à l'équilibre d'adsorption. Il convient maintenant d'étudier l'effet de facteurs de la solution sur la cinétique. La section 4.2.3 qui suit, se penche sur cette problématique.

4.2.3 **Cinétique d'adsorption**

La cueillette des données comportait également un volet cinétique organisé de la même façon que les expériences sur l'équilibre; c'est à dire en 4 blocs A, B, C et D de 16 essais dans lesquels l'adsorption du polluant est suivi dans l'intervalle de temps, de 0 à 48 h.

La discussion initiée en premier porte sur le qualité de données et sur le choix d'un modèle cinétique dont les constantes seront utilisés comme variable de réponse dans l'étude statistique. Les graphiques de la figure 4.15 sont choisis à titre d'illustration pour supporter cette discussion.

La première illustration (figure 4.15a) représente la variation de C_l en fonction du temps pour le premier essai du bloc C. Elle montre l'allure générale des courbes de la cinétique. L'adsorption très rapide au début, devient de plus en plus lente à l'approche de l'équilibre. Les données de l'essai dans l'illustration (a) sont repris dans l'illustration (b) avec une représentation sur échelles logarithmiques. On y voit notamment que près du tiers de la réaction se passe dans les deux premières minutes qui suivent la mise en contact du liquide avec le sol. Au bout d'une heure, plus des deux tiers de la réaction seraient terminés. Le reste de la reaction se fait à vitesse réduite. Ce schéma de réaction illustré avec l'essai 1C, a été observé dans le cas de plusieurs autres essais.

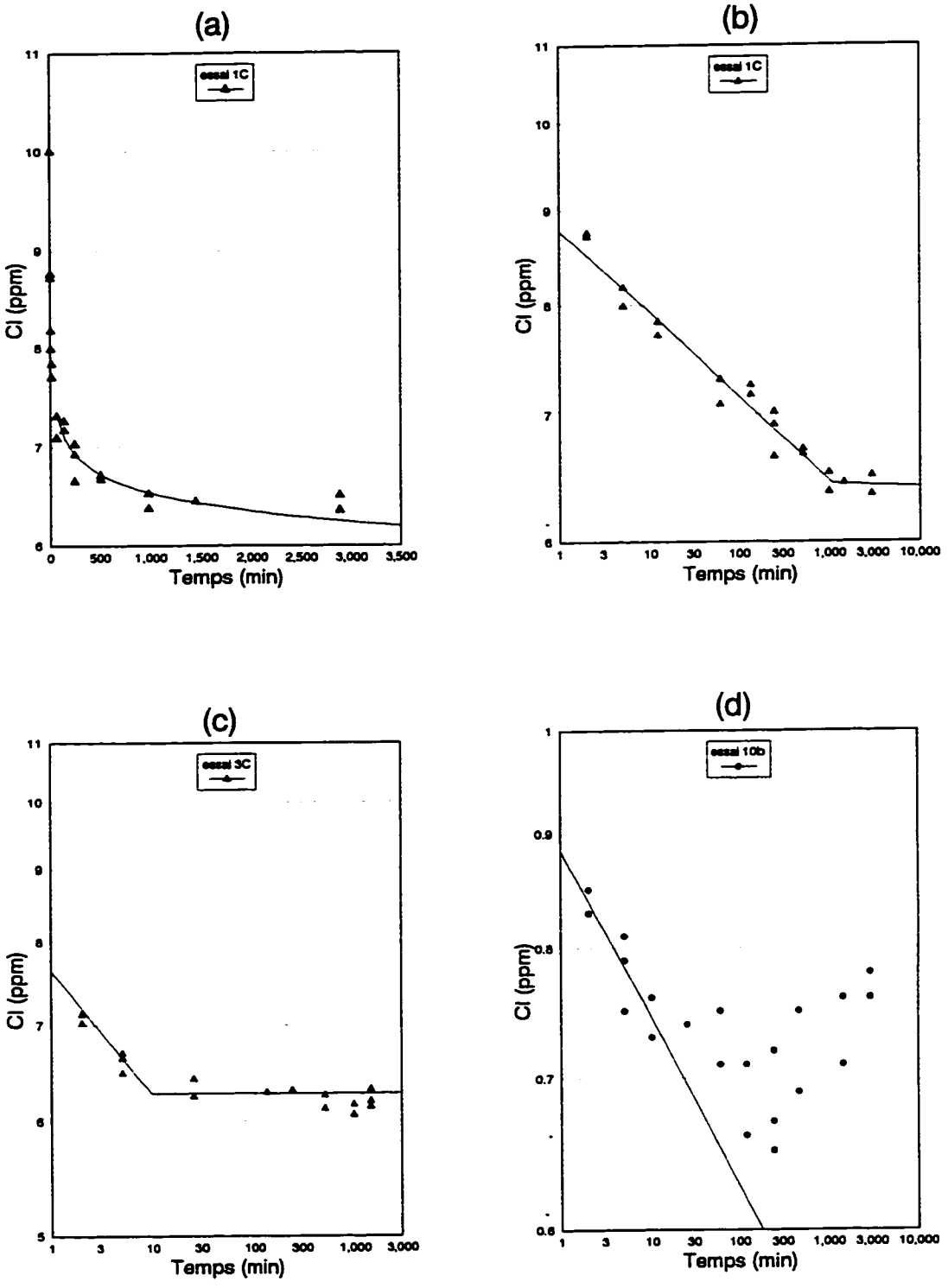


Figure 4.15 : Illustrations sur la qualité des données de la cinétique

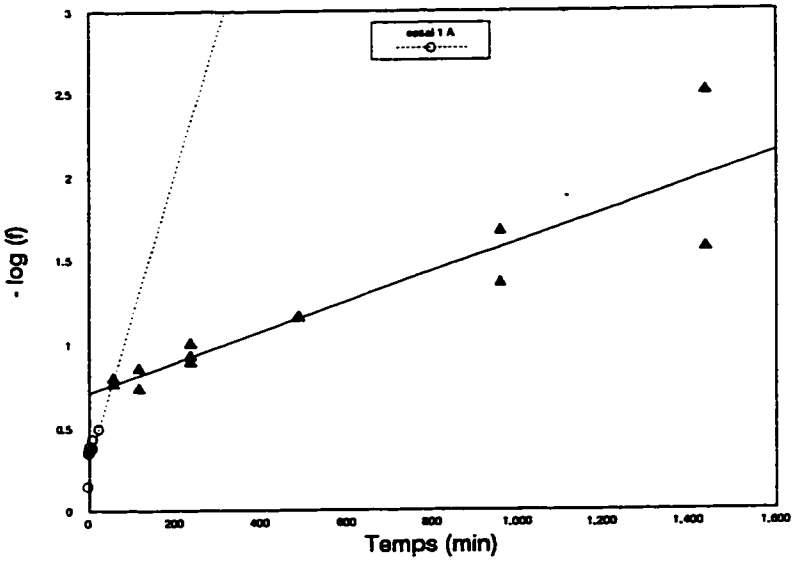


Figure 4.16 : Exemple de représentation du modèle cinétique à deux sites

La figure 4.16 donne une représentation de l'essai 1A avec le modèle à deux sites déjà présenté au chapitre 3. Ce graphique comprend en fait 3 segments bien distincts, respectivement de 0 à 2min, de 2 à 60 min et enfin de 60 à 1440 min (24 h). On pourrait associer un type de site à chacun des 3 segments et obtenir un modèle plus élaboré mais contenant plus de paramètres. Cependant, avec un tel modèle, on ne s'intéresse en général qu'au dernier segment qui à juste titre détermine la vitesse limitante. L'obtention de cette vitesse limitante pour tous les essais aurait pu constituer une bonne base de comparaison de l'effet des divers additifs dans la solution. Malheureusement, certaines des expériences ont révélé des comportements imprévus comme illustré avec la figure 4.15d. La décroissance de C_l souvent assez régulière au début de la réaction, est suivie par une perturbation et une remontée de la valeur des

concentrations lues. Ce comportement se répète presque de manière systématique après la première demi-heure pour les essais 6, 7, 10 et 11, indépendamment du bloc considéré. Ces essais ont en commun le fait de contenir des sols avec huile en présence d'une forte dose de Triton. La perturbation observée est apparemment due à une mauvaise capacité de centrifugation des systèmes au bout des trente premières minutes de réaction. La centrifugation rapide utilisée ne semble plus être suffisante pour une bonne séparation des phases. La difficulté de suivre la réaction au delà de la première demi-heure pour les essais 6, 7, 10 et 11 n'est pas liée à l'incertitude sur la concentration à l'équilibre. L'illustration de la figure 4.15c montre qu'il est possible de détecter avec certitude l'atteinte de l'équilibre même pour des systèmes faiblement adsorbants où la réaction se termine en quelques minutes.

Les perturbations observées sur certains des essais causent donc une perte d'information qui rend impossible l'obtention de la constante k_2 du modèle à deux sites. De plus, l'utilisation de ce modèle développé surtout pour suivre l'adsorption à long terme serait très peu justifiée pour les essais où l'adsorption est extrêmement rapide. Par conséquent ce modèle ne peut pas être utilisé dans l'analyse statistique visant à déterminer les facteurs influents sur la cinétique.

Comme alternative, on propose d'utiliser le modèle de puissance fractionnaire encore appelé modèle cinétique de Freundlich pour corréler les données, et obtenir les variables de réponses pour l'analyse statistique.

Le modèle de Freundlich a déjà fait l'objet d'un exposé dans la revue bibliographique et dans le chapitre 3. Il s'écrit:

$$C_s = k_a C_{lo}\ t^m \qquad (4.6)$$

C_{lo} est la concentration initiale de polluant dans la phase liquide. La condition limite à $t = 0$ donne $C_s = 0$. La variation de C_s suit le modèle de puissance jusqu'à l'atteinte de l'équilibre à $t = t_{eq}$ donné par l'équation ci dessous, obtenue par bilan de masse.

$$\frac{C_{lo} K_d}{1 + \rho K_d} - k_a C_{lo} (t_{eq})^m = 0 \qquad (4.7)$$

Les constantes k_a et m du modèle de Freundlich sont obtenues en traçant la fonction linéaire log (C_s) vs log (t). La figure 4.17 est une représentation du modèle pour les 16 essais du bloc A. Celles des autres blocs B, C et D sont consignées dans l'annexe VIII (figures A8-1, A8-2 et A8-3. Les tableaux 4.9 et 4.10 donnent les constantes $k_a C_{lo}$ et m du modèle, de même que le coefficient de corrélation, respectivement pour le PCP (blocs A et C) et pour le phénanthrène (blocs B et D). L'équation de Freundlich permet, en général, de bien représenter la cinétique dans les premières heures de la réaction (jusqu'à 8 heures). Pour certains des essais, elle s'écarte légèrement des données expérimentales à l'approche de l'équilibre. Les points à l'écart, de même que les données perturbées signalées plus tôt ne sont pas inclues dans les régressions. L'ordonnée à l'origine des courbes tracées avec le modèle de Freundlich fournit donc une estimation robuste de la constante $k_a C_{lo}$ qui est spécifique pour chaque essai et n'est pas affectée par la subjectivité sur la décision d'exclure certains points de la régression.

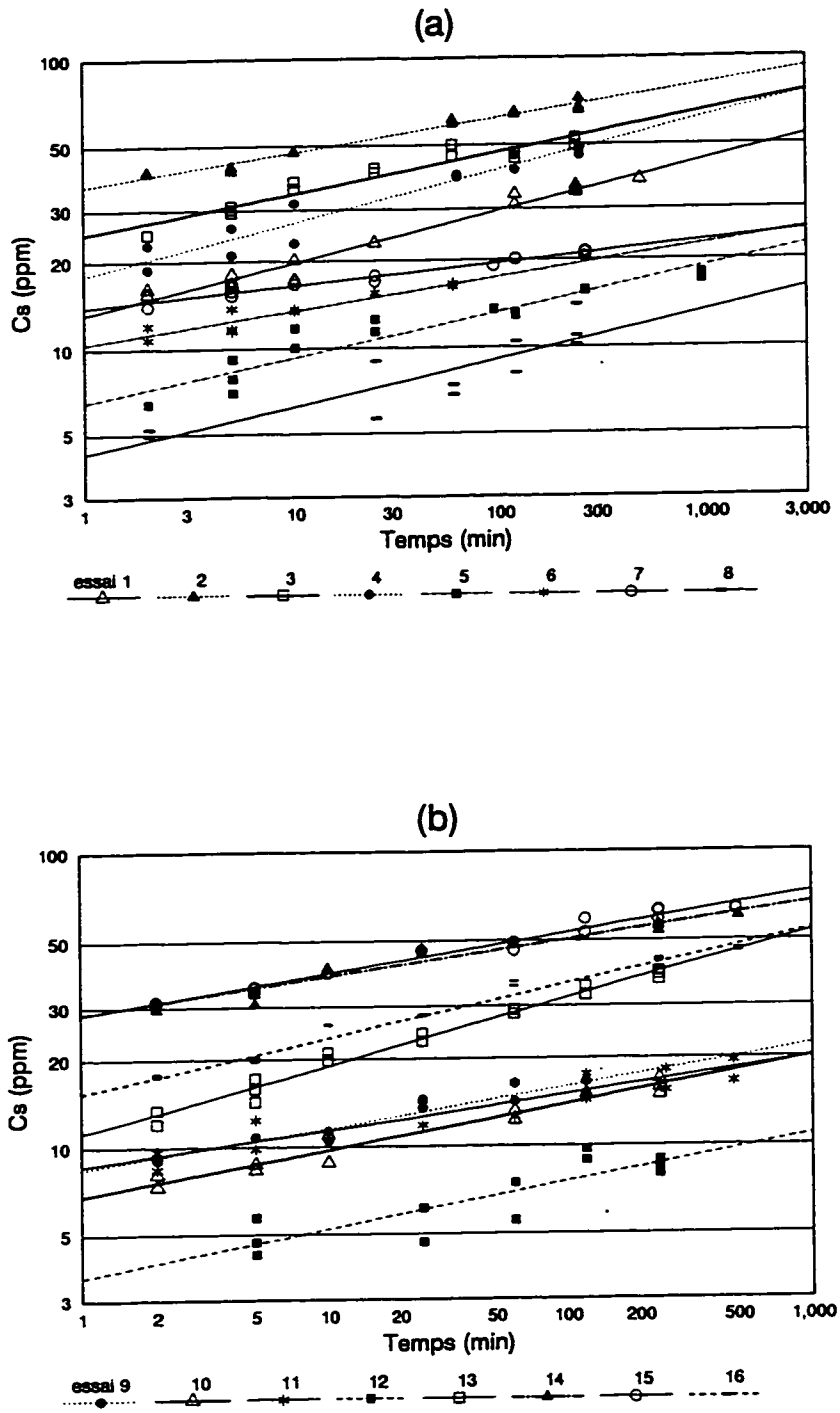


Figure 4.17 : Modèle cinétique de Freundlich (bloc A)

Tableau 4.9 : Constantes du modèle de Freundlich pour les blocs A et C (PCP)

Essais	BLOC A PCP - POLY.1			BLOC C PCP - PODZOL		
	m	$k_a C_{le}$	R^2	m	$k_a C_{le}$	R^2
1	0.17	13.1	0.97	0.12	15.8	0.90
2	0.12	38.3	0.97	0.13	29.0	0.88
3	0.14	24.7	0.92	0.07	28.6	0.98
4	0.17	17.9	0.92	0.17	13.5	0.61
5	0.15	6.5	0.89	0.17	4.6	0.96
6	0.11	10.4	0.86	0.14	11.6	0.76
7	0.07	13.8	0.94	0.20	14.3	0.89
8	0.16	4.2	0.74	0.11	9.5	0.92
9	0.14	8.4	0.92	0.12	5.8	0.80
10	0.16	6.8	0.96	0.33	9.5	0.96
11	0.12	8.6	0.84	0.11	9.7	0.80
12	0.16	3.6	0.73	0.16	3.8	0.90
13	0.22	11.2	0.98	0.20	9.1	0.98
14	0.12	28.6	0.94	0.19	24.7	0.86
15	0.14	28.3	0.97	0.14	34.5	0.99
16	0.18	15.4	0.97	0.19	13.1	0.90

Tableau 4.10 : Constantes du modèle de Freundlich pour les blocs B et D (Phénanthrène)

Essais	BLOC B PHEN - POLY.1			BLOC D PHEN - PODZOL		
	m	$k_a C_{le}$	R^2	m	$k_a C_{le}$	R^2
1	0.23	2.9	0.97	0.24	1.4	0.91
2	0.12	6.2	0.89	0.06	7.3	0.74
3	0.17	5.8	0.90	0.12	5.9	0.69
4	0.22	3.1	0.96	0.23	1.7	0.92
5	0.29	0.8	0.87	0.19	0.93	0.75
6	0.14	3.5	0.72	0.12	2.4	0.53
7	0.28	2.6	0.93	0.09	3.1	0.61
8	0.19	1.3	0.89	0.24	0.5	0.89
9	0.21	1.2	0.95	0.19	0.8	0.95
10	0.19	3.0	0.70	0.30	2.5	0.95
11	0.28	2.2	0.87	0.18	2.0	0.70
12	0.25	1.3	0.93	0.16	1.0	0.73
13	0.28	2.5	0.93	0.22	1.7	0.95
14	0.15	6.7	0.84	0.15	5.9	0.66
15	0.12	6.5	0.60	0.23	4.5	0.92
16	0.27	1.9	0.96	0.36	1.49	0.97

Le tableau 4.11 fournit les statistiques sur la constante m, pour chacun des blocs A, B, C et D. Ce tableau donne la moyenne (m), l'écart type sur les valeurs individuelles (σ), l'écart type sur la moyenne (σ_m), de même que le coefficient de variation (CV).

Tableau 4.11 : Statistiques sur la constante m par bloc

Statistiques	Bloc A	Bloc C	Bloc B	Bloc D
m (moy)	0.14	0.16	0.21	0.19
σ	0.03	0.06	0.06	0.07
σ_m	0.01	0.02	0.02	0.02
CV (%)	23 %	37 %	28 %	40 %

Ces statistiques permettent de considérer la valeur de m comme étant une constante pour chaque bloc. On observe de plus que les valeurs obtenues pour les blocs A et C d'une part et les blocs B et D d'autre part sont très proches pour que l'on puisse considérer la valeur de m comme dépendant simplement du type de polluant. La valeur de m retenue pour le PCP est de 0.15 pour le PCP et de 0.20 pour le phénanthrène. Les résultats obtenus dans les conditions expérimentales du chapitre 3 montrait également que l'exposant m variait très peu pour les divers sols utilisés dans cette étude. Kuo et Lotse (1974), ensuite Sparks et al (1980) ont successivement montré que cette constante ne varie que très faiblement avec le type de sol et qu'elle est insensible à la température. Leurs résultats, par contre, renforcent l'hypothèse qui veut que la constante $k_a C_{lo}$ soit sensible aux conditions en solution. Ces auteurs ont détectés des effets de la température et de la force ionique sur cette constante. En faisant le parallélisme avec l'exposant ½ dans la loi de diffusion parabolique, considérée comme un cas particulier de la loi de puissance fractionnaire, on peut aisément admettre que la différence de comportement cinétique s'exprime plutôt à travers la constante $k_a C_{lo}$. Dans le cas de la loi de diffusion parabolique, cette constante est proportionnelle à la diffusivité.

On peut voir dans les tableaux 4.9 et 4.10 que le produit $k_a C_{lo}$ varie largement à travers les essais. Il sera utilisé comme variable de réponse dans l'analyse statistique.

La partie qui suit se penche maintenant sur l'identification des facteurs influents de la solution. L'analyse statistique est faite, dans un premier temps, bloc par bloc. Les techniques employées sont les mêmes que celles utilisées dans l'analyse des isothermes.

Les résultats de l'analyse de la variance sont présentés à la figure 4.18 sous forme de diagrammes d'éboulement. Ces diagrammes donnent la fraction de la variabilité sur $k_a C_{lo}$ dévolue à chacun des contrastes. Le Triton (B), l'Huile (H) et leur interaction (J) apparaissent comme les facteurs dominants dans chacun des quatre blocs. A eux seuls, ils sont responsables de plus de 90 % de la variabilité. Il faut rappeler que ces facteurs étaient également les paramètres dominants dans l'étude sur la constante K_d. Les autres facteurs ont des effets négligeables.

La partie supérieure du tableau 4.12 donne les coefficients de régression du modèle linéaire tel que calculés par la procédure "REG" de SAS pour chacun des quatre blocs A, B, C, D. Les sorties originales produites par SAS en réponse à la procédure de régression peuvent être consultées à l'annexe IX (tableaux A9-1, A9-2, A9-3 et A9-4).

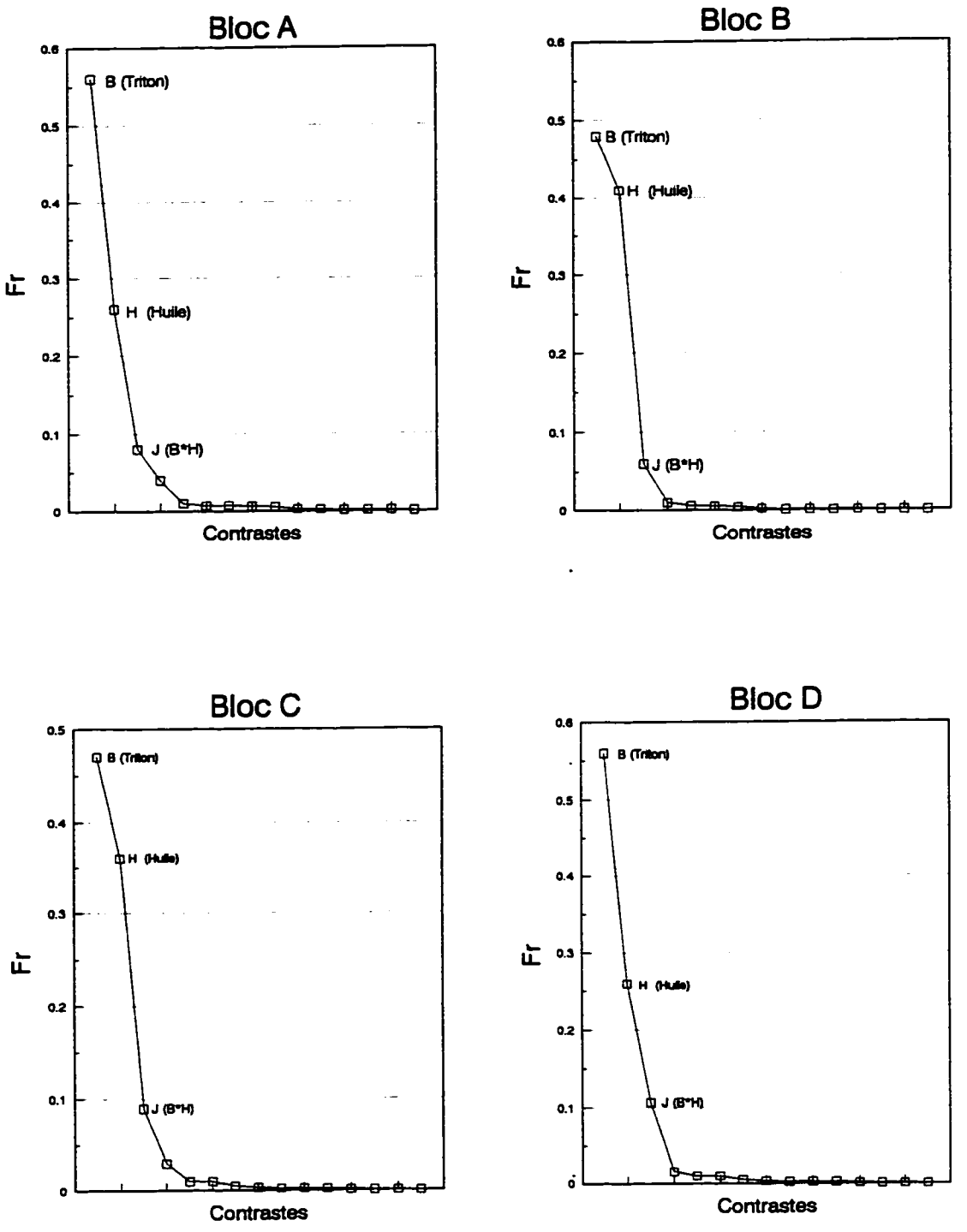


Figure 4.18 : Diagrammes d'éboulement par bloc (cinétique)

Tableau 4.12 : Coefficients de régressions (Modèles cinétiques)

Coefficients	Bloc A	Bloc C	Bloc B	Bloc D
Modèle par bloc (normalisé)				
c_0	14.8	14.8	3.22	2.69
c_1	-7.01	-6.21	-1.23	-1.04
c_2	4.82	5.41	1.34	1.51
c_3	2.71	2.74	0.51	0.66
Modèle par produit (par 2 blocs)				
	PCP		**Phénanthrène**	
d_0	17.75		2.70	
d_1	-23.20		-3.40	
d_2	4.02		0.99	
d_3	-6.28		-1.31	

Le modèle de prédiction de la constante $k_a C_{lo}$ pour chacun des blocs s'écrit:

$$k_a C_{lo} = c_0 + c_1 Triton + c_2 Huile + c_3 Triton*Huile \quad \textbf{(4.8)}$$

Dans cette équation les variables Huile et Triton prennent les valeurs normalisées -1 ou +1. La lecture de la première partie du tableau précédent permet de constater qu'il n'y a pratiquement pas de différence entre les coefficients c_i des blocs A et C. La même remarque peut être faite entre les blocs B et D. Ce constat suggère d'analyser les blocs deux à deux, c'est à dire, pour le PCP d'une part et pour le Phénanthrène d'autre part.

Les régressions par produit incorporent donc les deux sols à la fois pour chaque polluant. Cette analyse, est faite avec les doses réelles de Triton et d'huile exprimées en pour-cent, à la place des valeurs normalisées -1 et +1. Cette pratique est dictée par la différence de concentration d'huile dans les deux sols pour la modalité haute (+1) de cet additif. La différence de pH des deux sols n'exerce aucune influence. L'interaction détectée entre l'huile et le Triton est très forte. Elle fait qu'à faible dose d'agent tensio-actif, la constante k_a augmente avec l'huile pendant qu'à forte dose elle diminue avec l'huile. Cependant l'effet globale du Triton se traduit par une diminution de la constante quand la dose d'agent tensio-actif augmente. On peut maintenant proposer un modèle de prédiction de la constante k_aC_{lo} qui s'écrit de la même façon que l'équation 4.7 précédente, en remplaçant les coefficients c_i par les coefficients d_i donnés dans la partie inférieure du tableau 4.12. Le coefficient de détermination R^2 est de 87 % pour le modèle du PCP et 89 % pour le phénanthrène. Les sorties originales produites par SAS en réponse à la procédure de régression par type de polluant peuvent être consultées à l'annexe IX (tableaux A9-5, A9-6).

La figure 4.19 donne la représentation des valeurs prédites de k_a en fonction des valeurs réelles mesurées. Elle montre que le modèle proposé et les coefficients d_i obtenues permettent d'avoir une bonne estimation de la constante k_a, autant pour le PCP que pour le phénanthrène. La représentation avec k_a est préférée à celle avec k_aC_{lo} pour éviter l'effet d'échelle dû à la différence des concentrations C_{lo}, égales à 10 ppm pour le PCP et 1 ppm pour le phénanthrène.

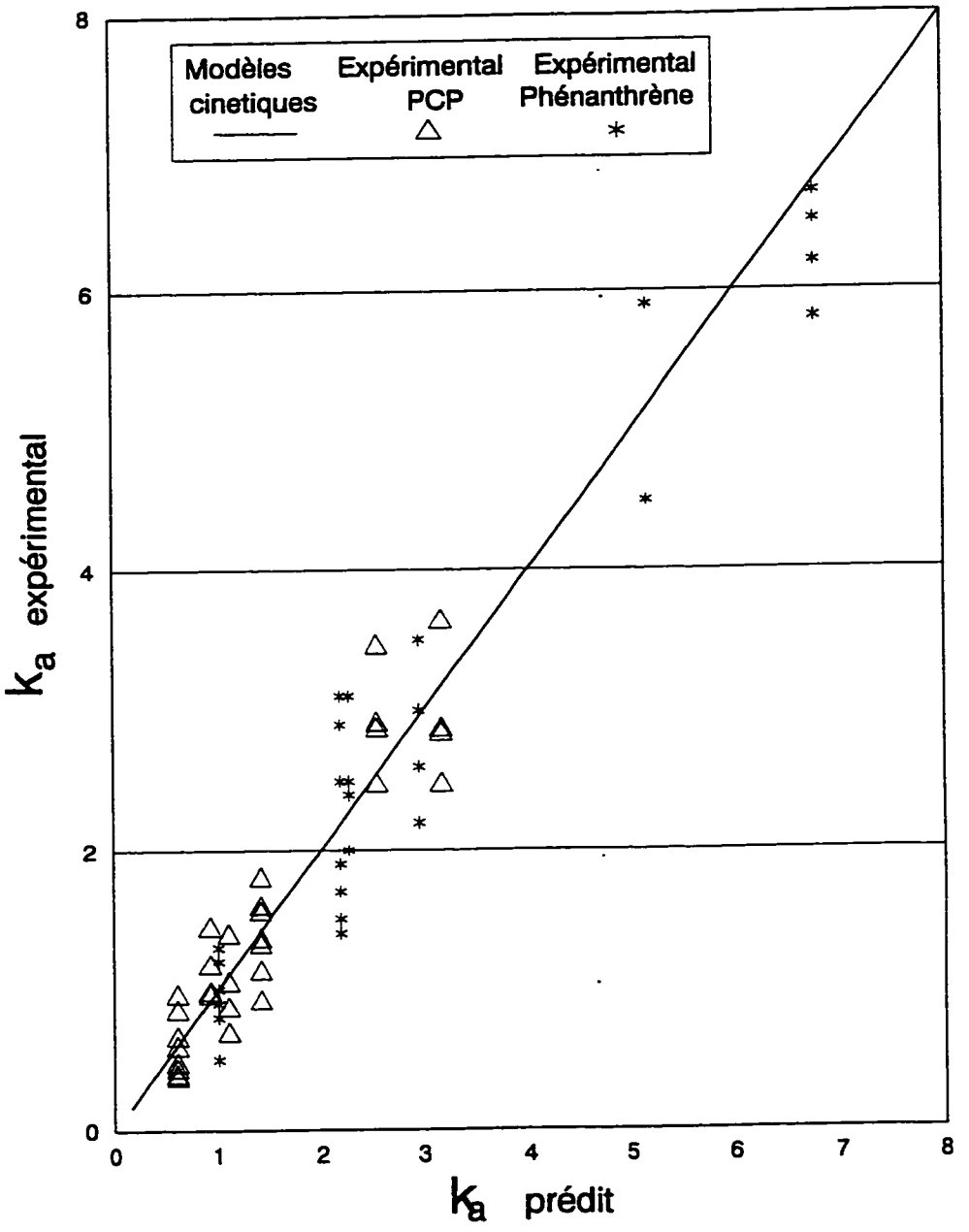


Figure 4.19 : Cinétique: k_a expérimental versus k_a prédit

4.3 CONCLUSIONS

L'étude a utilisé deux types de sols, choisis principalement pour leur différence de pH, et un plan de tamisage de Plackett et Burman de 16 essais avec 7 paramètres à deux modalités. Elle vise à identifier les paramètres influents et modéliser l'effet de ces facteurs sur l'équilibre et la cinétique d'adsorption du PCP et du phénanthrène.

Dans le volet sur l'équilibre, l'isotherme de partition linéaire a permis de modéliser les 64 essais tenus dans des conditions très différentes. Chacun des essais a pu être décrit de manière très simple avec la seule constante K_d, utilisée par la suite comme variable de réponse dans l'analyse de tamisage.

L'analyse par bloc a permis d'identifier l'huile, le Triton et leur interaction comme étant les trois seuls contrastes significatifs dans le cas du sol podzolique acide. Dans le cas du sol Poly-1, de pH quasi-neutre, seul le facteur Triton s'est révélé significatif. Il a été postulé, puis vérifié que l'apparition ou l'absence d'effet pour l'huile, peut être relié à l'efficacité de l'agent tensio-actif, dicté par le pH du sol. La vérification a été faite avec une expérience supplémentaire indépendante dans laquelle le pH d'un sol réel contaminé a été forcé à 3 ou 8. L'analyse des données par type de produit, avec les deux sols à la fois, a confirmé l'hypothèse avancée et soutenue par l'expérience indépendante.

Le modèle de prédiction de la constante K_d proposé sur cette base tient compte,

à la fois des effets du pH du sol, de l'huile, de l'agent tensio-actif et des interactions pH-Triton et Huile-Triton. Dans le cas du phénanthrène, la qualité des prédictions juge le modèle multilinéaire suffisamment apte à décrire les données dans les conditions où le Triton est présente et l'huile absente ou non. Quant au PCP, l'écart entre les prédictions de la fonction linéaire et certaines des données expérimentales a mené au développement d'un modèle non linéaire comportant 4 paramètres.

La seconde fonction proposée fait passer le nombre de constantes de 6 pour le modèle linéaire à 4, pour le modèle non linéaire, dont deux suffisamment connues dans la littérature (K_{ocn} et K_{oci}). Le modèle comptabilise l'effet du Triton avec l'utilisation d'une somme de deux fonctions exponentielles dont les constantes a et b expriment l'effet du pH sur l'efficacité de l'agent tensio-actif. Il considère en outre que l'huile agit de la même façon que la fraction de carbone organique du sol. Mis à part, sa grande capacité à décrire les données, le modèle non linéaire offre un avantage mathématique considérable qui tient à ce que sa forme simplifiée coïncide avec le modèle de prédiction proposé dans le cas de sols ne contenant ni huile, ni Triton. Ce qui n'est pas le cas pour la fonction linéaire et constitue malheureusement un inconvénient pour le modèle du phénanthrène dont le modèle obtenu se limite aux conditions où il y a présence de Triton.

Dans le volet cinétique, l'équation de Freundlich a permis de modéliser les données cinétiques obtenues dans des conditions très diverses. L'étude a révélé qu'il n'y a pas de différence notable entre les valeurs de m calculées pour les deux sols utilisés.

La constante m ne semble pas avoir de dépendance avec les conditions en solution, du moins, dès lors que l'agent tensio-actif est présent. La constante k_aC_{lo}, par contre, dépend fortement des facteurs Triton, Huile, et de leur interaction. Ces trois paramètres permettent de prédire la constante k_aC_{lo} avec une grande précision, indépendamment du type de sol. Pour k_aC_{lo} et m fixés, le temps requis pour atteindre l'équilibre dépend de la concentration finale C_{seq} à atteindre, laquelle est dictée par la seule constante de partition K_d.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Le développement et la mise en oeuvre des technologies de biorestauration et de lavage des sols nécessitent la connaissance des processus de sorption des composés organiques dans les sols. Ces activités requièrent la compréhension des mécanismes en jeu, la quantification et la modélisation de l'influence des caractéristiques du sol et des conditions en solution sur l'équilibre et la cinétique; ce qui a constitué l'objet de la présente étude qui s'est intéressée en particulier au pentachlorophénol et au phénanthrène.

Dans les essais préliminaires, la détermination de l'isotherme de désorption d'un sol réel contaminé a permis de mettre en évidence le rôle majeur à conférer aux phénomènes d'adsorption dans un contexte de bioremédiation ou de lavage. Du point de vue pratique, la technique de désorptions successives, faite à différents niveaux de concentration de solide, a permis d'obtenir l'isotherme de désorption au complet. Le PCP dans ce sol s'est révélé faiblement disponible. La concentration de polluant dans le liquide est de 4 ppm au maximum alors que le sol reste fortement contaminé avec 160 ppm de PCP. La modélisation de l'équilibre avec l'isotherme linéaire donne une ordonnée à l'origine non nulle qui signifie la présence d'une concentration de polluant non disponible. On prévoit avec cette ordonnée à l'origine que le traitement d'un tel sol par voie biologique, en présence d'eau pure, ne pourrait réduire la contamination à moins de 65 ppm de PCP dans le sol, sauf si des mesures sont prises pour améliorer la disponibilité du polluant.

L'étude sur les irréversibilités a montré que la désorption des contaminants peut mener à trois différents types de comportement : la réversibilité totale, la réversibilité partielle et l'irréversibilité totale. La constante de partition K_d joue un rôle de premier plan dans le comportement en désorption des sols; la détermination des constantes $K_{d,rev}$ et $K_{d,irr}$ a permis de quantifier les irréversibilités qui commencent à se manifester à partir d'un K_d d'environ 50 mL/g. La constante K_d est également importante pour fixer les conditions expérimentales des essais de désorption. La variable ρ doit être choisie de manière à avoir le produit $K_d.\rho$ égale à 1, tel que requis pour satisfaire le critère du "Karo", un outil précieux pour la réussite des expériences de désorptions successives.

Dans la pratique, la génération des isothermes de désorption est requise à l'étape des études de traitabilité pour les procédés biologiques et de lavage. Pour le lavage, il faut en plus déterminer la distribution des contaminants selon la taille des particules de sols. Le cas présenté dans le chapitre 2 constitue en soit un protocole pour ce faire. Il s'agit d'obtenir le diagramme de Paréto pour les polluants visés. Dans le cas qui a été étudié, les particules de moins de 2 mm représentent 50% de la masse totale de sol et contiennent 92% de la contamination. Le reste du sol est très peu contaminé et sa ségrégation permet de réduire les volumes à traiter de moitié. L'obtention des diagrammes de Paréto constitue donc un outil simple mais efficace de prise de décision.

Dans les chapitres 3 et 4, la constante K_d s'est encore avérée d'une importance capitale. Elle a été choisie comme variable de réponses dans les régressions

multivariables pour expliquer le degré d'adsorption en fonction des caractéristiques du sol et des variables de la solution. L'étude statistique dans le chapitre 3 a montré que la plupart des paramètres de caractérisation des sols sont interreliés mais que la fraction de carbone organique et le pH peuvent être considérés comme deux paramètres totalement indépendants. Ces deux paramètres sont déterminants pour le PCP. Dans le cas du phénanthrène, la fraction de carbone organique constitue le seul paramètre significatif. La constante K_d en présence d'eau sans aucun ajout peut être prédite à l'aide des constantes K_{oc} estimés à 17700 pour le phénanthrène, 8000 pour le PCP neutre et 700 pour le PCP sous forme ionique. La caractérisation des sols par des paramètres autres que le pH et le $\%f_{oc}$ n'amènent pas d'informations supplémentaires sur leur capacité d'adsorption pour les produits visés dans cette étude.

L'identification préalable des facteurs importants du sol, a suggéré la sélection des sols Poly-1 et Podzol-1 pour la poursuite des expériences dans le chapitre 4 utilisant un plan de tamisage de Plackett et Burman de 16 essais avec 7 paramètres à deux modalités. Deux expériences préliminaires ont permis, d'une part, de sélectionner le Triton X100 comme agent tensio-actif pour son efficacité à la fois acceptable pour le PCP et excellent pour le phénanthrène, d'autre part de proposer une méthode de reconstitution des sols avec huile. La méthode proposée utilise une pompe à haute pression et la quantité d'huile dans le sol est ajustée en variant la pression de maintien, l'humidité initiale du sol et le temps de lavage. La méthode de reconstitution développée s'est révélée apte à produire des sols où la phase liquide non aqueuse reste emprisonnée dans le solide,

comme c'est le cas dans les sols réels contaminés mis en contact avec de l'eau pure.

Les analyses par bloc dans l'étude statistique du chapitre 4 identifient les facteurs Huile, Triton et leur interaction comme étant les seuls contrastes significatifs responsables de la variabilité sur la constante K_d du PCP et du phénanthrène dans le cas du sol podzolique acide. Dans le cas du sol Poly-1, de pH quasi-neutre, le Triton est le seul facteur. Il a été postulé, puis vérifié que l'apparition ou l'absence d'effet pour l'huile est relié à l'efficacité de l'agent tensio-actif, dicté par le pH du sol. La vérification a été faite avec une expérience supplémentaire indépendante dans laquelle le pH d'un sol réel contaminé a été forcé à 3 ou 8. L'analyse des données par type de produit, avec les deux sols à la fois, a confirmé l'hypothèse avancée et soutenue par l'expérience indépendante.

Les modèles proposés sur cette base pour les prédictions de la constante K_d tiennent compte, à la fois des effets de la fraction de carbone organique, du pH du sol, de l'huile, de l'agent tensio-actif et des interactions pH-Triton et Huile-Triton. Dans le cas du phénanthrène, le modèle retenu est une fonction linéaire multivariable qui permet d'exprimer toutes les interrelations mais ne propose pas de mécanisme. Dans le cas du PCP, le modèle proposé est non linéaire avec seulement 4 constantes dont deux suffisamment connues dans la littérature (K_{ocn} et K_{oci}). Mis à part sa grande capacité à décrire les données, le modèle non linéaire obtenu pour le PCP offre un avantage mathématique considérable : sa forme simplifiée coïncide avec le modèle de prédiction proposé dans le cas de sols ne contenant ni huile, ni Triton.

Dans le volet cinétique, deux modèles ont été proposés pour décrire la variation de C_t en fonction de t : d'abord le modèle à deux sites pour la phase d'adsorption lente dans le cas des essais avec l'eau pure, ensuite le modèle de Freundlich pour la phase rapide d'adsorption des essais du chapitre 3 et les essais avec Triton du chapitre 4.

Le modèle à deux sites s'intéresse plus à la cinétique à long terme. La relation entre K_d et la constante cinétique k_2 de ce modèle a permis de montrer que l'atteinte de l'équilibre sera d'autant plus lente que la capacité d'adsorption du sol est grande. En désorption, plus K_d est grand plus faible sera le taux de transfert des polluants vers la phase liquide. La fraction du PCP adsorbée de manière "instantanée", F, varie de 0.30 à 0.69 selon le type de sol. La valeur moyenne sur l'ensemble des sols est de 0.53. La constante k_2, quand à elle, varie fortement avec le type de sol de 0.03 à 0.9 h^{-1} environ.

Le modèle cinétique de Freundlich, emprunté de la littérature sur les composés inorganiques a permis de modéliser l'adsorption rapide jusque là laissée pour compte par les chercheurs qui s'intéressent aux composés organiques. Contrairement à la constante k_2 du modèle à deux sites, la constante k_a du modèle de Freundlich augmente avec K_d, montrant ainsi que la phase initiale d'adsorption est d'autant plus rapide que la capacité d'adsorption du sol est grande. Dans le cadre des essais avec additifs (chapitre 4), la constante k_a du modèle de Freundlich utilisée comme variable de réponse a permis de montrer que les facteurs Triton, Huile et l'interaction Triton-Huile sont les seuls en mesure d'affecter significativement la cinétique d'adsorption du PCP ou du phénanthrène.

A titre de **recommandations** nous suggérons pour les besoins d'une meilleure compréhension des mécanismes que les études soient poursuivies :

1- sur la cinétique, car aucun des modèles proposés dans la littérature n'a permis d'élucider hors de tout doute les mécanismes même s'ils permettent tous, dans certains cas, de décrire les données;

2- sur les effets physiologiques et biochimiques des agents tensio-actifs sur les microorganismes afin de préciser les limites et modes de mise en oeuvre pour une utilisation avantageuse de ces substances dans la bioremédiation des sols;

3- sur la relation entre le pH et l'efficacité des agents tensio-actifs dans les sols; pour ce faire commencer par situer l'origine du mécanisme dans le liquide ou dans le sol en faisant des essais de solubilisation de polluants par le Triton à différents pH, en absence de solide.

Pour les besoins de la recherche appliquée, nous suggérons que les études soient poursuivies :

1- en désorption sur des sols réels contaminés ou reconstitués pour, d'une part valider les différents modèles proposés dans l'étude et d'autre part, évaluer l'effet de l'âge de la contamination sur la disponibilité des polluants; la méthode de reconstitution des sols et le critère de "Karo" développés dans cette étude ainsi que le modèle de Di-Toro et Horzempa (1982) seraient les outils d'une telle recherche;

2- avec des sols de texture plus argileuse et d'autres composés organiques de la famille des HAP et des chlorophénols;

3- en envisageant l'utilisation des données et des modèles obtenus comme l'une des entrées dans les équations de bilan des bioréacteurs et des équipements de lavage de sols;

3- avec une recherche exhaustive sur l'emploi des "surfactants" et des "co-surfactants" pour obtenir des solutions intégrées des technologies de traitement, notamment de lavage et de bioremédiation; les études sur l'utilisation des agents tensio-actifs se doivent de rechercher des solutions par le choix des types, des doses, des possibilités de mélanges, et des séquences de mise en oeuvre des technologies.

BIBLIOGRAPHIE

AHARONI, C. et SPARKS, D.L. (1991). "Kinetics of soil chemical reactions, a theorical treatment". Soil Sci. Soc. Am. J. special publication, 27, p. 1-18.

AHARONI, C., SPARKS, D.L., LEVINSON, S. et RAVINA, I. (1991). "Kinetics of soil chemical reactions : relationships between empirical equations and diffusion models". Soil Sci. Soc. Am. J., 55, p. 1307-1312.

AMACHER, C.M. (1991). "Methods of obtaining and analysing kinetic data, rates of soil chemical processes". Soil Sci. Soc. Am. J., special Publication, 27, p. 19-59.

APHA, AWWA et WEF, (1989). "*Standard methods for the examination of water and waswater*", section 5520, 17th edition, Washington D.C.

ARONSTEIN, B.N., CALVILLO, Y.M. et ALEXANDER, M. (1991). "Effect of surfactants at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorbed aromatic compounds in soil". Environ. Sci. Technol., 25, p. 1728-1731.

ARCAND, Y., HAWARI, J. et GUIOT, S.R. (1995). "Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions : the pH effect". Wat. Res., 29 : 1, p. 131-136.

ASTM (1990). "Standard Method for particle-size analysis of soils, method D422". In "*Annual book of ASTM standards, volume 04.08:*". ASTM, Philadelphia, PA, USA, p 91-97.

BANERJI, S.K., WEI, S.M. et BAJPAI R.K. (1993). "Pentachlorophenol interactions with soil". Water, Air and Soil Pollution, 69, p. 149-163.

BAR-TAL, A., SPARKS, D.L., PESEK, J.D. et FEIGENBAUM, S. (1990). "Analyses of adsorption kinetics using a stirred-flow chamber". Soil Sci. Soc. Am. J., 54, p. 1273-1278.

BELLIN, A. C., O'CONNOR, G.A. et JIN, Y. (1990). "Sorption and degradation of pentachlorophenol in sludge-amended soils". J. Envir. Qual., 19, p. 603-608.

BELSLEY, E.K., EDWIN, K. et WELSH, R.E. (1980). "*Regression diagnostics: Identifying influential data and sources of collinearity*. John Wiley & Sons Inc, New York.

BLOCK, R. STROO, H. et STREET, G.H. (1993). Chemical Engineering Progress. August, p. 44-50.

BEN-HUR, M., SHAINBERG, I. et KEREN, R. (1986). "Effect of sodium polymetaphosphate on soil crust formation and runoff/rain relations". Soil Sci. Soc. Am. J., 50, p. 1314-1318.

BEN-HUR, M. et SHAINBERG, I. (1989). "Clay, calcium carbonate, and sodium polymetaphosphate interactions in soil seal formation". Soil Sci. Soc. Am. J., 53, p. 242-247.

BOYD, S.A. et SUN, S. (1990). "Residual petroleum and polychlobiphenyl oils as sorptive phases for organic contaminants in soils". Environ. Sci. Technol., 24, 1, p. 142-144.

BOYD, S.A., MIKESELL, M.D. et LEE, J. (1989). "Chlorophenols in soils". Soil Sci. Soc. Am. J., special publication, 22, p. 209-229.

BROX, G.H. et HANIFY, D.E. (1991). "Bioremediation of hasardous wastes in a slurry reactor, the EIMCO BIOLIFT reactor". Presented at the ASME winter annual meeting, 5th annual bioprocess engineering programm symposium, Atlanta, Georgia, 2-4 december.

BRUBAKER, G.R. et STROO H.F. (1992). "In Situ bioremediation of aquifers containing polyaromatics hydrocarbons". 4th annual symposium, Gulf Coast Hasardous Substance Research Center on groundwater : the problem and some solutions, april, Pittsburg, PA.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. et TELLER, E. (1938). J. Am. Chem. Soc., 60 : 309A.

BRUSSEAU, M.L. et RAO, P.S.C. (1989a). "Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media". CRC Crit. Rev. Environ. Control, 19 : 1, p. 33-99.

BRUSSEAU, M.L. et RAO, P.S.C. (1989b). "The influence of sorbate organic matter interactions on sorption non equilibrium". Chemosphere, 18 : 9/10, p. 1691-1706.

BRUSSEAU, M.L. et RAO, P.S.C. (1991). "Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds". Environ. Sci. Technol., 25, p. 1501-1506.

BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E. et RAO, S.C. (1991a). "Non equilibrium sorption of organic chemicals : elucidation of rate limiting process" Environ. Sci. Technol., 25 : 1, p. 134-142.

BRUSSEAU, M.L., WOOD, A.L. et RAO, P.S.C. (1991b). "Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic chemical". Environ. Sci. Technol., 25 : 5, p. 903-909.

BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E. et RAO, S.C. (1990). "Sorption kinetics of organic chemicals : evaluation of gas-purge and miscible-diplacement techniques". Environ. Sci. Technol., 24 : 5, p. 727-735.

BRUSSEAU, M.L et RAO, P.S.C. (1991). "Sorption kinetics of organic chemical : methods, models and mechanisms". Soil Sci. Soc. Am. J., special publication, 27, rates of chemical processes, p. 281-302.

CARSKI, T.H. et SPARKS, D.L. (1985). "A modified miscible displacement technique for investigating adsorption-desorption kinetics in soils". Soil Sci. Soc Am. J., 49, p. 1114 -1116.

CHIEN, S. H. et CLAYTON, W.R. (1980). "Application of Elovich equation to the kinetic of phosphate release and sorption in soils". Soil Sci. Soc. Am. J., 44, p. 265-268.

COMPEAU, G. C., MAHAFFEY, W. D. et PATRAS, L. (1991). "Full scale bioremediation of contaminated soil and water". Environ. Sci. Res., 41, p. 91 - 109.

DAVIDSON, J.M., BRUSEWITZ, G.H., BAKER, D.R. et WOOD, A.L. (1975). "Use of soil parameters for describing pesticide movement through soils". Rapport EPA-660/2-75-009, NTIS, Springfield, 162 pages.

DESCHENES, L., LAFRANCE, P., VILLENEUVE, J.P. et SAMSON, R. (1995). "Influence of biological and chemical anionic surfactants on the PAHs biodegradation in a creosote contaminated soil". Proposé pour: The 3^{d} international symposium, In Situ an on-site bioreclamation, Sandiego, april.

DI-TORO, M.D. et HORZEMPA, L.M. (1982). "Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption : isotherms". Environ. Sci. Technol., 16, p. 594-602.

DRAGUN, J. (1988). *"The soil chemistry of hazardous materials"*, ed. Hazardous Material Control Research Institute, 458 pages.

DROUIN, M.C. (1995). *"Développement d'un biotraitement en réacteur rotatif de sols humides contaminés au pentachlorophénol"*. Mémoire de Maîtrise és Sciences Appliquées, Ecole Polytechnique de Montréal, Canada.

DUCHAUFOUR, P. (1965). *"Précis de pédologie"*. 2ième édition, Masson et Cie, Paris, 481 pages.

EDWARDS D.A. (1990). "Solubilization of PAH compounds in surfactant solutions". National Conference on Environnemental Engineering, ASCE, Arlington, p. 884-887.

EDWARDS D.A., LUTHY R.G. (1990). "Nonionic surfactant solubilisation of polyclinic Aromatic hydrocarbons in Aqueus and soil/water systems". National conference on Environmental Engineering, Arlington 8-11 July, p. 286-289.

EDWARDS, D.A., LUTHY, R.G. et LIU, Z. (1991). "Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions". Environ. Sci. Technol., 25, 127-133.

EDWARDS, D.A., LIU, Z. et LUTHY, R.G. (1994a). "Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems". Journal of Environmental Engineering, 120, p. 5-23.

EDWARDS, D.A., LIU, Z. et LUTHY, R.G. (1994b). "Experimental data and modeling for surfactant micelles, HOCs, and soil". Journal of Environmental Engineering, 120, p. 23-41.

ENVIRONNEMENT CANADA. (1988a). rapport SPE 2 /WP/1, intallation de préservation de bois à la créosote, recommandation technique pour la conception et l'exploitation.

ENVIRONNEMENT CANADA. (1988b). rapport SPE 2/WP/5, installation de préservation de bois au pentachlophenol, recommandation technique pour la conception et l'exploitation.

FITZPATRICK, E.A. (1972). *"Pedology : a systematic approach to soil science"*, ed. Hasner Publishing Company inc, New York, 306 pages.

GAMERDINGER, A.P., WAGENET, R.J. et GENUCHTEN, M.T. (1990). "Application of two-site, two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides". Soil Sci. Soc., 54. p. 957-963.

GAUGER, W.K. (1990). "Enhanced biodegradation of polyaromatic hydrocarbons in manufactured gas plant wastes". 3^{d} symposium on gas, oil, coal and environmental biotechnology, december 3-5, New Orleans, Louisiana.

GILLES, C.H. et SMITH, D. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, part 1", Journal of Colloid and Interface Science, 47 : 3, p. 755-765.

GILLES, C.H. et SMITH, D. (1974) "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, part 2". Journal of Colloid and Interface Science,47 : 3, p. 766-777.

GUERIN, W.F. et JONES, G.E. (1988). "Mineralization of phenantrene by a mycobacterium sp.". American Society for Microbiology, 54 : 4 , p. 937-944.

GUNTER et al. (1987). "Detergents". Dans Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, volume A8, ed. VCH, 5th ed., Germany, p. 316-438.

HARTER, D.R. (1991). "Kinetics of sorption/desorption processes in soil". Soil Sc. Soc. Am. J., special publication, 27, p. 135-149.

HESSE, P.R. (1971). "*A textbook of soil chemical anlysis*". John Murray Publishers Ltd., London, Great Britain, 520 pages.

HODGES, C.S. et JOHNSON, G.C. (1987). "Kinetics of sulfate adsorption and desorption by Cecil soil using miscible displacement". Soil Sci. Soc. Am. J., 51, p. 323-331.

ISAACSON, P.J. et FRINK, C.R. (1984). "Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions : the role of sediment organic matter". Environ. Sci. Technol., 18 : 1, p. 43-48.

JACKSON, D.R. et BISSON, D.L. (1990). "Mobility of Polychlorinated aromatic compouds in soils contaminated with wood-preserving oil". Air & Waste Management Association, 40 : 8, p. 1129-1133.

JAFVERT, C.T. (1990). "Sorption of organic acide compounds to sediments : initial model development". Environmental Toxicology and Chemistry, 9, p. 1259-1268.

JAFVERT, C.T. (1991). "Sediment and saturated soil associated reactions involving an anionic surfactant (dodecyl sulfate), 2. Partition of PAH compounds among phases". American Chemical Society, p. 1039-1045.

JONHSON, B.B. (1990). "Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium". Environ. Sci. Technol., 24 : 1, p. 112-117.

KARICKHOFF, S.W. et MORRIS, K.R. (1985). "Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions". Environmental Toxicology and Chemistry, 4, p. 469-479.

KARICKHOFF, S.W. (1980). "Sorption kinetics of hydrophobic polluants in natural sediments". In *Contaminants and Sediments*, Baker, R.A. Ed., ann arbor press. MI, vol. 2, p. 193-205.

KARICKHOFF, S.W. (1981). "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils". Chemosphere, 10 : 8, p. 833-846.

KARICKHOFF, S.W. (1984). "Organic pollutant sorption in aquatic systems". Journal of Hydraulic Engineering, 110 : 6, p. 707-735.

KELLEY, R.L., SRIVASTAVA, V.J. et NELSON, S. (1992). "Field-scale evaluation of an integrated treatment for remediation of PAHs in manufactured gas plant soils". Paper presented at 1992 spring National AICHE meeting, New Orleans, Louisiana.

KHAN, S.U. (1973). "Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2,4-D and picloram on humic acid". Can. J. Soil Sci., 53, p. 429-434.

KILE, D.E. et CHIOU, C.T. (1989). "Water solubility enchancement of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration". Environ. Sci. Technol., 23, p. 832-838.

KISHI, H. et HASIMOTO, Y. (1990). "Contribution of soil constituents in adsorption of chemicals". Kluwer Academic Publishers, p. 331-336.

KOGEL-KNABNER, I., KNABNER, P. et DESCHAUER, H. (1990). "Enhanced leaching of organic chemicals in soils due to binding to dissolved organic carbon, in contaminated soils". Kluwer Academic Publishers, Netherlands. p. 323-329.

KUO, S. et LOTSE, E.G. (1974). "Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite". Soil Science, 116 : 6, p. 400-406.

LAGAS, P. (1988). "Sorption of chlorophenols in the soil". Chemosphere, 17 : 2, p. 205-216.

LAHA, S. et LUTHY, R.G. (1992). "Effects of nonionic surfactants on the solubilization and mineralization of phenanthrene in soil-water systems". Biotechnology and Bioengineering, 40, p. 1367-1380.

LEE, S.L., RAO, P.S.C., NKEDI-KIZZA, P., DELFINO, J.J. (1990). "Influence of solvent and sorbent characteristics on the distribution of pentachlorophenol in octanol, water and soil-water systems". Environ. Sci. Technol., 24 : 5, p. 654-660.

LEE, L.S., RAO, S.C., BRUSSEAU, M.L. (1991). "Nonequilibrium sorption and transport of neutral and ionized chlorophenols". Environ. Sci. Technol., 25 : 4, p. 722-729.

LIU, Z., LAHA, S. et LUTHY, R.G. (1991). "Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions". Water Science and Technology, 23, p. 475-485.

LIU, Z., EDWARDS, D.A. et LUTHY, R.G. (1992a). "Nonionic surfactant sorption onto soil". Wat. Sci. Tech., 26, p. 2337-2340.

LIU, Z., EDWARDS, D.A. et LUTHY, R.G. (1992b). "Sorption of non-ionic surfactants onto soil". Wat. Sci. Tech., 10, p. 1337-1345.

LYMAN, W.J., REEHL, W.F. et ROSENBLATT, D.H. (1982). *"Hanbook of chemical property estimation methods"*, McGraw-Hill, New York.

MACKAY, D.M. (1990). "Transport and fate of contaminants in the substrate". Manuscrit, departement of chemical engineering and applied chemistry, university of Toronto, Ontario.

MACKAY, D. et POWERS, B. (1987). "Sorption of hydrophobic chemicals from water". Chemosphere, 16 : 4, p. 745-757.

MACKAY, D., SHIU, W.Y. et CHING-MA, K. (1992). *"Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals"*, tome II, Lewis publishers, Michigan, USA.

MAGEE, B.R., LION, L.W. et LEMLEY, A.T. (1991). "Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media". Environ. Sci. Technol, 25, p. 323-331.

Mc-CALL, J. P. et AGIN, L.G. (1985). "Desorption kinetics of picloram as affected by residence time in the soil". Environmental Toxicology and Chemistry, 4, p. 37-44.

Mc-KEAGUE, J.A. (1978). "*Manuel de méthodes d'échantillonnage et d'analyse des sols*". Deuxième édition, Société canadienne de la science du sol, Montréal, Québec, p. 76-79.

MIDDLETON, A.C., NAKLES, D.V. et LINZ, D.G. (1991). "The influence of soil composition on bioremediation of PAH-contaminated soils". Remediation, automn, p. 391-406.

MILLER, M.M. et al. (1985). "Aqueous solubility". Environ. Sci. Technol., 12 : 6, p. 522-529

MILLER, D.M., MILLER, W.P. et SUMNER, M.E. (1989a). "A continuous-flow stirred reaction cell for studying adsorption in suspensions". Soil Sci. Soc. Am. J., 53, p. 1407-1411.

MILLER, D.M., MILLER, W.P. et SUMNER, M.E. (1989b). "A comparison of batch and flow-generated anion adsorption isotherms". Soil Sci. Soc. Am. J., 54, p.373-380.

MINGELGRIN, U. et GERSTL, Z. (1983). "Reavaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemical adsorption in soils". J. Environ. Qual., 12 : 1, p. 1-10.

MORRIS, K.R. et al. (1988). "Solubility of aromatic pollutants in mixed solvent". Chemosphere, 17 : 2, p. 285-298.

MORTIMER, W. (1991). "The environmental persistence and migration of wood preservatives". Report prepared by Ontario Hydro Research for the Canadian Electrical Association, CEA No. 118 D697, p. 11-36.

MOURATO, D. (1992). Traitement de sites contaminés par l'intégration des technologies. Compte rendu, 5th colloque sur les substances toxiques, Montréal, 1-2 avril.

NELSON, D.W. et SOMMERS, L.E. (1982). "Total carbon, organic carbon and organic matter". In Methods of soil analysis, part 2 : Chemical and microbialogical properties - agronomy monograph numero 9, 2nd edition, ASA-SSSA, Madison, USA, p.539-579.

NKEDI-KIZZA, P., RAO, P.S.C. et HORNSBY, A.G. (1985). "Influence of organic cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemical by soils". Environ. Sci. Technol., 19 : 10, p. 975-979.

NKEDI-KIZZA, P., RAO, P.S.C. et HORNSBY, A.G. (1987). "Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals though soils". Environ. Sci. Technol. 21 : 11, p.1107-1111.

PAVLOU, S.P. (1980). "Thermodynamic aspects of equilibrium sorption of persistent organic molecules at the sediment-seawater interface". Dans "*Contaminants and sediments*", volume 2, Baker, R.A. Editor, Ann Arbor Press, Ann Arbor, MI., p. 323-332.

PETRUZZELLI, D. HELFFERICH, F. et LIBERTI, G. (1991). "Ion exchange kinetics on reactive polymers and inorganic soil constituents". Soil Sci. Soc. Am. J., special publication : Rates of soil Chemical processes, 27, p. 95-119.

RAO, P.S.C., LEE, L.S. et PINAL, R. (1990). "Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals". Environ. Sci. Technol., 24 : 5, p. 647-654.

RUTHERFORD, W.D., CHIOU, C.T. et KILE, E.D. (1992). "Influence of organic matter composition on the partition of organic compounds". Environ. Sci. Technol., 26 : 2, p.336-339.

SAMSON, R., HAWARI, J. et GREER, C.W. (1993). "Demonstration of a new biotreatability protocol to monitor a 1500 m^3 soil bioreactor". Compte rendu, 3e symposium annuel sur la restauration des eaux souterraines et des sols contaminés, Quebec, QC, 8-10 septembre.

SCHELLENBERG, K., LEUENBERGER, C. et SCHWARZENBACH, R.P. (1984). "Sorption of chlorophenols by natural sediments and aquifer materials". Environ. Sci. Technol., 18, p. 652-657.

SCHNABEL, R.R. et POTTER, R.M. (1991). "Kinetics of sulfate retention on soil as affected by solution and concentration". Soil Sci. Soc. Am. J., 55, p. 693-698.

SCHWARTZ, A.M. et PERRY, J.W. (1949). "*Surface active agents*". Tome 1. Interscience publishers inc., New York, p. 13-21.

SCHWARTZ, A.M., PERRY, J.W. et BERCH, J. (1958). "Surface active agents and detergents". Tome II, chapitre XV. Interscience publishers inc., New York.

SHORTER, J. (1978). "*Correlation analysis in organic chemistry : an introduction to linear free-energy relationships*". Clarendon Press, Oxford, England.

SIMONS, S.A., MCDANIEL, R.V. et MCINTOSH T.J. (1982). "Interaction of benzene with micelles and bilayers". American Chemical Society, p. 1449-1456.

SIMS, R.C. (1990). "Soil remediation techniques at uncontrolled hazardous wastes sites: a critical review". J. Air Waste Manage. Assoc., 40 : 5, p. 704-732.

SKOPP, J. et MC-CALLISTER, D. (1986). "Chemical kinetics from a thin disc flow system : theory". Soil Sci. Soc. Am. J., 50, p. 617-623.

SKOPP, J. (1986). "Analysis of time-dependent chemical processes in soils". J. Environ. Qual., 15, p. 205-213.

SLEJKO, F.L. (1985). "*Adsorption technologie : a step-by-step approach to process evaluation and application*". Tall Oaks Publishing inc., Voorhees, New Jersey, 215 pages.

SMITH, J.R et NAKLES, D.V. (1989). "Treatability protocol for screening biodegradation of heavy hydrocarbons in soils". Paper presented at Hasardous Materials Management and Exhibition, june 13-15, Atlantic City, New Jersey.

SMITH, G.D. (1979). "Commercial surfactants : an overview". In *Solution Chemistry of Surfactant"*, vol 1, edition Mittal K.L., Plenum Press, New York and London, 515 pages.

SPARKS, D.L. et JARDINE, P.M. (1981). "Thermodynamics of potassium exchange in soil using a kinetic approach". Soil Sc. Soc. Am. J., 45, p. 1094-1099.

SPARKS, D.L., ZELAZNY, L.W. et MARTENS, D.C. (1980). "Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement". Soil Sci. Soc. Am. J., 44, p. 1205-1208.

SPARKS, D.L., ZELAZNY L. W. et MARTENS D.C. (1980). "Kinetics of potassium exchange in a palendult from the coastal plein of virginia". Soil Sci. Soc. Am. J., 44, p. 37-40.

SPARKS, D.L. et RECHCIGL, J.E. (1982). "Comparison of batch and miscible displacement techniques to describe potassium adsoption kinetics in Delaware soils". Soil Sci. Soc. Am. J., 46, p. 875-877.

SRIVASTAVA, V. J., KELLEY, R.L., GAUGER, W.K. (1991). "Field scale evaluation of an integrated treatment for remediation of PHAs in manufactured gas plant soils". 4th symposium on gas, oil, coal and environmental biotechnology, december 9-11, Colorado.

STINSON, M.K., SKOVRONEK, H.S. et W.D. ELLIS. (1992). "EPA Site Demonstration of the BioTrol Soil Washing Process". Journal of the Air Waste Management Association, 42 : 1, p. 96-103.

SYMONS, B.D., SIMS, R.C. et GRENNEY, W.J. (1988). "Fate and transport of organics in soil : model predictions and experimental results". Journal of Water Pollution Control Federation, 60 : 9, p. 1684-1693.

TURNER, J.L et KRAMER, R.J. (1992). "Irreversibility of sulfate sorption on goethite and hematite". Water, Air and Soil Pollution, 63, p. 23-32.

URANO, K. et SAITO, M. (1985). "Biodegradability of surfactants and inhibition of surfactants to biodegradation of other pollutants". Chemosphere, 14 : 9, p. 1333-1342.

U.S.EPA. (1986). "Tests methods for evaluating solid waste, volume 2 : field manual, physical/chemical methods". Rapport PB 88-239223, NTIS.

VALSARAJ, K.T., GUPTA, A. et HARRISON, D.P. (1988). "Partitioning of chloroethanes between aqueous and surfactant micellar phases". Wat. Res., 22 : 9, p. 1173-1183.

VALSARAJ, K.T. et THIBODEAUX, L.J. (1989). "Relationships between micelle-water and octanol-water partition constants for hydrophobic organics of environmental interest". Wat. Res. 23, 2, p. 183-189.

VAN DYKE, M.I. et al. (1993). "*Pseunomonas aeruginosa* UG2 rhamnolipid biosurfactants: structural characterization and their use in removing hydrophobic compounds from soil". Can. J. Microbiol., 39, p. 1071-1078.

VIEL, G. et al. (1995). "Protocol for the selection of surfactant/co-surfactant blends to be applied in soil washing technologies". Proposé pour: The 3^{d} international symposium, In Situ and on-site bioreclamation, Sandiego, april.

WALTERS, W.R. et GULSEPPI-ELIE, A. (1988). "Sorption of 2, 3, 7, 8 Tetrachlorodibenzo-p-dioxin to soils from water/methanol Mixtures". Environ. Sci. Technol., 22 : 7, p. 819-825.

WESTALL, J.C., LEUENBERGER, C. et SCHWARZENBACH, P. (1985). "Influence of PH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution of chlorinated phenols". Environ. Sci. Technol., 19 : 2, p. 193-198.

WHEELER, D. J. (1990). "*Undestanding Industrial Experimentation*", 2nd ed., Statistical Process Controls Inc., Knoxville TE.

WOODBURN, B.K. et al (1979). "Comparison of sorption energetics for hydrophobic organic chemicals by synthetic and natural sorbents from methanol/water solvent mixtures". Environ. Sci. Technol., 23 : 4, p. 407-412.

XING, B. et al. (1993). "Thermodynamic parameters for pentachlorophenol sorption on montmorillonite in aqueous suspensions". Chemosphere, 26 : 7, p. 1311-1324.

YALKOWSKY, S.H. et VALVANI, S.C. (1979). "Solubilities and partitionning, 2. Relationships between aqueus solubilities, partition coefficients and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons". Journal of chemical and engineering data, 24, 2, p. 127-129.

ZASOSKI, R.J. et BURAU, R.G. (1978). "A technique for studying the kinetics of adsorption in suspensions". Soil Sci. Soc Am. J., 42, p. 372-374.

ZHANG, P.C. et SPARKS, D.L. (1989). "Kinetics and mecanisms of molybdate adsorption/desorption at the goetite/water interface using pressure-jump relaxation". Soil Sci. Soc. Am. J., 53, p. 1028-1034.

ZHANG, Z.Z., LOW, P.F., CUSHMAN, J.H. et ROTH, C.B. (1990). "Adsorption and heat of organic compounds on montmorillonite from aqueous solutions". Soil Sci. Soc. Am. J., 54, p. 59-66.

ANNEXE I

MÉTHODES ANALYTIQUES :

A1.1 ORIGINES ET CARACTÉRISTIQUES DU PCP ET DU PHÉNANTHRENE

Tableau A1.1 : Produits chimiques polluants utilisés.

PRODUIT	ORIGINE	CARACTÉRISTIQUES
^{12}C-phénanthrène	OMEGA Inc., Sainte-Thérèse, Québec	pureté > 98%
^{12}C-PCP		pureté > 98%
^{14}C-phénanthrène	Sigma Chemical Company, ST-Louis, MO, USA	pureté 98% activité 5.8 mCi/mmol
^{14}C-PCP		pureté > 98% activité 8.3 mCi/mmol

A1.2 CARACTÉRISATION DES SOLS : MÉTHODES

MESURE DU PCP DANS LE SOL CONTAMINÉ

Référence : U.S.EPA (1986), méthodes 3500 et 3540.

a) Extraction solide-liquide

Une fraction de 20 g de sol est placée dans une cartouche filtre et insérée dans

l'extracteur soxhlet. Le solvant utilisé pour l'extraction est le dichlorométhane (grade pesticide). Le temps d'extraction est de 16 heures (environ 10 cycles/heure) pour tous les échantillons. Un mélange de 4 standards internes est ajouté à chaque échantillon de sol à traiter.

a) Lavage base/acide

L'étape de lavage base/acide permet de séparer les chlorophénols de l'extrait afin d'en faciliter la quantification. La procédure se résume aux six étapes suivantes :

1) Prendre 1 mL d'échantillon et diluer dans 70 mL de CH_2Cl_2.
2) Faire trois extractions basiques (30/30/20 mL) avec une solution de K_2CO_3 (0.1 M).
3) Récupérer la fraction aqueuse et ajouter 20 mL de H_2SO_4 (0.5 M) à celle-ci.
4) Faire trois extractions au CH_2Cl_2 (50/40/30 mL).
5) Ajouter 0.15 mL d'anhydride acétique.
6) Analyser au CG/SM la fraction organique (chlorophénols).

MESURE DES HUILES ET GRAISSES

Référence : APHA, AWWA et WEF. (1989), méthodes 5520C et 5520E.

L'extraction solide-liquide suit la même procédure que pour le PCP avec les particularités suivantes : l'échantillon de sol est acidifié (0.3 mL HCl) puis séché par

ajout de $MgSO_4.7H_2O$; le solvant utilisé est le trichlorotrifluoroethane (grade pesticide). L'huile dans l'extrait de fréon est mesurée avec un spectrophotomètre infrarouge entre les longueurs d'onde 3200 cm^{-1} et 2700 cm^{-1}. Le standard est l'huile utilisée comme solvant pour le PCP dans le procédé de traitement du bois. Elle a été obtenue de l'usine Stella Jones Inc., Delson, Québec. La courbe de calibration obtenue est donnée ci-dessous.

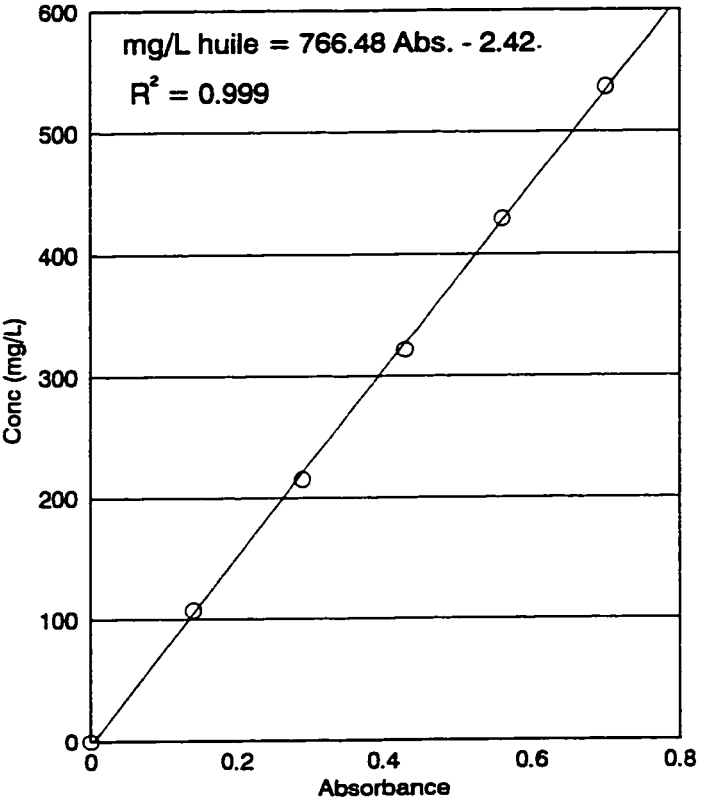


Figure A1.1 : spectrophotomètre IR : courbe de calibration.

AUTRES MESURES : granulométrie, pH, CEC, foc, densité, SS et SS_{bet}.

Le tableau ci-dessous donne la liste des méthodes utilisées de même que les références pour ces paramètres.

Tableau A1.2 : Méthodes de caractérisation des sols et références.

PARAMETRES	MÉTHODES	RÉFÉRENCES
CEC	Extraction au NaCl	Hesse (1971), page 101-103
pH	Electrométrique (pH-mètre)	McKeague (1978)
foc	Walkey-Black	Hesse (1971), page 245-246
granulométrie	ASTM D422-63	ASTM (1990)
densité	ASTM D422-63	ASTM (1990)
SS	ASTM D422-63	ASTM (1990)
SS_{bet}	BET	Brunauer et al (1938)

Toutes les mesures sauf le pH et SS_{bet} ont étés faites par les laboratoires du génie minéral de l'École Polytechnique. Le pH et la surface spécifique ont étés mesurés dans les laboratoires du génie chimique.

ANNEXE II

REPRÉSENTATION SÉPARÉE DES ISOTHERMES POUR CHACUN DES SOLS

DÉPENDANCE ENTRE LES CONSTANTES DE FREUNDLICH

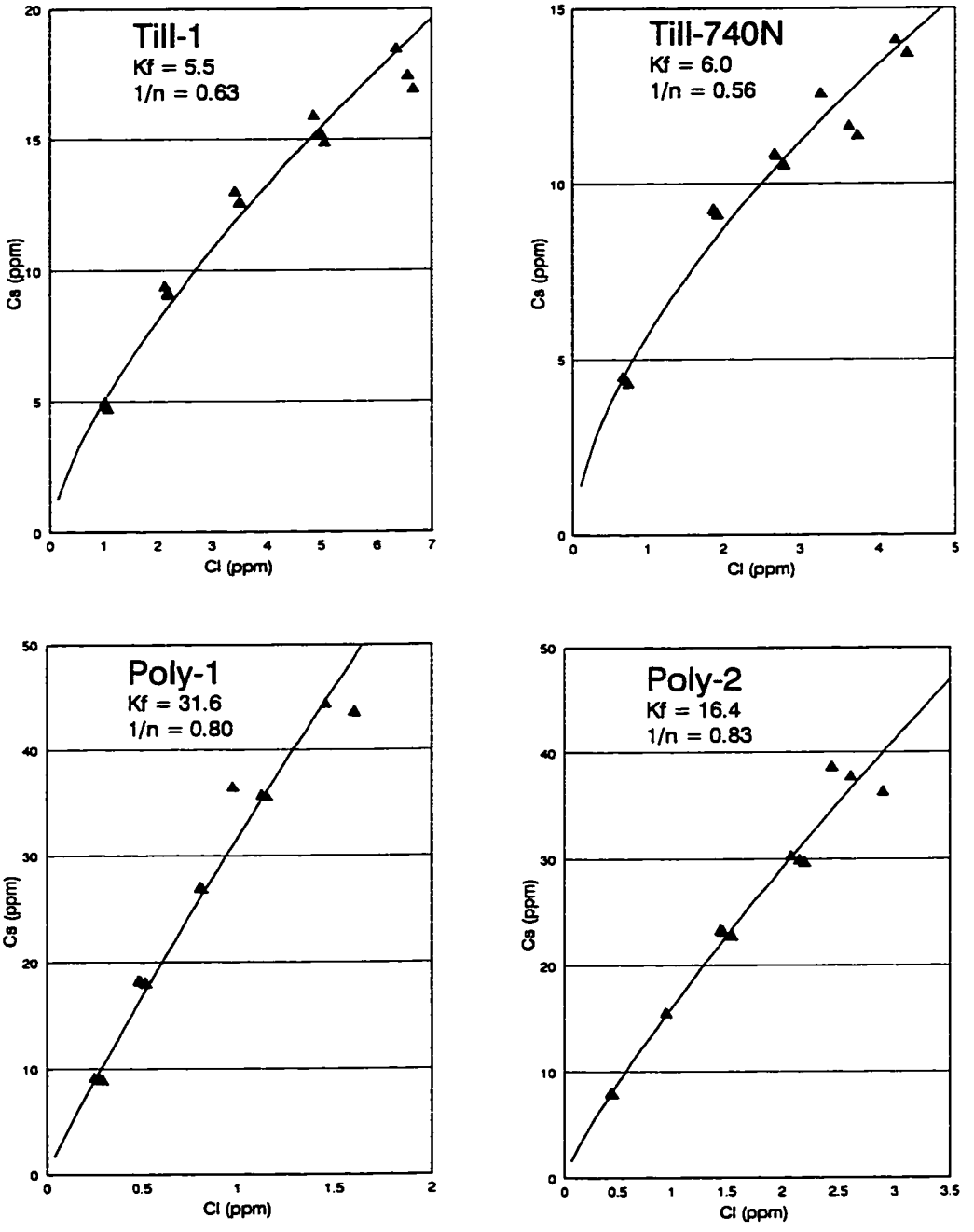


Figure A2.1 : Adsorption du PCP (page 1 de 2)

ANNEXE II (suite)

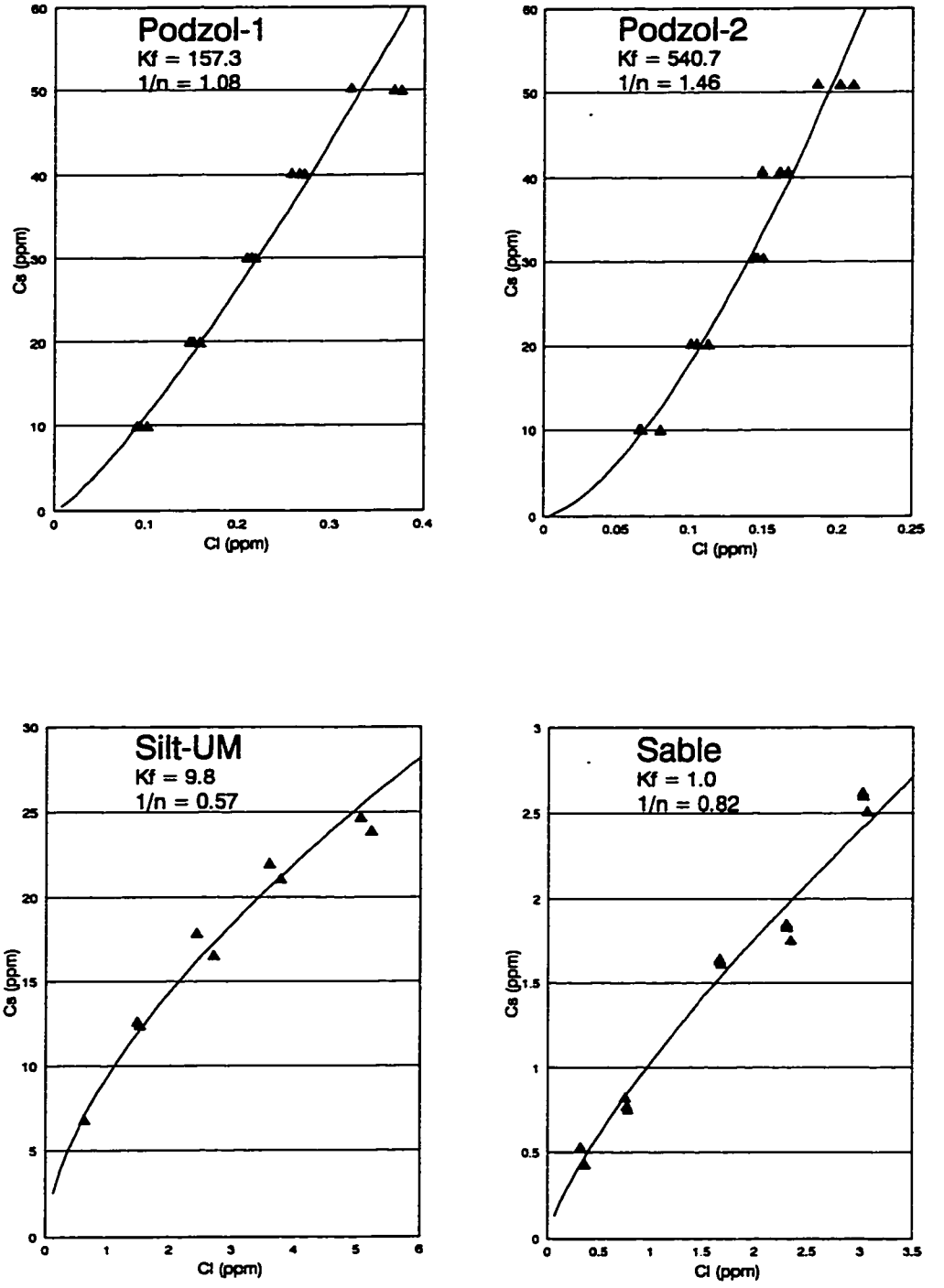


Figure A2.1 (suite) : Adsorption du PCP

ANNEXE II (suite)

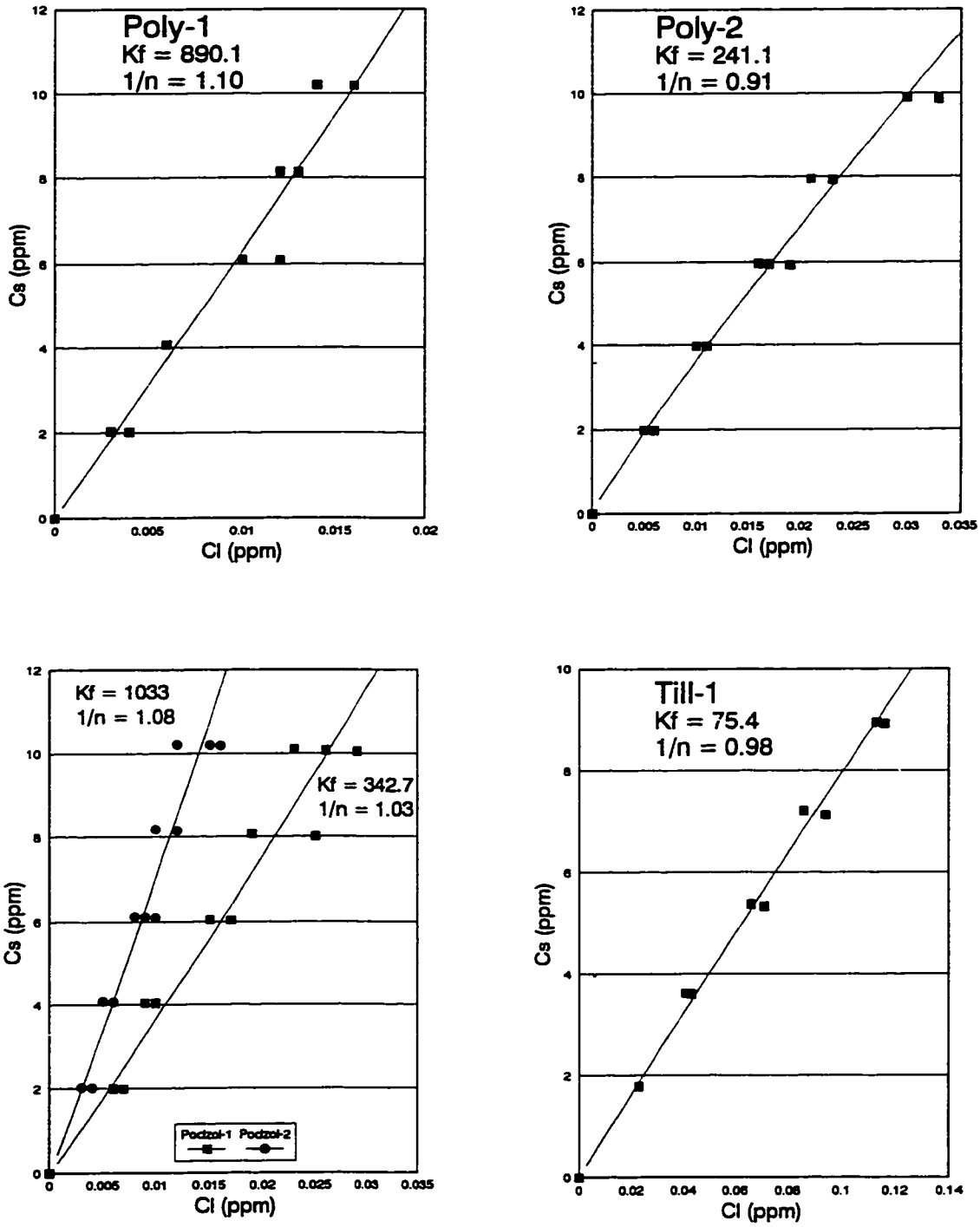


Figure A2.2 : Adsorption du phénanthrène

ANNEXE II (suite)

DÉPENDANCE ENTRE LES PARAMÈTRES DU MODÈLE DE FREUNDLICH

En rappel l'isotherme de Freundlich s'écrit:

$$C_s = K_f \, C_l^{\left(\frac{1}{n}\right)}$$

Les données C_s et C_l étant obtenues expérimentalement, on détermine les constantes K_f et 1/n par une régression non linéaire. Les meilleures valeurs de ces paramètres sont celles qui minimisent la somme des carrés ($C_{si\ expérim.} - C_{si\ modèle}$).

Il existe plusieurs logiciels qui permettent de faire la régression non linéaire, en particulier SAS™ ou Sigma Plot™. Le dernier utilise l'algorithme de Marquardt-Levenberg et permet de tester la dépendance entre les paramètres du modèle. Quand deux ou plusieurs paramètres se révèlent dépendants, on en déduit que le modèle contient inutilement trop de paramètres et qu'une fonction plus simple pourrait suffire.

L'indice de dépendance d'un paramètre, soit K_f, se calcule par:

$$D = \frac{1 - \textit{variance de } K_f \textit{ quand } 1/n \textit{ fixé}}{\textit{variance de } K_f \textit{ quand } 1/n \textit{ varie}}$$

La dépendance est dite trop forte quand D s'approche de 1.

Le calcul de la dépendance pour 1/n est identique. Dans le cas particulier d'un modèle à deux paramètres les deux valeurs de D coïncident.

Une des méthodes proposées pour corriger l'estimation des paramètres pour qu'ils soient sans dépendance consiste à réécrire l'équation de Freundlich en y introduisant les

moyennes C_{sm} et C_{lm}. La nouvelle forme obtenue s'écrit:

$$C_s - C_{sm} = K_f \, (C_l^{(\frac{1}{n})} - C_{lm}^{(\frac{1}{n})})$$

C_{sm} et C_{lm} sont les valeurs moyennes respectives de C_s et C_l. Les estimations corrigées sont alors obtenues en faisant une régression avec cette nouvelle fonction.

Le tableau A2.1 qui suit résume les sorties des régressions produites avec sigma plot pour les isothermes d'adsorption du PCP sur les différents sols. Les parties supérieures et inférieures concernent respectivement la fonction initiale et corrigée.

Tableau A2.1 : Calcul de la dépendance entre K_f et 1/n.

SOLS	Till-1	Till-740N	Poly-1	Poly-2	Podzol-1	Podzol-2	Silt UM	Sable
AVANT CORRECTION								
D	**0.92**	**0.88**	**0.06**	**0.77**	**0.94**	**0.98**	**0.85**	**0.83**
K_f	5.5	6.0	31.6	16.4	157.3	540.7	9.8	1.0
1/n	0.63	0.56	0.80	0.83	1.08	1.46	0.57	0.82
APRES CORRECTION								
D	**0.98**	**0.97**	**0.90**	**0.94**	**0.43**	**0.95**	**0.97**	**0.93**
K_f	5.50	5.54	35.7	15.4	140.7	337.6	7.90	0.76
1/n	0.63	0.60	0.71	0.87	0.75	1.06	0.66	0.99

Conclusion : Avant correction, la dépendance obtenue est relativement forte. Cette dernière s'amplifie même après la correction. En conclusion, il faut trouver un modèle plus simple.

ANNEXE III

CRITÈRES DE COLINÉARITÉ.

(Référence : Belsley et al 1980)

Les données de caractérisation du sol peuvent être représentées sous forme d'une matrice notée **X**. La matrice est de dimension n x p où n représente le nombre d'observations (nombre de sols) et p, le nombre de variables (pH, CEC, etc..).

Toute matrice n x p peut être décomposée de la sorte:

$$X = UDV^T$$

où l'on a

$$U^TU = V^TV = I_p$$

V^T et U^T sont les transposées des matrices V et U.
D est une matrice diagonale dont les constantes de la diagonale μ_k, k=1,...,p sont positives ou nulles. Ces constantes sont appelées valeurs singulières (ou valeurs d'Eigen) de la matrice **X**. On définit l'indice de condition, n, par

$$n_i = \frac{\mu_{i,max}}{\mu_i}$$

D'autre part, chaque variable de réponse Y, (K_p), peut s'écrire sous forme de combinaison linéaire des variables x_i (caractéristiques du sol). Il en résulte un modèle de régression linéaire qui s'écrit:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + , \ldots , + \beta_p x_p$$

Les constantes ß sont les estimations des paramètres du modèle obtenues par la technique des moindre carrés. Chacune de ces estimations est faite avec une erreur qu'on peut exprimer en terme de variance.

ANNEXE III: (suite)

La variance associée à chacun des paramètres, ß, peut être décomposée selon les valeurs singulières μ_j comme représenté dans le tableau A3.1 de la page suivante. π_{ji} est la proportion dans laquelle la valeur propre μ_j contribue à la variance de $ß_i$.

Tableau A3.1 : Décomposition de la variance des paramètres du modèle.

Valeurs singulières ou Eigen-value μ	Indices de condition n	π Contribution des μ à la variance des constantes ß.			
		$Var(ß_0)$	$Var(ß_1)$	$Var(ß_2)$, ...	$Var(ß_p)$
μ_1	n_1	π_{10}	π_{11}	π_{12} , ...	π_{1p}
μ_2	n_2	π_{20}	π_{21}	π_{22} , ...	π_{2p}
μ_3	n_3	.....			
.	.				
.	.				
.	.				
.	.	.....			
μ_p	n_p	π_{p0}	π_{p1}	π_{p2} , ...	π_{pp}

Critère de colinéarité: Il y a colinéarité à chaque fois qu'un haut index de condition contribue fortement à la décomposition de deux ou plusieurs variances.

L'index de condition, n, est considéré élevé à partir de 30
La contribution, π, est considérée forte à partir de 0.5 ou (50%)

Noter que ces limites empiriques sont suggérées par l'expérience et varie selon le domaine scientifique.

ANNEXE IV

PROGRAMME SAS ET RÉSULTATS (CHAPITRE 3).

PROGRAMME SAS

```
 ==========================================
PCP   PCP   PCP   PCP   PCP   PCP
 ==========================================
DATA PCP;
  input
   sol$ foc pH CEC Dens SS SSbet Arg Silt Sable Kd Kf N;
phi=1/(1+10**(pH-4.75));
Kds=Kd/SSbet;

list; cards;
till1   0.52 7.11  7.55  2.765  335.2  11.4  7.60  40.1  52.3  3.050   5.500   0.63
740n    0.43 7.10  8.03  2.765  515.4  12.3  13.3  42.6  44.1  3.540   6.000   0.56
silum   0.46 7.26  8.57  2.725  216.0  9.08  5.10  31.0  63.9  5.500   9.800   0.57
sable   0.05 5.32  0.12  2.724  24.70  1.21  0.00  2.00  98.0  0.860   1.000   0.82
silGM   0.11 7.36  8.42  2.880  131.9  2.48  1.30  47.0  51.7  0.860   1.100   0.80
poly1   3.88 6.84  18.27 2.771  409.3  6.11  8.20  53.2  38.6  30.68   31.60   0.80
poly2   2.01 6.73  14.03 2.708  390.0  5.17  8.90  38.0  53.1  14.45   16.40   0.83
pozl1   2.38 4.19  0.31  2.689  109.8  9.09  0.70  41.4  57.9  140.9   157.3   1.08
pozl2   3.42 4.15  0.41  2.688  129.0  8.68  1.50  42.3  56.2  232.2   540.7   1.46
;
proc print;
  title ' Donnes exprimentales';
*
==========================================
==;
*VARIABLE Kd;
*==========================================;

   title'Variable Kd';

proc reg data=pcp ;
   MODEL Kd= foc pH CEC SS SSbet Arg Silt /selection=Rsquare best=5
COLLIN;
   output out=F P=Kdpredi  R=Kdresidu;
Proc CORR data=pcp rank;
```

ANNEXE IV (suite)

PROGRAMME SAS (suite)

```
proc reg data=pcp ;
  MODEL Kd= foc phi CEC SS SSbet Arg Silt /selection=Rsquare
best=5 collin;
  output out=F P=Kdpredi  R=Kdresidu;

proc reg data=pcp ;
  MODEL Kd= foc phi ;
  output out=F P=Kdpredi  R=Kdresidu;
proc print data=F;

proc reg data=pcp ;
  MODEL Kd= foc phi/noint;
  output out=F P=Kdpredi  R=Kdresidu;
proc print data=F;

proc nlin data=pcp best=10 method=marquardt;
  PARAMETERS Koci=100  Kocn=1000;
  MODEL Kd= 0.01*foc*(Koci*(1-phi)+Kocn*phi);
  DER.Koci=0.01*foc*(1-phi);
  DER.Kocn=0.01*foc*phi;
  output out=F P=Kdpredi  R=Kdresidu;
proc print data=F;
proc plot data=F;
  plot Kdpredi*Kd;
  plot Kdresidu*Kd;

*=================================================*
VARIABLE N;* constante de freundlich*
*=================================================*
  title'Variable N';

proc reg data=pcp ;
  MODEL N= Kf;
  output out=F P=Npredi  R=Nresidu;
proc print data=F;
proc plot data=F;
  plot Npredi*N;
  plot Nresidu*N;
```

ANNEXE IV (suite)

PROGRAMME SAS (suite)

```
 ==========================================
PHENANTHRENE  PHENANTHRENE  PHENANTHRENE  PHENANTHRENE
==========================================

DATA HAP;
  input
   sol$ foc pH CEC Dens SS SSbet Arg Silt Sable Kd ;
Kds=Kd/SSbet;
focc=0.01*foc;
list; cards;
740n   0.43  7.10  8.03  2.765  515.4  12.3  13.3  42.6  44.1  79.20
poly1  3.88  6.84  18.3  2.771  409.3  6.11  8.20  53.2  38.6  639.0
poly2  2.01  6.73  14.0  2.708  390.0  5.17  8.90  38.0  53.1  335.7
pozl1  2.38  4.19  0.31  2.689  109.8  9.09  0.70  41.4  57.9  374.5
pozl2  3.42  4.15  0.41  2.688  129.0  8.68  1.50  42.3  56.2  702.5
;
proc print;
  title ' Donnes exprimentales';

==========================================
*VARIABLE Kd;
*=========================================
   title'Variable Kd phenanthrene';

proc reg data=hap;
   MODEL Kd= foc pH CEC SS SSbet Arg Silt /selection=Rsquare best=5
COLLIN;
   output out=F P=Kdpredi  R=Kdresidu;

proc reg data=hap;
   MODEL Kd= focc;
   output out=F P=Kdpredi  R=Kdresidu;
proc print data=F;

proc reg data=hap ;
   MODEL Kd=focc /noint;
   output out=F P=Kdpredi  R=Kdresidu;
proc print data=F;
```

ANNEXE IV (suite)

PROGRAMME SAS (suite)

```
==========================================
 DONNÉES DE LITTERATURE   DONNÉES DE LITTERATURE
==========================================
DATA sol;
 input
      sol$  foc  pH   CEC  Arg  Silt  sable;
list; cards;
till1F        0.52 7.11 7.55 7.6  40.1  52.3
.....
.....

sedB2m15    1.21 6.35  3.70  18.6 13.9  67.5
sedORm16    1.52 6.47  ___   37.1 31.1  31.8
sedDRm17    1.30 ___   2.40  2.00 46.0  52.0
sedHHm17    1.40 ___   2.70  1.00 51.0  48.0
Weber18     3.90 7.30  21.8  25.0 20.0  55.0
Sharpb18    1.80 5.60  27.0  35.0 59.0  6.0
Grenad18    0.80 5.70  5.50  7.00 66.0  27.0
Cesil18     0.90 5.60  3.40  6.00 17.0  77.0
;
proc print;
 title ' Données exprimentales';

*REMARQUE: Le dernier chiffre a la fin du nom des sols réfère a la source
bibliographique comme ci-dessous;
* F     Fall (cette etude)              10   Kishi et Hashimoto 1990
  1     Rao et al 1990                  11   Sparks et al 1980
  2     Symons et al 1988               12   Lee et al 1990
  3     Boyd et Sun 1990                13   Banergie et al 1993
  4     Hodges et Johnson 1987          14   Jafvert 1990
  5     Sparks et Rechcig 1982          15   Karickhoff 1984
  6     Brusseau et al 1990a            16   Karickhoff et Morris 1984
  7     Brusseau et al 1990b            17   Karickhoff 1981
  8     Gamerdingerdal et al 1990       18   Nkeddi-Kizza et 1985
  9     McCall et Agin 1985
;
PROC CORR data=sol rank;
Title' En considérant toutes les observations';
```

ANNEXE IV : (suite)

RÉSULTATS PARTIELS

Tableau A4.1 : Diagnostic de collinéarité dans le modèle linéaire de K_d (PCP)

Collinearity Diagnostics

Number	Eigenvalue	Condition Index	Var Prop INTERCEP	Var Prop FOC	Var Prop PH	Var Prop CEC	Var Prop SS
1	6.76134	1.00000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0001	0.0000
2	0.55570	3.48815	0.0000	0.0167	0.0000	0.0006	0.0001
3	0.36820	4.28524	0.0003	0.0091	0.0001	0.0053	0.0000
4	0.23861	5.32320	0.0004	0.0042	0.0005	0.0053	0.0001
5	0.05405	11.18434	0.0033	0.0188	0.0004	0.0050	0.0001
6	0.02124	17.84343	0.0006	0.0007	0.0001	0.0708	0.0024
7	0.0006217	104.2835	0.2381	0.5230	0.3063	0.2374	0.2581
8	0.0002391	168.1522	0.7572	0.4272	0.6925	0.6756	0.7391

Number	Var Prop SSBET	Var Prop ARG	Var Prop SILT
1	0.0006	0.0000	0.0002
2	0.0001	0.0004	0.0006
3	0.0188	0.0001	0.0002
4	0.0345	0.0006	0.0004
5	0.0363	0.0011	0.0882
6	0.5838	0.0020	0.1031
7	0.3249	0.3027	0.0927
8	0.0010	0.6932	0.7146

ANNEXE IV : (suite)

Tableau A4.2 : Caractéristiques de divers sols utilisés dans la littérature

OBS	SOL	FOC	PH	CEC	ARG	SILT	SABLE
1	till1F	0.520	7.11	7.55	7.6	40.1	52.3
2	740nF	0.430	7.10	8.03	13.3	42.6	44.1
3	silumF	0.460	7.26	8.57	5.1	31.0	63.9
4	sableF	0.050	5.32	0.12	0.0	2.0	98.0
5	silGMF	0.110	7.36	8.42	1.3	47.0	51.7
6	poly1F	3.880	6.84	18.27	8.2	53.2	38.6
7	poly2F	2.010	6.73	14.03	8.9	38.0	53.1
8	pozl1F	2.380	4.19	0.31	0.7	41.4	57.9
9	pozl2F	3.420	4.15	0.41	1.5	42.3	56.2
10	webster1	2.230	6.00	37.20	40.8	21.2	38.0
11	eustis1	0.390	4.70	3.40	1.3	3.2	95.5
12	kidman2	0.510	8.10	11.70	15.0	29.0	56.0
13	Nunn2	1.100	8.10	18.80	34.0	31.0	35.0
14	MG3	1.810	7.60	.	4.8	4.9	90.3
15	UP3	0.290	5.60	.	0.7	2.5	96.8
16	PP3	1.250	8.75	.	8.0	45.0	47.0
17	Capac3	0.400	6.67	.	30.0	45.0	25.0
18	cecil4	0.450	5.38	13.00	56.5	.	.
19	ApM5	2.300	6.30	8.90	15.5	70.0	14.5
20	B21tM5	1.900	6.00	10.50	18.0	75.0	7.0
21	ApK5	1.200	5.70	5.80	3.4	15.0	81.6
22	B21tK5	0.200	5.50	3.40	9.0	19.1	71.9
23	Apd5	1.300	5.90	5.90	8.5	15.0	76.5
24	B21tD5	0.500	5.60	6.20	14.0	16.0	70.0
25	Keween6	0.850	5.70	.	2.3	10.1	87.6
26	Grayli6	0.470	3.50	.	1.8	6.2	92.0
27	Lula6	0.034	.	.	3.4	5.6	91.0
28	Tampa7	0.130	.	.	0.6	2.3	97.1
29	Gamer8	1.640	5.90	15.00	14.7	55.2	30.1
30	Fargo9	2.920	6.10	.	60.0	28.0	12.0
31	Walla9	1.030	6.30	.	20.0	62.0	18.0
32	Holdr9	1.170	5.40	.	20.0	42.0	38.0
33	Norfo9	0.450	5.90	.	8.0	10.0	82.0
34	Catlin9	1.890	6.10	.	32.0	54.0	14.0
35	Kawkaw9	1.360	6.80	.	8.0	14.0	78.0
36	Commerc9	0.740	7.30	.	20.0	46.0	34.0
37	Kaolin10	1.420	5.91	12.40	.	.	.
38	Montno10	1.510	5.91	13.20	.	.	.

ANNEXE IV : (suite)

Tableau A4.2: (suite)

OBS	SOL	FOC	PH	CEC	ARG	SILT	SABLE
39	Mon-il10	3.23	5.18	28.30	—	—	—
40	Alloph10	7.91	5.26	26.30	—	—	—
41	Allop10	10.4	5.41	35.00	—	—	—
42	Apg11	0.50	4.89	4.200	9.00	24.4	66.6
43	A2g11	0.30	5.80	4.000	7.00	16.0	77.0
44	B21g11	0.30	4.80	4.800	10.3	23.8	65.9
45	B22tg11	0.20	4.40	7.200	28.1	17.3	54.6
46	Apn11	1.20	5.80	5.800	3.40	15.0	81.6
47	A2n11	0.20	5.20	3.400	9.10	20.1	70.8
48	B21tn11	0.20	4.70	4.000	11.9	19.1	69.1
49	B22tn11	0.20	4.60	8.600	17.5	15.6	66.9
50	Eustis12	0.39	—	—	1.80	1.80	96.4
51	Eusti12	0.78	—	—	4.20	4.20	91.6
52	wesber12	3.41	—	—	29.5	40.9	29.6
53	wesber12	2.23	—	—	40.8	21.2	38.0
54	wesber12	3.78	—	—	27.0	42.3	30.7
55	Saz12	0.20	—	—	100.	0.00	0.00
56	Kidman12	0.61	—	—	14.6	31.4	54.0
57	lincol12	0.22	—	—	2.00	9.40	88.6
58	Uphori13	1.38	5.50	—	10.8	80.4	8.70
59	Lowhor13	0.36	5.80	—	24.2	68.8	7.00
60	zed11m14	1.50	7.92	13.86	49.4	48.1	1.70
61	sed12m14	2.33	7.53	13.53	35.4	65.6	0.00
62	sed16m14	1.20	7.47	10.50	39.0	60.5	0.50
63	sed24m14	0.95	4.47	6.280	20.8	58.7	20.5
64	sed25m14	0.76	7.75	8.860	20.5	37.6	41.9
65	Sed04m15	2.07	7.79	23.70	55.2	41.8	3.00
66	sed05m15	2.28	7.44	19.00	31.0	35.4	33.6
67	sed06m15	0.72	7.83	33.00	68.6	31.2	0.20
68	sed08m15	0.15	8.32	3.700	6.80	10.7	82.5
69	sed09m15	0.11	8.34	12.40	17.4	75.6	7.00
70	Sed13m15	3.04	6.90	11.86	52.6	27.1	20.3
71	sed14m15	0.48	4.54	18.90	63.6	34.4	2.00
72	sed15m15	0.95	7.79	11.30	35.7	48.7	15.6
73	sed18m15	0.66	7.76	15.40	39.5	25.8	34.7
74	sed20m15	1.36	5.50	8.500	28.6	71.4	0.00
75	Sed21m15	1.88	7.60	8.300	7.10	42.7	50.2
76	sed22m15	1.67	7.55	8.530	21.2	52.7	26.1

ANNEXE IV : (suite)

Tableau A4.2 (suite)

OBS	SOL	FOC	PH	CEC	ARG	SILT	SABLE
77	sed23m15	2.38	6.70	31.20	69.1	13.6	17.3
78	sed26m15	1.48	7.75	20.90	42.9	55.4	1.60
79	sedB2m15	1.21	6.35	3.700	18.6	13.9	67.5
80	sedORm16	1.52	6.47	____	37.1	31.1	31.8
81	sedDRm17	1.30	____	2.400	2.00	46.0	52.0
82	sedHHm17	1.40	____	2.700	1.00	51.0	48.0
83	Weber18	3.90	7.30	21.80	25.0	20.0	55.0
84	Sharpb18	1.80	5.60	27.00	35.0	59.0	6.00
85	Grenad18	0.80	5.70	5.500	7.00	66.0	27.0
86	Cesil18	0.90	5.60	3.400	6.00	17.0	77.0

SOURCES:

Le dernier chiffre ou la dernière lettre à la fin du nom donné au sol réfère à la source bibliographique selon la nomenclature suivante:

F	Fall (cette etude)	10	Kishi et Hashimoto 1990
1	Rao et al 1990	11	Sparks et al 1980
2	Symons et al 1988	12	Lee et al 1990
3	Boyd et Sun 1990	13	Banerji et al 1993
4	Hodges et Johnson 1987	14	Jafvert 1990
5	Sparks et Rechcigl 1982	15	Karickhoff 1984
6	Brusseau et al 1990a	16	Karickhoff et Morris 1984
7	Brusseau et al 1990b	17	Karickhoff 1981
8	Gamerdinger et al 1990	18	Nkeddi-Kizza et 1985
9	McCall et Agin 1985		

Les valeurs indiquées par (.) ou par (___) sont des données manquantes.

ANNEXE IV : (suite)

Tableau A4.3 : Matrice de corrélation entre les paramètres des sols de la littérature

Correlation Analysis

6 'VAR' Variables: FOC PH CEC ARG SILT SABLE

Simple Statistics

Variable	N	Mean	Std Dev	Sum	Minimum	Maximum
FOC	86	1.41	1.56	121.5	0.034	10.40
PH	74	6.27	1.20	464.0	3.500	8.750
CEC	60	11.8	9.05	708.9	0.120	37.20
ARG	81	20.8	19.9	1684	0.000	100.0
SILT	80	33.2	21.1	2658	0.000	80.40
SABLE	80	46.4	30.7	3715	0.000	98.00

suite....

ANNEXE IV : (suite)

Tableau A4.3 (suite)

Pearson Correlation Coefficients / Prob > |R| under Ho: Rho=0 / Number of Observations

FOC

FOC	CEC	SABLE	SILT	ARG	PH
1.00	0.54	-0.360	0.300	0.220	-0.04
0.00	0.00	0.008	0.006	0.046	0.73
86	60	80	80	81	74

PH

PH	SABLE	ARG	CEC	SILT	FOC
1.00	-0.32	0.25	0.25	0.22	-0.04
0.00	0.006	0.03	0.05	0.06	0.73
74	68	69	58	68	74

CEC

CEC	ARG	SABLE	FOC	PH	SILT
1.00	0.76	-0.59	0.5	0.25	0.13
0.00	0.00	0.0001	0.0001	0.05	0.32
60	55	54	60	58	54

ARG

ARG	CEC	SABLE	PH	FOC	SILT
1.00	0.76	-0.73	0.25	0.22	0.13
0.00	0.0001	0.0001	0.03	0.046	0.24
81	55	80	69	81	80

SILT

SILT	SABLE	FOC	PH	CEC	ARG
1.00	-0.77	0.30	0.22	0.135	0.13
0.00	0.0001	0.006	0.06	0.32	0.24
80	80	80	68	54	80

SABLE

SABLE	SILT	ARG	CEC	FOC	PH
1.00	-0.77	-0.73	-0.59	-0.36	-0.32
0.00	0.0001	0.0001	0.0001	0.001	0.006
80	80	80	54	80	68

ANNEXE IV : (suite)

Tableau A4.4 : Prédictions du modèle non linéaire pour la constante Kd du PCP.

OBS	SOL	FOC	PH	Phi	KDPREDI	KDRESIDU
1	till1	0.52	7.11	0.00435	3.8	-0.8
2	740n	0.43	7.10	0.00445	3.2	0.3
3	silum	0.46	7.26	0.00308	3.3	2.1
4	sable	0.05	5.32	0.21207	1.1	-0.2
5	silGM	0.11	7.36	0.00245	0.8	0.1
6	poly1	3.88	6.84	0.00806	29.9	0.7
7	poly2	2.01	6.73	0.01036	15.8	-1.4
8	pozl1	2.38	4.19	0.78405	153.1	-12.2
9	pozl2	3.42	4.15	0.79924	223.8	8.3

ANNEXE V

MODÉLISATION DE LA PHASE D'ADSORPTION RAPIDE DU PHÉNANTHRÈNE

Tableau A5.1 : Constantes des modèles d'Elovich et de Freundlich (Phénanthrène)

SOLS	Modèle d'Elovich			Modèle de Freundlich		
	$\ln(\alpha)$	(ß)	R^2	k_a	m	R^2
Till-N	172.8	31.2	0.93	5.64	0.005	0.93
Silt-GM	90.7	35.2	0.84	2.67	0.010	0.84
Silt-UM	264.6	42.3	0.88	5.80	0.003	0.89
Sable	47.8	23.04	0.87	2.22	0.180	0.86
Poly-1	221.2	38.5	0.94	5.85	0.004	0.94
Poly-2	190.2	33.3	0.93	5.81	0.054	0.93
Podzol-1	142.4	15.1	0.97	9.60	0.007	0.97
Podzol-2	228.7	23.8	0.98	9.74	0.004	0.98

ANNEXE V (suite)

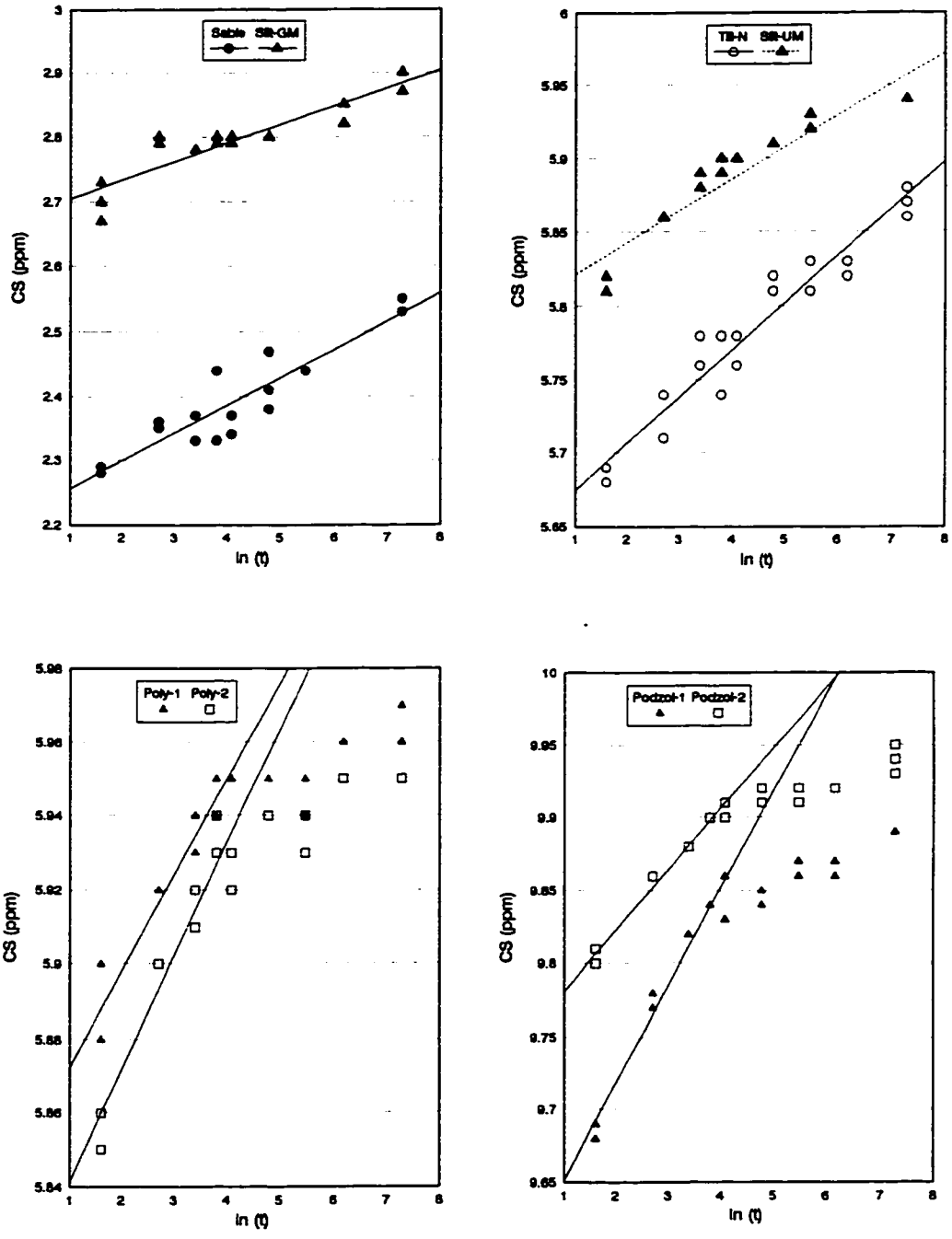


Figure A5.1 : Modèle d'Elovich pour le phénanthrène

ANNEXE V (suite)

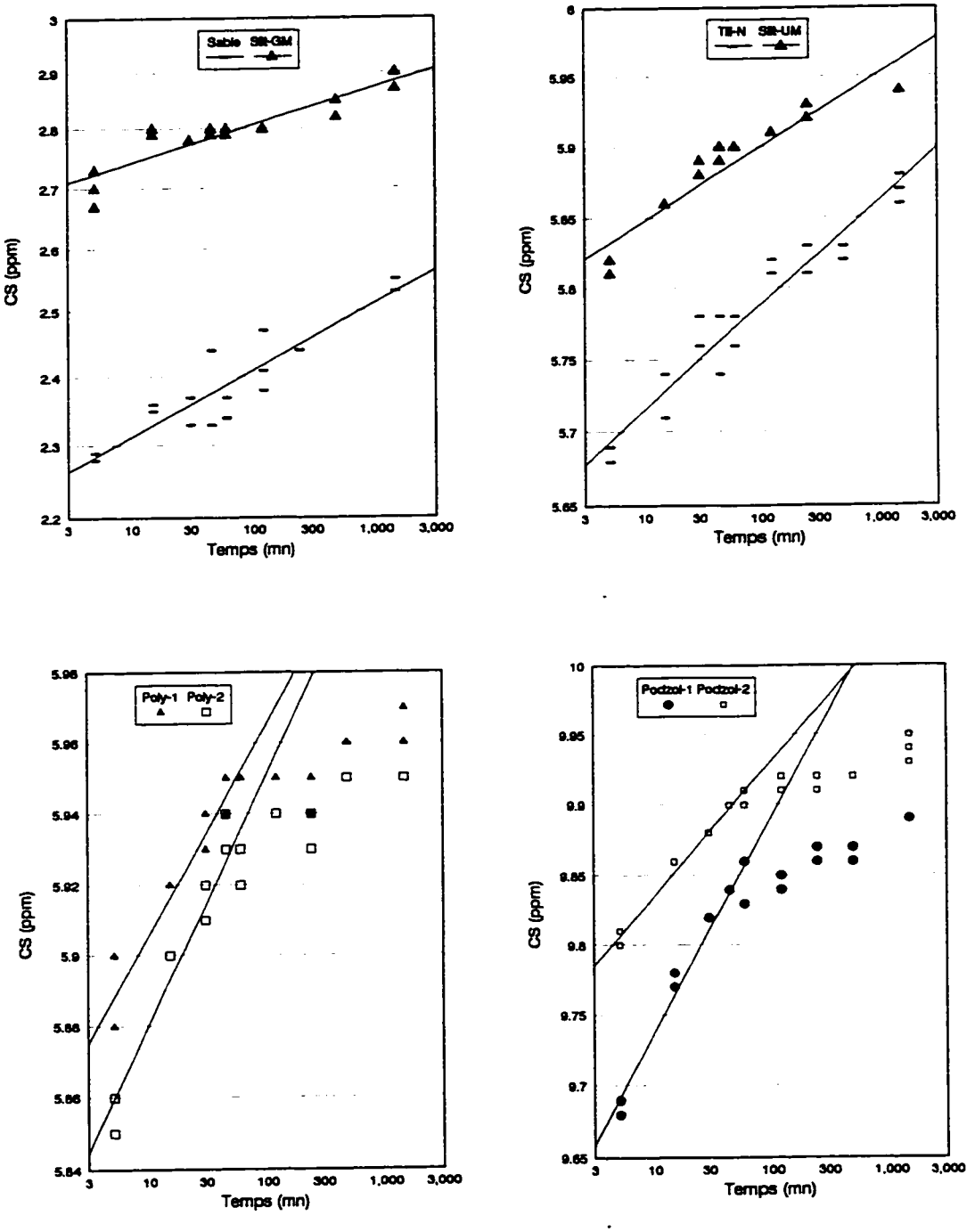


Figure A5.2 : Modèle de Freundlich pour le phénanthrène.

ANNEXE VI

MATRICE EXPÉRIMENTALE ET LISTE DES ALIASES

Tableau A6.1: Matrice des essais

# ESSAIS	Paramètres						
	A	B	D	G	H	M	N
1	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	+	+	+
3	-	-	+	+	+	-	-
4	-	-	+	+	-	+	+
5	-	+	+	-	-	+	-
6	-	+	+	-	+	-	+
7	-	+	-	+	+	+	-
8	-	+	-	+	-	-	+
9	+	+	-	-	-	+	+
10	+	+	-	-	+	-	-
11	+	+	+	+	+	+	+
12	+	+	+	+	-	-	-
13	+	-	+	-	-	-	+
14	+	-	+	-	+	+	-
15	+	-	-	+	+	-	+
16	+	-	-	+	-	+	-

Tableau A6.2: Liste des aliases pour chacun des contrastes (Weeler 1992, page 47)

CONFOUNDING PATTERNS FOR 16-RUN PLACKETT-BURMAN DESIGNS

SEVEN FACTORS _____ **(Resolution IV)**

Contrast Labels:	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Main Effects:	A	B		D			G	H					M	N	
Two-Factor			AB		AD	AG			AH	BH		AM			AN
Interactions:			DG		BG	BD			DM	DN		BN			BM
			MN		HM	HN			GN	GM		DH			GH
Three-Factor	BDG	ADG		ABG			ABD	ADM			ABH		ABN	ABM	
Interactions:	BMN	AMN		AHM			AHN	AGN			ADN		ADH	AGH	
	DHM	DHN		BHN			BHM	BDN			AGM		BGH	BDH	
	GHN	GHM		GMN			DMN	BGM			BDM		DGN	DGM	
											BGN				
											DGH				
											HMN				

(Delete Factor Labels C, E, F, I, J, K, L and O from Data Collection Worksheet.)

(Change Signs of Two Factor Interactions when using Basic 16-Run Design.)

ANNEXE VII

PROGRAMMES SAS DU CHAPITRE 4

A7-1 ANALYSE PAR BLOC DE LA CONSTANTE K_d

```
DATA PCP;/* protocole Z002- 226 bloc a*/
  input
    essai Kp;
list; cards;
1   7.13
2   39.23
3   33.7
4   13.44
5   1.86
6   2.03
7   2.07
8   1.20
9   3.30
10  1.76
11  2.87
12  1.49
13  8.92
14  34.48
15  49.4
16  10.89
;
proc print;
  title ' Données exprimentales';
LABEL
  Kp='constante de partition lineaire'
;
DATA pb16b; /* Plan de Plackett-Burman de base 16 essais*/
INPUT
   essai a b c d e f g h i j k l m n o;
LIST; CARDS;
   1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1
   2 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1  1  1  1  1  1  1  1  1
   3 -1 -1 -1  1  1  1  1  1  1  1  1 -1 -1 -1 -1
   4 -1 -1 -1  1  1  1  1 -1 -1 -1 -1  1  1  1  1
```

ANNEXE 7-1 (SUITE): ANALYSE PAR BLOC DE LA CONSTANTE K_d

```
 5 -1 +1 +1  1  1 -1 -1 -1 -1  1  1  1  1 -1 -1
 6 -1 +1 +1  1  1 -1 -1  1  1 -1 -1 -1 -1  1  1
 7 -1 +1 +1 -1 -1  1  1  1  1 -1 -1  1  1 -1 -1
 8 -1 +1 +1 -1 -1  1  1 -1 -1  1  1 -1 -1  1  1
 9 +1 +1 -1 -1  1  1 -1 -1  1  1 -1 -1  1  1 -1
10 +1 +1 -1 -1  1  1 -1  1 -1 -1  1  1 -1 -1  1
11 +1 +1 -1  1 -1 -1  1  1 -1 -1  1 -1  1  1 -1
12 +1 +1 -1  1 -1 -1  1 -1  1  1 -1  1 -1 -1  1
13 +1 -1 +1  1 -1  1 -1 -1  1 -1  1  1 -1  1 -1
14 +1 -1 +1  1 -1  1 -1  1 -1  1 -1 -1  1 -1  1
15 +1 -1 +1 -1  1 -1  1  1 -1  1 -1  1 -1  1 -1
16 +1 -1 +1 -1  1 -1  1 -1  1 -1  1 -1  1 -1  1
;
DATA entier;
 MERGE pcp pb16b;
 by essai;

proc print data = entier;
  title 'Matrice de calcul';


proc univariate data=entier plot freq normal;
VAR Kp;
   TITLE 'examen de la reponse Kp';

PROC GLM DATA=ENTIER  outstat=entierX;
   CLASS A B C D E F G H I J K L M N O;
   ID essai;
  MODEL Kp=A B C D E F G H I J K L M N O;
  output out=prevu p=Ypredi R=YRESIDU;
  MEANS A B C D E F G H I J K L M N O/TUKEY;
  ESTIMATE'EFFET DE A' A  1  -1 ;
  ESTIMATE'EFFET DE B' B  1  -1 ;
  ESTIMATE'EFFET DE C' C  1  -1 ;
  ESTIMATE'EFFET DE D' D  1  -1 ;
  ESTIMATE'EFFET DE E' E  1  -1 ;
  ESTIMATE'EFFET DE F' F  1  -1 ;
  ESTIMATE'EFFET DE G' G  1  -1 ;
  ESTIMATE'EFFET DE H' H  1  -1 ;
  ESTIMATE'EFFET DE I' I  1  -1 ;
```

ANNEXE 7-1 (SUITE): ANALYSE PAR BLOC DE LA CONSTANTE K_d

```
   ESTIMATE'EFFET DE J' J  1  -1 ;
   ESTIMATE'EFFET DE K' K  1  -1 ;
   ESTIMATE'EFFET DE L' L  1  -1 ;
   ESTIMATE'EFFET DE M' M  1  -1 ;
   ESTIMATE'EFFET DE N' N  1  -1 ;
   ESTIMATE'EFFET DE O' O  1  -1 ;
Proc print data=prevu;
  title ' PREDICTION PAR LE MODELE';
proc plot data = prevu ;
   plot yresidu*Kp;
DATA entierB;
  set entierX;
  FR=SS/3936.25;
  N=_N_;
DATA entienul;
   set entierB;
   if 2<=N<=16;
proc sort data=entienul;
   by descending SS;
proc print data=entienul;

proc plot data=entienul;
  plot FR*_source_;
  title 'Diagramme de pareto';

proc reg data=entier;
   model Kp= A B C D E F G H I J K L M N O /selection=stepwise;
   output out=F P=Kppredi  R=Kpresidu;
proc plot data=F;
  plot Kppredi*Kp;


proc reg data=entier;
   model Kp= A B C D E F G H I J K L M N O /selection=rsquare  sigma
=0.35;
   output out=F P=Kppredi  R=Kpresidu;
proc plot data=F;
  plot Kppredi*Kp;
```

ANNEXE 7-1 (SUITE): ANALYSE PAR BLOC DE LA CONSTANTE K_d

```
proc reg data=entier;
   model Kp= B H J N;
   output out=FF P=KKpredi  R=KKresidu;
proc plot data=FF;
  plot KKpredi*Kp;
title 'predi vs reel';

proc reg data=entier;
   model Kp= B H J;
   output out=F3 P=K3predi  R=K3residu;
proc plot data=F3;
  plot K3predi*Kp;
  title 'predi vs reel';
PROC PRINT DATA=F3;
```

A7-2 ANALYSE PAR PRODUIT DE LA CONSTANTE K_d

```
DATA ac;/* protocole Z002- ordre: blocs a, c,*/
  input
    essai Kp;
list; cards;
1   7.13
2   39.23
3   33.7
4   13.44
5   1.86
6   2.03
7   2.07
8   1.20
9   3.30
10  1.76
11  2.87
12  1.49
13  8.92
14  34.48
15  49.4
16  10.89
17  7.12
18  7.54
19  6.42
20  6.78
21  1.87
22  1.31
23  1.92
24  1.95
25  1.89
26  1.90
27  1.60
28  1.67
29  5.16
30  9.08
31  5.77
32  7.67
;

DATA pb64c;/* dans l<ordre, bloc A, C, */

 input essai pHeau triton Dispersa Glucose Huile CaCl2 Temp pHsol Kdeau
```

ANNEXE 7-2 (SUITE): ANALYSE PAR PRODUIT DE LA CONSTANTE K_d

```
 foc;
 TritHuil= triton*Huile;
 TritPH=   triton*pHsol;

LIST; CARDS;
 1 3 0.15 0 0 0.0 0.01  5   6.84  30.7   3.88
 2 3 0.15 0 0 5.7 0.05  25  6.84  30.7   3.88
 3 3 0.15 2 1 5.7 0.01  5   6.84  30.7   3.88
 4 3 0.15 2 1 0.0 0.05  25  6.84  30.7   3.88
 5 3 0.50 2 0 0.0 0.05  5   6.84  30.7   3.88
 6 3 0.50 2 0 5.7 0.01  25  6.84  30.7   3.88
 7 3 0.50 0 1 5.7 0.05  5   6.84  30.7   3.88
 8 3 0.50 0 1 0.0 0.01  25  6.84  30.7   3.88
 9 8 0.50 0 0 0.0 0.05  25  6.84  30.7   3.88
10 8 0.50 0 0 5.7 0.01  5   6.84  30.7   3.88
11 8 0.50 2 1 5.7 0.05  25  6.84  30.7   3.88
12 8 0.50 2 1 0.0 0.01  5   6.84  30.7   3.88
13 8 0.15 2 0 0.0 0.01  25  6.84  30.7   3.88
14 8 0.15 2 0 5.7 0.05  5   6.84  30.7   3.88
15 8 0.15 0 1 5.7 0.01  25  6.84  30.7   3.88
16 8 0.15 0 1 0.0 0.05  5   6.84  30.7   3.88
17 3 0.15 0 0 0.0 0.01  5   4.19  140.9  2.38
18 3 0.15 0 0 3.7 0.05  25  4.19  140.9  2.38
19 3 0.15 2 1 3.7 0.01  5   4.19  140.9  2.38
20 3 0.15 2 1 0.0 0.05  25  4.19  140.9  2.38
21 3 0.50 2 0 0.0 0.05  5   4.19  140.9  2.38
22 3 0.50 2 0 3.7 0.01  25  4.19  140.9  2.38
23 3 0.50 0 1 3.7 0.05  5   4.19  140.9  2.38
24 3 0.50 0 1 0.0 0.01  25  4.19  140.9  2.38
25 8 0.50 0 0 0.0 0.05  25  4.19  140.9  2.38
26 8 0.50 0 0 3.7 0.01  5   4.19  140.9  2.38
27 8 0.50 2 1 3.7 0.05  25  4.19  140.9  2.38
28 8 0.50 2 1 0.0 0.01  5   4.19  140.9  2.38
29 8 0.15 2 0 0.0 0.01  25  4.19  140.9  2.38
30 8 0.15 2 0 3.7 0.05  5   4.19  140.9  2.38
31 8 0.15 0 1 3.7 0.01  25  4.19  140.9  2.38
32 8 0.15 0 1 0.0 0.05  5   4.19  140.9  2.38
;

DATA entierX;
  MERGE ac pb64c;
```

ANNEXE 7-2 (SUITE): ANALYSE PAR PRODUIT DE LA CONSTANTE K_d

```
 by essai;
 Kpnorm=Kp/Kdeau;
proc print;

proc reg data=entierX;
 model Kpnorm = pheau triton Dispersa Glucose Huile CaCl2 Temp
 pHsol TritHuil TritPH /selection = rsquare best =3;
 output out=F P=Kppredi R=Kpresidu;

proc reg data=entierX;
 model Kpnorm = pHeau triton Dispersa Glucose Huile CaCl2 Temp
 pHsol TritHuil TritPH /selection = stepwise;

proc reg data=entierX;
  model Kpnorm=triton Huile pHsol trithuil tritPH;
  output out=F P=Knpredi R=Knresidu;

data F1;
set F;
Kp2=Kp;
Kppredi=Knpredi*Kdeau;
Kpresidu=Knresidu*Kdeau;
proc print data=F1;

DATA aceau;/* protocole Z002- ordre: blocs a, c,et sols eau pure*/
 input
   essai Kp;
list; cards;
1  7.13
2  39.23
3  33.7
4  13.44
5  1.86
6  2.03
7  2.07
8  1.20
9  3.30
10 1.76
11 2.87
12 1.49
```

ANNEXE 7-2 (SUITE): ANALYSE PAR PRODUIT DE LA CONSTANTE K_d

```
13  8.92
14  34.48
15  49.4
16  10.89
17  7.12
18  7.54
19  6.42
20  6.78
21  1.87
22  1.31
23  1.92
24  1.95
25  1.89
26  1.90
27  1.60
28  1.67
29  5.16
30  9.08
31  5.77
32  7.67
33  3.05 /*sols eau pure PCP*/
34  3.54
35  5.5
36  0.86
37  30.68
38  14.45
39  140.9
40  232.2
;

DATA pb64c;/* dans ordre, bloc A, C, B, D, sol eau pure*/

 input essai pHeau triton Dispersa Glucose Huile CaCl2 Temp pHsol Kdeau
  foc;

LIST; CARDS;
 1 3 0.15 0 0 0.0 0.01  5   6.84  30.7   3.88
 2 3 0.15 0 0 5.7 0.05  25  6.84  30.7   3.88
 3 3 0.15 2 1 5.7 0.01  5   6.84  30.7   3.88
 4 3 0.15 2 1 0.0 0.05  25  6.84  30.7   3.88
```

ANNEXE 7-2 (SUITE): ANALYSE PAR PRODUIT DE LA CONSTANTE K_d

```
 5 3 0.50 2 0 0.0 0.05  5   6.84  30.7   3.88
 6 3 0.50 2 0 5.7 0.01  25  6.84  30.7   3.88
 7 3 0.50 0 1 5.7 0.05  5   6.84  30.7   3.88
 8 3 0.50 0 1 0.0 0.01  25  6.84  30.7   3.88
 9 8 0.50 0 0 0.0 0.05  25  6.84  30.7   3.88
10 8 0.50 0 0 5.7 0.01  5   6.84  30.7   3.88
11 8 0.50 2 1 5.7 0.05  25  6.84  30.7   3.88
12 8 0.50 2 1 0.0 0.01  5   6.84  30.7   3.88
13 8 0.15 2 0 0.0 0.01  25  6.84  30.7   3.88
14 8 0.15 2 0 5.7 0.05  5   6.84  30.7   3.88
15 8 0.15 0 1 5.7 0.01  25  6.84  30.7   3.88
16 8 0.15 0 1 0.0 0.05  5   6.84  30.7   3.88
17 3 0.15 0 0 0.0 0.01  5   4.19  140.9  2.38
18 3 0.15 0 0 3.7 0.05  25  4.19  140.9  2.38
19 3 0.15 2 1 3.7 0.01  5   4.19  140.9  2.38
20 3 0.15 2 1 0.0 0.05  25  4.19  140.9  2.38
21 3 0.50 2 0 0.0 0.05  5   4.19  140.9  2.38
22 3 0.50 2 0 3.7 0.01  25  4.19  140.9  2.38
23 3 0.50 0 1 3.7 0.05  5   4.19  140.9  2.38
24 3 0.50 0 1 0.0 0.01  25  4.19  140.9  2.38
25 8 0.50 0 0 0.0 0.05  25  4.19  140.9  2.38
26 8 0.50 0 0 3.7 0.01  5   4.19  140.9  2.38
27 8 0.50 2 1 3.7 0.05  25  4.19  140.9  2.38
28 8 0.50 2 1 0.0 0.01  5   4.19  140.9  2.38
29 8 0.15 2 0 0.0 0.01  25  4.19  140.9  2.38
30 8 0.15 2 0 3.7 0.05  5   4.19  140.9  2.38
31 8 0.15 0 1 3.7 0.01  25  4.19  140.9  2.38
32 8 0.15 0 1 0.0 0.05  5   4.19  140.9  2.38
33 7 0.00 0 0 0.0 0.01  25  7.11   3.05  0.50 /*sols eau pure PCP*/
34 7 0.00 0 0 0.0 0.01  25  7.10   3.54  0.43
35 7 0.00 0 0 0.0 0.01  25  7.26   5.50  0.46
36 7 0.00 0 0 0.0 0.01  25  5.32   0.86  0.05
37 7 0.00 0 0 0.0 0.01  25  6.84  30.68  3.88
38 7 0.00 0 0 0.0 0.01  25  6.73  14.45  2.01
39 7 0.00 0 0 0.0 0.01  25  4.19  140.9  2.38
40 7 0.00 0 0 0.0 0.01  25  4.15  232.2  3.42
;

DATA entierX;
  MERGE aceau pb64c;
  by essai;
```

ANNEXE 7-2 (SUITE): ANALYSE PAR PRODUIT DE LA CONSTANTE K_d

```
proc nlin data=entierX method=marquardt;
   parameters Km=10;
   model Kp= kdeau/(1+(Km*triton));
   der.Km=-Kdeau*triton/((1+Km*triton)**2);
   output out=F P=Kppredi  R=Kpresidu;
proc print data=F;
```

ANNEXE VIII

MODÈLE DE FREUNDLICH POUR LES BLOCS B, C ET D

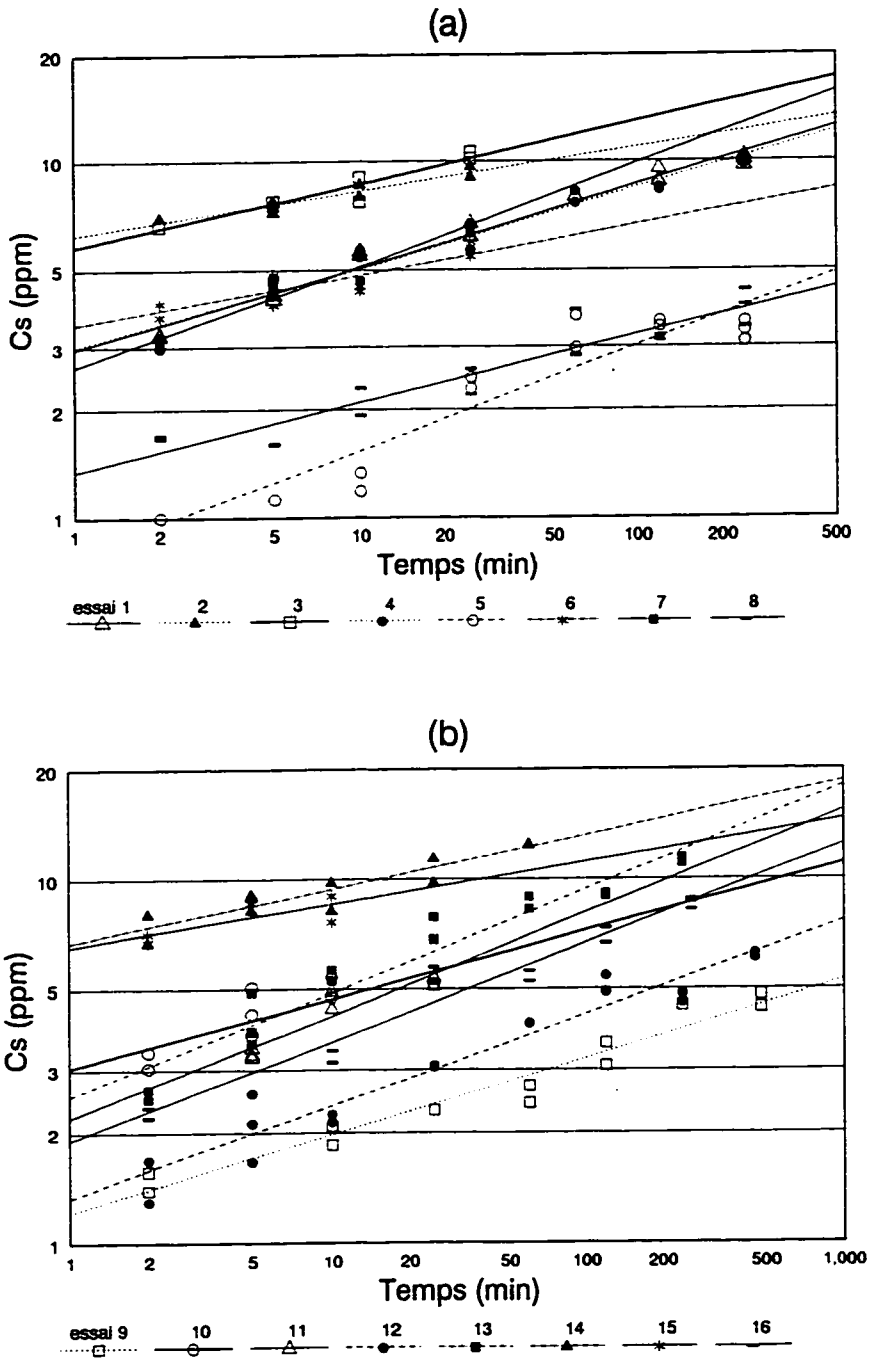


Figure A8.1 : Modèle de Freundlich pour le bloc **B**.

ANNEXE VIII (suite)

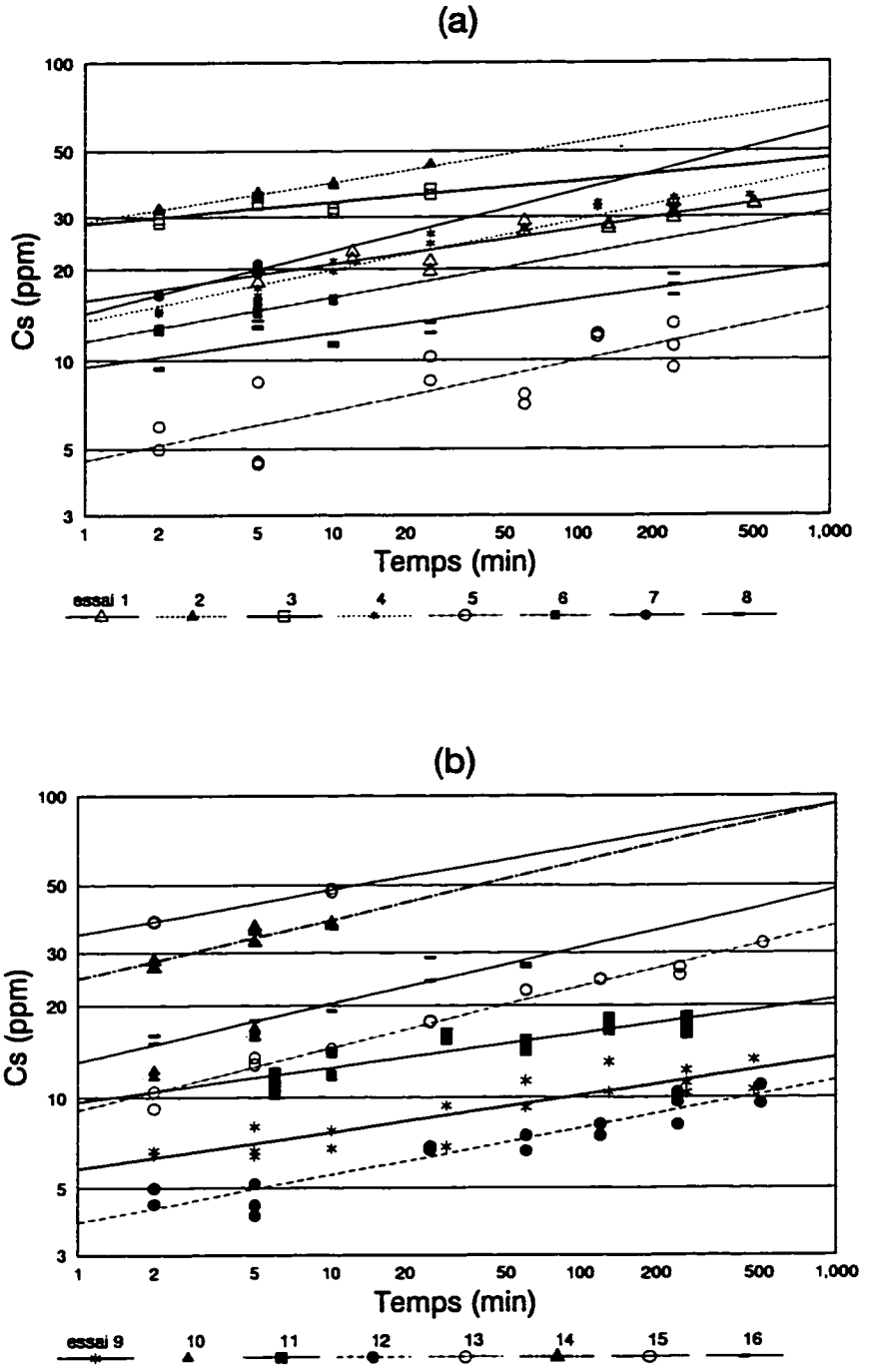


Figure A8.2 : Modèle de Freundlich pour le bloc C.

ANNEXE VIII (suite)

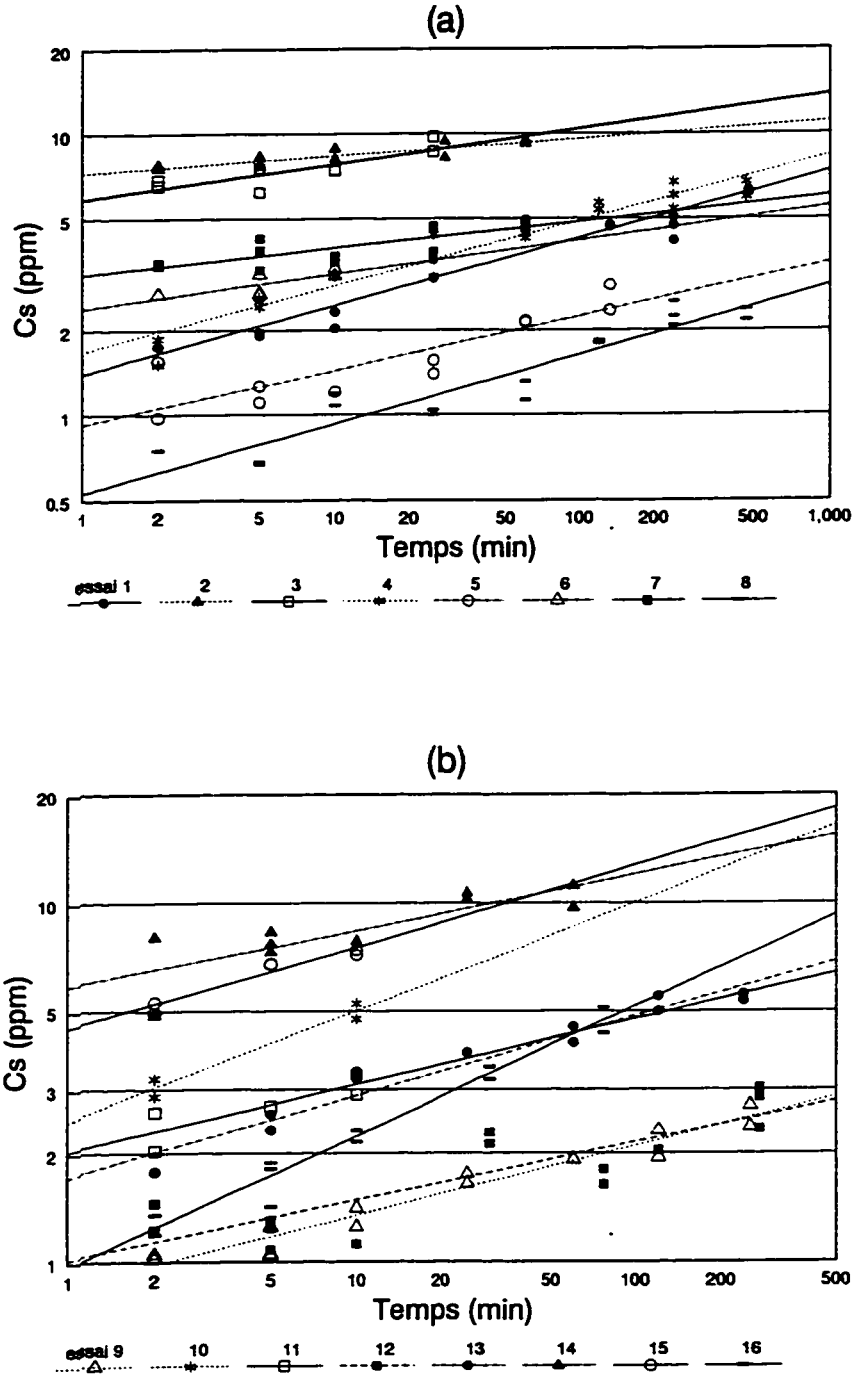


Figure A8.3 : Modèle de Freundlich pour le bloc D.

ANNEXE IX

SORTIES DE LA PROCÉDURE "REG" POUR LA CONSTANTE K_sC_{lo}

Tableau A9.1: BLOC A

Dependent Variable: K_sC_{lo}

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	1291.10250	430.36750	37.408	0.0001
Error	12	138.05500	11.50458		
C Total	15	1429.15750			

Root MSE	3.39184	R-square	0.9034
Dep Mean	14.86250	Adj R-sq	0.8793
C.V.	22.82147		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
INTERC	1	14.86	0.84	17.5	0.0001
B	1	-7.07	0.84	-8.34	0.0001
H	1	4.82	0.84	5.69	0.0001
J	1	2.71	0.84	3.19	0.0076

ANNEXE IX (SUITE)

Tableau A9.2: BLOC B

Dependent Variable: K_sC_{to}

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	3	57.24687	19.08229	96.314	0.0001
Error	12	2.37750	0.19813		
C Total	15	59.62438			

Root MSE	0.44511	R-square	0.9601
Dep Mean	3.21875	Adj R-sq	0.9502
C.V.	13.82873		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
INTER.	1	3.218750	0.11127809	28.925	0.0001
B	1	-1.231250	0.11127809	-11.065	0.0001
H	1	1.343750	0.11127809	12.076	0.0001
J	1	0.506250	0.11127809	4.549	0.0007

ANNEXE IX (SUITE)

Tableau A9.3: BLOC C

Dependent Variable: K_sC_{lo}

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	3	1209.02187	403.00729	45.648	0.0001
Error	12	105.94250	8.82854		
C Total	15	1314.96437			

Root MSE	2.97129	R-square	0.9194
Dep Mean	14.81875	Adj R-sq	0.8993
C.V.	20.05086		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
INTER.	1	14.818750	0.74282155	19.949	0.0001
B	1	-6.218750	0.74282155	-8.372	0.0001
H	1	5.418750	0.74282155	7.295	0.0001
J	1	2.743750	0.74282155	3.694	0.0031

ANNEXE IX (SUITE)

Tableau A9.4: BLOC C

Dependent Variable: K_sC_{10}

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	3	60.84750	20.28250	51.025	0.0001
Error	12	4.77000	0.39750		
C Total	15	65.61750			

Root MSE	0.63048	R-square	0.9273
Dep Mean	2.68750	Adj R-sq	0.9091
C.V.	23.45957		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
INTER.	1	2.687500	0.15761900	17.051	0.0001
B	1	-1.037500	0.15761900	-6.582	0.0001
H	1	1.512500	0.15761900	9.596	0.0001
J	1	0.662500	0.15761900	4.203	0.0012

ANNEXE IX (SUITE)

Tableau A9.5: BLOC A et C (PCP)

Dependent Variable: $K_a C_{10}$

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	3	2398.75381	799.58460	64.822	0.0001
Error	28	345.38338	12.33512		
C Total	31	2744.13719			

Root MSE	3.51214	R-square	0.8741
Dep Mean	14.84062	Adj R-sq	0.8607
C.V.	23.66571		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
INTERC.	1	17.746480	1.81315730	9.788	0.0001
TRITON	1	-23.227228	4.91210031	-4.729	0.0001
HUILE	1	4.016315	0.53362788	7.526	0.0001
TRITHUIL	1	-6.278687	1.44567363	-4.343	0.0002

ANNEXE IX (SUITE)

Tableau A9.6: BLOC B et D (Phénanthrène)

Dependent Variable: K_aC_{le}

Analysis of Variance

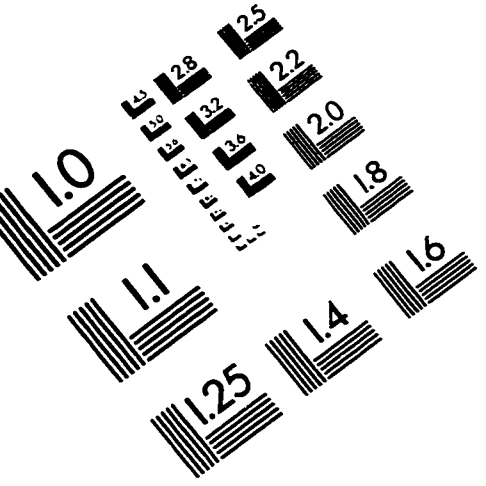
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	114.45826	38.15275	81.914	0.0001
Error	28	13.04143	0.46577		
C Total	31	127.49969			

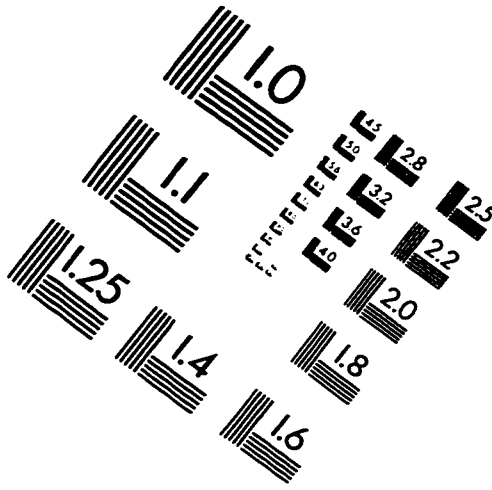
Root MSE	0.68247	R-square	0.8977
Dep Mean	2.95312	Adj R-sq	0.8868
C.V.	23.11010		

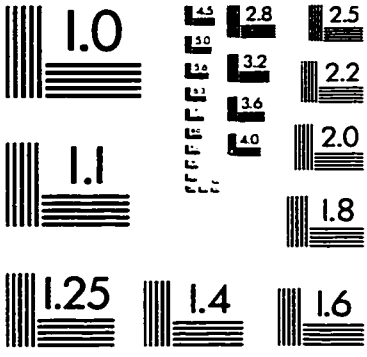
Parameter Estimates

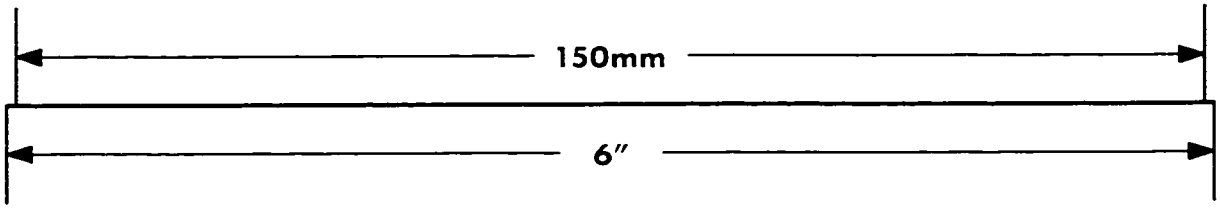
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > |T|
INTERCEP	1	2.712940	0.35232820	7.700	0.0001
TRITON	1	-3.399188	0.95450706	-3.561	0.0013
HUILE	1	0.998673	0.10369324	9.631	0.0001
TRITHUIL	1	-1.311896	0.28091969	-4.670	0.0001

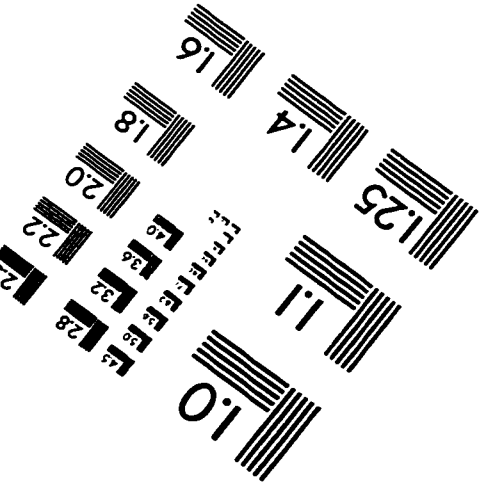
IMAGE EVALUATION
TEST TARGET (QA-3)

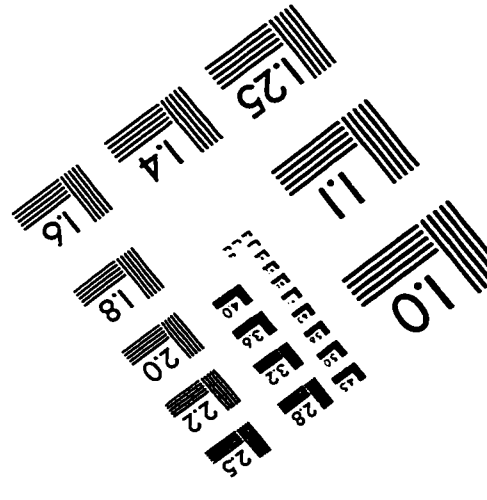












APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved